



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
INSTYTUT FIZYKI
IM. AUGUSTA CHEŁKOWSKIEGO

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

PRACA DOKTORSKA

Badanie dynamiki przejścia szklistego

nanoukładów

Katarzyna Chat

Promotor pracy:

Dr hab. inż. Karolina Adrjanowicz

Chorzów 2022

*Chciałabym serdecznie podziękować
Pani dr hab. inż. Karolinie Adrjanowicz za wskazanie
interesującej tematyki badawczej, życzliwość, cierpliwość,
poświęcony czas oraz ogromne wsparcie merytoryczne
na każdym etapie przygotowania niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Składam również serdeczne podziękowania
wszystkim współautorom publikacji naukowych
wchodzących w skład niniejszej rozprawy.*

*Ponadto, dziękuję moim rodzicom i braciom
za wyrozumiałość i okazane wsparcie.*



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Temat niniejszej rozprawy doktorskiej był realizowany w ramach projektu OPUS 14 Narodowego 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	9
STRESZCZENIE	13
ABSTRACT	15
WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	17
INNA AKTYWNOŚĆ NAUKOWA AUTORA	19
1. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	23
2. MATERIAŁY AMORFICZNE	25
2.1. Wstępne informacje	25
2.2. Sposoby otrzymywania materiałów amorficznych	26
2.3. Fenomenologia przejścia szklistego	28
3. OGRANICZENIE PRZESTRZENNE I DYNAMIKA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO NANOUKŁADÓW	33
3.1. Podział nanoograniczeń przestrzennych	33
3.2. Wpływ ograniczenia przestrzennego na dynamikę przejścia szklistego ..	35
4. MATERIAŁY	43
4.1. Charakterystyka badanych substancji	43
4.2. Nanoukłady i ich przygotowanie	44
4.2.1. Natywne, matryce nanoporowate	44
4.2.2. Matryce nanoporowate modyfikowane techniką osadzania warstw atomowych (ALD)	45
4.2.3. Matryce silanowane	46
4.2.4. Cienkie warstwy	47
5. METODY	49
5.1. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna	49
5.2. Różnicowa skaningowa kalorymetria	58

6. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW	61
6.1. Testowanie idei skalowania gęstościowego dla substancji ograniczonej przestrzennie w dwóch wymiarach, która w makroskali nie podlega temu prawu oraz zbadanie wpływu fluktuacji gęstości/ciśnienia na jej dynamikę przejścia szklistego	61
6.2. Badanie wpływu modyfikacji wewnętrznych ścian porów na dynamikę przejścia szklistego prostych cieczy szklotwórczych infiltrowanych do matrycy nanoporowatych AAO	72
6.3. Analiza zjawisk nierównowagowych w nanoporowatym ograniczeniu, określenie roli masy cząsteczkowej (długości łańcucha polimerowego) na kinetykę równowagowania oraz związek z charakterystycznym lepkiem przepływem w cylindrycznych porach	86
6.4. Badanie wpływu stereoregularności na dynamikę przejścia szklistego w warunkach podwyższonego ciśnienia i ograniczonej geometrii oraz określenie roli fluktuacji gęstościowych i oddziaływań z podłożem nośnym w kontekście ruchliwości segmentalnej cienkowarstwowych polimerów	99
7. TREŚCI ARTYKUŁÓW STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	113
A1. Testing density scaling in nanopore-confinement for hydrogen-bonded liquid dipropylene glycol	113
A2. Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid S-Methoxy-PC Confined in Anodic Aluminum Oxide Nanopores	125
A3. 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	143
A4. The Impact of the Molecular Weight on the Nonequilibrium Glass Transition Dynamics of Poly(Phenylmethyl Siloxane) in Cylindrical Nanopores.....	157

A5. Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement	169
OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH	193
PODSUMOWANIE	207
SPIS RYSUNKÓW I TABEL	213
BIBLIOGRAFIA	219

WYKAZ SKRÓTÓW

AAO	anodowany tlenek glinu (ang. <i>Anodic Aluminum Oxide</i>);
AFM	mikroskop sił atomowych (ang. <i>atomic force microscope</i>);
Al_2O_3	tlenek glinu (ang. <i>aluminium oxide</i>);
ALD	technika osadzania warstw atomowych (ang. <i>Atomic Layer Deposition</i>);
BDS	szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (ang. <i>Broadband Dielectric Spectroscopy</i>);
CITMS	chlorotrimetylosilan (ang. <i>chlorotrimethylsilane</i>);
DPG	glikol dipropylenowy (ang. <i>dipropylene glycol</i>);
DSC	różnicowa skaningowa kalorymetria (ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>);
HfO_2	tlenek hafnu (ang. <i>hafnium oxide</i>);
HN	funkcja Havriliak–Negami (ang. <i>Havriliak-Negami function</i>);
JG β-relaksacja	Johari–Goldstein β -relaksacja (ang. <i>Johari–Goldstein β-relaxation</i>);
KWW	funkcja Kohlrausch, Williams, Watts (ang. <i>Kohlrausch and Williams and Watts function</i>);
PMMA	poli(metakrylan metylu) (ang. <i>poly(methyl methacrylate)</i>);
PMPS	fenylo-metylo-polisiloksan (ang. <i>poly(phenylmethylsiloxane)</i>);

PMPS 2.5k	fenylo-metylo-polisiloksan o masie cząsteczkowej $M_w = 2\ 530$ g/mol;
PMPS 27.8k	fenylo-metylo-polisiloksan o masie cząsteczkowej $M_w = 27\ 830$ g/mol;
S-Metoksy-PC	(S)-(-)-4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolan-2-on (ang. (S)-(-)-4-(Methoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one);
T_{ANN}	temperatura równowagowania (ang. <i>annealing temperature</i>);
T_g	temperatura przejścia szklistego (ang. <i>glass transition temperature</i>);
$T_{g_interface}$	temperatura zeszklenia warstwy przyściankowej (ang. <i>glass transition temperature of interfacial layer</i>);
T_{g_core}	temperatura zeszklenia warstwy rdzeniowej (ang. <i>glass transition temperature of core layer</i>);
T_R	temperatura pokojowa (ang. <i>room temperature</i>);
VFT	równanie Vogela-Fulchera-Tammanna (ang. <i>Vogel-Fulcher-Tammann equation</i>);
β_{KWW}	parametr poszerzenia eksponencjalnego z funkcji KWW;
γ	wykładnik skalujący wykorzystywany w koncepcji skalowania gęstościowego;
τ_{ANN}	stała czasowa procesu równowagowania (ang. <i>annealing relaxation time</i>);

- τ_{flow} charakterystyczny czas lepkiego przepływu w cylindrycznych nanoporach (ang. *characteristic time of the viscous flow rate in cylindrical channels*);
- τ_{α} czas α -relaksacji (ang. *α -relaxation time*);

STRESZCZENIE

Wszechobecna miniaturyzacja sprawia, że nanoukłady są przedmiotem ciągłego zainteresowania. Głównie z uwagi na ich wykorzystywanie w przemyśle i biomedycynie m.in. jako ogniwa słoneczne, tranzystory, baterie, biocujniki, nośniki leków czy implanty. Z tego powodu badania w ograniczonej geometrii są niezwykle ważne w kontekście wytwarzania materiałów o lepszych i bardziej pożądanym właściwościach. Dla potencjalnych zastosowań takich układów istotne jest zrozumienie zjawiska przejścia szklistego, ponieważ w jego trakcie właściwości badanych substancji ulegają znaczącym zmianom.

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia wyniki systematycznych badań, których głównym celem było *(i)* zrozumienie w jaki sposób poszczególne parametry wpływają dynamikę przejścia szklistego oraz *(ii)* analiza związku pomiędzy wrażliwością substancji na zmiany ciśnienia, a jej zachowaniem w ograniczonej geometrii. Do badań wykorzystano cienkie warstwy i matryce nanoporowate wypełnione cieczami i polimerami formującymi stan szklisty. Główne techniki eksperymentalne wykorzystane w tej pracy badawczej to szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS) oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), które zostały uzupełnione pomiarami kątów zwilżania oraz badaniami za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

Przeprowadzone eksperymenty dostarczają nowych dowodów potwierdzających, jak istotny wpływ na zachowanie materiałów w ograniczonej geometrii ma wrażliwość ich dynamiki przejścia szklistego na zmiany ciśnienia/gęstości. Wykazano, że podatność na kompresję pozwala lepiej zrozumieć, a nawet przewidywać odchylenia od zachowania materiału litego spowodowane umieszczeniem cieczy molekularnych/polimerów w ograniczonej geometrii.

Wykonane pomiary dla matryc nanoporowatych wykazały ponadto, że wrażliwość dynamiki przejścia szklistego na zmiany ciśnienia jest niezwykle istotna w kontekście idei skalowania gęstościowego. W przypadku tworzących wiązania wodorowe cieczy, niepodlegających temu konceptowi w makroskali, wykładnik skalujący γ pozwala nałożyć na jedną krzywą wzorcową czasy relaksacji zebrane w ograniczonej geometrii. Taka sytuacja jest możliwa, jedynie dla słabo wrażliwych na kompresję materiałów, wówczas fluktuacje gęstości wywoływane geometrycznym

nanoograniczeniem są zbyt małe i nie mogą złamać uniwersalnego prawa skalowania gęstościowego. Dane eksperymentalne pokazały również, że chemiczna modyfikacja wewnętrznych powierzchni ścian porów może mieć wpływ na dynamikę zeszklenia substancji w ograniczonej geometrii. Jednak i tutaj istotną rolę odgrywa wrażliwość materiału na zmiany ciśnienia/gęstości. Mimo że modyfikacja powierzchni ścian porów wpływa na ich zwilżalność, to tylko w przypadku mniej podatnej na kompresję cieczy miało to wyraźny wpływ na dynamikę strukturalną. Co ciekawe, hydrofobowość wewnętrznych ścian porów wpływa na dystrybucję czasów relaksacji niezależnie od wrażliwości badanej substancji na zmiany ciśnienia. A zatem można przypuszczać, że modyfikacja wewnętrznych ścian porów zmienia charakter oddziaływań materiału ograniczonego przestrzennie z powierzchnią ograniczającą. Analiza układów cienkowarstwowych również potwierdza, że wrażliwość dynamiki zeszklenia na ciśnienie pozwala oszacować efekty wywoływane nanoograniczeniem przestrzennym. Ponadto na właściwości cienkich warstw istotny wpływ ma stereochemia polimerów. W tym kontekście równie ważna jest siła oddziaływań z podłożem nośnym oraz obecność tzw. swobodnej powierzchni.

Równie ciekawych wyników eksperymentalnych dostarczyły badania wpływu masy cząsteczkowej na kinetykę równowagowania polimerów w nanoporowym ograniczeniu. Zwiększona ruchliwość segmentalna spowalnia z czasem i możliwe jest odzyskanie skali czasowej charakterystycznej dla materiału litego. Na proces równowagowania wpływa temperatura, rozmiar nanoograniczenia, a także masa cząsteczkowa. Krótsze łańcuchy polimerowe łatwiej się przegrupowują i osiągają stan równowagi. Także korelacja pomiędzy kinetyką równowagowania a lepkiem przepływem w nanoporach istotnie zależy od masy cząsteczkowej polimeru.

Przedstawione wyniki badań dostarczają nowych i niezwykle ważnych informacji na temat właściwości nanoukładów. Przede wszystkim pokazują, że na dynamikę przejścia szklistego w geometrycznym nanoograniczeniu ma wpływ wiele różnych czynników, które należy brać pod uwagę, aby projektować nanomateriały o lepszych właściwościach, spełniających określone wymagania aplikacyjne.

ABSTRACT

The ubiquitous miniaturization makes nanosystems a subject of incessant interest. Mainly due to their widespread use in industry and biomedical applications, including solar cells, transistors, batteries, biosensors, drug carriers and implants. For this reason, investigations in confined geometry are significant for producing materials with better and more desirable properties. The glass transition is also important for potential applications of nanosystems. During the vitrification process, the properties of the materials can be significantly changed.

This doctoral dissertation presents the results of a systematic study which main aim was to understand how particular factors affect the glass transition dynamics. The relationship between the sensitivity of substances to pressure changes and their behavior in confined geometry was also analyzed. Thin films and nanopores matrix filled with glass-forming liquids and polymers were used in this study. The main experimental techniques used are broadband dielectric spectroscopy (BDS) and differential scanning calorimetry (DSC). Additionally, contact angle and atomic force microscopy (AFM) measurements were carried out.

Experimental results revealed the sensitivity of the glass transition dynamics to pressure/density changes influences behavior of materials in the nanoscale. It has been shown that high-pressure measurements can be very useful for understanding or even predicting deviation from the bulk behavior seen in the confined geometry.

Moreover, these studies have shown that, in the case of the density scaling concept, pressure effects also play an important role. The scaling exponent γ allows to scale of the relaxation times collected in confined geometry onto a single curve. This is possible even for hydrogen-bonded liquids that fail to obey scaling law in the macroscale. It is associated with low sensitivity to compression. Then, the density fluctuations caused by the geometrical nanoconfinement are too small and cannot violate the density scaling concept. The experimental data also demonstrated that the chemical modification of the inner pore walls can influence the glass transition dynamics in confined geometry. Also, in this case, the pressure/density effects are important factors. The surface modification of the pore walls affects their wettability. However, the effect on the structural dynamics was observed only for the liquid that is less sensitive

to compression. Interestingly, hydrophobicity of the inner pore walls affects the distribution of relaxation times, regardless of the sensitivity of the tested substance to pressure changes. Thus, the surface modification of the pore walls changes the nature of the interaction between the confined material and the nanopore surface. The measurements of thin films also confirm the relationship between the sensitivity of the glass transition dynamics to pressure changes and the effects caused by the nanoconfinement. It is worth adding that the stereochemistry of polymers can also influence the properties of thin films. However, in the case of confined polymer films, the interactions with the substrate and the presence of free surfaces are also important factors.

The study of the influence of molecular weight on the equilibrium kinetics of polymers in the cylindrical nanopores also provided interesting results. The faster mobility of the nanopore-confined systems slows down with time, and ultimately it is possible to recover the relaxation time scale of the bulk material. The equilibration time is influenced by various factors such as temperature, nanopore size and molecular weight. Shorter polymer chains need less time to rearrange and approach the equilibrium conformation. It is also worth adding that the correlation between the equilibration kinetics and the viscous flow in nanopores depends on the molecular weight of the polymer.

These results provide new and important information on the properties of nanosystems. First of all, it should be emphasized that many different factors influence the glass transition dynamics in the geometric nanoconfinement. Therefore, understating their role is extremely important in designing nanomaterials with better properties that meet specific application requirements.

WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Niniejsza rozprawa doktorska stanowi zbiór pięciu artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach:

- A1.** K. Chat, G. Szklarz, K. Adrjanowicz, **Testing density scaling in nanopore-confinement for hydrogen-bonded liquid dipropylene glycol**, *RSC Adv.*, 2019, 9 (36), s. 20954-20962.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 3,049
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 100
- A2.** 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*, 2019, 123 (21), s. 13365–13376.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 4,309
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140
- A3.** 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.*, 2020, 311, 113296.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 5,358
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 100
- A4.** K. Chat, K. Adrjanowicz, **The Impact of the Molecular Weight on the Nonequilibrium Glass Transition Dynamics of Poly(Phenylmethyl Siloxane) in Cylindrical Nanopores**, *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124 (40), s. 22321-22330.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 4,189
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140

- A5.** K. Chat, W. Tu, A. Beena Unni, K. Adrjanowicz, **Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement.** *Macromolecules*, 2021, 54 (18), s. 8526–8537.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 5,984
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140

Treść wyżej wymienionych publikacji można znaleźć w **Rozdziale 7.**

INNA AKTYWNOŚĆ NAUKOWA AUTORA

Poza publikacjami stanowiącymi podstawę niniejszej pracy doktorskiej jestem współautorem dziewięciu artykułów naukowych, które nie zostały włączone do rozprawy:

- B1.** K. Adrjanowicz, R. Winkler, K. Chat, D.M. Duarte, W. Tu, A. Beena Unni, M. Paluch, K.L. Ngai, **Study of Increasing Pressure and Nanopores Confinement Effect on the Segmental, Chain, and Secondary Dynamics of Poly(methylphenylsiloxane)**, *Macromolecules*, 2019, 52 (10), s. 3763-3774.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 5,918
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140
- B2.** W. Tu, K. Chat, G. Szklarz, L. Laskowski, K. Grzybowska, M. Paluch, R. Richert, K. Adrjanowicz, **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 (9), s5395–5408.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 4.189
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140
- B3.** A. Beena Unni, K. Chat, D.M. Duarte, M. Wojtyniak, M. Geppert-Rybczyńska, J. Kubacki, R. Wrzalik, R. Richert, K. Adrjanowicz, **Experimental Evidence on the Effect of Substrate Roughness on Segmental Dynamics of Confined Polymer Films**. *Polymer*, 2020, 199, 122501.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 4,430
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 100
- B4.** A. Beena Unni, K. Chat, K. Balin, K. Adrjanowicz, **Connecting the Density Distribution and Segmental Dynamics of Confined Polymer Films**. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2020, 23, 100519.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 5,454
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 40

- B5.** R. Winkler, A. Beena Unni, W. Tu, K. Chat, K. Adrjanowicz, **On the Segmental Dynamics and the Glass Transition Behavior of Poly(2-Vinylpyridine) in One- and Two-Dimensional Nanometric Confinement.** *J. Phys. Chem. B*, 2021, 125 (22), s. 5991–6003.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 2,991
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140
- B6.** R. Winkler, K. Chat, A. Beena 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, 55 (8), s. 3208–3220.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 5,985
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140
- B7.** K. Chat, P. Maksym, K. Kaminski, K. Adrjanowicz, **Stereoregulation, molecular weight, and dispersity control of PMMA synthesized via free-radical polymerization supported by the external high electric field.** *Chem. Commun.*, 2022, 58, s. 5653-5656.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 6,222
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 200
- B8.** W. Tu, P. Maksym, K. Kaminski, K. Chat, K. Adrjanowicz, **Free-radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) supported by a high electric field.** *Polym. Chem.*, 2022, 13, s. 2850-2859.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 5,582
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140
- B9.** A. Beena Unni, R. Winkler, D.M. Duarte, W. Tu, K. Chat, K. Adrjanowicz, **Vapor-Deposited Thin Films: Studying Crystallization and α -relaxation Dynamics of the Molecular Drug Celecoxib.** *J. Phys. Chem. B*, 2022, 126, 20, s. 3789–3798.
Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 2,991
Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140

Rezultaty moich badań zostały zaprezentowane na wymienionych poniżej konferencjach naukowych:

1. *“Influence of molecular weight on the equilibrium phenomena under nanopore-confinement”* – YOUNG MULTIS - Multiscale Phenomena in Condensed Matter – conference for young researchers, 5.07 – 7.07.2021, konferencja online, Kraków – występnie ustne.
2. *“Effects of Polymer Tacticity on the Segmental Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement”* – International Dielectric Society Online Workshop 2021 (IDS2021), 06.09 – 9.09.2021, konferencja online – wystąpienie ustne oraz plakat.

Ponadto w najbliższym czasie planuje przedstawić wyniki moich badań na następujących konferencjach naukowych (wystąpienia zaakceptowane):

1. *“Influence of stereoregularity on the glass transition dynamics under high-pressure conditions and geometrical nanoconfinement”* - Multiscale Phenomena in Condensed Matter (Multis2022), 27.06 – 30.06.2022, konferencja online, Kraków – wystąpienie ustne.
2. *“Influence of polymer chain length on non-equilibrium phenomena in cylindrical nanopores”* - 11th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications (BDS2022), 4.09 – 9.09.2022, San Sebastian, Hiszpania – wystąpienie ustne.

1. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „*Badanie dynamiki przejścia szklistego nanoukładów*” było poszukiwanie odpowiedzi na pytanie, jakie parametry i w jaki sposób wpływają na proces przejścia szklistego w ograniczonej geometrii. Systematycznie badano czynniki takie jak: modyfikacja chemiczna wewnętrznych ścian porów, masa cząsteczkowa oraz taktyczność polimerów. Do badań wykorzystano cienkie warstwy i matryce nanoporowate wypełnione cieczami i polimerami formującymi stan szklisty. Analizowano również związek pomiędzy wrażliwością substancji na zmiany ciśnienia, a jej zachowaniem w ograniczonej geometrii.

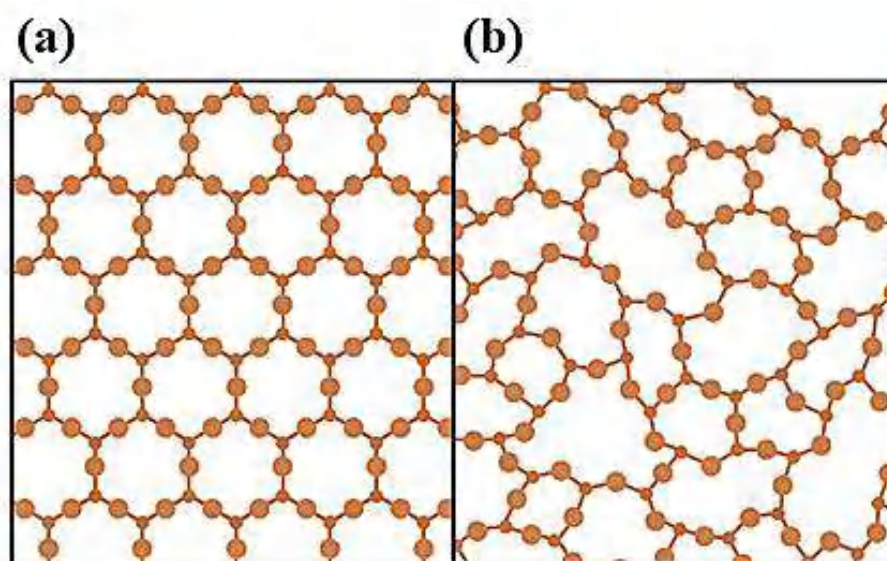
Badania będące podstawą niniejszej rozprawy były realizowane zgodnie z następującą listą:

1. Testowanie idei skalowania gęstościowego dla substancji ograniczonej przestrzennie w dwóch wymiarach, która w makroskali nie podlega temu prawu oraz zbadanie wpływu fluktuacji gęstości/ciśnienia na jej dynamikę przejścia szklistego.
2. Badanie wpływu modyfikacji wewnętrznych ścian porów na dynamikę przejścia szklistego prostych cieczy szkłotwórczych infiltrowanych do matryc nanoporowatych AAO.
3. Analiza zjawisk nierównowagowych w nanoporowatym ograniczeniu, określenie roli masy cząsteczkowej (długości łańcucha polimerowego) na kinetykę równowagowania oraz związek z charakterystycznym lepkiem przepływem w cylindrycznych porach.
4. Badanie wpływu stereoregularności na dynamikę przejścia szklistego w warunkach podwyższonego ciśnienia i ograniczonej geometrii oraz określenie roli fluktuacji gęstościowych i oddziaływań z podłożem nośnym w kontekście ruchliwości segmentalnej cienkowarstwowych polimerów.

2. MATERIAŁY AMORFICZNE

2.1. Wstępne informacje

Szkło jest to amorficzne ciało stałe, które makroskopowo wykazuje właściwości kryształu. Jednakże pomiędzy stanem amorficznym a krystalicznym istnieje kilka zasadniczych różnic. W kryształach atomy, cząsteczki lub jony układają się w stały, powtarzający się w trzech wymiarach schemat. Natomiast amorficzne ciała stałe charakteryzują się brakiem uporządkowania dalekozasięgowego[1–5]. Ta zasadnicza różnica pomiędzy kryształem, a materiałem amorficznym została przedstawiona na **rysunku 2.1**. Atomy w szkle tworzą tzw. strukturę amorficzną, a ich chaotyczne ułożenie mikroskopowo przypomina ciecz. Położenie atomów w amorficznych ciałach stałych nie jest jednak całkowicie przypadkowe – istnieje duża korelacja w ich lokalnym ułożeniu. Każdy atom ma jednakową liczbę najbliższych sąsiadów niemal w tej samej odległości. W szklach można znaleźć uporządkowanie średniego oraz bliskiego zasięgu. Stopień lokalnego uporządkowania w ciałach amorficznych może być bardzo wysoki, co jest konsekwencją wiązań chemicznych i jest ich cechą wspólną z kryształami[1–3]. Warto także wspomnieć, że termodynamicznie stan amorficzny jest mniej stabilny niż stan krystaliczny[6].



Rysunek 2.1. Schematyczne przedstawienie struktury (a) kryształu oraz (b) ciała amorficznego.

Tradycyjnie szkłami nazywano materiały powstałe wskutek szybkiego ochłodzenia z pominięciem krystalizacji, natomiast materiały amorficzne to ciała stałe nieposiadające uporządkowania charakterystycznego dla kryształów. Często terminy te są używane wymiennie. Należy być jednak bardzo ostrożnym, bowiem szkła to tylko podzbiór materiałów amorficznych. Wszystkie szkła są amorficzne, ale nie wszystkie amorficzne ciała stałe mogą być nazywane szkłami[3].

W ostatnich dziesięcioleciach obserwuje się wzrost zainteresowania materiałami amorficznymi. Obejmuje to półprzewodniki, ceramikę oraz szkła metaliczne, które mogą być twardsze od stali[7,8]. Warto jednak pamiętać, że materiały amorficzne nie są nowym wynalazkiem. Były znane i powszechnie wykorzystywane od tysięcy lat. Pierwsze wzmianki o stosowaniu szkliv garncarskich są datowane na 8000 lat p.n.e., natomiast 3000-2000 lat p.n.e. szkło wytwarzano w starożytnym Egipcie i Mezopotamii[9]. Stan szklisty jest wszechobecny w życiu codziennym, szeroko pojętym przemyśle, ale również w naturze[5,10,11]. Dziś, trudno wyobrazić sobie świat bez ceramik, gum czy plastiku. Współczesny przemysł nie mógłby istnieć bez materiałów amorficznych. Znajdują one również zastosowanie w medycynie i farmacji. Także przyroda wykorzystuje stan szklisty. Dzięki niemu owady i drobnoustroje mogą przetrwać suszę lub ekstremalnie zimne warunki[11,12].

2.2. Sposoby otrzymywania materiałów amorficznych

Długo uważano, że fazę amorficzną może tworzyć jedynie ograniczona liczba substancji. Jednakże dziś wiadomo, że stan amorficzny jest niemal uniwersalną własnością materii[6]. Istnieje wiele metod otrzymywania amorficznych substancji. Ogólnie można je podzielić na fizyczne oraz chemiczne. Zasadnicza różnica między tymi podejściami polega na tym, że w procesach fizycznych skład substancji nie zmienia się podczas procesu amorfizacji. Do najpowszechniejszych fizycznych metod amorfizacji należą m.in.: witrifikacja, kompresja, suszenie rozpyłowe, liofilizacja, fizyczne osadzanie z fazy gazowej, kompresja kryształu, mielenie mechaniczne, polerowanie laserowe oraz napromieniowanie kryształu. W przypadku metod chemicznych wyróżniamy: dehydratację uwodnionych kryształów, żelowanie oraz wytrącanie przez osad[2,5,13–15]. Metody otrzymywania substancji amorficznych zebrano w **tabeli 2.1**.

Należy podkreślić, że lista ta nie jest pełna – zawiera najczęściej wykorzystywane metody.

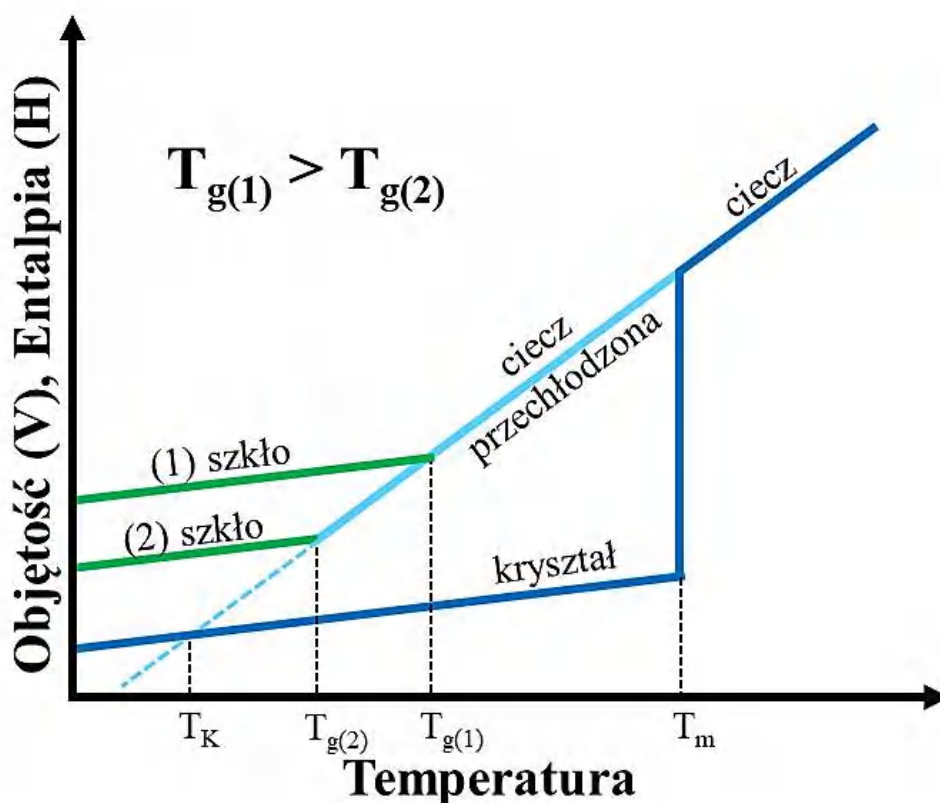
Tabela 2.1. Fizyczne i chemiczne metody otrzymywania materiałów amorficznych.

METODY AMORFIZACJI	
FIZYCZNE	CHEMICZNE
<ul style="list-style-type: none"> • witrifikacja; • kompresja; • suszenie rozpyłowe; • liofilizacja; • fizyczne osadzanie z fazy gazowej; • kompresja kryształu; • mielenie mechaniczne; • polerowanie laserowe; • napromieniowanie kryształu. 	<ul style="list-style-type: none"> • dehydratacja uwodnionych kryształów; • żelowanie; • wytrącanie przez osad.

Najpowszechniejszym i najstarszym sposobem otrzymywania substancji amorficznych jest witrifikacja. Proces ten polega na szybkim chłodzeniu cieczy znacznie poniżej jej temperatury topnienia (T_m). Tempo chłodzenia musi być wystarczająco szybkie, aby uniknąć formowania się zarodków krystalizacyjnych (nukleacji). Co istotne, szybkość chłodzenia, która jest niezbędna do amorfizacji materiału jest jego cechą charakterystyczną. W przypadku substancji o niskiej tendencji do krystalizacji wystarcza chłodzenie z szybkością $10^{-4} - 10^{-1}$ K/s. Należy jednak zauważyć, że istnieją materiały charakteryzujące się silną tendencją do krystalizacji, dla których należy zastosować tempo większe niż $10^5 - 10^6$ K/s np. metale[13,15]. Warto również wspomnieć o metodzie polegającej na kompresji cieczy powyżej ciśnienia topnienia z pominięciem krystalizacji. Metoda ta bazuje na fakcie, że podwyższanie ciśnienia w stałej temperaturze daje podobny efekt, jeśli chodzi o zmiany lepkości, jak obniżanie temperatury w stałym ciśnieniu[16].

2.3. Fenomenologia przejścia szklistego

Pomimo wielu badań, problem przejścia szklistego pozostaje nadal jednym z głównych, nierozwiązanych problemów fizyki materii skondensowanej. Jak wcześniej wspomniano, chłodzenie jest najpopularniejszą metodą otrzymywania fazy amorficznej. Jednakże ochładzanie cieczy może prowadzić do powstania dwóch różnych form ciała stałego[17]. Aby dokładniej przeanalizować termodynamiczne aspekty przejścia cieczy w ciało stałe, na **rysunku 2.2** przedstawiono zmiany objętości (V) i entalpii (H) w funkcji temperatury. Zastosowanie odpowiednio wolnego tempa chłodzenia umożliwia powstanie i rozrost zarodków krystalizacyjnych, co w konsekwencji w pewnej, charakterystycznej temperaturze krzepnięcia (topnienia) T_m prowadzi do przejścia cieczy w krystaliczne ciało stałe. Krystalizacja jest to klasyczne przejście fazowe pierwszego rodzaju, któremu towarzyszy nagła i nieciągła zmiana objętości/entalpii. Co istotne, utworzenie zarodków krystalizacyjnych i wzrost kryształu wymagają czasu. Tak więc przy odpowiednio szybkim chłodzeniu możliwe jest uniknięcie krystalizacji[12,17,18].



Rysunek 2.2. Zmiany objętości i entalpii w funkcji czasu w trakcie ochładzania cieczy.

Każda ciecz schłodzona poniżej temperatury topnienia, która nie skryształuje, staje się metastabilną cieczą przechłodzoną, charakteryzującą się większą energią swobodną niż kryształ. Dalsze ochładzanie zwiększa lepkość cieczy przechłodzonej i spowalnia ruchy jej cząsteczek. Jednakże, z czasem molekuly mogą odzyskać stan równowagi. Proces ten jest nazywany relaksacją strukturalną (α -relaksacja), która odzwierciedla kooperatywne przegrupowanie cząsteczek cieczy przechłodzonej. Z α -relaksacją jest związany charakterystyczny czas relaksacji τ_α . Zwiększającemu się tempu chłodzenia towarzyszy wzrost lepkości oraz czas potrzebny do osiągnięcia przez molekuly cieczy przechłodzonej stanu równowagi. W niskich temperaturach skala czasowa ruchów molekularnych cząsteczek przekracza czas wymagany do obniżenia temperatury. Co powoduje, że ciecz przechłodzona traci równowagę i ulega zeszkleniu. Związaną z tym temperaturę określa się jako temperaturę zeszklenia (T_g)[17,18]. Najczęściej temperatura przejścia szklistego jest definiowana jako temperatura, w której lepkość wynosi $10^{12} Pa \times s$, a czas relaksacji 100 s. Warto jednak podkreślić, że jest to umowna definicja temperatury przejścia szklistego[2].

Jak pokazano na **rysunku 2.2**, przejście ciecz – szkło, jest manifestowane charakterystyczną zmianą nachylenia zależności $V(T)$ w pobliżu temperatury zeszklenia. Poniżej T_g przechłodzona ciecz staje się amorficznym ciałem stałym. Warto zauważyć, że przejście cieczy w szkło przypomina przejście fazowe drugiego rodzaju. Spełniony jest bowiem pierwszy warunek Ehrenfesta – ciągłość pierwszych pochodnych termodynamicznych funkcji Gibbsa względem ciśnienia i temperatury tj. objętości $V = (dG/dp)_T$ oraz entropii $S = -(dG/dT)_p$. Jednakże drugi warunek zakładający skokowe zmiany pochodnych funkcji termodynamicznych np. ciepła właściwego (C_p), w przypadku przejścia szklistego nie jest spełniony. Parametr ten w obszarze zeszklenia zmienia się w sposób ciągły w pewnym wąskim zakresie temperatur[2]. Z tego powodu w literaturze czasami przejście szkliste klasyfikuje się jako rozmyte przejście fazowe drugiego rodzaju lub przejście fazowe wyższego rodzaju[19,20]. Jednakże obecnie zeszklenie określa się jako proces kinetyczny, a nie fazowy[17]. Jest to spowodowane pewnymi specyficznymi własnościami przejścia szklistego. Przejścia fazowe mają z reguły dobrze zdefiniowane temperatury, natomiast temperatura witrifikacji zależy od tempa chłodzenia. Jak pokazano na **rysunku 2.2**, w przypadku wolnego obniżania temperatury ciecz będzie przechodziła w szkło w temperaturze niższej ($T_{(g(2))}$), niż w przypadku szybkiego chłodzenia ($T_{(g(1))}$)[12,17,18]. Przegrupowanie cząsteczek

cieczy przechłodzonej spowodowane zmianami temperatury i ustawienie ich w położeniach równowagi wymaga czasu. Tak więc wolne ochładzanie pozwala cząsteczkom cieczy przechłodzonej pozostawać w stanie równowagi nawet w niskich temperaturach. Natomiast szybkie obniżanie temperatury powoduje ich zeszklenie w wyższych, bowiem cząsteczki nie nadążają za zmianami temperatury. Co więcej, szybkość chłodzenia ma wpływ na upakowanie i gęstość otrzymywanego szkła. Jest to efekt kinetycznej natury procesu witrifikacji[1,18]. Na uwagę zasługuje również fakt, że termodynamicznie ciecz przechłodzona jest stanem metastabilnym, natomiast szkło jest układem termodynamicznie niestabilnym i charakteryzuje się swoją największą wartością energii swobodnej Gibbsa[1,21]. Molekuły zeszkłonego materiału ulegają ciągłym, powolnym przegrupowaniom w celu osiągnięcia minimum energetycznego. Proces ten nazywany jest starzeniem szkła i jest szeroko dyskutowany w literaturze. Starzenie fizyczne (ang. *physical aging*) polega na zmniejszaniu wolnej objętości i zmianie konfiguracji molekularnej, co wpływa na właściwości mechaniczne i termodynamiczne szkła[1,22,23]. Kolejnym ważnym aspektem związanym z przejściem szklistym jest tzw. paradoks Kauzmana. Jeśli na skutek nieskończonego wolnego chłodzenia udało się przechłodzić ciecz do bardzo niskich temperatur i nie doszłoby do przejścia szklistego, to entropia układu byłaby niższa niż entropia kryształu w temperaturze T_K zwanej temperaturą Kauzmana ($T_K = T_g - 50$ K). Poniżej tej temperatury wysoce uporządkowany kryształ mógłby charakteryzować się większą entropią niż ciecz, co z termodynamicznego punktu widzenia jest niemożliwe[24,25].

Jedną z koncepcji, która może być pomocna w rozwikłaniu problemu przejścia szklistego jest idea skalowania gęstościowego (ang. *density scaling*). Podejście to zakłada, że mierzone w różnych warunkach termodynamicznych własności dynamiczne przechłodzonej cieczy tj. czas relaksacji, współczynnik dyfuzji czy lepkość mogą być nałożone na jedną wspólną, krzywą wzorcową opisaną równaniem $f(X) = TV^\gamma$, gdzie T jest temperaturą, V objętością, natomiast wykładnik skalujący γ jest stałą materiałową, niezależną od warunków termodynamicznych[26–28]. Wartość wykładnika skalującego wynika z potencjału międzycząsteczkowego i jest powiązana z odpychającą częścią potencjału Lennarda–Jonesa[28–30]. Ponadto parametr γ koreluje z wielkościami termodynamicznymi i czasami jest utożsamiany ze stałą Grüneisena[31,32]. Koncept skalowania gęstości jest skuteczny w przypadku wielu

cieczy molekularnych, jonowych oraz polimerów[17,28,33]. Warto jednak zaznaczyć, że prawo to załamuje się dla układów tworzących wiązania wodorowe[17,28,30].

Podobnie jak obniżanie temperatury zastosowanie kompresji w stałej temperaturze spowalnia ruchy molekularne cząsteczek i może prowadzić do zeszklenia cieczy. Jednak oba podejścia (wykorzystanie dwóch różnych zmiennych – temperatury i ciśnienia) charakteryzuje nieco inny mechanizm działania[17]. Zmiany temperatury wpływają głównie na energię kinetyczną cząsteczek, natomiast ciśnienie modyfikuje przede wszystkim upakowanie molekularne. Badania w warunkach wysokiego ciśnienia pozwalają określić, czy dynamika przejścia szklistego jest bardziej wrażliwa na efekty termiczne, czy też fluktuacje gęstościowe. Kompresja niejako dopełnia informacje o dynamice przejścia szklistego. Na ich podstawie można określić wrażliwość dynamiki zeszklenia na zmiany ciśnienia, która jest opisana za pomocą ciśnieniowego współczynnika temperatury przejścia szklistego dT_g/dP [17,34,35].

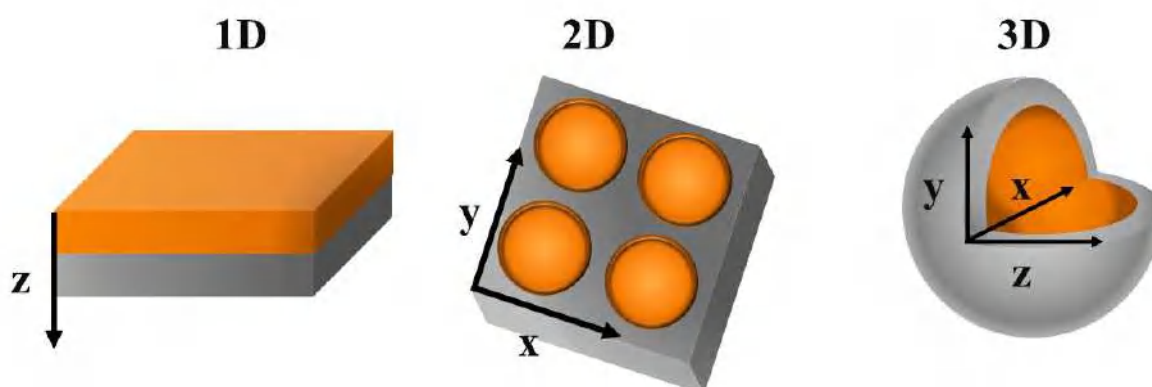
3. OGRANICZENIE PRZESTRZENNE I DYNAMIKA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO NANOUKŁADÓW

Wszechobecna miniaturyzacja sprawia, że nanoukłady są powszechnie wykorzystywane zarówno w przemyśle jak i zastosowaniach biomedycznych[36–39]. Wobec tego badania substancji w geometrycznym ograniczeniu mogą w znaczący sposób przyczynić się do wytwarzania materiałów o lepszych i bardziej pożądanym właściwościach. Warto także podkreślić, że badania w skali „nano” są jedną z koncepcji mogącą pomóc w rozwiązaniu problemu przejścia szklistego. Jak wiadomo, w przypadku ograniczenia przestrzennego rozmiar układu jest porównywalny ze skalą czasową procesu zeszklenia. Są to tzw. efekty skończonego rozmiaru (ang. *finite size effect*), które w zależności od rodzaju przestrzeni ograniczającej mogą wpływać na dynamikę relaksacyjną substancji, fizyczne starzenie czy konformacje łańcuchów w przypadku polimerów. Efekty te równoważą się z oddziaływaniami pomiędzy powierzchnią ograniczającą, a „uwięzionym” materiałem, które określa się jako tzw. efekty powierzchniowe (ang. *surface effect*). Tak więc wpływ, jaki wywołuje ograniczenie przestrzenne na dynamikę zeszklenia, jest wypadkową efektów skończonego rozmiaru i oddziaływań z powierzchnią ograniczającą[40–43].

3.1. Podział nanoograniczeń przestrzennych

Istnieje co najmniej kilka podziałów, jakim podlegają układy ograniczone przestrzennie. Jednym z najpopularniejszych i najczęściej stosowanych jest podział, uwzględniający ilość kierunków przestrzennych w ilu materiał jest ograniczony. Tak więc wyróżnia się układy ograniczone jedno- (1D), dwu- (2D) oraz trzy- (3D) wymiarowo. Klasycznym przykładem jednowymiarowego ograniczenia przestrzennego są tzw. cienkie warstwy (ang. *thin films*). Układy te, to cienkie, nanometryczne warstwy osadzone na twardych podłożach np. metodą powlekania obrotowego. W takim wypadku substancja jest przestrzennie ograniczona wzdłuż jednego kierunku z. Dwuwymiarowe

nanoograniczenie może być realizowane przez matryce porowate składające się z dużej ilości prostych, niełączących się ze sobą kanalików o nanometrycznych średnicach, do których infiltrowuje się badaną substancję. Wówczas jest ona ograniczona wzdłuż osi x i y . Natomiast, kiedy substancja jest ograniczona wzdłuż trzech kierunków przestrzennych: x , y i z , mówimy o ograniczeniu trójwymiarowym. Przykładem takiego nanoograniczenia są nanosfery[40,41,44]. **Rysunek 3.1** pokazuje schemat układów ograniczonych jedno-, dwu oraz trójwymiarowo.



Rysunek 3.1. Schematyczne przedstawienie układów ograniczonych przestrzennie.

Warto także zwrócić uwagę na różnicę pomiędzy „miękkim” (ang. *soft confinement*) a „twardym” (ang. *hard confinement*) nanoograniczeniem. Jeśli system ograniczający jest mniej lepki niż ograniczona substancja, mówimy o „miękkim” ograniczeniu przestrzennym. Przykładem są mikroemulsje tworzące szkło. Natomiast substancje umieszczone w nanometrycznych porach to przykład „twardego” systemu ograniczającego[40,41,44].

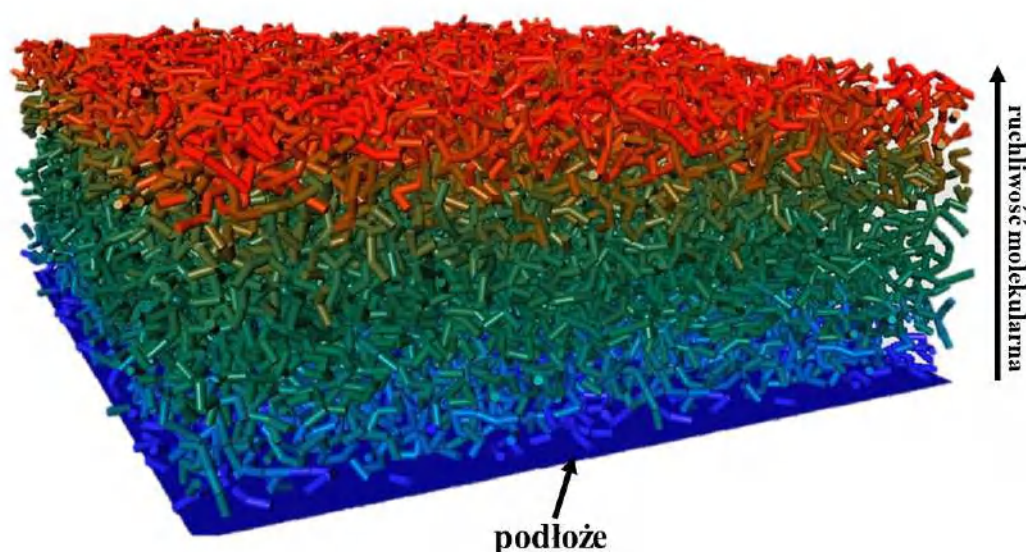
Niniejsza rozprawa doktorska skupiać się będzie na jedno- (cienkie warstwy) oraz dwuwymiarowym (matryce nanoporowate) ograniczeniu przestrzennym. Wszystkie omawiane w tej pracy układy są przykładami „twardych” nanoograniczeń.

3.2. Wpływ ograniczenia przestrzennego na dynamikę przejścia szklistego

Jak wcześniej wspomniano nanoukłady są przedmiotem licznych badań z powodu możliwości ich zastosowania m.in. jako ogniwa słoneczne, tranzystory, baterie czy bioczuJNIKI[38,45,46]. Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań istotne jest zjawisko zeszklenia, ponieważ w jego trakcie właściwości badanych substancji często ulegają dramatycznym zmianom. Ogólnie mówiąc, dynamika przejścia szklistego w układach ograniczonych jedno- (cienkie warstwy) oraz dwuwymiarowo (membrany porowate składające się z dużej ilości prostych, niełączących się ze sobą kanalików o nanometrycznych średnicach) często różni się znacząco od zachowania obserwowanego w makroskali[40,43,47–52].

Możliwość stosunkowo łatwego dostosowania grubości cienkich warstw np. za pomocą powlekania obrotowego, pozwala na badanie wpływu ograniczenia przestrzennego na dynamikę przejścia szklistego układów cienkowarstwowych[53]. W tym miejscu warto zauważyć, że zależność temperatury przejścia szklistego od grubości cienkiej warstwy jest szeroko dyskutowana w literaturze, a publikowane wyniki są często rozbieżne. Raportowano zarówno skrócenie[47,54,55], wydłużenie[56,57] jak i brak wpływu[41,58,59] rozmiaru nanoograniczenia na skalę czasową dynamiki cienkich warstw w porównaniu z tą charakterystyczną dla materiału litego. W wyjaśnieniu tych rozbieżności bierze się pod uwagę przede wszystkim oddziaływania substancji z podłożem nośnym oraz tzw. efekty swobodnej powierzchni (ang. *free surface*). Oddziaływania na granicy podłoże – próbka są powodem spowolnionej ruchliwości molekularnej w jej pobliżu. Im podłoże nośne silniej oddziałuje z próbką (ang. *attractive substrate*) tym skala czasowa dynamiki przejścia szklistego wydłuża się. Z kolei zwiększona ruchliwość na powierzchni cienkich warstw jest wywoływana efektami powierzchniowymi. Obecność swobodnej powierzchni na granicy próbka – powietrze sprawia, że cząsteczki mają więcej możliwości do poruszania się, co prowadzi do skrócenia skali czasowej dynamiki zeszklenia. Oddziaływania z podłożem oraz obecność swobodnej powierzchni powodują powstawanie gradientu ruchliwości molekularnej, co zostało schematycznie pokazane na **rysunku 3.2**[60–62]. Fakt ten sprawia, że cienkie warstwy są układami heterogenicznymi. Tak więc średni czas relaksacji układów cienkowarstwowych będzie rezultatem wzajemnego działania

zarówno efektów powierzchniowych jak i oddziaływań z podłożem. Na tej podstawie można przypuszczać, że zwiększona ruchliwość molekularna cienkich warstw prowadząca do obniżenia T_g względem materiału litego będzie skutkiem przeważania efektów wywoływanych swobodną powierzchnią. Silne oddziaływania z podłożem będą manifestowane wydłużeniem skali czasowej dynamiki przejścia szklistego. Natomiast, jeśli zachowanie układów cienkowarstwowych nie odbiega od zachowania materiału litego wówczas efekty powierzchniowe i oddziaływania próbki z materiałem nośnym, wzajemnie się równoważą[60–62].



Rysunek 3.2. Schematyczne przedstawienie gradientu ruchliwości molekularnej dla układu cienkowarstwowego. Rysunek został zaczerpnięty z pracy[63].

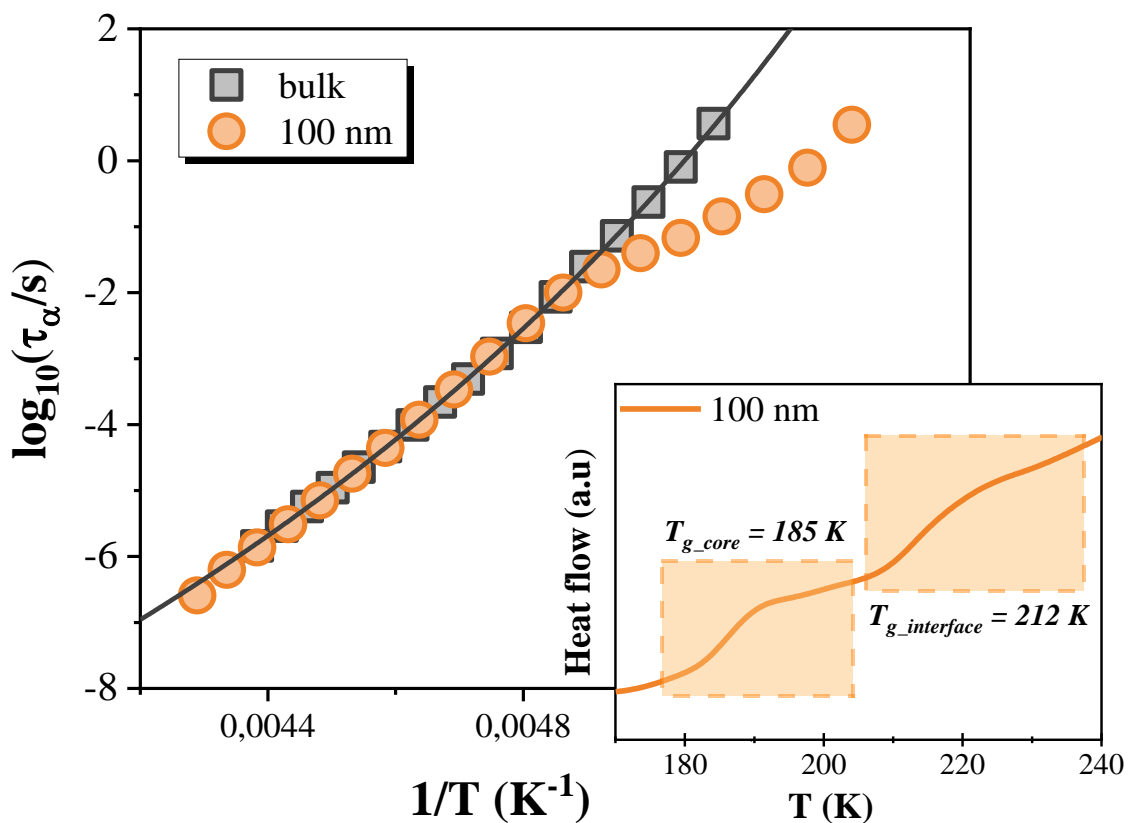
Substancje infiltrowane do matryc nanoporowatych również są układami heterogenicznymi, w których można wyróżnić dwie „warstwy”: rdzeniową złożoną z molekuł znajdujących się w centralnej części porów oraz przyściankową, którą tworzą molekuły oddziałujące ze ścianami porów. **Rysunek 3.3** pokazuje schematyczne tworzenie się dwóch frakcji cząsteczek w kanale o nanometrycznej średnicy. Warstwa przyściankowa charakteryzuje się wolniejszą ruchliwością niż molekuły znajdujące się w centrum porów. Fakt, ten znacząco wpływa na dynamikę przejścia szklistego nanoporowatych układów[43,64].



Rysunek 3.3. Schematyczne przedstawienie dwóch frakcji molekuł tworzących się w matrycach nanoporowatych.

W trakcie obniżania temperatury dochodzi do dwóch zdarzeń zeszklenia. W pierwszej kolejności w temperaturze wyższej niż T_g materiału litego witrifikacji ulegają molekuly znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie ścianek porów. Temperatura, w której zachodzi ten proces jest nazywana temperaturą zeszklenia warstwy przyściankowej ($T_{g_interface}$). Dalsze obniżanie temperatury powoduje zeszklenie molekuł znajdujących się w centralnej części pora, w tzw. temperaturze zeszklenia warstwy rdzeniowej (T_{g_core})[40,50–52]. Warto podkreślić, że badania kalorymetryczne substancji infiltrowanych do matryc nanoporowatych potwierdzają obecność dwóch endotermicznych zdarzeń związanych z przejściem ciecz – szkło. **Wstawka na rysunku 3.4** prezentuje przykładowy termogram zebrany podczas chłodzenia materiału umieszczonego w membranach o średnicy porów 100 nm[50,51,65,66]. Co więcej, tworzenie się dwóch frakcji molekuł we wnętrzu matryc nanoporowatych uwidacznia się również w pomiarach dielektrycznych. Spowolniona ruchliwość warstwy przyściankowej jest powodem pojawiania się na widmach strat dielektrycznych dodatkowego procesu relaksacyjnego, który jest wolniejszy od relaksacji strukturalnej[50,51,67]. Warto jednak zauważyć, że nie jest on obserwowany w przypadku wszystkich substancji infiltrowanych do matryc nanoporowatych[68,69]. Co więcej, relaksacja związana z ruchliwością warstwy przyściankowej charakteryzuje się różną intensywnością w zależności od rodzaju powierzchni ograniczającej.

W przypadku salolu umieszczonego w porach krzemowych wykazano, że proces ten może mieć intensywność porównywalną z α -relaksacją[70]. W przeciwieństwie do tego, na widmach dielektrycznych tej samej substancji umieszczonej w matrycach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu dodatkowa relaksacja charakteryzowała się niewielką intensywnością[51]. Zeszkleniu warstwy przyściankowej ($T_{g_interface}$) typowo towarzyszy odejście temperaturowej zależności czasów relaksacji strukturalnej od zachowania charakterystycznego dla materiału litego. Na **rysunku 3.4** pokazano przykładową zależność $\tau_\alpha(T)$ dla próbki makroskopowej oraz substancji umieszczonej w nanoporach z tlenku glinu. Jak można zauważyć, w wysokich temperaturach dynamika nanoukładu podąża za zachowaniem materiału litego, jednak w temperaturze $T_{g_interface}$ obserwuje się charakterystyczne odchylenie[40,43,51,52,71].



Rysunek 3.4. Przykładowa temperaturowa zależność czasu relaksacji strukturalnej dla materiału litego oraz tego samego materiału infiltrowanego do matryc nanoporowatych o średnicy porów 100 nm. Wstawka przedstawia odpowiadający danym dielektrycznym termogram zebrany podczas ochładzania materiału umieszczonego w matrycy nanoporowatej.

Szczegółowy opis dynamiki zeszklenia układów ograniczonych dwuwymiarowo przedstawia model dwuwarstwowy zaproponowany przez Parka i McKennę[43]. Co istotne, w literaturze raportuje się, że temperatura zeszklenia warstwy przyściankowej zależy od rozmiaru ograniczenia przestrzennego (średnicy porów). Im mniejsza średnica porów tym $T_{g_interface}$ będzie wyższa[50–52]. Warto także zwrócić uwagę na eksperymentalne doniesienia o trzech przejściach szklistych polimerów infiltrowanych do matryc nanoporowatych. W wyjaśnieniu tego zjawiska zakłada się istnienie dodatkowej, trzeciej warstwy między frakcjami przyściankową i rdzeniową. Warstwa ta jest nazywana frakcją „pośrednią”[72,73].

Fakt, że dynamika materiałów umieszczonych w nanoporach nie jest jednorodna, potwierdza także poszerzenie dystrybucji czasów α -relaksacji, które jest szczególnie widoczne poniżej temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej. Jest to spowodowane wzrostem oddziaływań substancji ograniczonej przestrzennie ze ściankami porów. Co istotne, im mniejszy rozmiar porów tym dynamika staje się bardziej niejednorodna, na co wskazuje coraz szerszy kształt procesu α -relaksacji[65,74,75].

Warto również zauważyć, że modyfikacja wewnętrznych ścian porów wpływa na przejście szkliste substancji w ograniczeniu dwuwymiarowym[40,67,76,77]. Jedną z najpopularniejszych strategii zmiany chemii powierzchni ograniczającej jest silanizacja. Metoda ta polega na dezaktywacji grup hydroksylowych znajdujących się na wewnętrznej powierzchni natywnych matryc nanoporowatych i zastąpieniu ich grupami silanowymi. Proces ten często prowadzi do zmian ich zwilżalności. Natywne powierzchnie porów z reguły są hydrofilowe, podczas gdy silanizacja powoduje wzrost ich hydrofobowości. W kontekście przejścia szklistego należy zauważyć, że efekty wywołane modyfikacją powierzchni zależą od użytego środka silanizującego. W literaturze opisano, że alkylsilany silniej modyfikują dynamikę przejścia szklistego niż fluorosilany[77]. Silanizacja wewnętrznych ścian porów może również zmniejszać lub nawet całkowicie eliminować efekty wywołane przez nanoporowate ograniczenie przestrzenne, manifestowane krótszą skalą czasową relaksacji strukturalnej i niższymi wartościami T_g [41,67]. Co ciekawe zmniejszenie rozmiaru porów powoduje, że efekty wywołane chemiczną modyfikacją powierzchni stają się coraz mniej wyraźne. W przypadku bardzo małych średnic porów, silanizacja właściwie nie wpływa na dynamikę zeszklenia w nanoograniczeniu[41,67]. Należy także zauważyć, że proces relaksacyjny związany z wolniejszą ruchliwością warstwy przyściankowej nie był

wykrywany w przypadku silanowanych membran wykonanych z tlenku krzemu[76,78,79]. Inną metodą modyfikacji warunków powierzchniowych matryc nanoporowatych jest technika osadzania warstw atomowych (ALD). Metoda ta umożliwia osadzanie cienkich warstw o grubości rzędu pojedynczych nanometrów. Polega ona na wystawianiu powierzchni na sekwencyjne działanie dwóch gazowych reagentów zwanych prekursorami. Reagują one z powierzchnią materiału pojedynczo w sekwencyjny, samoorganizujący się sposób. W wyniku powtarzalnej ekspozycji na gazowe reagenty powoli osadzana jest cienka powłoka. Warto wspomnieć, że technika ALD w przypadku matryc nanoporowatych zapewnia nie tylko kontrolę chemii powierzchni, ale także średnicy kanałów.

Mimo że dynamika materiałów szklotwórczych w ograniczonej geometrii wydaje się być odmienna od zachowania obserwowanego w makroskali to istnieje pomiędzy nimi wiele podobieństw. Substancje ograniczone przestrzennie podlegają zjawisku równowagowania, co w pewnych aspektach przypomina proces starzenia się szkła. Liczne badania wykazały, że obserwowane w ograniczonej geometrii odchylenia od zachowania materiałów litych są silnie nierównowagowe[80–84]. A zatem jeśli układ będzie miał wystarczająco dużo czasu, możliwe staje się zmniejszenie lub wyeliminowanie efektów wywoływanych ograniczoną geometrią[80,82–85]. Dla przykładu, w trakcie procesu równowagowania cienkich warstw polimerowych skala czasowa ruchliwości segmentalnej może stać się porównywalna ze skalą czasową α -relaksacji materiału litego odpowiadającą tej konkretnej temperaturze[80–82]. Ponadto równowagowanie powoduje zmiany w wartości temperatury zeszklenia oraz siły dielektrycznej[83,86–88]. Co również istotne, masa cząsteczkowa i rodzaj oddziaływania z podłożem nośnym wpływają na czas potrzebny do odzyskania przez cienkie warstwy polimerowe skali czasowej odpowiadającej dynamice materiału litego[82,89]. Równowagowanie układów cienkowarstwowych w temperaturze powyżej T_g jest związane ze wzrostem liczby nieodwracalnie zaadsorbowanych do podłoża łańcuchów polimerowych. W trakcie tego procesu dochodzi bowiem do zmian konformacyjnych w obrębie łańcuchów znajdujących się blisko podłoża, co powoduje ich gęstsze upakowanie[83,86–88,90]. Także dynamika zeszklenia cieczy molekularnych i polimerów infiltrowanych do nanoporowatych matryc często wykazuje znamiona braku równowagi. Przejawem tego jest silna zależność $\tau_\alpha(T)$ od historii termicznej próbki[84,85,91,92]. Podobnie jak w przypadku cienkich warstw, początkowo krótsza

skala czasowa dynamiki związanej z procesem α -relaksacji w ośrodku nanoporowatym wraz z upływem czasu wydłuża się i w pewnym momencie możliwe jest odzyskanie czasów relaksacji charakterystycznych dla materiału litego[84,85]. Co ważne, w przypadku ograniczenia realizowanego przez cylindryczne nanopory, wpływ równowagowania na dynamikę zeszklenia widoczny jest tylko w określonym zakresie temperatur, tj. poniżej temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej ($T_{interface}$)[84,85,91]. Spowolnienie ruchliwości molekularnej wywołane równowagowaniem jest związane ze zmianami gęstości upakowania molekuł[84,85]. Warto także zauważyć, że dystrybucja czasów α -relaksacji zwięza się w trakcie tego procesu, ale niestety odzyskanie rozkładu charakterystycznego dla próbki litej nie jest możliwe[84,85,89,92]. W literaturze zwrócono również uwagę na fakt, że czas potrzebny do odzyskania średniego czasu relaksacji odpowiadającego układowi makroskopowemu zależy od rozmiaru porów, a także temperatury równowagowania[84].

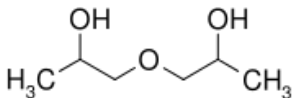
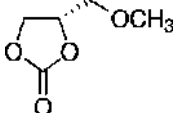
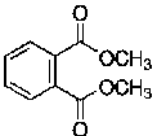
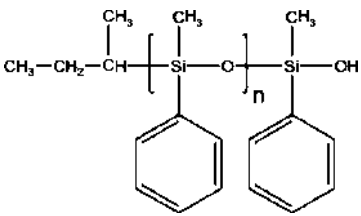
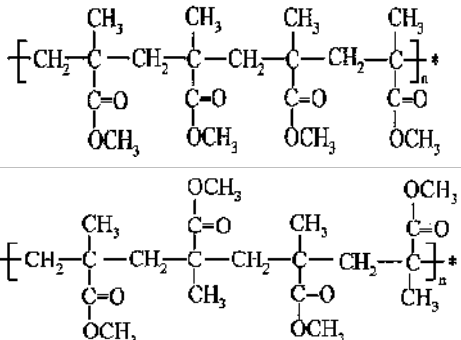
Także idea skalowania gęstościowego, która w założeniu tworzona była dla układów makroskopowych, ma zastosowanie w przypadku materiałów w warunkach ograniczenia przestrzennego. Badania pokazują, że czasy α -relaksacji opisujące zachowanie substancji w obecności nanoograniczeń jedno- i dwuwymiarowych można nałożyć na jedną krzywą wzorcową przy użyciu wykładnika skalującego γ . Co ciekawe, wartość wykładnika γ dla nanoukładów jest dokładnie taka sama, jak wyznaczona z badań wysokociśnieniowych dla materiałów litych. Oznacza to, że ewolucję czasu α -relaksacji w zmiennych warunkach termodynamicznych (T, p) dla próbek makroskopowych można przewidzieć, wykorzystując do tego $\tau_{\alpha}(T)$ zmierzone w ograniczonej geometrii i na odwrót[50,71,93].

4. MATERIAŁY

4.1. Charakterystyka badanych substancji

Badania będące podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej rozpoczęto od prostych cieczy szklotwórczych (glikol dipropylenowy, (S)-(-)-4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolan-2-on, ftalan dimetylu), by następnie przejść do bardziej skomplikowanych związków, jakimi są polimery (fenylo-metylo-polisiloksan (PMPS), poli(metakrylan metylu) (PMMA)). Podstawowe informacje o badanych substancjach zebrano w **tabeli 4.1**.

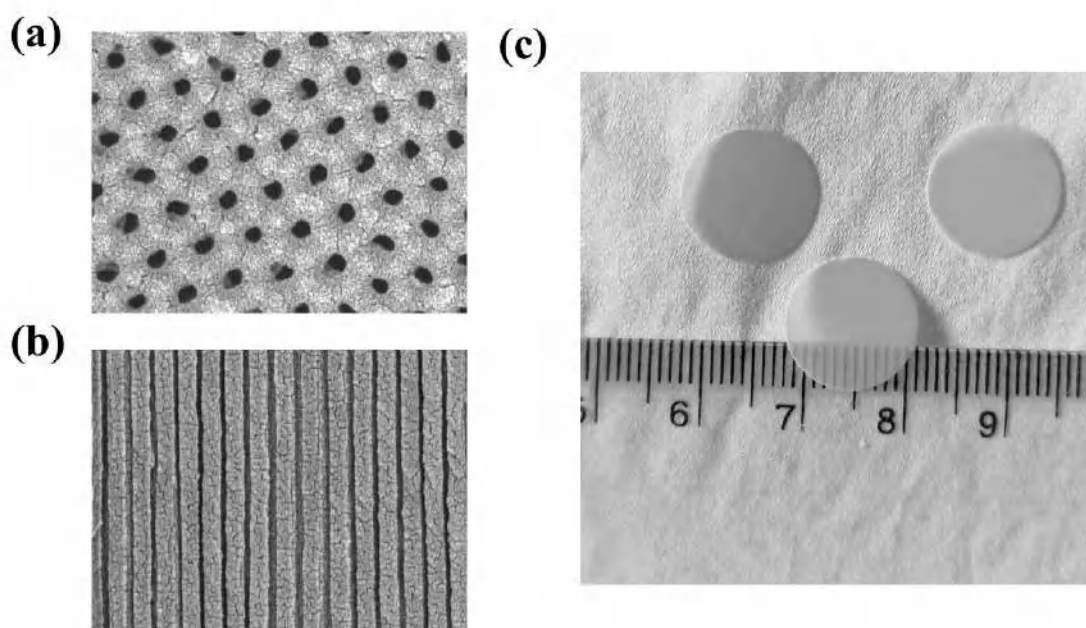
Tabela 4.1. Charakterystyka badanych substancji.

<i>glikol dipropylenowy (DPG)</i>	
	Wzór sumaryczny: C ₆ H ₁₄ O ₃ Masa cząsteczkowa: 134,17 g/mol Temperatura zeszklenia: 195 – 198 K
<i>(S)-(-)-4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolan-2-on (S-Metoksy-PC)</i>	
	Wzór sumaryczny: C ₅ H ₈ O ₄ Masa cząsteczkowa: 132,11 g/mol Temperatura zeszklenia: 189 – 190 K
<i>ftalan dimetylu</i>	
	Wzór sumaryczny: C ₁₀ H ₁₀ O Masa cząsteczkowa: 194,18 g/mol Temperatura zeszklenia: 195 – 196 K
<i>fenylo-metylo-polisiloksan (PMPS)</i>	
	1) PMPS 2.5k Masa cząsteczkowa: 2 530 g/mol Wskaźnik polidispersyjności: 1,4 Temperatura zeszklenia: 230 K
	2) PMPS 27.8K Masa cząsteczkowa: 27 800 g/mol Wskaźnik polidispersyjności: 1,28 Temperatura zeszklenia: 244,5 K
<i>poli(metakrylan metylu) (PMMA)</i>	
	1) Izotaktyczny PMMA Zwartość izotaktycznych triad: ~ 95 % Masa cząsteczkowa: 11 700 g/mol ⁻¹ Wskaźnik polidispersyjności: 1,17 Temperatura zeszklenia: 320 K
	2) Syndiotaktyczny PMMA Zawartość syndiotaktycznych triad: > 85 % Masa cząsteczkowa: 10 200 g/mol Wskaźnik polidispersyjności: 1,13 Temperatura zeszklenia: 391 K

4.2. Nanoukłady i ich przygotowanie

4.2.1. Natywne, matryce nanoporowate

Do badań dwuwymiarowego ograniczenia przestrzennego wykorzystano natywne, matryce nanoporowate wykonane z anodowanego tlenku glinu (AAO). Membrany te zostały dostarczone przez firmę Inredox (USA) oraz Synkera (USA). Składają się one z jednorodnych, sześciokątnych układów porów ustawionych równoległe do siebie i prostopadle do powierzchni materiału. Kanały te penetrują całą grubość membran. **Rysunki 4.1a** oraz **4.1b** przedstawiają obrazy matryc AAO wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*, SEM). Rzeczywisty wygląd membran używanych w niniejszej pracy można znaleźć na **rysunku 4.1c**.



Rysunek 4.1. Wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) obrazy matryc AAO w przekroju (a) poprzecznym oraz (b) podłużnym. Dane zaczerpnięte ze strony producenta (InRedox)[94]. (c) Poglądowa fotografia matryc AAO wykorzystywanych do badań w niniejszej pracy.

Przed wykorzystaniem matryc do badań były one suszone w temperaturze $T = 483 \text{ K}$ pod próżnią przez 24 godziny, co miało na celu usunięcie lotnych zanieczyszczeń z kanałów oraz powierzchni. Membrany nanoporowate były ważone przed i po infiltracji. Kolejny krok polegał na zanurzeniu matryc w badanej substancji. Cały układ utrzymywany był pod próżnią w stałej temperaturze (temperatura była dostosowywana do badanego materiału), aby umożliwić przepływ cieczy do wnętrza nanoporów za pomocą sił kapilarnych. Napełnianie membran uznawano za zakończone, gdy masa układu przestała się zmieniać. Po napełnieniu, membrany osuszono delikatną, bezpyłową chusteczką. Na podstawie porowatości membrany, gęstości badanego materiału oraz masy membrany przed i po infiltracji szacowano ich stopień wypełnienia.

DPG, S-Metoksy-PC, ftalan dimetylu, a także PMPS 2.5k oraz PMPS 27.8k infiltrowano do matryc AAO o różnych średnicach porów. W przypadku DPG były to membrany o średnicach 13 mm i grubości 50 μm . Średnice porów wynosiły odpowiednio: 18 nm, 55 nm oraz 100 nm, a ich porowatość wahała się od 13 do 15 % w zależności od średnicy porów. Do badań S-Metoksy-PC wykorzystano natywne matryce o średnicach porów 10 nm, 40 nm oraz 120 nm. Średnica membrany AAO wynosiła 10 mm, a jej grubość 50 μm dla porów o rozmiarze 10 nm, natomiast średnice pozostałych matryc natywnych to 13 mm (grubość 100 μm). W tym przypadku porowatość membran AAO wahała się w granicach 12–16 %. Ftalan dimetylu był natomiast infiltrowany do matryc o średnicach 10 mm i grubości 50 μm . Średnica porów wynosiła 40 nm oraz 80 nm, a porowatość membran wahała się w granicach 6 – 12 %. W przypadku PMPS 2.5k oraz PMPS 27.8k wykorzystano membrany o średnicach 13 mm i grubości 100 μm . Średnice porów wynosiły: 20 nm, 60 nm, 100 nm i 200 nm. Porowatość membran wahała się w granicach 12-40 %.

4.2.2. Matryce nanoporowate modyfikowane techniką osadzania warstw atomowych (ALD)

Do badania wpływu modyfikacji wewnętrznych ścian porów na dynamikę zeszklenia w ograniczonej geometrii wykorzystano matryce wykonane z tlenku glinu z różnymi pokryciami ALD (wyprodukowane przez firmę Inredox (USA)). W przypadku tych membran na wewnętrzne powierzchnie ścian porów osadzono dwa tlenki izolujące: tlenek hafnu (HfO_2) i tlenek glinu (Al_2O_3). Tlenek hafnu jest przykładem materiału

hydrofobowego o wartości kąta zwilżania wodą 120° dla grubości warstwy 50 nm)[95,96]. Z kolei tlenek glinu znany jest ze swojego hydrofilowego charakteru (kąta zwilżania wodą $\sim 40-80^\circ$ w zależności od warunków)[97,98]. Chociaż wewnętrzna powierzchnia membran AAO jest hydrofilowa i z natury ma tendencję do pokrywania się grupami hydroksylowymi, dodatkowa powłoka tlenku glinu może wyeliminować efekt zanieczyszczeń wprowadzanych podczas etapu anodowania, a także pozwala osiągnąć jednolitą powierzchnię[99]. Przed infiltracją membrany były suszone w temperaturze $T = 373$ K w piecu próżniowym. Stosowano tutaj niższe niż dla natywnych matryc temperatury suszenia, z powodu możliwości przejścia przez HfO_2 w inną fazę krystaliczną. Proces infiltracji matryc nanoporowatych z powłokami ALD przebiegał dokładnie tak samo jak w przypadku membran natywnych.

W badaniach używano matryc z powłokami ALD o średnicach porów 10 nm i grubości 50 μm . S-Metoksy-PC był infiltrowany do porów o średnicy 25 nm, natomiast ftalan dimetylu do porów o rozmiarach 50 nm oraz 100 nm. Warto zauważyć, że powłoki ALD w przypadku obu tlenków mają grubość 5 nm, tak więc rzeczywista średnica porów została w każdym przypadku zmniejszona o 10 nm.

4.2.3. Matryce silanowane

Membrany wykorzystane do silanizacji dostarczyła firma Synkera. Wykorzystano matryce o średnicach porów 100 nm oraz 18 nm. Jako środek silanizujący wykorzystano chlorotrimetylosilan (CITMS) zakupiony w firmie Aldrich. Tuż przed procesem silanizacji matryce suszono pod próżnią w temperaturze 423 K przez 24 godziny w celu usunięcia nadmiaru wody z porów. Następnie całkowicie suche matryce zanurzano w roztworze CITMS z toluenem w komorze teflonowej reaktora autoklawowego. Kolejnym krokiem było umieszczenie naczynia zawierające próbki w komorze próżniowej i odgazowanie pod ciśnieniem 0,2 Pa przez 1 minutę. Ciśnienie było stopniowo zwiększane. Proces ten zapewnia całkowite wypełnienie kanałów. Następnie zamknięto naczynie w autoklawie i umieszczono na 24 godziny w komorze termicznej w temperaturze 343 K. Po tym czasie próbki przepłukano toluenem, ponownie zanurzano w czystym toluenie i umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 1 godzinę w celu usunięcia nadmiaru CITMS i uniknięcia jego polimeryzacji. Procedurę powtórzono dwukrotnie. Następnie próbki suszono pod próżnią przez 2 godziny. Ta procedura umożliwia

dezaktywację grup hydroksylowych na powierzchni, a tym samym hydrofobizację wewnętrznych ścian porów. Proces napełniania silanowanych membran nanoporowatych był taki sam jak dla natiwnych matryc AAO.

Do przygotowanych w ten sposób silanowanych membran AAO o średnicach 10 nm i grubości 50 μm infiltrowano S-Metoksy-PC.

4.2.4. Cienkie warstwy

Cienkie warstwy izotaktycznego oraz syndiotaktycznego poli(metakrylanu metylu) (PMMA) przygotowano, stosując metodę powlekania obrotowego. Jako podłoże stosowano wafle krzemowe. Wykorzystano Henniker Plasma HPT-100 do plazmowego czyszczenia podłoża krzemowych. Roztwory obu polimerów o różnych stężeniach masowych (dla różnych grubości) przygotowano w bezwodnym toluenie (99,8 %) dostarczonym przez Sigma-Aldrich i przesączono przez filtr strzykawkowy z poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) 0,2 μm . Odczekano 24 godziny przed użyciem roztworów do przygotowania cienkich warstw, w celu lepszego rozpuszczenia polimeru w rozpuszczalniku. Do przygotowania układów cienkowarstwowych na podłożach krzemowych zastosowano powlekacz obrotowy KLM SCC-200. Prędkość obrotowa wynosiła 2000 obr/min, a czas wirowania 60 sekund. Przygotowane warstwy wygrzewano w temperaturze 340 K i 411 K przez 24 godziny pod próżnią, odpowiednio dla izotaktycznego oraz syndiotaktycznego PMMA. Grubości przygotowanych warstw zweryfikowano elipsometrią spektroskopową (ang. *spectroscopic ellipsometry*).

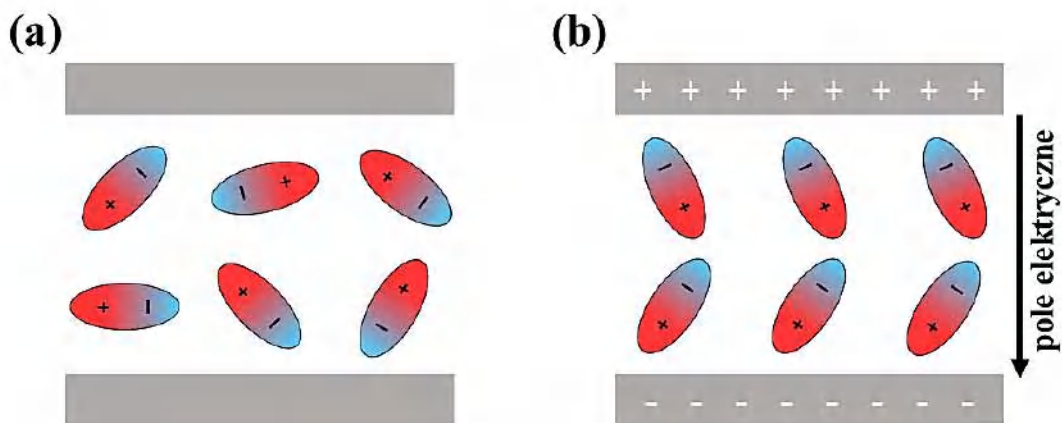
5. METODY

W niniejszej rozprawie przeprowadzono badania dynamiki zeszklenia dla substancji formujących stan szklisty w stanie litym oraz w jedno- (cienkie warstwy osadzone na podłożu krzemowym) i dwuwymiarowym (substancje infiltrowane do matryc porowatych) ograniczeniu przestrzennym. Wiodącą techniką eksperymentalną była szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS) uzupełniana wynikami pochodzącymi z różnicowej skaningowej kalorymetrii (DSC). Dodatkowo dla części badanych materiałów wykonano pomiary kąta zwilżania oraz analizy za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

5.1. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna

Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS) jest bardzo użyteczną techniką eksperymentalną umożliwiającą badanie ruchów relaksacyjnych cieczy przechłodzonych oraz materiałów w fazie szklistej. Pozwala ona na monitorowanie charakterystycznych czasów relaksacji w szerokim zakresie częstotliwości ($10^{-4} - 10^9$ Hz), temperatur ($93\text{ K} - 573\text{ K}$), a także ciśnień (do 5 GPa)[47].

Podstawą spektroskopii dielektrycznej jest oddziaływanie zewnętrznego pola elektrycznego z badaną substancją (polarnym dielektrykiem) oraz pomiar charakterystycznych wielkości opisujących reakcje układu na przyłożone pole. Cząsteczki dielektryków polarnych posiadają trwały moment dipolowy, a więc są elektrycznie asymetryczne. Jeśli do układu nie jest przyłożone zewnętrzne pole elektryczne, wówczas dipole charakteryzują się losową orientacją. Taką sytuację obrazuje **rysunek 5.1a**. Natomiast po przyłożeniu pola elektrycznego polarne cząsteczki zaczynają się ustawiać zgodnie z kierunkiem jego działania, co schematycznie przedstawiono na **rysunku 5.1b**[100].



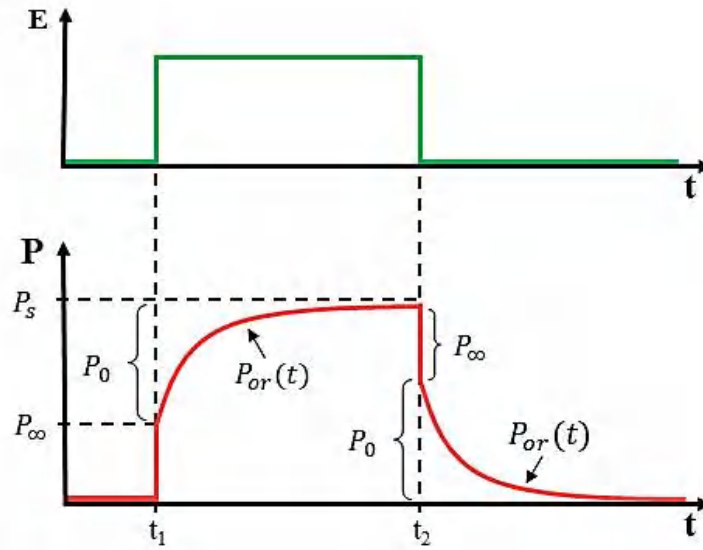
Rysunek 5.1. Cząsteczki posiadające elektryczny moment dipolowy (a) przy braku oraz (b) w obecności pola elektrycznego.

Odpowiedź dielektryka na zewnętrzne pole elektryczne zawiera dwie składowe: polaryzację orientacyjną (P_{or}) związaną z orientowaniem się trwałych dipoli wzdłuż pola elektrycznego oraz polaryzację indukowaną (P_{∞}). Włączenie lub wyłączenie pola elektrycznego powoduje, że polaryzacja osiąga równowagę. Co istotne nie dzieje się to natychmiastowo – proces ten wymaga czasu. Jak można zobaczyć na **rysunku 5.2**, po włączeniu pola elektrycznego natychmiast pojawia się polaryzacja indukowana (deformacyjna) P_{∞} . Jest ona sumą polaryzacji elektronowej P_e (spowodowanej deformacją powłok elektronowych względem jądra atomowego) oraz polaryzacji atomowej P_a (związaną z deformacją wiązań pomiędzy atomami) i można ją opisać poniższym wzorem:

$$P_{\infty} = P_e + P_a = \varepsilon_0(\varepsilon_{\infty} - 1)E \quad (5.1)$$

gdzie ε_0 to elektryczna przenikalność próżni, ε_{∞} – wysokoczęstotliwościowa przenikalność dielektryczna substancji. Polaryzacja orientacyjna P_{or} osiąga wartość maksymalną dopiero po upływie pewnego czasu, ponieważ jest ona związana ze znacznie wolniejszymi ruchami rotacyjnymi, hamowanymi przez siły tarcia. Z podobną sytuacją mamy do czynienia również po wyłączeniu pola elektrycznego. Polaryzacja indukowana P_{∞} natychmiast znika, natomiast polaryzacja orientacyjna P_{or} potrzebuje czasu, aby zmaleć do zera. Wówczas układ osiąga stan równowagi[47]. Zmiany polaryzacji

dielektryka pod wpływem prostokątnego impulsu pola elektrycznego E przedstawia rysunek 5.2.



Rysunek 5.2. Zmiany polaryzacji dielektryka w funkcji czasu wywołane prostokątnym impulsem pola elektrycznego E . P_∞ oznacza polaryzację indukowaną, P_{or} polaryzację orientacyjną. P_0 to maksymalna wartość polaryzacji orientacyjnej P_{or} , a P_s jest maksymalną wartością polaryzacji całkowitej.

Zjawisko powolnego narastania i zaniku polaryzacji orientacyjnej w czasie jest nazywane relaksacją dielektryczną. Najprostszym modelem pozwalającym na jej opis jest model Debye'a. Zakłada on, że oddziaływania pomiędzy cząsteczkami dielektryka są tak małe, że można je pominąć[47,101]. Dzięki temu odpowiedź układu na przyłożone pole elektryczne można opisać za pomocą prostej funkcji eksponencjalnej:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (5.2)$$

gdzie τ_D to czas relaksacji dielektrycznej charakteryzujący reorientację molekuł. Jest to istotny parametr wykorzystywany do opisu badanego dielektryka[47]. Narastanie polaryzacji orientacyjnej w czasie opisuje funkcja:

$$P_{or}(t) = (P_s - P_\infty) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)\right] \quad (5.3)$$

Funkcja ta stanowi rozwiązanie poniższego równania różniczkowego:

$$\tau_D \frac{dP_{or}(t)}{dt} = P_s - P_\infty - P_{or}(t) \quad (5.4)$$

Można założyć, że powyższe zależności będą zgodne także w przypadku przyłożenia sinusoidalnego, zmiennego pola $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$. W takim przypadku odwołując się do **równania 5.1**, otrzymujemy zależność:

$$\tau_D \frac{dP_{or}^*(t)}{dt} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0 \exp(-i\omega t) - P_{or}^*(t) \quad (5.5)$$

Rozwiązaniem powyższego równania jest funkcja opisująca polaryzację orientacyjną w sinusoidalnym, zmiennym polu elektrycznym:

$$P_{or}(t) = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau_D} E_0 \exp(-i\omega t) \quad (5.6)$$

Wektor polaryzacji, który jest wielkością zespoloną, można zapisać jako:

$$P^*(t) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)E(t) \quad (5.7)$$

Połączenie dwóch powyższych wzorów (rów. 5.6 oraz rów. 5.7) daje równanie Debye'a:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - 1}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \quad (5.8)$$

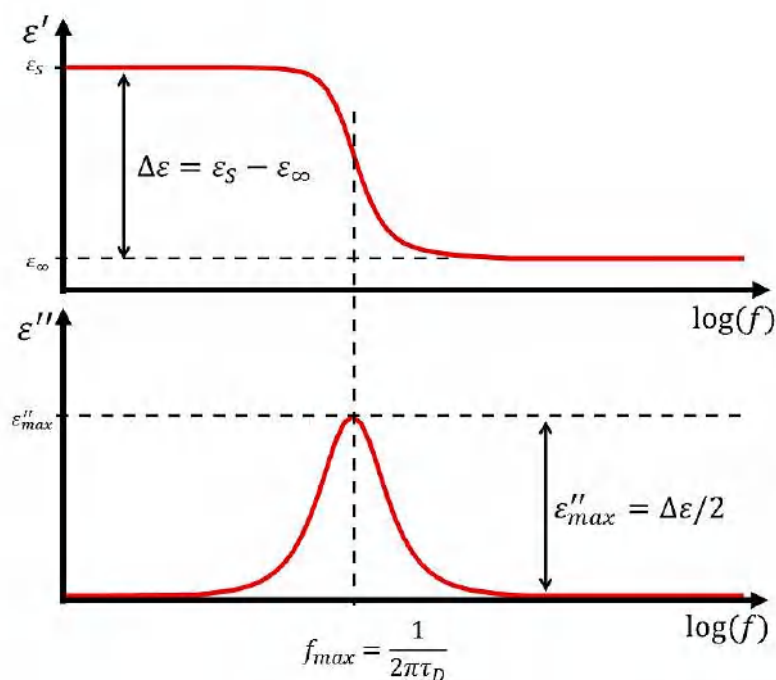
gdzie $\varepsilon^*(\omega)$ nosi nazwę zespolonej przenikalności dielektrycznej $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega)$. Rzeczywista część to tzw. przenikalność dielektryczna / dyspersja dielektryczna $\varepsilon'(\omega)$, natomiast urojona składowa to tzw. straty dielektryczne / adsorpcja dielektryczna

$\varepsilon''(\omega)$ [47,101]. Obie składowe zespolonej przenikalności dielektrycznej można zapisać jako:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (5.9)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (5.10)$$

Graficzna interpretacja rzeczywistej i urojonej części przenikalności dielektrycznej w funkcji częstotliwości $f = \omega/2\pi$ została przedstawiona na **rysunku 5.3**.



Rysunek 5.3. Przykładowe wykresy dyspersji i absorpcji dla procesu relaksacyjnego spełniającego równanie Debye'a.

Wzrostowi częstotliwości pola elektrycznego towarzyszy schodkowy spadek dyspersji dielektrycznej. Natomiast straty dielektryczne przejawiają maksimum (funkcja dzwonowa). Maksimum częstotliwości urojonej części zespolonej przenikalności dielektrycznej jest związane z charakterystycznym czasem relaksacji reorientujących molekuł τ_D [47,101].

Jak wcześniej wspomniano model Debye'a jest podejściem uproszczonym, zakładającym, że oddziaływania pomiędzy dipolami mogą zostać pominięte. Liczne badania pokazały jednak, że w wielu przypadkach interakcje między molekułami nie mogą zostać zaniedbane, co za tym idzie obraz procesów relaksacyjnych, jest dużo bardziej skomplikowany. Widma strat dielektrycznych ujawniają charakterystyczne poszerzenie procesów relaksacyjnych. Jest to związane z niejednorodnością najbliższego otoczenia molekuł. Dlatego wyniki eksperymentalne są lepiej opisywane za pomocą innych funkcji.

W domenie częstotliwościowej do opisu procesów relaksacyjnych cieczy przechłodzonych często używa się funkcji Havriliak–Negami (HN)[102]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} \quad (5.11)$$

gdzie α_{HN} i β_{HN} są parametrami kształtu opisującymi symetryczne i asymetryczne poszerzenie kształtu procesu relaksacyjnego. Współczynnik α_{HN} opisuje niskoczęstotliwościowy fragment kształtu krzywej strat dielektrycznych, podczas gdy wysokoczęstotliwościową część charakteryzuje iloczyn obu parametrów kształtu. Warto zaznaczyć, że funkcja Havriliak–Negami reprezentuje superpozycję wielu relaksacji Debye'a. Jeśli $\alpha_{HN} = 1$ i $\beta_{HN} = 1$ wówczas równanie HN przekształca się we wzór Debye'a, $\beta_{HN} = 1$ i $\alpha_{HN} \neq 1$ odpowiada równaniu Cole-Cole'a (CC)[103], natomiast w przypadku gdy $\alpha_{HN} = 1$ i $\beta_{HN} \neq 1$ otrzymujemy równanie Cole – Davidsona[104,105].

Niedebajowską relaksację materiałów szklotwórczych mierzoną w domenie czasowej można opisać za pomocą funkcji zaproponowanej przez Kohlrausha, Williamsa i Wattsa (KWW)[106,107]:

$$\phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^{\beta_{KWW}} \right] \quad (5.12)$$

gdzie τ_{KWW} to czas relaksacji, natomiast β_{KWW} to tzw. parametr poszerzenia eksponencjalnego, który przyjmuje wartości z przedziału $0 < \beta_{KWW} \leq 1$. Jeśli $\beta_{KWW} = 1$, wówczas otrzymujemy eksponencjalną funkcję relaksacji Debye'a.

Aby przekształcić funkcje KWW (rów. 5.12) z domeny czasowej do domeny częstotliwościowej stosuje się przedstawioną poniżej transformację Laplace'a:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left[-\frac{d\phi(t)}{dt} \right] dt \quad (5.13)$$

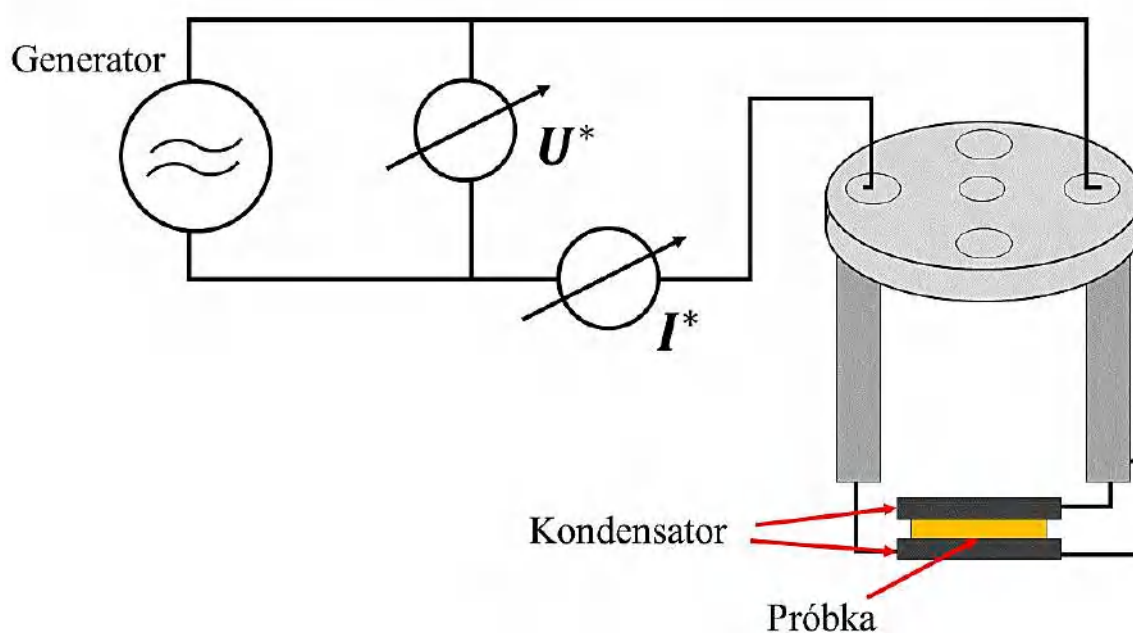
Warto dodać, że parametr β_{KWW} wykorzystuje się do opisywania kształtu relaksacji strukturalnej i jest on miarą stopnia odejścia od relaksacji Debye'a. Wartość wykładnika β_{KWW} zależy od temperatury – w wysokich temperaturach procesy relaksacyjne charakteryzują się wartościami parametru β_{KWW} bliskimi 1. Gdy temperatura spada i zbliża się do temperatury zeszklenia, wówczas β_{KWW} maleje. Dla licznych substancji w pobliżu T_g wartość tego parametru mieści się w przedziale $0,3 < \beta_{KWW} < 0,7$ [108].

Jak wcześniej wspomniano, spektroskopia dielektryczna to eksperymentalna metoda zajmująca się badaniem oddziaływań pomiędzy zewnętrznym polem elektrycznym, a badanym materiałem i pomiarem wielkości charakteryzujących odpowiedź polarnego dielektryka na przyłożone pole np. zespolonej przenikalności dielektrycznej $\varepsilon^*(\omega)$. W przypadku standardowego pomiaru badany materiał jest umieszczany pomiędzy dwiema okładkami kondensatora. Odległość między okładkami regulowana jest za pomocą przekładek (np. teflon). Do takiego układu przykładane jest zmienne napięcie $U_s^*(\omega)$. W rezultacie analizator impedancji częstotliwościowej wyznaczy zespoloną impedancję badanej substancji $Z^*(\omega) = U^*(\omega)/I^*(\omega)$, czyli stosunek napięcia przyłożonego do kondensatora i natężenia prądu przepływającego przez próbkę. Uproszczony schemat działania analizatora impedancji częstotliwościowej przedstawia **rysunek 5.4**. Impedancja badanej substancji oraz jej zespolona przenikalność dielektryczna są połączone ze sobą następującą relacją:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{i}{\omega Z^* C_0} \quad (5.14)$$

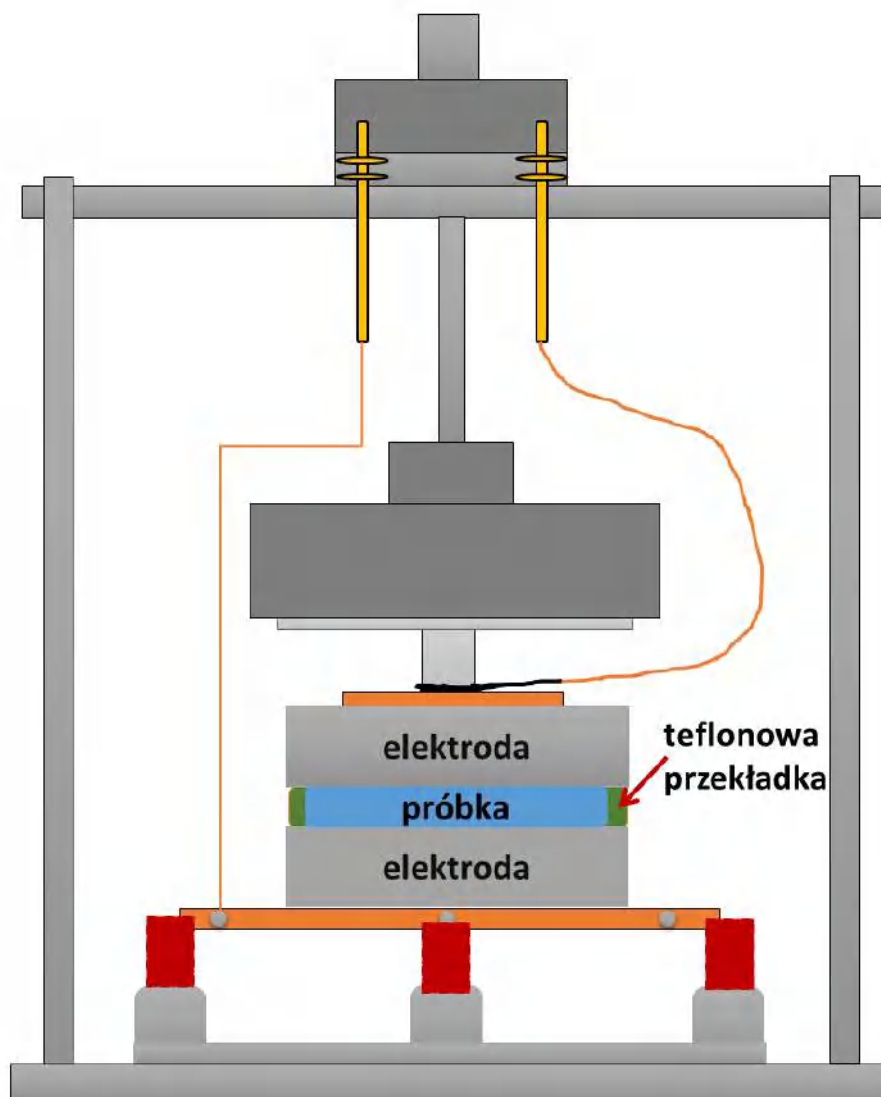
Jak można zauważyć do wyznaczania zespolonej przenikalności dielektrycznej, niezbędny jest pomiar impedancji badanej substancji oraz znajomość zależnej

od geometrii pojemności pustego kondensatora $C_0 = \epsilon_0 A/d$, gdzie A to pole powierzchni okładki, d jest odległością pomiędzy okładkami, natomiast ϵ_0 to przenikalność dielektryczna próżni. Warto też zauważyć, że ponieważ pojemność kondensatora wzrasta wraz ze zmniejszaniem odległości między okładkami, to spektroskopia dielektryczna wydaje się być idealną metodą badającą układy w skali „nano”.



Rysunek 5.4. Uproszczony schemat pomiaru impedancji próbki za pomocą spektroskopu dielektrycznego w domenie częstotliwościowej.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej badania dielektryczne w ciśnieniu atmosferycznym zostały wykonane przy użyciu szerokopasmowego spektroskopu dielektrycznego NovoControl, który umożliwia pomiary w zakresie częstotliwości 10^{-2} - 10^7 Hz. Temperaturę kontrolowano za pomocą kriostatu gazowego o stabilności lepszej niż 0,1 K. W przypadku pomiarów temperaturowych przy ciśnieniu atmosferycznym badany materiał lity był umieszczany pomiędzy dwiema okładkami kondensatora oddzielonymi teflonową przekładką. Schematyczne przedstawienie głowicy pomiarowej wraz z kondensatorem pokazano na **rysunku 5.5**.



Rysunek 5.5. Schemat głowicy używanej w pomiarach dielektrycznych wraz z geometrią kondensatora wypełnionego materiałem litym.

Do badań dielektrycznych w warunkach podwyższonego ciśnienia wykorzystano system wysokociśnieniowy z mikropompą MP5 i jednostką sterującą (Unipress, Instytut Wysokich Ciśnień, Warszawa, Polska). Ciśnienie wywierane było za pomocą oleju silikonowego przekazywanego do komory ciśnieniowej poprzez systemem kapilar (Nova Swiss). Zespólna przenikalność dielektryczna była mierzona przy użyciu szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego w tym samym zakresie częstotliwości co dane z ciśnienia atmosferycznego. Temperatura była kontrolowana przez bardzo dynamiczny system stabilizacji temperatury (Presto W85, Julabo). Pomiar dielektryczny w warunkach wysokiego ciśnienia przeprowadzono przy użyciu kondensatora o takiej

samej geometrii, jak ten używany do pomiarów w ciśnieniu otoczenia (patrz **rysunek 5.5**). Aby oddzielić próbkę od oleju silikonowego, kondensator szczelnie owijano taśmą teflonową.

Warto również zwrócić uwagę na nieco inną geometrię kondensatora w przypadku badań cienkich warstw polimerowych. Podłoże krzemowe, na którym powlekano cienką warstwę badanego materiału, pełniło rolę dolnej elektrody. Jako górną elektrodę w pomiarach dielektrycznych stosowano nanostrukturalną elektrodę o wymiarach 1×1 mm posiadającą wysoce izolujące przekładki z tlenku krzemu o długości boku $5 \mu\text{m}$ i wysokości 60 nm. Przykładowy kondensator do pomiaru cienkich warstw przedstawia **rysunek 5.6**. Natomiast matryce nanoporowate wypełnione badaną substancją były umieszczane pomiędzy dwiema okładkami kondensatora. W tym przypadku nie było konieczności stosowania dodatkowej przekładki.

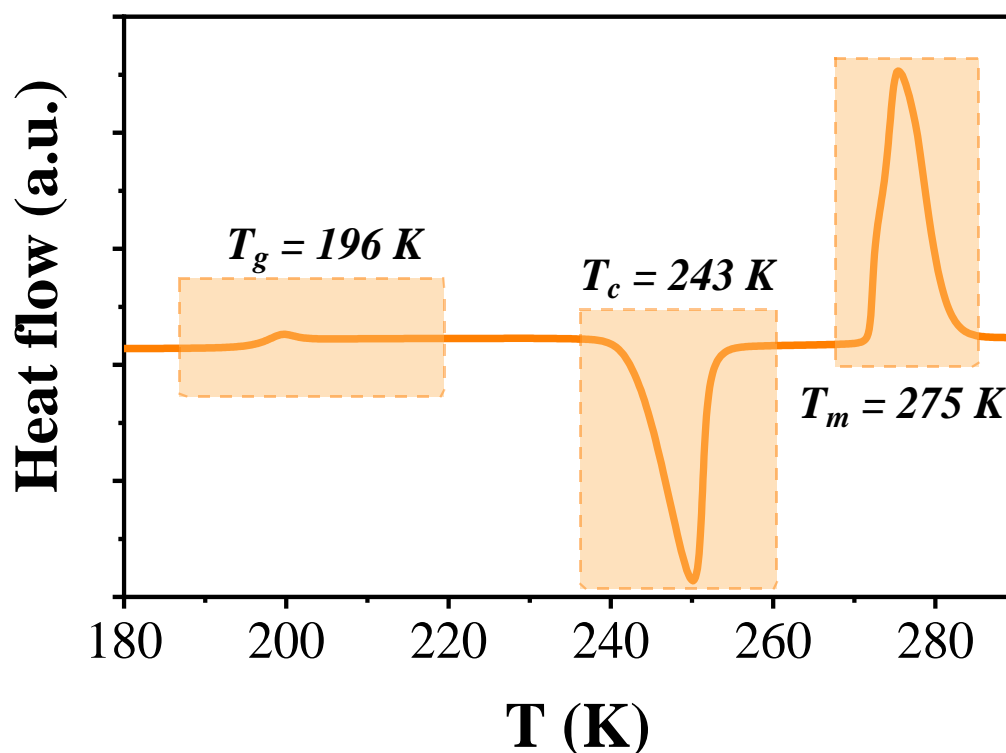


Rysunek 5.6. Schemat kondensatora stosowanego do dielektrycznych pomiarów cienkich warstw.

5.2. Różnicowa skaningowa kalorymetria

Różnicowa skaningowa kalorymetria (DSC) to technika eksperymentalna, która mierzy różnicę w przepływie ciepła wymaganą do zmiany temperatury badanej substancji w stosunku do próbki odniesienia (referencji, którą najczęściej jest puste naczynko pomiarowe tzw. tygiel). DSC rejestruje zmiany szybkości przepływu ciepła do próbki w funkcji temperatury. Próbka i odniesienie są utrzymywane w przybliżeniu w tej samej temperaturze przez cały czas eksperymentu. Za każdym razem, gdy próbka ulegnie

zdarzeniu termicznemu (np. topnienie, krystalizacja, zeszklenie itp.), więcej lub mniej ciepła będzie musiało do niej dopłynąć w porównaniu z referencją, tak aby utrzymać zarówno próbkę, jak i materiał odniesienia w tej samej temperaturze[109]. W zależności od tego, czy trzeba dostarczyć więcej, czy mniej energii w stosunku do materiału odniesienia, zdarzenia termiczne wykrywane przez DSC są albo procesem endotermicznym, albo egzotermicznym. Jeśli w próbce zachodzi zdarzenie egzotermiczne (np. krystalizacja), wówczas do takiego układu dostarczane jest mniej ciepła, tak aby próbka i referencja pozostały w identycznej temperaturze. Odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku procesów endotermicznych[110]. W trakcie całego pomiaru do próbki i odniesienia dostarczane (lub odbierane) jest ciepło ze stałą prędkością, tak aby zapewnić liniowy wzrost temperatury. Wynikiem pomiaru za pomocą DSC jest termogram, czyli wykres zależności ilości ciepła dostarczonego lub odprowadzonego z badanej próbki w funkcji temperatury. **Rysunek 5.7** przedstawia przykładowy termogram substancji formującej stan szklisty zarejestrowany podczas ogrzewania.



Rysunek 5.7. Przykładowy termogram DSC zarejestrowany w trakcie ogrzewania substancji formującej stan szklisty.

Do wyznaczenia zdarzeń termicznych w badanych w niniejszej pracy próbkach (materiały lite i matryce nanoporowate) wykorzystano pomiary kalorymetryczne. Analiza została przeprowadzona za pomocą aparatu Mettler-Toledo DSC wyposażonego w przystawkę do chłodzenia ciekłym azotem oraz czujnik ceramiczny HSS8. Kalibrację temperatury i entalpii przeprowadzono przy użyciu wzorców indu i cynku. Przed wykonaniem pomiarów, matryce nanoporowate wypełnione badaną substancją kruszono w moździerz. Pokruszone membrany oraz materiały lite umieszczono w zamkniętych naczynkach pomiarowych (tyglach), które następnie montowano w części pomiarowej kalorymetru na miniaturowym sensorze. Standardowo wszystkie próbki były chłodzone z szybkością 10 K/min, zakres stosowanych temperatur był dostosowywany do badanego materiału.

6. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

6.1. Testowanie idei skalowania gęstościowego dla substancji ograniczonej przestrzennie w dwóch wymiarach, która w makroskali nie podlega temu prawu oraz zbadanie wpływu fluktuacji gęstości/ciśnienia na jej dynamikę przejścia szklanego

Najnowsze doniesienia literaturowe pokazują, że dynamika przejścia szklanego w makro- oraz nanoskali, pomimo pozornych różnic, ma ze sobą wiele wspólnego. Jedną z przesłanek stojącą za tą hipotezą jest fakt, że w przypadku substancji podlegającym prawu skalowania gęstościowego, czasy relaksacji strukturalnej mierzone w ograniczonej geometrii również mogą być nałożone na jedną krzywą wzorcową. Warto podkreślić, że jest to możliwe przy pomocy dokładnie takiej samej wartości wykładnika skalującego γ jak w przypadku materiałów litych. W tym kontekście należy zastanowić się, czy idea skalowania gęstości (TV^γ) będzie działać poprawnie w warunkach ograniczonej geometrii dla substancji, które w makroskali jej nie podlegają. Próba zastosowania koncepcji skalowania gęstościowego dla glikolu dipropylenowego (DPG) w nanoporowatym ograniczeniu przestrzennym stanowiła treść **Artykułu A1**. Badany materiał jest cieczą posiadającą tendencję do tworzenia wiązań wodorowych. Ponadto, dane literaturowe dla DPG pokazują, że nie istnieje pojedynczy wykładnik skalujący γ umożliwiający nałożenie na jedną krzywą wzorcową czasów relaksacji rejestrowanych w różnych warunkach termodynamicznych (T, p) [111, 112]. W **Artykule A1** w pierwszej kolejności powtórzono wysokociśnieniowe pomiary dielektryczne dla analizowanej cieczy. Badania te miały na celu zebranie całego zestawu danych przez jeden układ eksperymentalny. Miało to wyeliminować niepożądane efekty wynikające z nieco innych sposobów kompresji lub/i różnic w stabilizacji temperatury i ciśnienia.

Pomiary dielektryczne przeprowadzono w warunkach izobarycznych (0,1 MPa, 70 MPa, 150 MPa, 250 MPa, 350 MPa i 450 MPa). Na widmach strat dielektrycznych DPG obecne były dwa procesy relaksacyjne. Chłodzenie próbki w warunkach stałego ciśnienia powoduje przesuwanie się wolniejszej relaksacji strukturalnej, w kierunku

niższych częstotliwości. Natomiast w wyższych częstotliwościach obserwuje się proces określany w literaturze jako γ -relaksacja. Szczegółowa analiza danych zebranych w różnych kombinacjach temperatury i ciśnienia, ale przy zachowaniu tego samego czasu relaksacji, wykazała brak tzw. izochronicznej superpozycji (ang. *isochronal superposition*). Tak więc dystrybucja α -relaksacji zmienia się wraz ze zmianami temperatury i ciśnienia.

Czasy relaksacji strukturalnej DPG w różnych warunkach ciśnienia i temperatury wyznaczono na podstawie częstotliwości odpowiadającej maksimum procesu relaksacyjnego na widmach strat dielektrycznych, $\tau_\alpha = 1/2(\pi f_{max})$. Następnie, otrzymany w ten sposób zestaw danych wykreślono w funkcji temperatury, co zostało pokazane na **rysunku 6.1a**. Dane dla poszczególnych ciśnień zostały opisane za pomocą równania Vogela–Fulchera–Tammanna (VFT)[113–115]

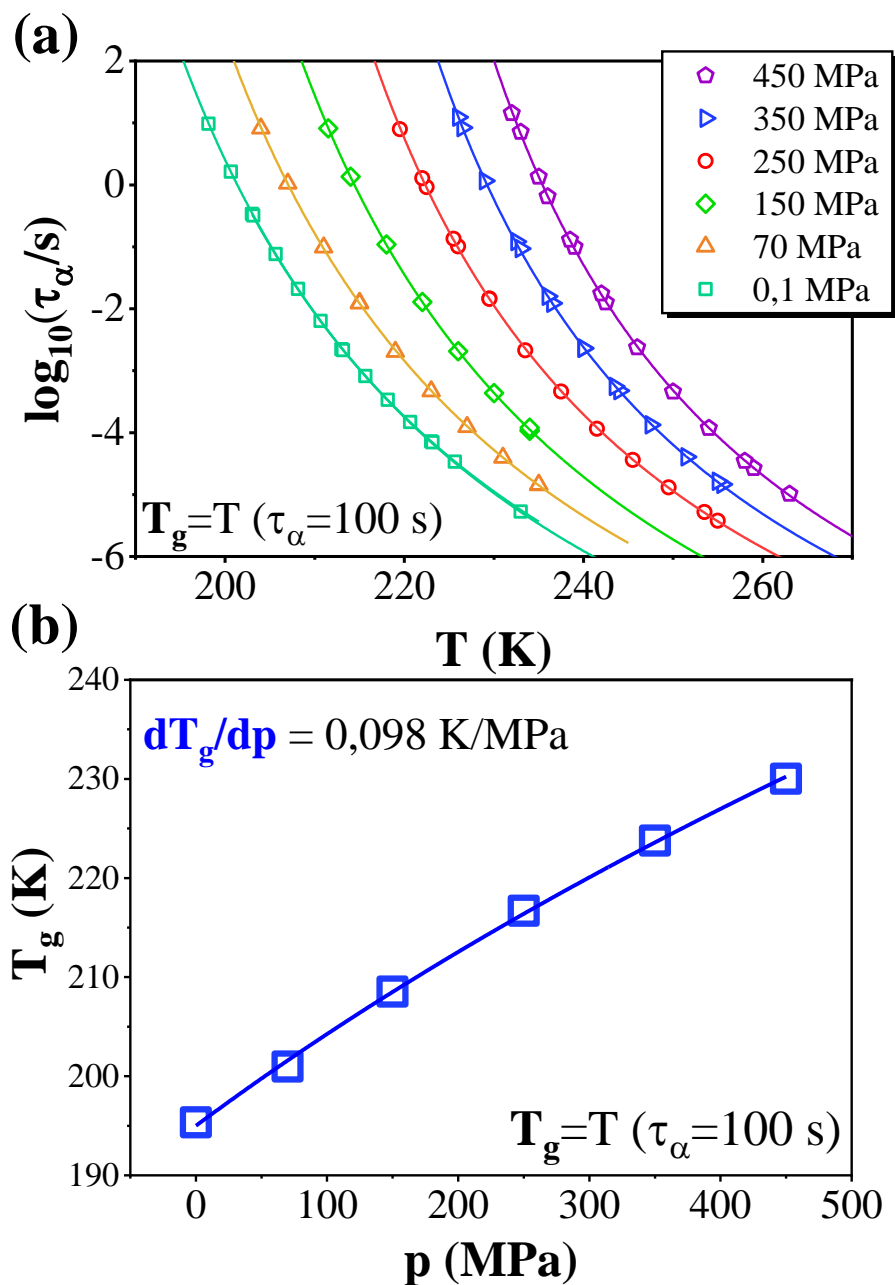
$$\tau_\alpha(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right) \quad (6.1)$$

gdzie τ_∞ , A , T_0 są stałymi. Temperatura T_0 jest często nazywana temperaturą Vogela i odnosi się do temperatury w stanie szklistym, w którym ruchliwość molekuł związana z relaksacją strukturalną zbliża się do zera. Gdy $T_0 = 0$ K, równanie VFT (rów. 6.1) przekształca się w wyrażenie Arrheniusa. Ekstrapolując przedstawione na **rysunku 6.1a** dane do 100 s wyznaczono temperatury zeszklenia dla każdego z analizowanych ciśnień. Następnie na **rysunku 6.1b** wykreślono uzyskane w ten sposób wartości T_g w funkcji ciśnienia. Na tej podstawie można określić wpływ kompresji na dynamikę zeszklenia DPG. Zależność $T_g(p)$ jest liniowa jedynie w wąskim zakresie ciśnień. Wzrostowi ciśnienia towarzyszy nieliniowy wzrost temperatury zeszklenia, który dość dobrze można opisać za pomocą równania Anderssona-Anderssona[116]

$$T_g = k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_3} p\right)^{1/k_2} \quad (6.2)$$

gdzie k_1 , k_2 i k_3 są parametrami dopasowania. Dla DPG wynoszą one odpowiednio $k_1 = 195$, $k_2 = 3,6$, $k_3 = 1980$. Stosunek k_1/k_3 umożliwia oszacowanie wartości

ciśnieniowego współczynnika temperatury przejścia szklistego dT_g/dp , gdy $\lim_{p \rightarrow 0}(dT_g/dp)$.



Rysunek 6.1. (a) Temperaturowa ewolucja czasów α -relaksacji mierzonych w izobarycznych warunkach (0,1 MPa, 70 MPa, 150 MPa, 250 MPa, 350 MPa i 450 MPa) dla DPG. Linie ciągłe to dopasowanie danych eksperymentalnych do równania VFT (rów. 6.1). (b) Temperatura zeszklenia w funkcji ciśnienia dla DPG (T_g zdefiniowano dla $\tau_{\alpha} = 100 \text{ s}$). Linia ciągła to dopasowanie równania Anderssona-Anderssona (rów. 6.2) do danych eksperymentalnych.

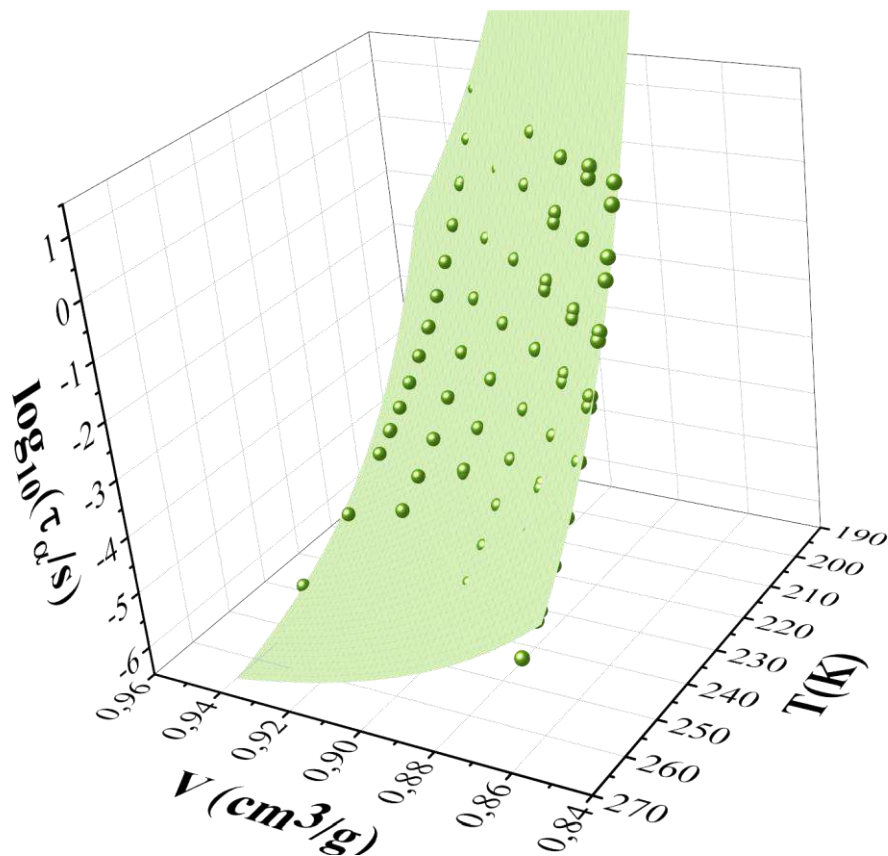
Wartość $dT_g/dp|_{p=0,1MPa}$ można także wyznaczyć, wyliczając pochodną funkcji Anderssona-Anderssona (rów. 6.2). Współczynnik ten informuje o wrażliwości α -relaksacji na kompresje. Duże wartości dT_g/dp odpowiadają większej wrażliwości dynamiki zeszklenia na zmiany ciśnienia/gęstości. Na podstawie analizy danych eksperymentalnych wyznaczono ciśnieniowy współczynnik temperatury przejścia szklistego dla DPG, który wynosi 0,098 K/MPa, co jest stosunkowo małą wartością, typową dla większości cieczy asocjujących.

Na podstawie powyższych rozważań można stwierdzić dość dobrą zgodność wysokociśnieniowych pomiarów dielektrycznych z danymi prezentowanymi wcześniej w literaturze. W następnym kroku przetestowano ideę skalowania gęstościowego dla DPG. W tym celu wykorzystano pomiary objętości w funkcji ciśnienia i temperatury (PVT) zmierzone przez *Rolanda i współpracowników* w zakresie ciśnień 10 MPa – 200 MPa i temperatur 323K – 443 K[111]. Do parametryzacji danych wykorzystano zestaw parametrów otrzymanych z równania stanu Taita[117] także wyznaczony przez *Rolanda i współpracowników* ($v_0 = 0,910 \text{ cm}^3/\text{g}$, $v_1 = 6,70 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{gC})$, $v_2 = 1,339 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{gC}^2)$, $b_0 = 184 \text{ MPa}$, $b_1 = 6,08 \cdot 10^{-3}/\text{C}$)[111].

Aby zobrazować ewolucję τ_α w całej przestrzeni $T-V$, posłużono się zmodyfikowaną wersją równania Avramova [118]:

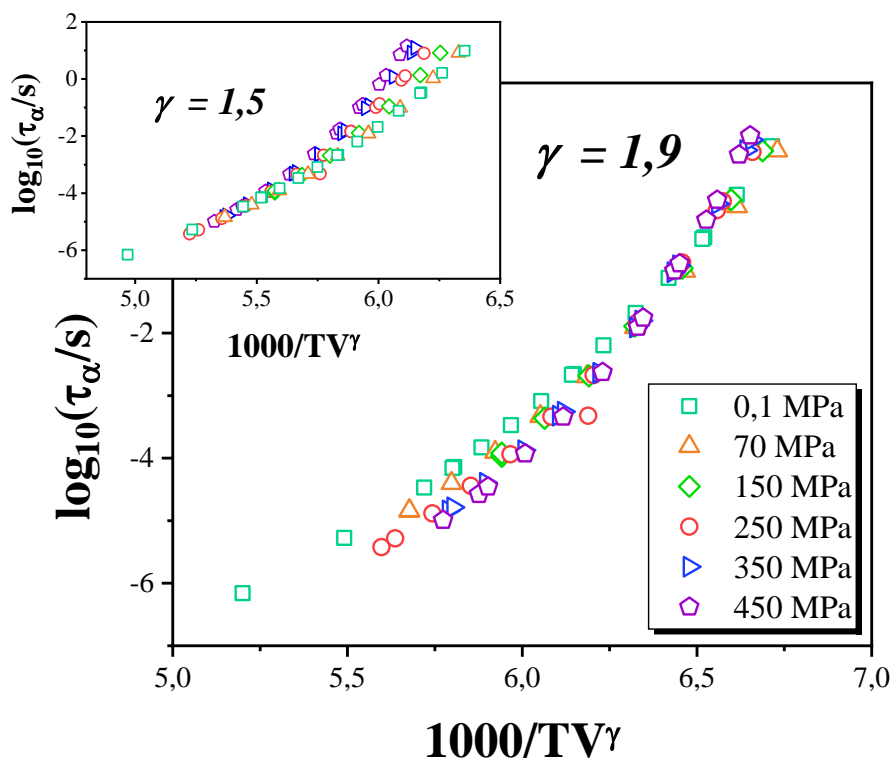
$$\log_{10}\tau_\alpha(T, V) = \log_{10}\tau_0 + \left(\frac{A}{TV^\gamma}\right)^D \quad (6.4)$$

gdzie τ_0 , A , D i γ są parametrami dopasowania. Na **rysunku 6.2** przedstawiono ewolucję czasów relaksacji strukturalnej dla przechłodzonego DPG w funkcji ciśnienia i temperatury. Najlepsze dopasowanie otrzymano przy zastosowaniu następującego zestawu parametrów: $\log_{10}\tau_0 = -7,4$, $A = 198,3$, $D = 7,6$, $\gamma = 1,9$. Wartość R^2 była równa 0,987.



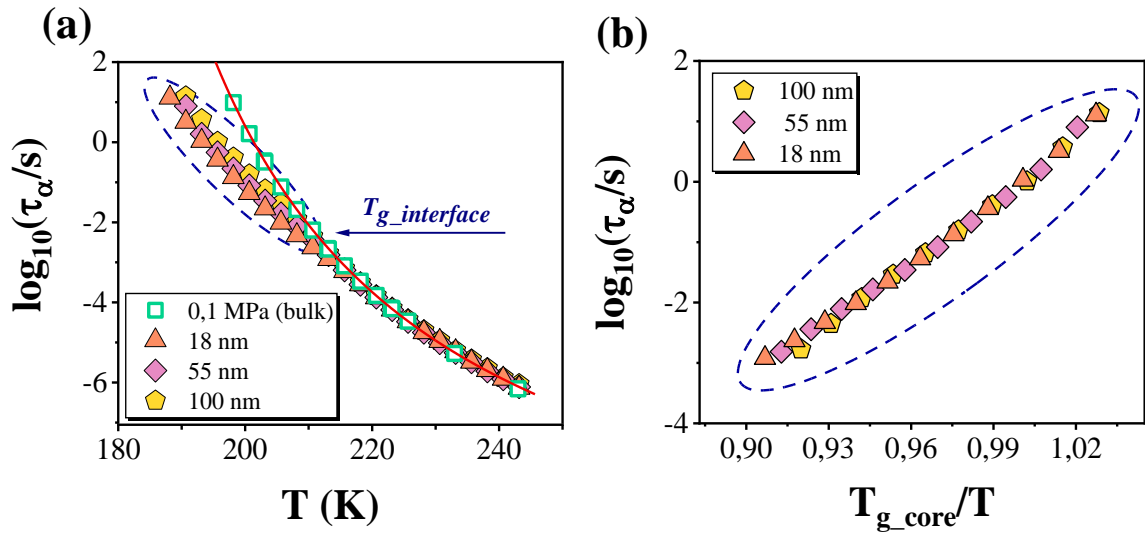
Rysunek 6.2. Zależność czasów relaksacji strukturalnej w funkcji temperatury i ciśnienia dla DPG sparametryzowana z wykorzystaniem równania Avramova (rów. 6.4).

Następnie wszystkie dane uzyskane w warunkach podwyższonego ciśnienia wykreślono jako funkcję $1000/TV^\gamma$, stosując wykładnik skalowania $\gamma = 1,9$. Wartość γ została wyznaczona z dopasowania równania Avramova (rów. 6.4) do zależności $\tau_\alpha(T, V)$ (**rysunek 6.3**). Jak można zauważyć, czasów relaksacji DPG nie można nałożyć na jedną krzywą wzorcową. Tak więc w zgodzie z doniesieniami literaturowymi wykazano, że dla badanej cieczy koncepcja skalowania gęstości nie działa poprawnie. Warto jednak zauważyć, że uzyskano lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych w porównaniu z poprzednimi analizami, gdzie stosowano wykładnik $\gamma = 1,5$. Najprawdopodobniej powodem jest to, że poprzednie badania łączyły dane dielektryczne pochodzące z dwóch zestawów eksperymentalnych wykorzystujących układy wysokociśnieniowe, które różnią się m.in. sposobem przenoszenia ciśnienia/temperatury do próbki. W przypadku zebranych w **Artykule A1** danych zastosowanie wykładnika $\gamma = 1,5$ powoduje, że koncepcja skalowania gęstości działa jeszcze mniej poprawnie, co zostało pokazane na **wstawce na rysunku 6.3**.



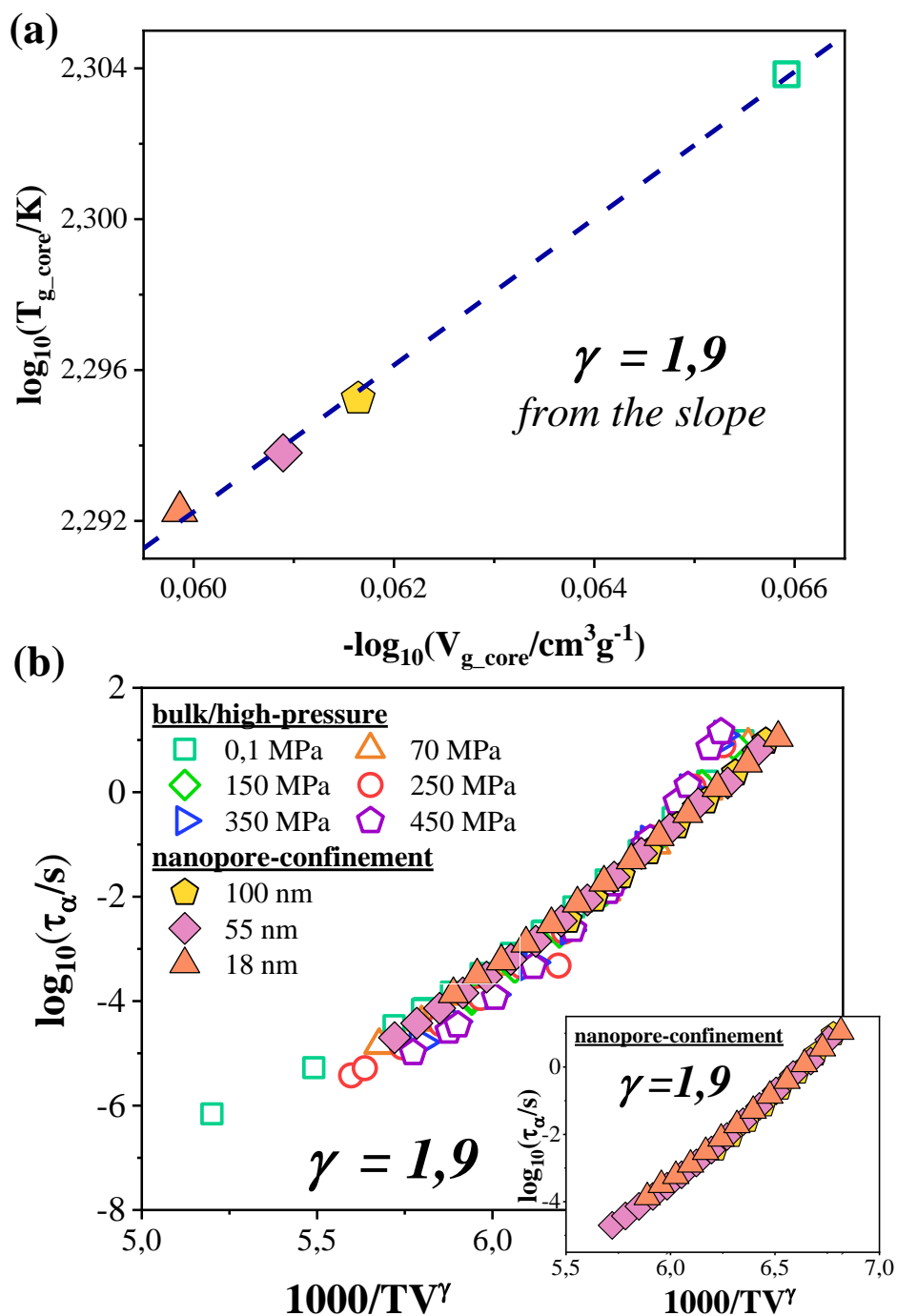
Rysunek 6.3. Weryfikacja idei skalowania gęstościowego dla DPG obejmująca wyniki badań wysokociśnieniowych zebranych w warunkach izobarycznych. Zastosowano wykładnik skalowania $\gamma = 1,9$. Wstawka przedstawia ten sam zestaw danych przeskalowany przy użyciu wykładnika $\gamma = 1,5$.

Aby sprawdzić, czy idea skalowania gęstościowego ma zastosowanie w przypadku DPG umieszczonego w matrycach nanoporowatych o różnych średnicach (18 nm, 55 nm oraz 100 nm) przeprowadzono pomiary relaksacji dielektrycznej. Szczegóły dotyczące wykorzystanych w tym badaniu matryc nanoporowatych AAO można znaleźć w **Rozdziale 4**. Jak pokazano na **rysunku 6.4a**, w wysokich temperaturach zależność $\tau_\alpha(T)$ dla badanej cieczy umieszczonej w nanoporach AAO przypomina zachowanie próbki litej. Natomiast obniżanie temperatury prowadzi do skrócenia skali czasowej dynamiki strukturalnej, związanego z witrifikacją warstwy przyściankowej. Dla przykładu, w temperaturze $T = 198$ K, średni czas α -relaksacji DPG infiltrowanego do matryc AAO jest mniej więcej 0,5 – 1 dekadę krótszy (w zależności od rozmiaru porów) niż ten obserwowany dla litej próbki. Zmniejszenie średnicy porów powoduje, że zeszklenie frakcji molekuł sąsiadujących ze ścianami porów zachodzi w wyższych temperaturach. Należy jednak podkreślić, że w przypadku DPG efekt zmniejszania rozmiaru nanoporowatego ograniczenia jest stosunkowo niewielki.



Rysunek 6.4. (a) Temperaturowe zależności czasów α -relaksacji DPG infiltrowanego do matryc AAO (średnice porów: 18 nm, 55 nm, 100 nm). Linia ciągła reprezentuje dopasowanie danych eksperymentalnych do równania VFT (rów. 6.1). (b) Czasy relaksacji strukturalnej DPG umieszczonego w matrycach nanoporowatych zebrane poniżej $T_{g_interface}$ (obszar temperatur, w którym zachodzi odchylenie od dynamiki charakterystycznej dla materiału litego) wykreślone w funkcji T_{g_core}/T . Temperaturę zeszklenia warstwy rdzeniowej wyznaczono dla $\tau_{\alpha} = 1$ s.

Warto zauważyć, że w przypadku materiałów formujących stan szklisty, które spełniają prawo skalowania gęstościowego, dynamika strukturalna w ograniczeniu nanoporowatym poniżej $T_{g_interface}$ może być opisywana za pomocą zależności izochorycznych. A zatem po wityfikacji warstwy przyściankowej objętość materiału znajdującego się w matrycach nanoporowatych nie ulega zmianie i jest ona nazywana objętością „zamrożoną” (V_{g_core}). Okazuje się, że choć lity DPG nie podlega konceptowi skalowania gęstości, to temperaturowe zależności czasów relaksacji dla nanoporowatego ograniczenia mogą być opisane za pomocą odpowiednich izochor. Aby to sprawdzić, wykorzystano odkrycie, że pomiary izochoryczne można przeskalować do jednej krzywej w funkcji T_g/T . Czasy relaksacji DPG umieszczonego w matrycach AAO zebrane poniżej temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej wykreślono w funkcji T_{g_core}/T (rysunek 6.4b). Temperatura zeszklenia warstwy rdzeniowej została zdefiniowana dla czasu relaksacji $\tau_{\alpha} = 1$ s.

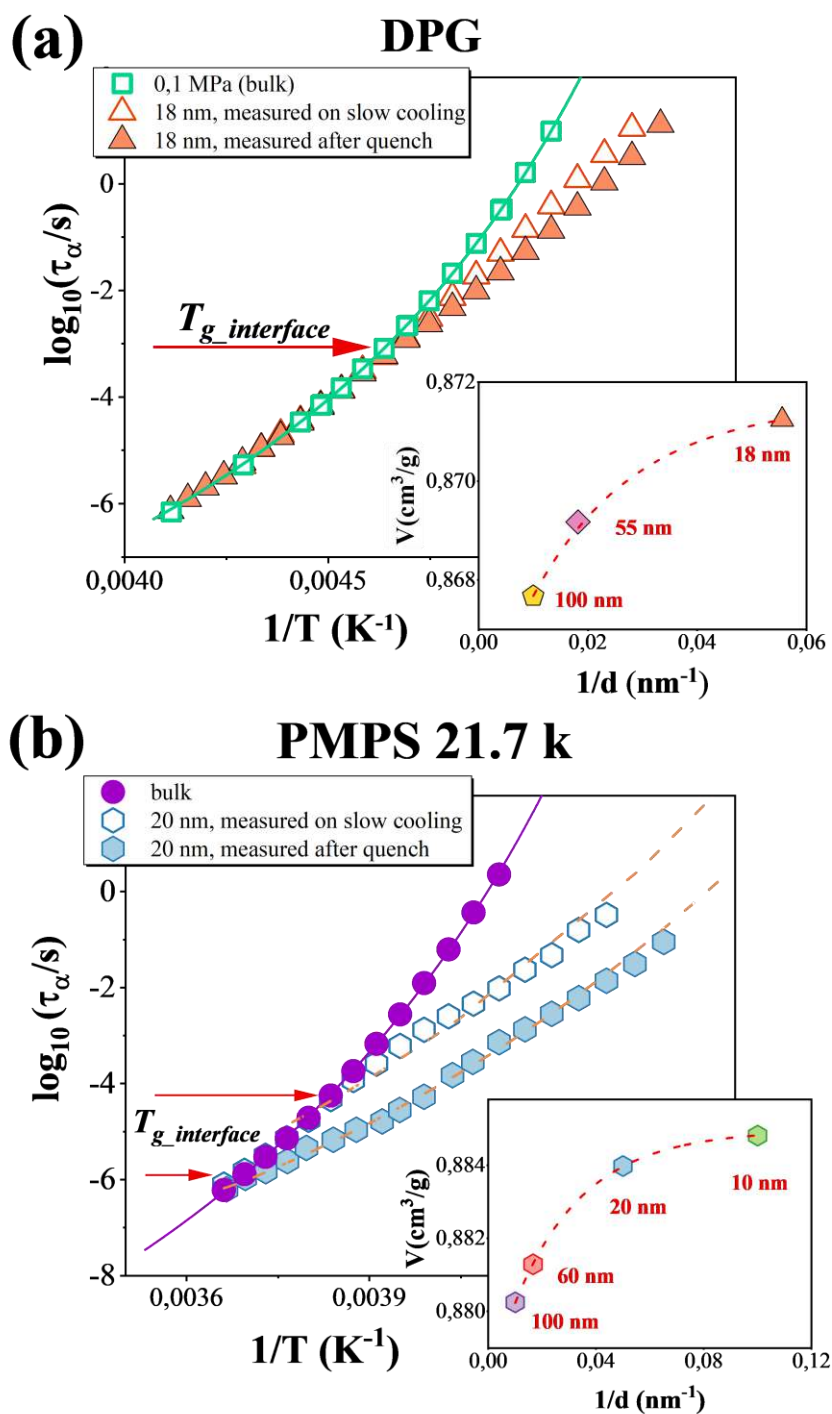


Rysunek 6.5. (a) Temperatura zeszklenia warstwy rdzeniowej w funkcji objętości „zamrożonej” dla DPG infiltrowanego do matryc AAO. Do danych eksperymentalnych dopasowano linię prostą, której nachylenie pozwoliło oszacować wykładnik skalowania $\gamma = 1,9$. (b) Weryfikacja koncepcji skalowania gęstości dla DPG, która obejmuje dane wysokociśnieniowe oraz dane pochodzące z pomiarów w ograniczonej geometrii. Zastosowano wykładnik $\gamma = 1,9$. Wstawka pokazuje skalowanie gęstości tylko dla danych pochodzących z pomiarów DPG umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO.

W dalszej kolejności dla każdej średnicy porów oszacowano temperaturę, w której zależność $\tau_\alpha(T)$ odchyła się od dynamiki charakterystycznej dla litego DPG. Umożliwiło to, na podstawie pomiarów PVT, określenie objętości „zamrożonej” układu (V_{g_core}). Wówczas, jak pokazano na **rysunku 6.5a**, nachylenie $T_{g_core}(V_{g_core})$ pozwala oszacować parametr skalujący γ . Warto podkreślić, że wartość ta jest zgodna z wykładnikiem oszacowanym na podstawie badań ciśnieniowych dla litego DPG ($\gamma = 1,9$).

W kolejnym kroku przetestowano ideę skalowania gęstościowego dla DPG infiltrowanego do matrycy AAO. Należy podkreślić, że również w tym przypadku używano jedynie czasów relaksacji zebranych poniżej $T_{g_interface}$, ponieważ jak wcześniej wspomniano, dane te można opisać za pomocą izochorycznych zależności i dzięki temu oszacować objętość „zamrożoną”. Czasy relaksacji DPG umieszczonego w matrycach AAO wykreślono w funkcji $1000/TV^\gamma$, stosując wykładnik skalowania $\gamma = 1,9$ (**wstawka na rysunku 6.5b**). Interesujące jest to, że dane zebrane dla porów o różnych średnicach nałożono na jedną krzywą wzorcową, stosując wykładnik $\gamma = 1,9$. Natomiast łącząc dane wysokociśnieniowe z danymi zebranymi w ograniczonej geometrii, nie można uzyskać takiego dopasowania, co zostało zaprezentowane na **rysunku 6.5b**. Analiza ta sugeruje, że choć DPG nie podlega prawu skalowania gęstości w makroskali, to dla danych pochodzących z badań układów porowatych koncept ten może być z powodzeniem zastosowany.

Aby wyjaśnić to zaskakujące odkrycie, wzięto pod uwagę, że w przypadku DPG efekt wywoływany nanoograniczeniem nie jest tak znaczący jak dla innych substancji np. fenylo-metylo-polisiloksanu (PMPS). Na **rysunku 6.6** przedstawiono temperaturowe zależności czasów relaksacji dla DPG (**rysunek 6.6a**) oraz PMPS (**rysunek 6.6b**) umieszczonych w matrycach nanoporowatych o zbliżonych średnicach (odpowiednio $18 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ oraz $20 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$). W przypadku PMPS historia termiczna próbki znacząco wpływa na jego dynamikę w ograniczonej geometrii. Średnie czasy α -relaksacji zarejestrowane podczas powolnego ogrzewania są nawet 1,5 dekady dłuższe niż te zebrane w trakcie wolnego ogrzewania, poprzedzonego szybkim schłodzeniem. Z drugiej strony, stosowany protokół termiczny wywoływał tylko nieznaczne zmiany czasów relaksacji DPG infiltrowanego do matrycy AAO (w temperaturze $T = 200 \text{ K}$ różnica wynosiła jedynie około 0,4 dekady).



Rysunek 6.6. Czasy α -relaksacji wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla (a) DPG oraz (b) PMPS infiltrowanych do matryc AAO o porównywalnych średnicach porów. Dane dla materiałów litych przedstawiono jako odniesienie. Linie ciągłe oznaczają dopasowanie funkcji VFT (rów. 6.1) do danych eksperymentalnych. Dane dielektryczne rejestrowano, stosując te same protokoły termiczne (powolne chłodzenie z tempem $\sim 0,2$ K/min oraz powolne ogrzewanie poprzedzone szybkim schłodzeniem z tempem ~ 10 K/min). Wstawki pokazują zmianę objętości “zamrożonej” w funkcji odwrotności średnicy porów dla (a) DPG oraz (b) PMPS.

Istotną kwestią, która różni DPG i PMPS jest także odmienna wrażliwość ich dynamiki przejścia szklistego na fluktuacje gęstości/ciśnienia. Jak wykazano wcześniej DPG jest słabo wrażliwy na kompresje ($dT_g/dp = 0,098$ K/MPa), podczas gdy dla PMPS ciśnieniowy współczynnik temperatury przejścia szklistego jest równy 0,289 K/MPa. Na tej podstawie, można przypuszczać, że dla PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych wystarczą niewielkie zmiany gęstości, aby znacząco wpłynąć na zależność $\tau_\alpha(T)$. Jednakże dla DPG w nanoporowatym ograniczeniu tak małe fluktuacje nie są w stanie wywołać porównywalnego efektu. Aby to potwierdzić, bazując na danych PVT wyznaczono „zamrożone” objętości poniżej $T_{g_interface}$ dla obu substancji infiltrowanych do matryc o różnych rozmiarach porów. **Wstawki na rysunku 6.6a** oraz **6.6b** pokazują zmiany V_{core} w funkcji odwrotności średnicy porów. Objętość materiału uwięzionego w matrycach nanoporowatych wzrasta wraz ze zmniejszeniem średnicy porów. Co więcej, dla obu badanych substancji zmiana objętości towarzysząca zmianie średnicy porów ze 100 nm do ~ 20 nm jest porównywalna i nie przekracza 0,5 %. Dane te potwierdzają, że wrażliwość dynamiki strukturalnej na kompresje pozwala oszacować odchylenie od zachowania materiału litego obserwowane w nanoograniczeniu. W tym miejscu warto również zaznaczyć, że podobne wnioski zostały wcześniej przedstawione w literaturze dla innych materiałów formujących stan szklisty[50–52].

W kontekście niewielkich fluktuacji gęstości, jakie wywołuje nanoograniczenie warto także zauważyć, że kompresja DPG z 0,1 MPa do 450 MPa zmienia jego gęstość o 7 – 8 %. Zgodnie z literaturą koncepcja skalowania gęstościowego działa poprawnie jedynie w wąskim zakresie zmian gęstości. Tak więc wydaje się oczywiste, że w przypadku litego DPG prawo to nie może działać poprawnie. Można przypuszczać, że jeśli koncept skalowania gęstości nie ma zastosowania dla makroskopowych materiałów, nie powinien także działać poprawnie w przypadku nanoskali. Ta sama wartość wykładnika skalowania γ uzyskana z analizy danych wysokociśnieniowych i pochodzących z ograniczenia geometrycznego sugeruje, że informacje uzyskane z obu podejść są spójne. Co oznacza, że zarówno materiał lity, jak i próbki w nanoporowatym ograniczeniu powinny podlegać tym samym zasadom skalowania. Jednak, w przypadku DPG zmiany gęstości indukowane przez ograniczenie przestrzenne wydają się być zbyt małe, aby naruszać prawo skalowania gęstości.

Wyniki przedstawione w **Artykule A1** dostarczają nowych dowodów eksperymentalnych potwierdzających, że wrażliwość dynamiki przejścia szklistego na zmiany ciśnienia/gęstości może być niezwykle użyteczna w przewidywaniu odchylenia od zachowania materiału litego obserwowanego dla cieczy molekularnych i polimerów umieszczonych w ograniczonej geometrii. Pomimo iż, w nanoskali udało się zastosować ideę skalowania gęstościowego dla modelowej cieczy niepodlegającej temu prawu, to należy podkreślić, że oba podejścia pozwoliły na uzyskanie spójnych wyników m.in. dokładnie tej samej wartości wykładnika skalującego. Tak więc badania te pokazują, że zachowania obserwowane w makro- i nanoskali są powiązane i wbrew pozorom podlegają tym samym regułom.

6.2. Badanie wpływu modyfikacji wewnętrznych ścian porów na dynamikę przejścia szklistego prostych cieczy szkłotwórczych infiltrowanych do matryc nanoporowatych AAO

Właściwości materiałów w nanoporowatym ograniczeniu silnie zależą od tzw. efektów skończonego rozmiaru oraz oddziaływania z powierzchnią ograniczającą. Wpływ chemicznej modyfikacji wewnętrznych ścian porów na dynamikę przejścia szklistego prostych cieczy molekularnych stanowi treść **Artykułów A2** oraz **A3**. Wymienione prace dotyczyły badań dwóch cieczy: S-Metoksy-PC oraz ftalanu dimetylu infiltrowanych do matryc nanoporowatych AAO, których powierzchnie były modyfikowane. W przypadku S-Metoksy-PC wykorzystano dwie strategie modyfikacji wewnętrznych ścian porów tj. silanizację oraz technikę osadzania warstw atomowych (ALD). Natomiast do badań ftalanu dimetylu wybrano matryce AAO z powłokami ALD. Osadzonymi warstwami w przypadku modyfikacji metodą ALD były dwa tlenki: hafnu (HfO_2) oraz glinu (Al_2O_3). Szczegóły dotyczące natywnych i modyfikowanych chemicznie matryc wykorzystywanych w tych badaniach można znaleźć w **rozdziale 4**.

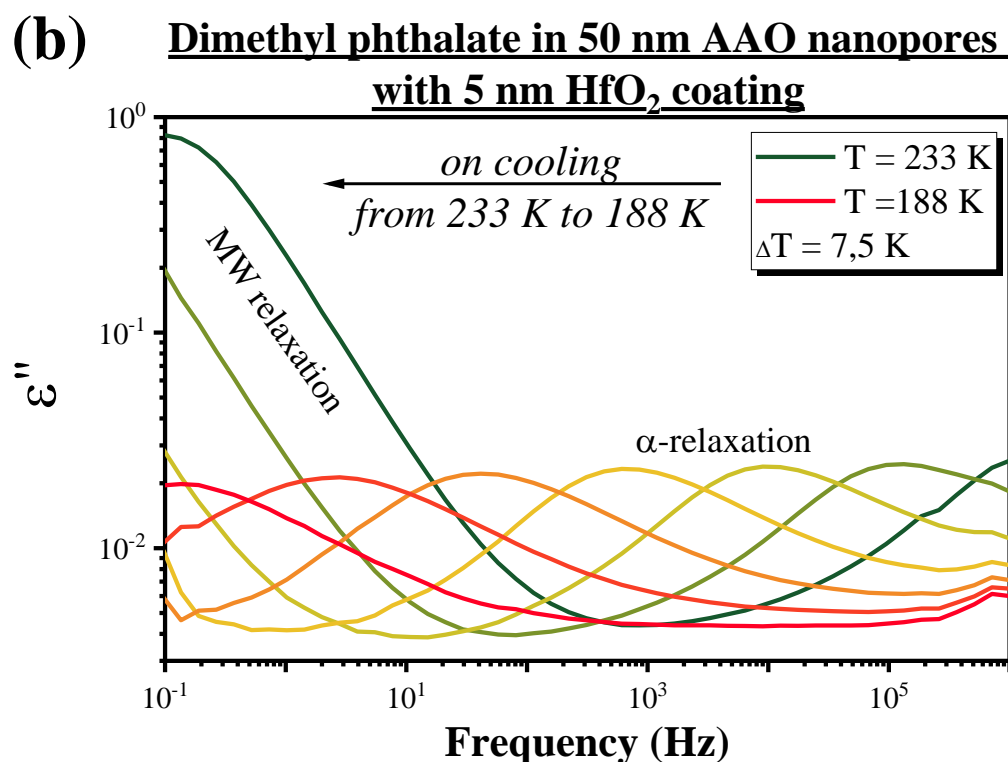
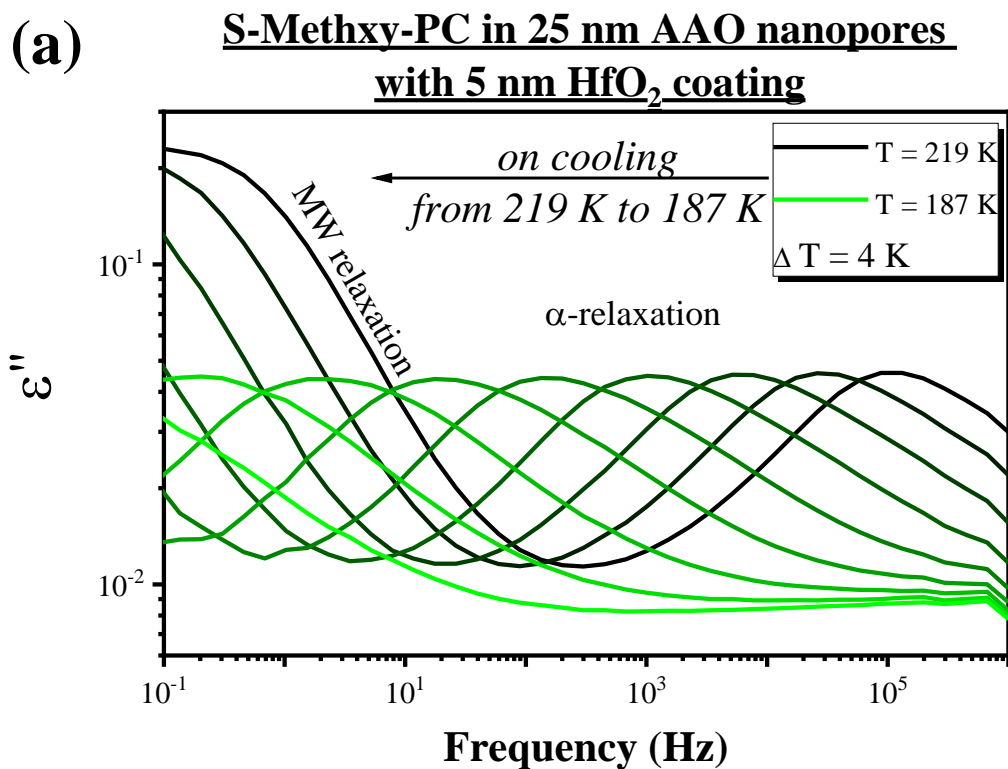
Warto zauważyć, że chemiczna modyfikacja wewnętrznych ścian porów ma wpływ na ich zwilżalność. Zgodnie z literaturą silanizacja zwiększa hydrofobowy charakter matryc nanoporowatych[41,77]. Również tlenek hafnu ma silne właściwości

hydrofobowe[95,96], podczas gdy tlenek glinu jest materiałem hydrofilowym[97,98]. W przypadku matryc modyfikowanych za pomocą techniki ALD o średnicy 100 nm przeprowadzono pomiary kąta zwilżania, których wyniki przedstawiono w **tabeli 6.1**. Umowną, często stosowaną granicą, która odróżnia powierzchnie hydrofobowe od hydrofilowych jest 90° . Materiały o wysokich wartościach kąta zwilżania uważane są za hydrofobowe. W przypadku matryc z pokryciem HfO_2 uzyskano większe wartości kąta zwilżania niż w przypadku porów z powłokami Al_2O_3 . Tak więc dane przedstawione w **tabeli 6.1** potwierdzają doniesienia literaturowe.

Tabela 6.1. Wartości kąta zwilżania wyznaczone dla matryc nanoporowatych AAO o średnicy 100 nm modyfikowanych techniką ALD.

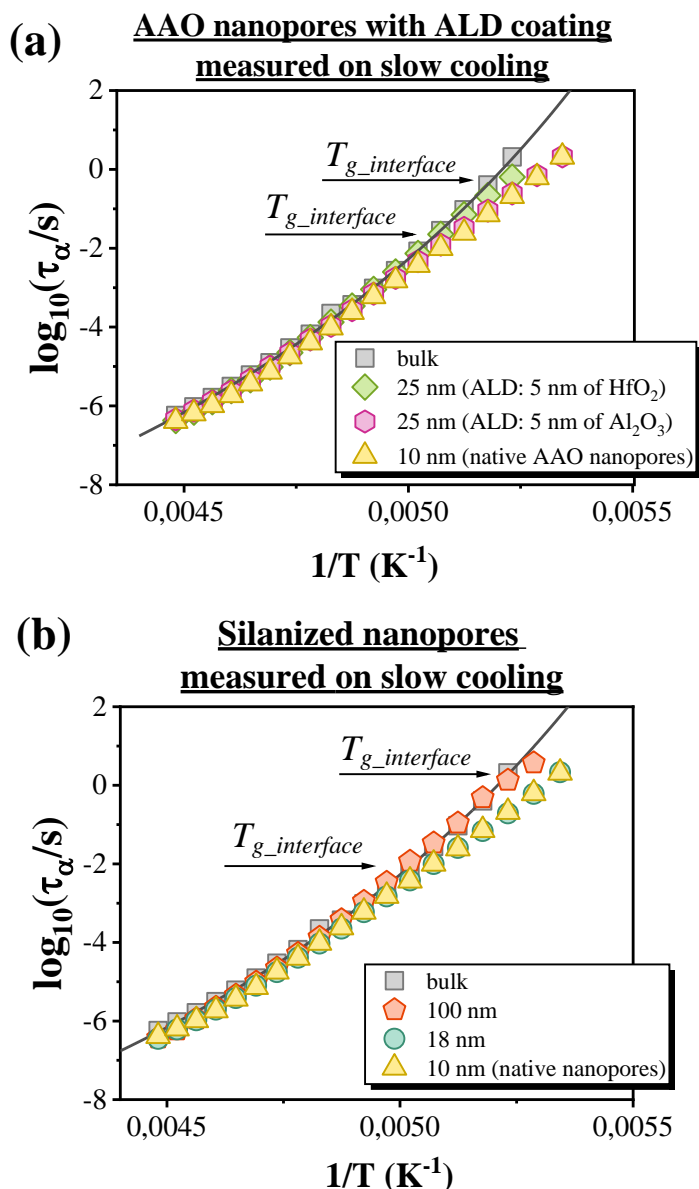
RODZAJ MATRYCY NANOPOROWATEJ	Θ [°]
100 nm, ALD: 5 nm 5 nm HfO_2	$103,4 \pm 1,2$
100 nm, ALD: 5 nm 5 nm Al_2O_3	$78,8 \pm 2,25$

Aby sprawdzić, jak modyfikacja wewnętrznych ścian porów wpływa na dynamikę cieczy molekularnych w dwuwymiarowym ograniczeniu, wykonano szereg pomiarów za pomocą spektroskopii dielektrycznej. **Rysunek 6.7** przedstawia widma strat dielektrycznych dla S-Metoksy-PC (**rysunek 6.7a**) oraz ftalanu dimetylu (**rysunek 6.7b**) infiltrowanych do matryc AAO z powłoką HfO_2 . W przypadku obu badanych cieczy umieszczonych w natywnych i modyfikowanych chemicznie membranach na widmach dielektrycznych obecne były dwa procesy relaksacyjne. Szybsza relaksacja strukturalna związana z kooperatywnym przegrupowaniem cząsteczek oraz wolniejszy proces, obserwowany przy niskich częstotliwościach, który jest najprawdopodobniej związany z polaryzacją Maxwella–Wagnera–Sillarsa (wynika z niejednorodności badanego układu). Warto zwrócić uwagę, że zarówno dla S-Metoksy-PC, jak i ftalanu dimetylu w nanoporowatym ograniczeniu, odpowiedź dielektryczna nie ujawniła procesu odzwierciedlającego relaksację warstwy przyściankowej. Prawdopodobnie jest to związane z obecnością na widmach dielektrycznych relaksacji Maxwella–Wagnera (MW). Intensywność relaksacji molekuł sąsiadujących ze ścianami porów jest związana z rodzajem powierzchni ograniczającej. Dla salolu umieszczonego w porach krzemowych ten dodatkowy proces charakteryzuje się intensywnością porównywalną z α -relaksacją[70], podczas gdy w porach AAO jest bardzo słabo widoczny[51].



Rysunek 6.7. Widma strat dielektrycznych dla (a) S-Metoksy-PC infiltrowanego do matrycy nanoporowatej AAO z powłoką HfO_2 o średnicy 25 nm oraz (b) ftalanu dimetylu uwięzionego w nanoporach AAO z powłoką HfO_2 o rozmiarze 50 nm.

W celu wyznaczenia charakterystycznych czasów relaksacji strukturalnej (τ_α) wykorzystano funkcję Havriliak–Negami (rów. 5.11). Zebrany w ten sposób zestaw danych dla obu substancji umieszczonych w matrycach natywnych i modyfikowanych chemicznie został wykreślony w funkcji odwrotności temperatury i posłużył do dalszych analiz. Na **rysunku 6.8a** zaprezentowano temperaturowe zależności czasów α -relaksacji dla S-Metoksy-PC uwięzionego w matrycach natywnych o średnicy porów 10 nm oraz modyfikowanych techniką ALD o średnicy 25 nm. Warto zaznaczyć, że wykorzystywane powłoki ALD (HfO_2 oraz Al_2O_3), mają grubość równą 5 nm. Tak więc rzeczywista średnica porów ma 15 nm. Dane eksperymentalne dla próbki litej zostały dopasowane za pomocą równania VFT (rów. 6.1). W wysokich temperaturach dynamika strukturalna S-Metoksy-PC infiltrowanego do natywnych i modyfikowanych techniką ALD porów przypomina zachowanie materiału litego. Ochładzanie nanoporowatych próbek prowadzi do odejścia zależności $\tau_\alpha(T)$ od zachowania charakterystycznego dla litej cieczy, związanego z wityfikacją warstwy przyściankowej. Na przykład w temperaturze $T = 193$ K średni czas relaksacji strukturalnej badanej cieczy infiltrowanej do natywnych porów o średnicy 10 nm jest mniej więcej 0,6 dekady krótszy, niż ten obserwowany dla próbki makroskopowej. Należy zauważyć, że zależność $\tau_\alpha(T)$ S-Metoksy-PC umieszczonego w matrycach z powłoką Al_2O_3 jest bardzo zbliżona do zachowania badanej cieczy infiltrowanej do natywnych porów o średnicy 10 nm. Jednakże, co bardziej interesujące w przypadku matryc AAO z pokryciem HfO_2 obserwuje się wydłużenie skali czasowej dynamiki strukturalnej, a odchylenie od zależności $\tau_\alpha(T)$ litego S-Metoksy-PC następuje w niższej temperaturze. Warto dodać, że temperaturowa zależność czasów relaksacji badanej cieczy umieszczonej w porach z powłoką HfO_2 przypomina bardziej zachowanie próbki makroskopowej. Przypuszcza się, że obserwowana różnica w dynamice zeszklenia S-Metoksy-PC infiltrowanego do matryc AAO z powłokami Al_2O_3 oraz HfO_2 wynika z różnej hydrofobowości/hydrofilowości warstw tych tlenków. Jak wcześniej wspomniano, tlenek hafnu tworzy powierzchnię hydrofobową, podczas gdy warstwa Al_2O_3 ma charakter hydrofilowy. Co więcej, powierzchnie tlenku glinu i natywnych porów są podobne (obecność grup hydroksylowych)[44,119].



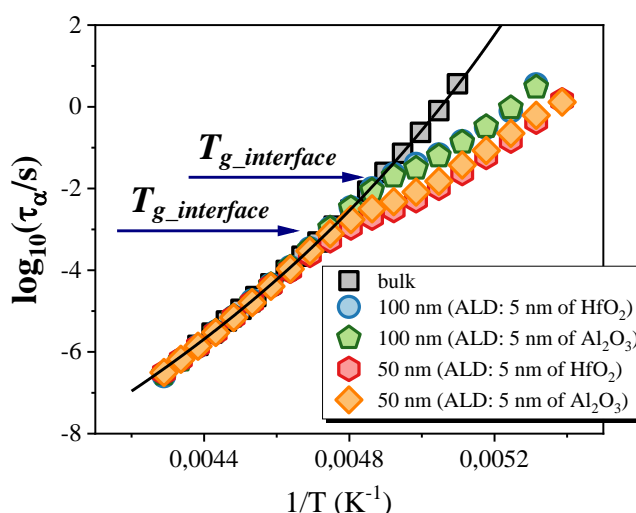
Rysunek 6.8. (a) Temperaturowa zależność czasu α -relaksacji dla S-Metoksy-PC umieszczonego w natywnych oraz modyfikowanych techniką ALD matrycach AAO. (b) Czasy relaksacji strukturalnej wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla S-Metoksy-PC infiltrowanego do silanowanych matryc o średnicach porów 18 nm oraz 100 nm. Dane dla badanej cieczy uwięzionej w natywnych porach o średnicy 10 nm przedstawiono jako odniesienie. Linie ciągłe na obu rysunkach oznaczają dopasowanie danych eksperymentalnych dla materiału litego do równania VFT (rów 6.1).

Aby jeszcze dokładniej zbadać wpływ zmian chemii powierzchni ścian porów na dynamikę S-Metoksy-PC w ograniczeniu 2D, przeanalizowano także dane dla matryc silanowanych. Na **rysunku 6.8b** przedstawiono temperaturowe zależności czasów α -relaksacji dla badanej cieczy umieszczonej w silanowanych matrycach o średnicy

porów 18 nm oraz 100 nm. Jak można zauważyć, dla S-Metoksy-PC infiltrowanego do porów o rozmiarze 100 nm zależność $\tau_\alpha(T)$ jest zbliżona do zachowania charakterystycznego dla materiału litego. Skrócenie skali czasowej relaksacji strukturalnej związane z obecnością nanoograniczenia jest obserwowane w niższej temperaturze niż w przypadku porów natywnych. Jednakże, dla S-Metoksy-PC infiltrowanego do silanowanych matryc o rozmiarze porów 18 nm nie zaobserwowano zmian w średnim czasie α -relaksacji w porównaniu z zachowaniem badanej cieczy umieszczonej w natywnych porach o średnicy 10 nm. W temperaturze 193 K skala czasowa relaksacji strukturalnej badanej cieczy uwięzionej w silanowanej matrycy o rozmiarze 18 nm była mniej więcej 0,6 dekady krótsza niż ta obserwowana w przypadku modyfikowanych chemicznie porów o średnicy 100 nm oraz materiału litego. Doniesienia literaturowe sugerują, że silanizacja wewnętrznych ścian porów krzemowych zmniejsza, lub nawet całkowicie usuwa efekty spowodowane nanoograniczeniem. W przypadku silanowanych membran obserwuje się wydłużenie skali czasowej relaksacji strukturalnej w porównaniu z matrycami natywnymi[41,67]. Jest to zgodne z uzyskanymi w **Artykule A2** danymi dla S-Metoksy-PC umieszczonego w modyfikowanej chemicznie matrycy AAO o średnicy porów 100 nm. Warto także wspomnieć, że zgodnie z literaturą efekty spowodowane silanizacją nie są obserwowane dla małych rozmiarów porów[41,67]. Tak więc fakt, że zależność $\tau_\alpha(T)$ dla S-Metoksy-PC infiltrowanego do silanowanych porów o średnicy 18 nm przypomina zachowanie obserwowane dla natywnych matryc AAO może być spowodowany zbyt małym rozmiarem porów lub/i nieefektywną silanizacją. Mogło się to przyczynić do innej niż w przypadku porów o średnicy 100 nm hydrofilowości/hydrofobowości nanoporowatych membran. Dane literaturowe wskazują, że powierzchnie wewnętrznych ścian porów charakteryzujące się różną zwilżalnością mogą mieć nieco inny wpływ na dynamikę substancji w silanowanych matrycach AAO[77].

W kolejnym kroku przeprowadzono analizę danych dla ftalanu dimetylu. Na **rysunku 6.9** przedstawiono temperaturową zależność czasu α -relaksacji dla badanej cieczy umieszczonej w matrycach AAO z powłokami HfO_2 oraz Al_2O_3 o średnicach porów 50 nm oraz 100 nm. Warstwy osadzanych tlenków miały grubość 5 nm, z tego powodu rzeczywisty rozmiar nanoporów wynosił odpowiednio 40 nm oraz 90 nm. Dane dla makroskopowej próbki opisano za pomocą równania VFT (rów. 6.1). W przypadku ftalanu dimetylu uwięzionego w matrycach modyfikowanych techniką ALD zależność

$\tau_\alpha(T)$ w wysokich temperaturach jest zgodna z zachowaniem obserwowanym dla próbki makroskopowej. Obniżanie temperatury prowadzi do witrifikacji warstwy przyściankowej, co objawia się odejściem od temperaturowej zależności czasów relaksacji charakterystycznej dla litego ftalanu dimetylu. Jest to związane z tworzeniem się wewnątrz nanoporów dwóch frakcji molekuł. Warstwę przyściankową stanowią cząsteczki sąsiadujące ze ścianami porów o mniejszej ruchliwości, które ulegają zeszkleniu w wyższych temperaturach. Warto również zwrócić uwagę, że w przypadku ftalanu dimetylu umieszczonego w matrycach z powłokami HfO_2 oraz Al_2O_3 , zmniejszenie średnicy porów powoduje, że odchylenie od zależności $\tau_\alpha(T)$ próbki litej pojawia się systematycznie w wyższych temperaturach.



Rysunek 6.9. Czas relaksacji strukturalnej wykreślony w funkcji odwrotności temperatury dla ftalanu dimetylu infiltrowanego do matrycy AAO z różnymi powłokami ALD (HfO_2 oraz Al_2O_3) o średnicach porów 50 nm oraz 100 nm. Linia ciągła reprezentuje dopasowanie równania VFT (rów 6.1) do danych eksperymentalnych.

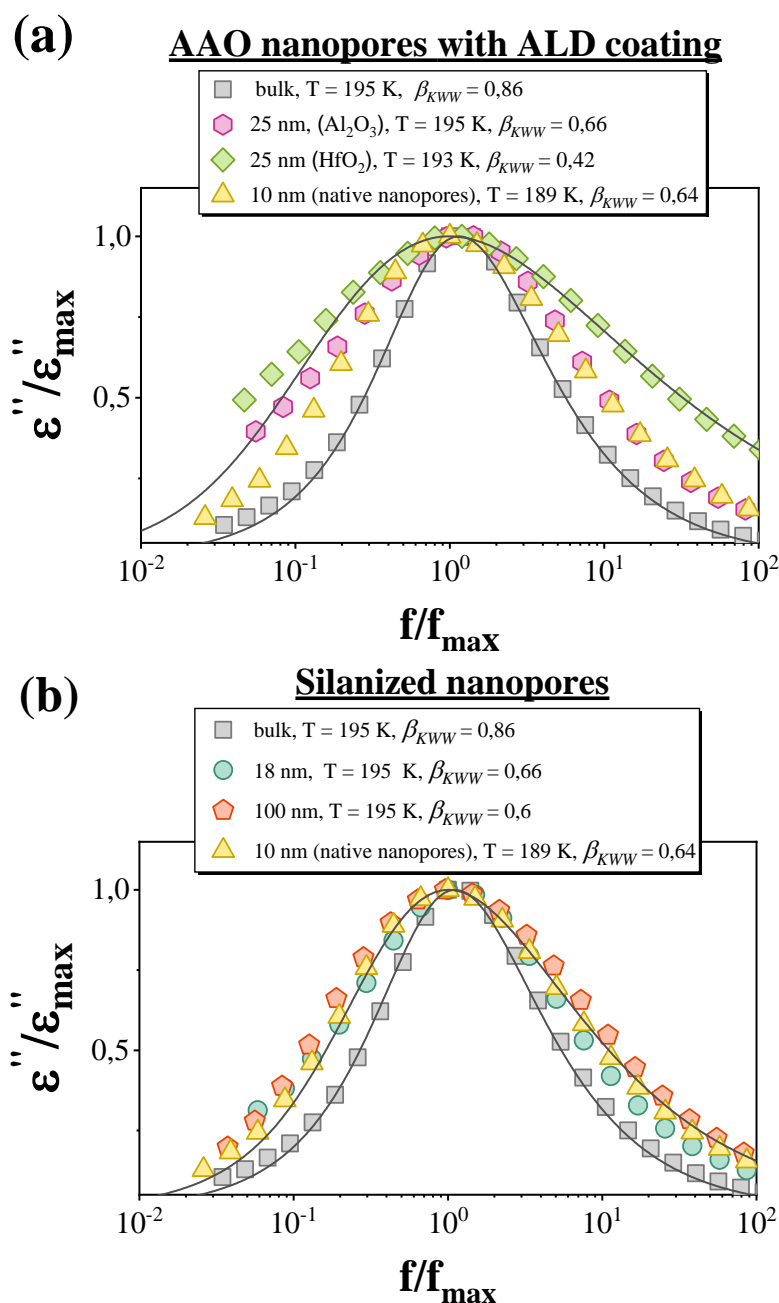
Dla ftalanu dimetylu w ograniczeniu 2D nie zaobserwowano wpływu modyfikacji wewnętrznych ścian porów na dynamikę strukturalną, tak jak to miało miejsce w przypadku S-Metoksy-PC. Zależności $\tau_\alpha(T)$ są zbliżone dla matrycy AAO z powłokami HfO_2 oraz Al_2O_3 o tej samej średnicy porów. Co więcej, skala czasowa dynamiki przejścia szklistego w porach modyfikowanych techniką ALD nie wydłużyła się znacząco w porównaniu z natywnymi matrycami AAO. Nie stało się to nawet w przypadku porów z silnie hydrofobową powłoką tlenku hafnu. Średni czas relaksacji strukturalnej ftalanu dimetylu umieszczonego w porach modyfikowanych techniką ALD

w temperaturze $T = 198$ K jest zdecydowanie krótszy niż ten obserwowany dla makroskopowej cieczy (mniej więcej 1 dekadę dla porów o średnicy 100 nm i prawie 2 dekady dla matryc nanoporowatych o rozmiarze 50 nm). Prawdopodobnie jest to wynik większej wrażliwości ftalanu dimetylu na fluktuacje gęstościowe w porównaniu z S-Metoksy-PC. Jak pokazano w **podrozdziale 6.1**, wrażliwość dynamiki strukturalnej na kompresje pozwala przewidywać odchylenie od zależności $\tau_\alpha(T)$ materiału litego, obserwowane dla substancji w nanoograniczeniu. S-Metoksy-PC podobnie jak węgiel propylenowy (PC) charakteryzuje się mniejszą wrażliwością dynamiki na zmiany ciśnienia/gęstości (dT_g/dp dla PC wynosi 0,11 K/MPa) niż ftalan dimetylu ($T_g/dp = 0,135$ K/MPa).

Na podstawie danych dielektrycznych oszacowano temperatury przejścia szklistej warstwy przyściankowej i rdzeniowej dla obu badanych cieczy umieszczonych w natywnych i modyfikowanych chemicznie matrycach AAO. $T_{g_interface}$ jest odzwierciedlana jako charakterystyczne odejście dynamiki strukturalnej od zależności $\tau_\alpha(T)$ materiału litego. Natomiast T_{g_core} w przypadku S-Metoksy-PC oraz ftalanu dimetylu w nanoporowatym ograniczeniu zdefiniowano jako temperaturę, w której $\tau_\alpha = 10$ s. Tę samą definicję zastosowano do określenia T_g próbek litych. Umowną definicją temperatury zeszklenia jest $\tau_\alpha = 100$ s. Jednak, aby uniknąć ekstrapolacji danych, można również zastosować krótszy czas relaksacji. Uzyskane w ten sposób dane zebrano i przedstawiono w **tabeli 6.2**.

Warto także zastanowić się, w jaki sposób modyfikacja wewnętrznych ścian porów wpływa na dystrybucję czasu α -relaksacji S-Metoksy-PC oraz ftalanu dimetylu umieszczonych w modyfikowanych chemicznie matrycach AAO. Wiadomo, że nanoporowate ograniczenie powoduje poszerzenie kształtu procesu relaksacji strukturalnej, co jest wynikiem zwiększonej niejednorodności układu. Co więcej, zmniejszanie średnicy porów sprawia, że rozkłady czasów relaksacji stają się coraz szersze. Jednym ze sposobów opisu dystrybucji czasów relaksacji w ilościowy sposób jest zastosowanie tzw. wykładnika poszerzenia eksponencjalnego, β_{KWW} z funkcji Kohlrausha – Williama – Wattsa (KWW) (rów. 5.12). Parametr ten zmienia się w przedziale od 0 do 1. Poszerzenie dystrybucji α -relaksacji skutkuje mniejszymi wartościami wykładnika β_{KWW} . Na **rysunku 6.10a** zaprezentowano porównanie kształtów relaksacji strukturalnej dla S-Metoksy-PC uwięzionego w matrycach AAO

z różnymi powłokami ALD. Dane dla badanej substancji infiltrowanej do natywnych porów o średnicy 10 nm przedstawiono jako odniesienie. Warto podkreślić, że porównywano dane w różnych temperaturach (poniżej $T_{g_interface}$), ale dla mniej więcej tej samej wartości czasu relaksacji.

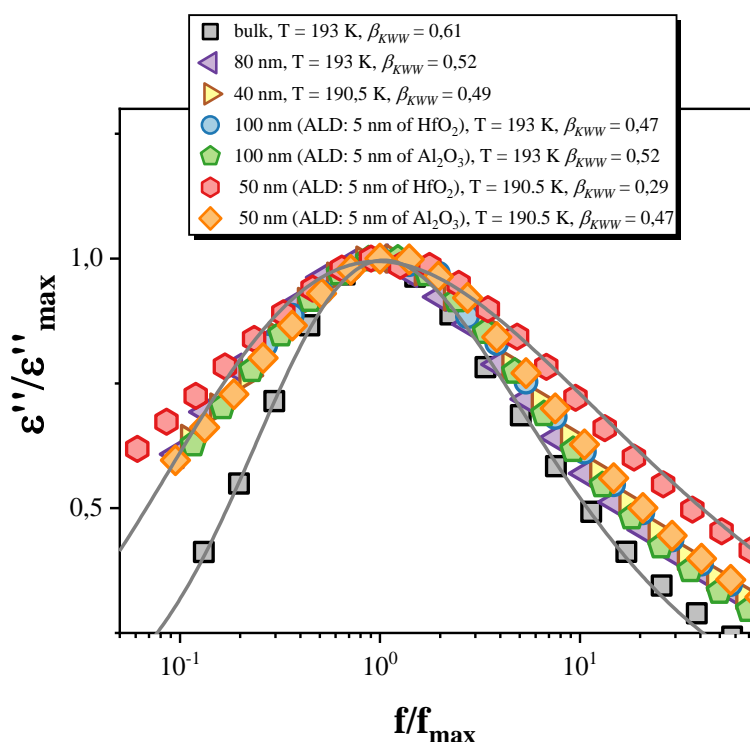


Rysunek 6.10. Porównanie znormalizowanych widm strat dielektrycznych dla S-Metoksy-PC infiltrowanego do matryc AAO z powierzchnią ścian porów modyfikowaną za pomocą (a) techniki ALD oraz (b) silanizacji. Analizy dokonano dla zbliżonego czasu relaksacji, poniżej $T_{g_interface}$. Linie ciągłe reprezentują dopasowanie danych eksperymentalnych do funkcji KWW (rów. 5.12).

Dystrybucja α -relaksacji S-Metoksy-PC infiltrowanego do matryc AAO z powłoką Al_2O_3 przypomina rozkład obserwowany dla natywnych porów. W tym przypadku wartości wykładnika β_{KWW} wynoszą odpowiednio 0,66 oraz 0,64. Jednakże dla porów z bardziej hydrofobową powłoką HfO_2 obserwuje się wyraźne poszerzenie kształtu procesu relaksacji strukturalnej. Także wartość parametru β_{KWW} jest znacznie niższa i wynosi 0,42. Tak więc dane te sugerują, że wzrost hydrofobowego charakteru wewnętrznych ścian porów zwiększa niejednorodność badanego układu. Podobnego porównania dokonano także dla S-Metoksy-PC umieszczonego w silanowanych matrycach AAO o średnicach porów 18 nm oraz 100 nm (**rysunek 6.10b**). Zaobserwowano szerszą dystrybucję czasów relaksacji oraz niższą wartość parametru β_{KWW} w przypadku modyfikowanych matryc AAO o większym rozmiarze porów. Natomiast kształty α -relaksacji badanej cieczy uwięzionej w natywnych oraz silanowanych porach o zbliżonej średnicy (10 nm oraz 18 nm) są porównywalne. Wartości parametru β_{KWW} wynoszą odpowiednio 0,64 oraz 0,66. Wynik ten także sugeruje, że silanizacja matrycy nanoporowatej o średnicy 18 nm była nieefektywna. Doniesienia literaturowe pokazują, że poszerzenie dystrybucji czasu α -relaksacji spowodowane ograniczeniem przestrzennym można zmniejszyć lub wyeliminować poprzez modyfikacje wewnętrznych ścian porów[64,76]. Badania przedstawione w **Artykule A2** przedstawiają odwrotną sytuację. Warto jednak wziąć pod uwagę, że w literaturze omówiono dane dotyczące silanizacji porów krzemowych, jak również używano innego czynnika silanizującego.

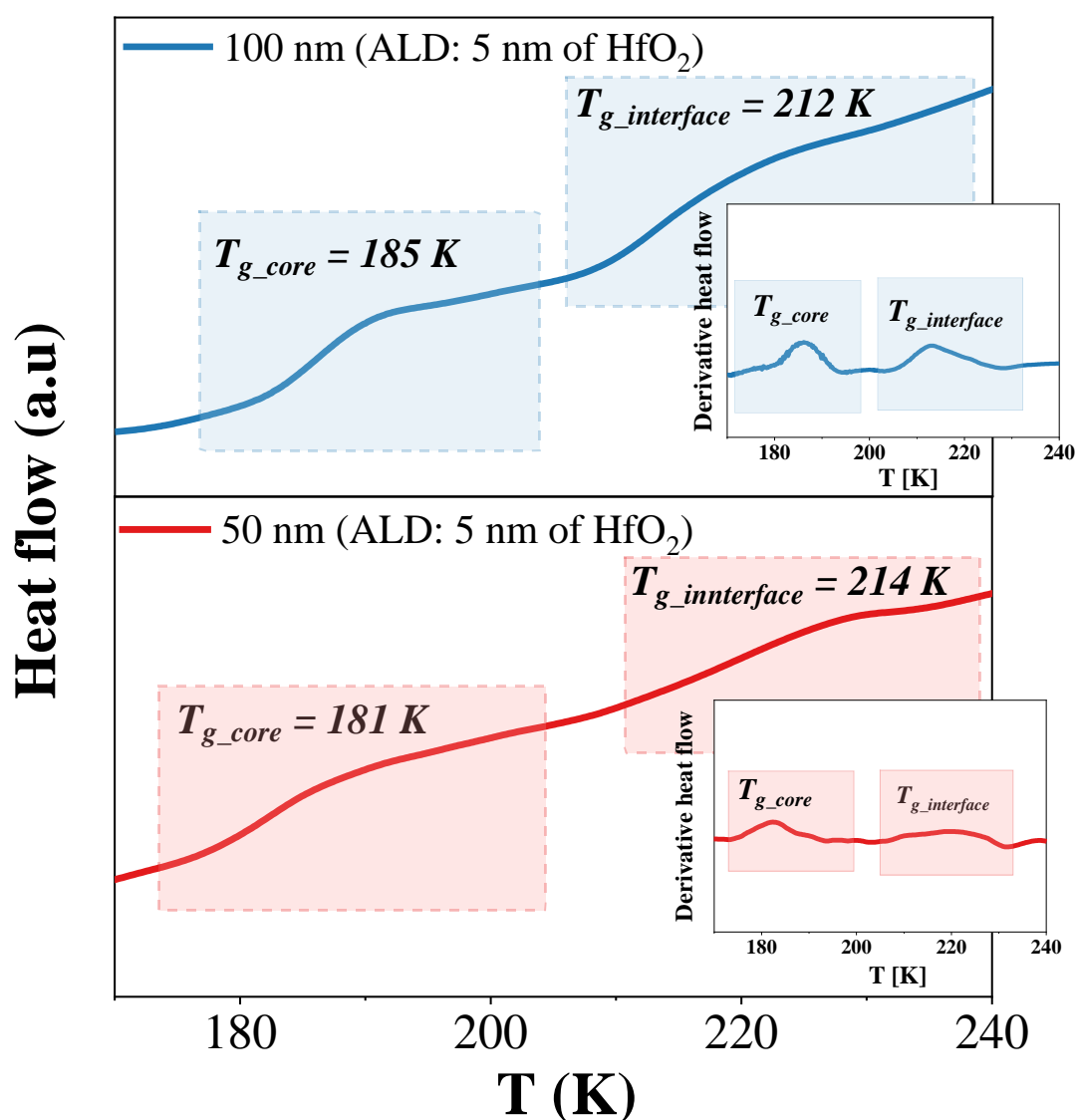
Dla ftalanu dimetylu umieszczonego w matrycach AAO z różnymi powłokami ALD (średnice porów 50 nm oraz 100 nm) także dokonano analizy dystrybucji czasu α -relaksacji. Do porównania, podobnie jak przypadku S-Metoksy-PC, wybrano widma strat dielektrycznych zebrane poniżej $T_{g_interface}$ zarejestrowane dla w przybliżeniu tego samego τ_α . Jako odniesienie przedstawiono dane dla badanej cieczy infiltrowanej do natywnych porów o średnicy 40 nm oraz 80 nm. Znormalizowane widma strat dielektrycznych pokazano na **rysunku 6.11**. W przypadku ftalanu dimetylu infiltrowanego do matryc AAO z powłoką Al_2O_3 nie zaobserwowano poszerzenia kształtu procesu α -relaksacji w porównaniu do natywnych porów o zbliżonych średnicach. Jednakże silnie hydrofobowa powłoka HfO_2 miała większy wpływ na dystrybucję czasów relaksacji badanej cieczy. Dla matrycy z osadzoną warstwą tlenku hafnu o średnicy porów 50 nm proces relaksacji strukturalnej jest najbardziej poszerzony

ze wszystkich analizowanych próbek ($\beta_{KWW} = 0,29$). Podczas gdy w przypadku nanoporów o rozmiarze 100 nm parametr β_{KWW} wynosi 0,47. Warto także zauważyć, że dla badanej cieczy zmniejszenie rozmiaru porów w przypadku każdego rodzaju matryc AAO skutkuje szerszym rozkładem czasu relaksacji. Wyniki te sugerują, że wraz ze wzrostem hydrofobowości powierzchni wewnętrznych ścian nanoporów i zmniejszeniem rozmiaru ograniczenia przestrzennego wzrasta niejednorodny charakter dynamiki strukturalnej ftalanu dimetylu. Można przypuszczać, że zmiana zwilżalności powierzchni porów będzie wpływać na oddziaływania pomiędzy molekułami cieczy i powierzchnią ograniczającą. Tak więc ustawienie cząsteczek w pobliżu ścian porów również będzie się zmieniać. To z kolei może powodować zaburzenia gęstości, które wpływają na niejednorodność dynamiki badanego układu. Pomimo że powłoka HfO_2 nie modyfikuje w znacznym stopniu dynamiki zeszklenia ftalanu dimetylu, to wzrostowi hydrofobowego charakteru matryc AAO towarzyszy poszerzenie dystrybucji czasu relaksacji, tak jak to miało miejsce w przypadku S-Metoksy-PC.



Rysunek 6.11. Porównanie znormalizowanych widm strat dielektrycznych dla ftalanu dimetylu infiltrowanego do natywnych nanoporów oraz matryc z różnymi powłokami ALD. Dane zebrano poniżej $T_{g_interface}$, w różnych temperaturach, ale dla mniej więcej tej samej wartości czasu relaksacji strukturalnej. Linie ciągłe reprezentują dopasowanie danych eksperymentalnych do funkcji KWW (rów. 5.12).

Aby uzupełnić zebrane dane dielektryczne, przeprowadzono również pomiary za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Termogramy zarejestrowano dla próbek litych oraz umieszczonych w natywnych i modyfikowanych chemicznie matrycach AAO. Zarówno dla S-Metoksy-PC jak i ftalanu dimetylu w nanoporowatym ograniczeniu stwierdzono obecność dwóch zdarzeń zeszklenia. Zgodnie z modelem dwuwarstwowym, pierwsze z nich, obecne w wyższej temperaturze jest związane z witrifikacją molekuł warstwy przyściankowej. Natomiast przejście szkliste obserwowane w niższych temperaturach odzwierciedla zeszklenie frakcji rdzeniowej.



Rysunek 6.12. Termogramy DSC uzyskane dla ftalanu dimetylu infiltrowanego do matrycy AAO z HfO_2 o średnicy 100 nm oraz 50 nm. Wstawki przedstawiają temperaturowe pochodne przepływu ciepła.

Na **rysunku 6.12** pokazano przykładowe termogramy zarejestrowane dla ftalanu dimetylu uwięzionego w matrycach AAO z powłoką HfO_2 o średnicy 100 nm oraz 50 nm. Wstawka na **rysunku 6.12** przedstawia pochodne przepływu ciepła zarejestrowane podczas ogrzewania. Na podstawie danych DSC wyznaczono temperatury zeszklenia warstwy rdzeniowej i przyściankowej dla obu badanych cieczy umieszczonych w natywnych oraz modyfikowanych chemicznie matrycach. Dane te wraz z danymi pochodzącymi z badań dielektrycznych zebrano w **tabeli 6.2**.

Tabela 6.2. Temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej oraz rdzeniowej dla S-Metoksy-PC oraz ftalanu dimetylu umieszczonych w matrycach AAO. Temperatury wityfikacji oszacowano na podstawie pomiarów dielektrycznych (BDS) oraz kalorymetrycznych (DSC).

S-Metoksy-PC				
	BDS		DSC	
	T_{g_core}	$T_{g_interfacial}$	T_{g_core}	$T_{g_interfacial}$
próbka lita	189K		190 K	
120 nm	185 K	198 K	185 K	199 K
40 nm	182K	201 K	183 K	200 K
10 nm	181K	202 K	182 K	202 K
25 nm (ALD: 5 nm Al₂O₃)	182 K	205 K	183 K	207 K
25 nm (ALD: 5 nm HfO₂)	182 K	197 K	183K	200 K
100 nm (silanized)	182 K	198 K	183K	201K
18 nm (silanized)	184 K	203 K	184 K	202 K
ftalan dimetylu				
	BDS		DSC	
	T_{g_core}	$T_{g_interface}$	T_{g_core}	$T_{g_interface}$
próbka lita	195 K		196 K	
50 nm (ALD: 5 nm Al₂O₃)	182 K	212 K	181 K	214 K
100 nm (ALD: 5 nm Al₂O₃)	184 K	208 K	186 K	212 K
50 nm (ALD: 5 nm HfO₂)	182 K	213 K	181 K	214 K
100 nm (ALD: 5 nm HfO₂)	184 K	208 K	185 K	212 K
80 nm	185 K	207 K	186 K	209 K
40 nm	183 K	210 K	184 K	212 K

Jak można zauważyć rozmiar matryc nanoporowatych AAO wpływa na wartości temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej i rdzeniowej zarówno w przypadku S-Metoksy-PC jak i ftalanu dimetylu. Zmniejszenie średnicy porów powoduje, że $T_{g_interface}$ rośnie, natomiast T_{g_core} maleje. Jest to obserwowane zarówno w przypadku porów natywnych, jak i modyfikowanych techniką ALD. Co więcej, jak podają dane literaturowe, podobne zachowanie zaobserwowano dla wielu różnych materiałów w nanoporowatym ograniczeniu[40,50–52]. Warto zauważyć, że w przypadku S-Metoksy-PC umieszczonego w matrycach AAO z powłoką HfO_2 , zeszklenie warstwy przyściankowej zachodzi w niższej temperaturze niż w przypadku porów natywnych. Może to wynikać z ograniczonej interakcji pomiędzy hydrofobowymi powierzchniami nanoporów, a ograniczoną przestrzenią ciecżą. Natomiast temperatury wtryskiwania warstw przyściankowej i rdzeniowej wyznaczone dla ftalanu dimetylu infiltrowanego do matryc nanoporowatych AAO z powłokami ALD są porównywalne z danymi uzyskanymi dla natywnych porów o zbliżonej średnicy. Tak więc w przeciwieństwie do S-Metoksy-PC hydrofobowość wewnętrznych ścian porów nie wpływa na dynamikę zeszklenia ftalanu dimetylu w nanoporowatym ograniczeniu. Jak zauważono wcześniej, różnice w zachowaniu obu cieczy najprawdopodobniej są spowodowane różną wrażliwością na zmiany gęstości/ciśnienia.

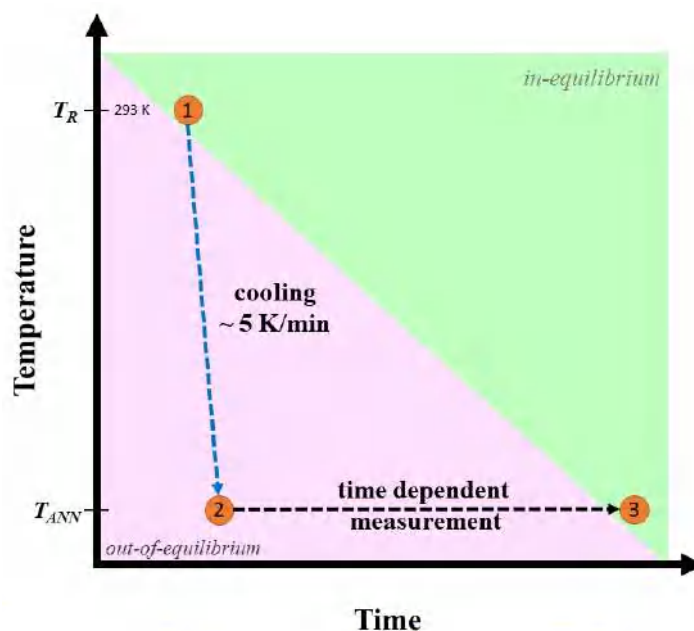
Podsumowując, w **Artykule A2** oraz **A3** przedstawiono badania dotyczące wpływu chemicznej modyfikacji powierzchni matryc nanoporowatych na dynamikę zeszklenia prostych cieczy molekularnych w ograniczeniu przestrzennym. Wyniki te, także sugerują, że wrażliwość badanego materiału na fluktuacje gęstościowe może w znacznym stopniu wpływać na jego zachowanie w nanoskali. Pomimo że silanizacja oraz powłoka HfO_2 zwiększają hydrofobowy charakter wewnętrznych ścian porów to jedynie w przypadku mniej wrażliwego na zmiany gęstości/ciśnienia S-Metoksy-PC miało to wyraźny wpływ na dynamikę strukturalną. Natomiast dla ftalanu dimetylu umieszczonego w natywnych i modyfikowanych matrycach AAO zależności $\tau_a(T)$ są zbliżone. Warto jednak podkreślić, że hydrofobowość wpływa na dystrybucję czasów relaksacji. Tak więc dane te sugerują, że w przypadku obu cieczy modyfikacja wewnętrznych ścian porów wpływa na ich oddziaływanie z powierzchnią ograniczającą. Jednakże tylko dla substancji mniej wrażliwych na fluktuacje gęstości zmiany te są w stanie w znaczący sposób wpływać na dynamikę przejścia szklonego.

6.3. Analiza zjawisk nierównowagowych w nanoporowatym ograniczeniu, określenie roli masy cząsteczkowej (długości łańcucha polimerowego) na kinetykę równowagowania oraz związek z charakterystycznym lepkiem przepływem w cylindrycznych porach

Doniesienia literaturowe sugerują, że obserwowane w nanoskali zmiany dynamiki przejścia szklistego są silnie nierównowagowe. W przypadku ograniczenia 2D przejawem tego jest m.in. wpływ historii termicznej na temperaturową zależność czasu relaksacji. Ponadto, w trakcie procesu równowagowania materiału umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO początkowo szybsza α -relaksacja spowalnia wraz z upływem czasu i możliwe jest odzyskanie skali czasowej relaksacji charakterystycznej dla próbki makroskopowej. Badanie zjawisk nierównowagowych w matrycach AAO było przedmiotem rozważań w **Artykule A4**. Ponadto przeanalizowano wpływ masy cząsteczkowej polimeru na kinetykę równowagowania i związek z lepkiem przepływem w cylindrycznych nanoporach (ang. *viscous flow in cylindrical nanochannels*). W tym celu wykonano szereg zależnych od czasu pomiarów dielektrycznych dla fenylo-metylo-polisiloksanu o niskiej masie cząsteczkowej, PMPS 2.5k ($M_w = 2\ 530$ g/mol). Następnie porównano uzyskane wyniki z danymi literaturowymi dla tego samego polimeru, ale o większej masie cząsteczkowej ($M_w = 27\ 800$ g/mol)[84]. Szczegóły dotyczące polimerów oraz matryc użytych w niniejszym badaniu można znaleźć w **rozdziale 4**.

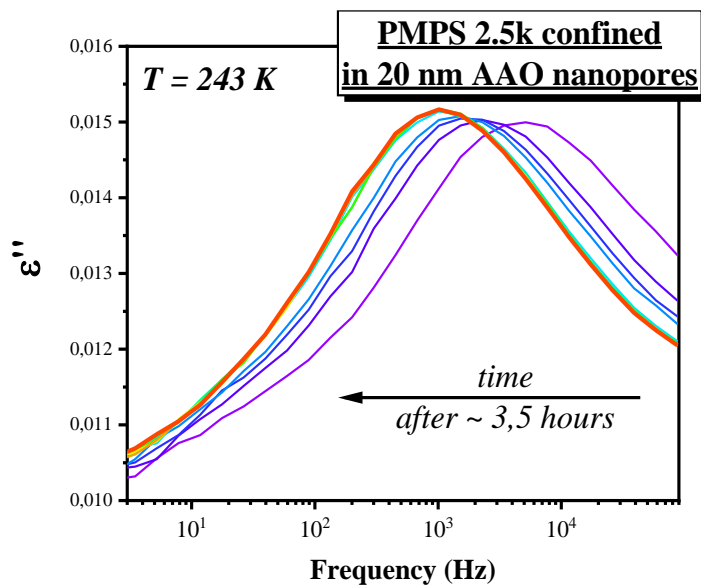
Rysunek 6.13 prezentuje protokół termiczny, który został wykorzystany do analizowania kinetyki równowagowania PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO o różnych średnicach porów (20 nm, 60 nm, 100 nm oraz 200 nm). Przeprowadzono zależne od czasu eksperymenty w kilku temperaturach poniżej temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej. Pomiary te poprzedzało szybkie schłodzenie próbki z temperatury pokojowej T_R do tzw. temperatury równowagowania T_{ANN} (ang. *annealing temperature*). W temperaturze T_{ANN} prowadzono procesy równowagowania PMPS 2.5k infiltrowanego do matrycy nanoporowatych. W tym kontekście, za stan równowagi uważa

się sytuacje, kiedy skala czasowa relaksacji segmentalnej nanoporowatego układu staje się porównywalna z tą obserwowaną dla litego polimeru.



Rysunek 6.13. Schematyczne przedstawienie protokołu termicznego używanego do równowagowania nanoporowatych układów. Każdy pomiar rozpoczynał się w temperaturze pokojowej (1) $T_R = 293$ K. Następnie próbka była schładzana z szybkością 5 K/min do temperatury równowagowania (2) T_{ANN} . (3) W temperaturze T_{ANN} pomiar zależny od czasu prowadzono do momentu osiągnięcia przez próbkę stanu równowagi.

W trakcie eksperymentów równowagowania proces związany z relaksacją segmentalną PMPS 2.5k infiltrowanego do matrycy AAO przesuwa się na widmach dielektrycznych w kierunku niższych częstotliwości. Przykładowe zależne od czasu zmiany widm strat dielektrycznych badanego polimeru infiltrowanego do porów o średnicy 20 nm pokazano na **rysunku 6.14**. Obserwowana w nanoporowatym ograniczeniu poniżej $T_{g_interface}$ zwiększona ruchliwość segmentalna spowalnia wraz z upływem czasu. W przypadku PMPS 2.5k uwięzionego w matrycy AAO o średnicy porów 20 nm proces równowagowania prowadzony w temperaturze $T_{ANN} = 243$ K został zakończony po mniej więcej 3,5 godzinach. Warto zauważyć, że wówczas czas relaksacji segmentalnej nanoporowatego układu odpowiadał czasowi relaksacji charakterystycznemu dla polimeru litego, co obrazuje **rysunek 6.15**.



Rysunek 6.14. Zmiany na widmach strat dielektrycznych obserwowane wraz z upływem czasu dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycy nanoporowatej AAO o średnicach 20 nm. Dane rejestrowano w $T_{ANN} = 243$ K.

Aby wyznaczyć charakterystyczne czasy relaksacji PMPS 2.5k, wykorzystano funkcję HN (rów. 5.11). **Rysunek 6.15a** przedstawia zależność $\tau_{\alpha}(T)$ badanego polimeru umieszczonego w matrycy AAO o średnicy porów 20 nm. Dane zebrano na początkowym i końcowym etapie procesu równowagowania poniżej temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej (dla PMPS 2.5k uwięzionego w porach o średnicy 20 nm $T_{g_interface} \cong 260$ K). Poniżej $T_{g_interface}$ skala czasowa relaksacji segmentalnej PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO jest krótsza w porównaniu do tej obserwowanej dla materiału litego. Świadczą o tym średnie czasy relaksacji zebrane po skoku z temperatury pokojowej do T_{ANN} . Przykładowo, w temperaturze $T = 235$ K czas relaksacji segmentalnej PMPS 2,5k uwięzionego w matrycy nanoporowatej o średnicy 20 nm jest około 2 dekady krótszy niż ten obserwowany dla makroskopowej próbki. Jak wcześniej wspomniano, ma to związek z tworzeniem się wewnątrz porów dwóch frakcji molekuł o różnej ruchliwości. W tym miejscu warto zaznaczyć, że w przypadku nanoporowatego ograniczenia jedynie poniżej $T_{g_interface}$ można obserwować zmiany w dynamice segmentalnej powodowane równowagowaniem[84,85]. Na podstawie pomiarów dielektrycznych temperaturę zeszklenia warstwy przyściankowej wiąże się z odchyleniem dynamiki nanoporowatego układu od zależności $\tau_{\alpha}(T)$ charakterystycznej dla próbki makroskopowej[50–52].

Warto też podkreślić, że dane literaturowe sugerują, że wyznaczone w ten sposób wartości $T_{g_interface}$ są zgodne z wynikami badań kalorymetrycznych[50,51,65]. W **tabeli 6.3** zebrano temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej oszacowane na podstawie danych dielektrycznych. Zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami, zmniejszenie średnicy porów sprawia, że witrifikacja frakcji molekuł znajdujących się w bliskim sąsiedztwie ścian porów zachodzi systematycznie w coraz wyższych temperaturach.

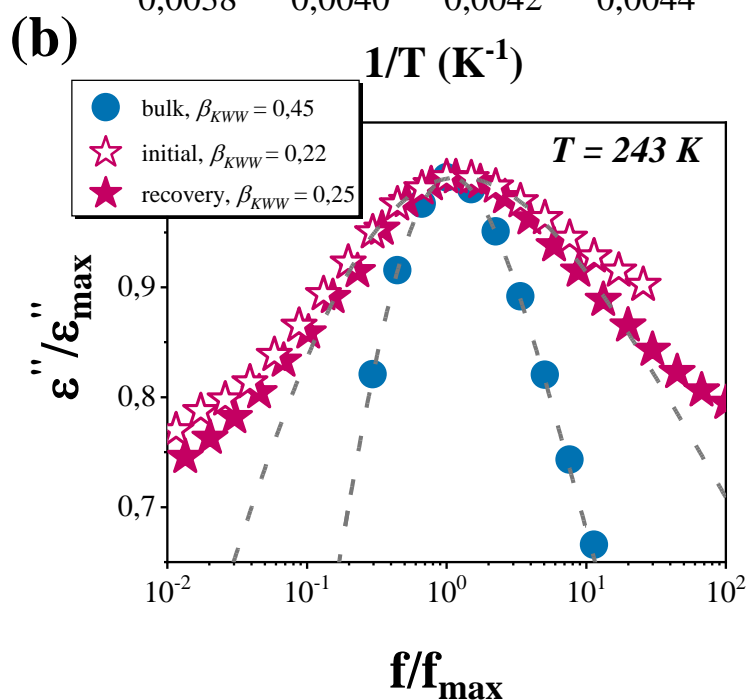
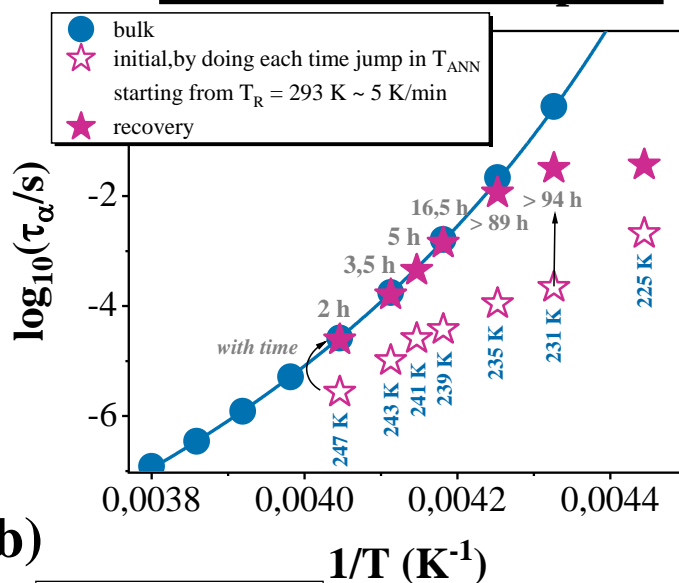
Tabela 6.3. Temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO. Dane oszacowano na podstawie pomiarów dielektrycznych (BDS).

Średnica porów	$T_{g_interface}$
200 nm	250 K
100 nm	254 K
60 nm	257 K
20 nm	260 K

Jak wcześniej zauważono, w przypadku PMPS 2.5k infiltrowanego do matrycy AAO relaksacja segmentalna spowalnia wraz z upływem czasu. A więc możliwe jest, że skala czasowa α -relaksacji badanego polimeru w nanoporowatym ograniczeniu znacznie odpowiadać tej charakterystycznej dla próbki makroskopowej, co obrazują dane na **rysunku 6.15a**. Warto jednak zauważyć, że systematyczne obniżanie temperatury powoduje, że czas niezbędny do zrównowagowania układu wzrasta i w niskich temperaturach (poniżej 225 K) przekracza czas dostępny eksperymentalnie. Podobne wyniki zostały wcześniej przedstawione w literaturze dla PMPS 27.8k[84] oraz innych materiałów szklotwórczych uwięzionych w matrycach AAO[85].

Następnie przeanalizowano zmiany dystrybucji czasów relaksacji segmentalnej w trakcie procesu równowagowania PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach nanoporowatych. Dane te w ilościowy sposób opisano za pomocą wykładnika poszerzenia eksponencjalnego β_{KWW} z funkcji KWW (rów. 5.12). Na **rysunku 6.15b** przedstawiono znormalizowane widma strat dielektrycznych zebrane dla badanego polimeru infiltrowanego do matrycy AAO o średnicy porów 20 nm. Dane zarejestrowano na początkowym i końcowym etapie procesu równowagowania w temperaturze $T_{ANN} = 243$ K.

(a) **PMPS 2.5k confined
in 20 nm AAO nanopores**

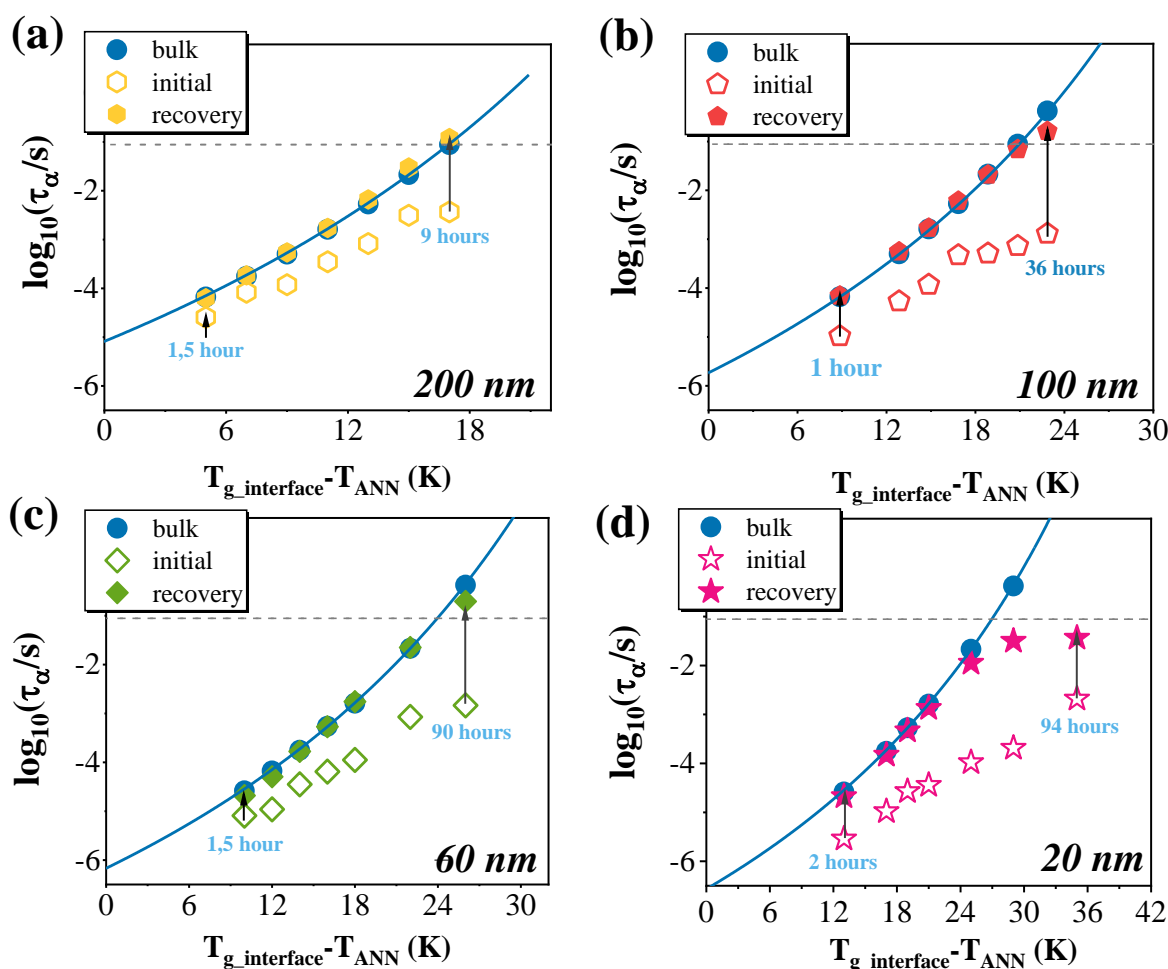


Rysunek 6.15. (a) Temperaturowa zależność czasu relaksacji segmentalnej dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycy AAO o średnicy porów 20 nm. Czasy relaksacji badanego polimeru zebrano na początkowym (otwarte symbole gwiazdek na rysunku) oraz końcowym (pełne symbole gwiazdek na rysunku) etapie procesu równowagowania. Linia ciągła reprezentuje dopasowanie równania VFT (rów. 6.1) do danych eksperymentalnych. (b) Porównanie znormalizowanych widm strat dielektrycznych dla PMPS 2.5k uwięzionego w nanoporach o średnicy 20 nm. Dane dla próbek w nanoograniczeniu zostały zebrane przed i po równowagowaniu w $T_{ANN} = 243 K$. Linie przerywane odpowiadają funkcji KWW (rów. 5.12).

Dystrybucja czasu relaksacji segmentalnej zwęża się w trakcie pomiarów czasowych, również wartość parametru β_{KWW} wzrasta. Dla PMPS 2.5k infiltrowanego do matrycy AAO o średnicy 20 nm wykładnik β_{KWW} wynosi odpowiednio 0,22 oraz 0,25 na początkowym i końcowym etapie procesu równowagowania ($T_{ANN} = 243$ K). Podczas gdy dla polimeru litego w tej samej temperaturze jest on równy 0,45. Warto jednak podkreślić, że po zrównowagowaniu nanoporowatego układu kształt procesu relaksacyjnego jest wciąż poszerzony, nawet wówczas, gdy skala czasowa relaksacji segmentalnej jest porównywalna z tą charakterystyczną dla makroskopowej próbki. Należy zauważyć, że zwężenie procesu α -relaksacji wraz z upływem czasu zaobserwowano również dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO o innych wielkościach porów, we wszystkich analizowanych temperaturach. Obserwacje te wskazują, że dynamika segmentalna materiału uwięzionego w matrycach nanoporowatych pozostaje niejednorodna. Zwężenie dystrybucji czasów α -relaksacji podczas równowagowania zostało także wcześniej zaobserwowane dla PMPS 27.8k[84].

W kolejnym kroku przeanalizowano kinetykę równowagowania PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO o różnych średnicach porów (20 nm, 60 nm, 100 nm i 200 nm). W tym celu na **rysunku 6.16** wykreślono czasy relaksacji segmentalnej zebrane na początkowym i końcowym etapie zależnych od czasu pomiarów w funkcji tzw. temperatury „zredukowanej” (ang. *the reduced temperature*), $\Delta T = T_{g_interface} - T_{ANN}$. Dla wszystkich rozmiarów porów zaobserwowano, że zwiększenie odległości od $T_{g_interface}$ sprawia, że układ nanoporowaty osiąga skalę czasową ruchliwości segmentalnej charakterystycznej dla próbki makroskopowej z coraz większą trudnością. W przypadku bardzo niskich temperatur nie było możliwości zrównowagowania PMPS 2.5k uwięzionego w matrycach nanoporowatych w ramach dostępnego eksperymentalnie czasu. Dla przykładu badany polimer infiltrowany do matrycy AAO o średnicy 20 nm (**rysunek 6.16d**) potrzebuje w temperaturach 225 K oraz 231 K ponad 94 godzin aby skala czasowa jego ruchliwości segmentalnej była porównywalna z materiałem litym. Z drugiej strony w przypadku porów o średnicy 200 nm (**rysunek 6.16a**), czasy relaksacji litego PMPS 2.5k zostały odzyskane w każdej z analizowanych temperatur. Wyniki te sugerują, że zmniejszenie średnicy porów wpływa znacząco na czas niezbędny do zrównowagowania materiału w nanoporowatym ograniczeniu. Warto jednak zauważyć, że w przypadku matryc o małych średnicach porów ten sam czas relaksacji segmentalnej polimeru odpowiada wyższej

„zredukowanej” temperaturze w porównaniu z porami o większych średnicach. Na **rysunku 6.16** linia przerywana reprezentuje ten sam czas α -relaksacji litego PMPS 2.5k. Tak więc w przypadku badanego polimeru infiltrowanego do matrycy nanoporowatej o średnicy 20 nm analizowano dane nawet 30 K poniżej $T_{g_interface}$, podczas gdy dla porów o średnicy 200 nm było to jedynie 17 K. Jest to spowodowane faktem, że zmniejszeniu średnicy porów towarzyszy wzrost temperatury zeszklenia frakcji przysciankowej.



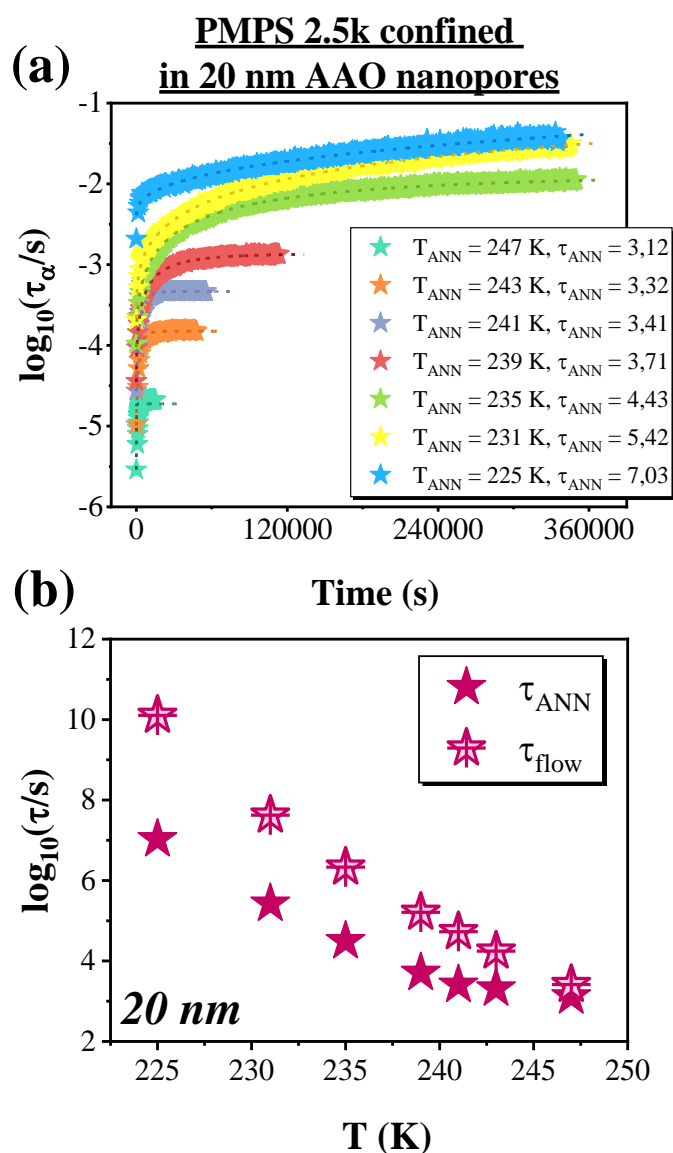
Rysunek 6.16. Czasy relaksacji strukturalnej w funkcji temperatury „zredukowanej” dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO o średnicach porów: (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 60 nm oraz (d) 20 nm. Dane dotyczące ograniczenia nanoporowatego zostały zebrane po skoku z temperatury pokojowej do T_{ANN} oraz po zrównowagowaniu układu w tej temperaturze. Linie ciągłe reprezentują dopasowanie równania VFT (rów. 6.1) do danych eksperymentalnych. Przerywane linie poziome wskazują tę samą wartość czasu relaksacji dla litego PMPS 2.5k.

Aby jeszcze dokładniej prześledzić proces równowagowania w nanoporowatym ograniczeniu, na **rysunku 6.17a** zaprezentowano czasową ewolucję τ_α dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO o średnicy porów 20 nm zarejestrowaną w siedmiu różnych temperaturach T_{ANN} . Dane te opisano za pomocą funkcji wykładniczej (ang. *stretched exponential function*):

$$\tau_\alpha = A \exp(-t/\tau_{ANN})^\beta + \tau_\infty \quad (6.5)$$

gdzie τ_{ANN} jest stałą czasową procesu równowagowania (ang. *annealing relaxation time*). Podejście to zapewnia dobre dopasowanie danych eksperymentalnych. Na tej podstawie można także stwierdzić, że obniżanie temperatury wydłuża czas równowagowania PMPS 2.5k w ograniczeniu nanoporowatym.

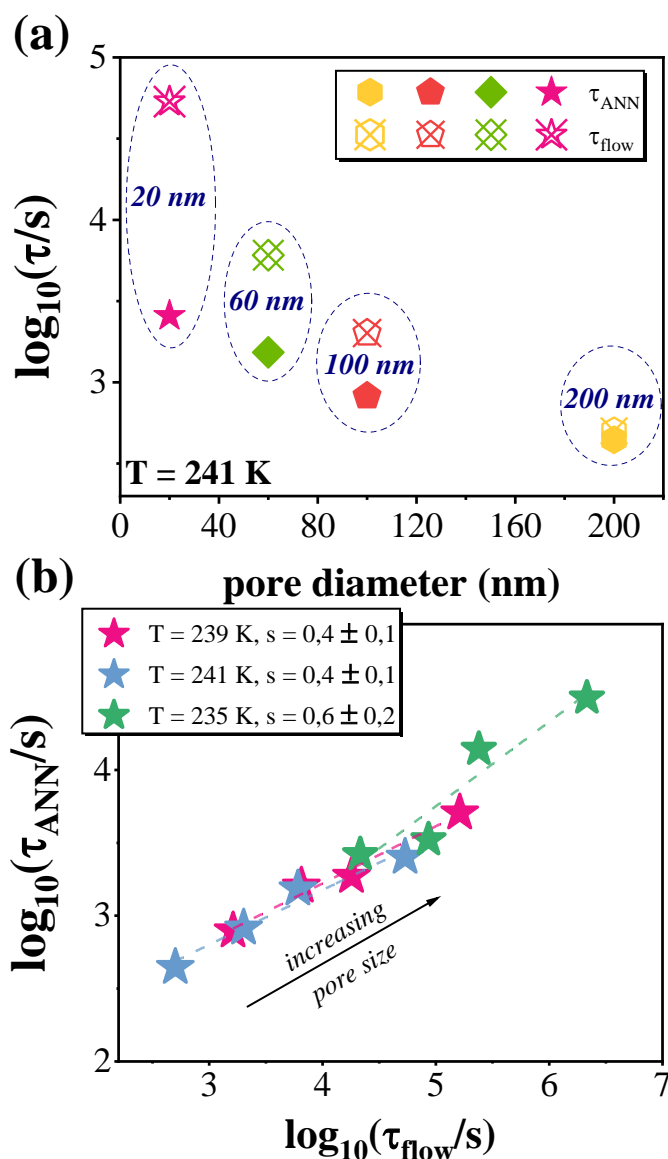
Zgodnie z danymi literaturowymi zjawiska nierównowagowe w nanoporowatym ograniczeniu są skorelowane nie tylko ze zmianami ruchliwości segmentalnej. W przypadku PMPS 27.8k umieszczonego w matrycach AAO zaobserwowano, że kinetyka równowagowania ma związek z lepkiem przepływem przez kapilarę o nanometrycznej średnicy. Wyciągnięto wniosek, że w przypadku cylindrycznych nanoporów lepki przepływ pomaga wyeliminować efekty spowodowane ograniczeniem przestrzennym uwidaczniające się jako zwiększona ruchliwość segmentalna. Charakterystyczny czas lepkiego przepływu w cylindrycznych nanoporach (ang. *characteristic time of the viscous flow rate in cylindrical channels*) został zdefiniowany jako $\tau_{flow} \propto (l/r)^2 \tau_\alpha$, gdzie l jest długością porów, natomiast r ich promieniem.[84] Na **rysunku 6.17b** zaprezentowano stałą czasową procesu równowagowania τ_α oraz charakterystyczny czas lepkiego przepływu w porach τ_{flow} wykreślone w funkcji temperatury dla PMPS 2.5k infiltrowanego do matryc AAO o średnicy porów 20 nm. Warto zwrócić uwagę, że obie stałe czasowe różnią się wielkością. Czas lepkiego przepływu w cylindrycznych nanoporach jest o mniej więcej 0,5 – 3 dekady dłuższy aniżeli czas równowagowania, w zależności od analizowanej temperatury.



Rysunek 6.17. (a) Zmiany czasu α -relaksacji w trakcie procesu równowagowania PMPS 2.5k uwięzionego w porach o średnicy 20 nm. Dane zebrano w siedmiu różnych temperaturach. Linie przerywane reprezentują dopasowanie danych eksperymentalnych do funkcji wykładniczej (rów 6.5). (b) Porównanie stałej czasowej procesu równowagowania i charakterystycznego czasu lepkiego przepływu w porach dla badanego polimeru infiltrowanego do matrycy AAO o średnicy porów 20 nm.

Porównano również obie stałe czasowe w funkcji średnicy porów. Różnica pomiędzy τ_{ANN} oraz τ_{flow} wynosi mniej więcej 1 – 1,5 dekady w zależności od wielkości nanoporów, co obrazuje **rysunek 6.18a**. Jedynie w przypadku badanego polimeru umieszczonego w matrycach nanoporowatych o średnicy 200 nm obie stałe czasowe mają zbliżone wartości. Kontrastuje to z danymi literaturowymi dla PMPS 27.8k

infiltrowanego do matryc AAO, które pokazują, że stała czasowa procesu równowagowania oraz charakterystyczny czas lepkiego przepływu mają zbliżone wartości niezależnie od rozmiaru porów[84].



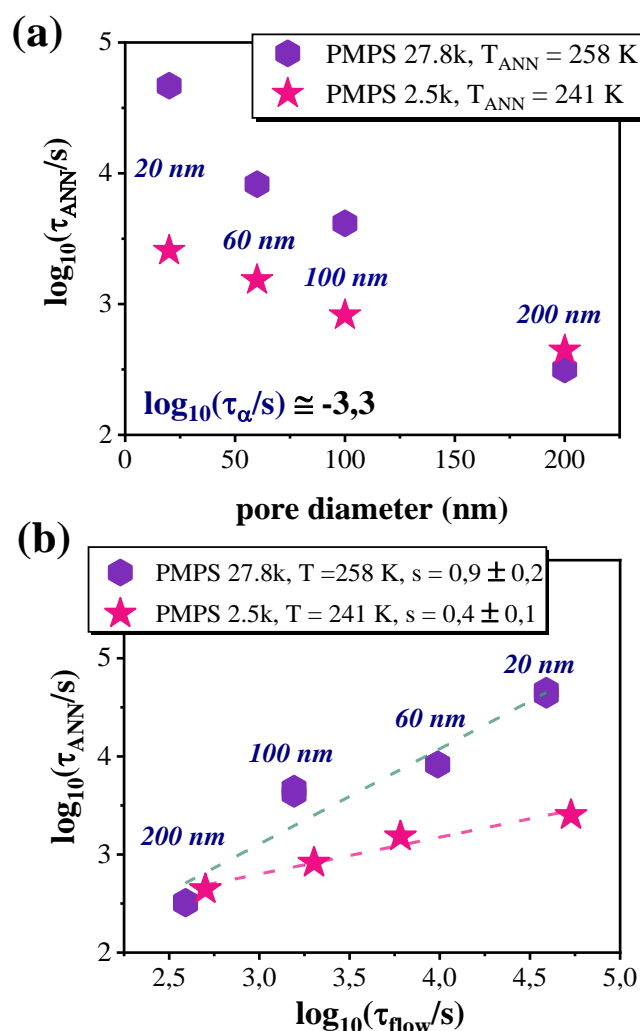
Rysunek 6.18. (a) Stała czasowa równowagowania i charakterystyczny czas lepkiego przepływu w porach cylindrycznych wykreślone w funkcji średnicy porów dla PMPS 2,5 k umieszczonego w matrycach AAO o różnych średnicach porów. (b) Stała czasowa procesu równowagowania wykreślona w funkcji charakterystycznego czasu lepkiego przepływu w porach cylindrycznych dla PMPS 2,5 k infiltrowanego do matryc AAO o różnej wielkości porów. Dane zebrano w trzech różnych temperaturach T_{ANN} (235 K, 239 K i 241 K). Linie przerywane reprezentują dopasowanie linii prostej do danych eksperymentalnych.

Następnie dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO o różnych średnicach porów przeanalizowano związek pomiędzy stałymi τ_{ANN} oraz τ_{flow} , które na **rysunku 6.18b** wykreślono w skali podwójnie logarytmicznej dla trzech różnych temperatur (235 K, 239 K i 241 K). Do eksperymentalnych danych dopasowano linie proste, których nachylenie wynosiło około 0,4 – 0,6. Wyniki te sugerują, że wraz ze zwiększaniem średnicy porów τ_{flow} wzrasta szybciej niż τ_{ANN} .

W kolejnym kroku przeanalizowano wpływ długości łańcucha na proces równowagowania PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO. W tym celu porównano wyniki zgromadzone dla PMPS 2.5k z danymi dla PMPS 27.8k zaczerpniętymi z literatury[84]. Na **rysunku 6.19a** przedstawiono stałe czasowe procesu równowagowania w funkcji średnicy porów dla badanego polimeru o niskiej i wysokiej masie cząsteczkowej. Dane porównywano dla w przybliżeniu tego samego czasu relaksacji segmentalnej ($\log_{10}(\tau_{\alpha}/s) \cong 3,3$). W przypadku PMPS 2.5k uwięzionego w matrycach nanoporowatych AAO o różnych średnicach porów (20 nm, 60 nm, 100 nm) stałe czasowe procesu równowagowania mają wartości o mniej więcej 0,7 – 1,5 dekady niższe aniżeli te dla PMPS 27.8k. Wyniki te sugerują, że czas potrzebny do zrównowagowania skraca się wraz ze zmniejszeniem masy cząsteczkowej polimeru. A zatem można przypuszczać, że krótsze łańcuchy polimerowe w nanoporowatym ograniczeniu łatwiej się przegrupowują, co prowadzi do gęstszego upakowania polimeru. Dzięki temu PMPS 2.5k szybciej odzyskuje skalę czasową relaksacji materiału litego. Warto też zauważyć, że w przypadku matryc nanoporowatych o średnicy 200 nm wartości τ_{ANN} są zbliżone dla badanego polimeru o niskiej i wysokiej masie cząsteczkowej. W literaturze zwrócono uwagę, że w przypadku pochodnych poli(glikolu propylenowego) masa cząsteczkowa może wpływać na kinetykę równowagowania w nanoporowatym ograniczeniu[120]. Tak więc wyniki zgromadzone dla PMPS potwierdzają wcześniejsze doniesienia.

Wyniki eksperymentalne przedstawione wcześniej w literaturze sugerowały, że w przypadku PMPS 27.8k umieszczonego w matrycach AAO istnieje korelacja pomiędzy stałą czasową opisującą proces równowagowania a charakterystycznym czasem lepkiego przepływu w cylindrycznych nanoporach. W tym przypadku, nachylenie linii prostej dopasowanej do zależności $\tau_{ANN}(\tau_{flow})$ było równe $\sim 0,9$ [84]. Na **rysunku 6.19b** dla porównania przedstawiono zależność pomiędzy obiema stałymi

czasowymi wykreślonymi w funkcji podwójnie logarytmicznej dla niskociągocząsteczkowego PMPS.



Rysunek 6.19. (a) Porównanie stałych czasowych procesu równowagowania dla PMPS 2.5k oraz PMPS 27.8k umieszczonych w matrycach AAO o różnych średnicach porów. Analizę przeprowadzono dla porównywalnego czasu relaksacji segmentalnej. (b) Stała czasowa procesu równowagowania wykreślona w funkcji charakterystycznego czasu lepkiego przepływu dla PMPS 2.5k oraz PMPS 27.8k infiltrowanych do porów o różnych średnicach. Dane zebrano dla mniej więcej tej samej wartości czasu α -relaksacji. Linie przerywane reprezentują dopasowanie funkcji liniowej do danych eksperymentalnych. Dane dla PMPS 27.8k zaczerpnięto z pracy [84].

Warto podkreślić, że wybrano dane o mniej więcej tej samej wartości czasu relaksacji segmentalnej. Linia prosta dopasowana do zależności $\tau_{ANN}(\tau_{flow})$ dla PMPS

2.5k ma nachylenie $\sim 0,4$. Tak więc korelacja jest mniejsza niż w przypadku polimeru o dużej masie cząsteczkowej. Porównując dane dla jednego rozmiaru porów, można zauważyć, że w przypadku PMPS 2.5k wartości stałej czasowej procesu równowagowania są mniejsze niż charakterystyczny czas przepływu lepkiego w nanoporach. Z kolei dla PMPS 27.8k obie stałe czasowe są porównywalne. Przedstawione w tej części pracy dane pokazują, że masa cząsteczkowa polimeru uwiecznionego w matrycach AAO może mieć istotny wpływ na zależność pomiędzy stałymi czasowymi τ_{ANN} oraz τ_{flow} .

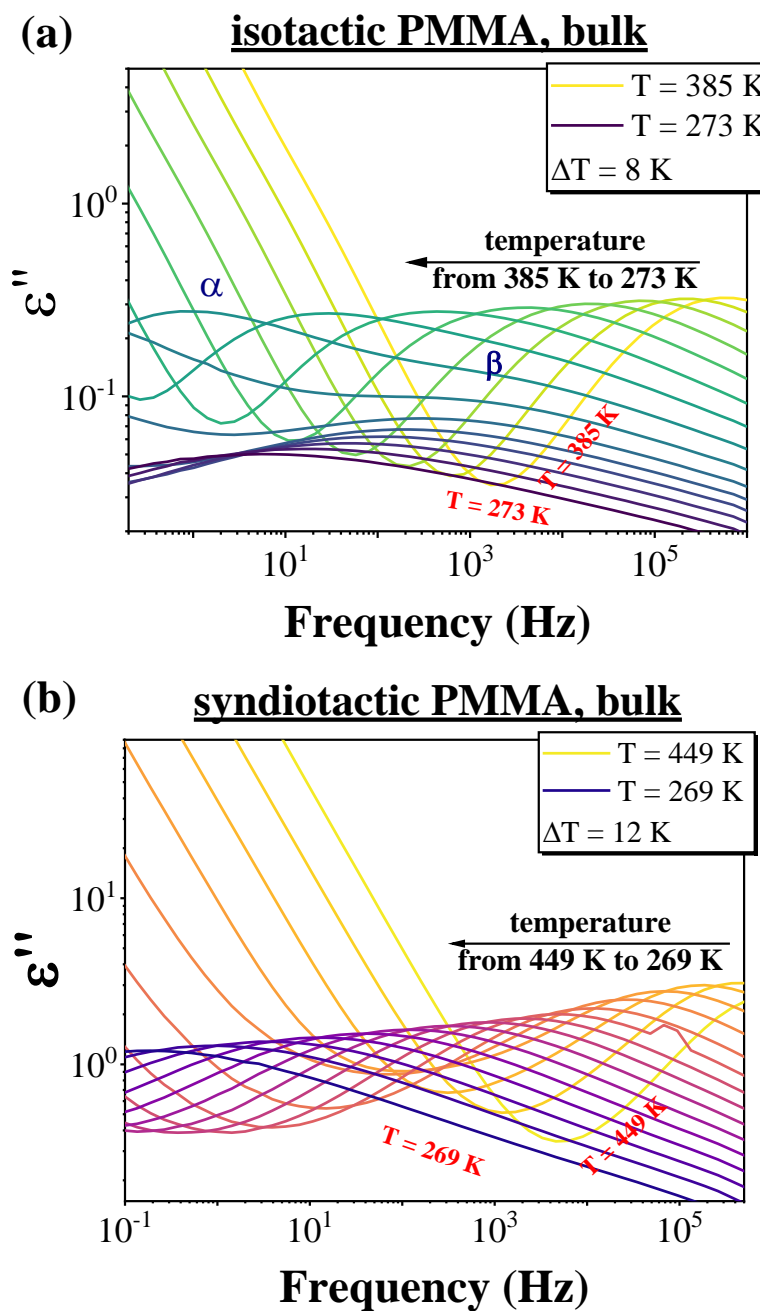
Podsumowując, **Artykuł A4** przedstawia badania dotyczące nierównowagowej dynamiki segmentalnej PMPS o niskiej masie cząsteczkowej w obecności nanoporowatego ograniczenia. Dokonano również analizy wpływu długości łańcucha polimerowego na kinetykę równowagowania oraz związek pomiędzy stałą czasową opisującą ten proces a charakterystycznym czasem lepkiego przepływu w cylindrycznych porach. Z czasem skala czasowa ruchliwości segmentalnej nanoporowatego układu może stać się porównywalna ze skalą czasową charakterystyczną dla relaksacji materiału litego. Wpływ na długość tego procesu ma rozmiar nanoporów oraz temperatura równowagowania. Ponadto wykazano także, że długość łańcucha polimerowego może mieć również wpływ na czas potrzebny do zrównowagowania w matrycach AAO. W obecności nanoporowatego ograniczenia PMPS 2.5k szybciej odzyskuje czas relaksacji segmentalnej charakterystyczny dla materiału litego w porównaniu do PMPS 27.8k. Tak więc dłuższy łańcuch polimerowy potrzebuje więcej czasu na przegrupowanie i gęstsze upakowanie w ograniczonej geometrii. Pomimo że, jest możliwe odzyskanie skali czasowej materiału litego to należy zauważyć, że dystrybucja czasów relaksacji nanoporowatego układu wciąż pozostaje silnie poszerzona. W tym miejscu warto podkreślić, że wpływ masy cząsteczkowej na proces równowagowania PMPS umieszczonego w matrycach AAO nie jest związany z fluktuacjami gęstości. Wrażliwość dynamiki segmentalnej na efekty ciśnieniowe w przypadku nisko- i wysokocząsteczkowego PMPS jest zbliżona. Wartości ciśnieniowego współczynnika temperatury przejścia szklistego są równe 0,28 K/MPa i 0,29 K/MPa odpowiednio dla PMPS 2.5k i PMPS 27.8k. Długość łańcucha polimerowego może mieć również wpływ na związek pomiędzy kinetyką równowagowania a lepkiem przepływem w cylindrycznych nanoporach. W przypadku PMPS 2.5k korelacja pomiędzy stałymi czasowymi τ_{ANN} oraz τ_{flow} jest mniejsza w porównaniu do PMPS 27.8k.

6.4. Badanie wpływu stereoregularności na dynamikę przejścia szklistego w warunkach podwyższonego ciśnienia i ograniczonej geometrii oraz określenie roli fluktuacji gęstościowych i oddziaływań z podłożem nośnym w kontekście ruchliwości segmentalnej cienkowarstwowych polimerów

Taktyczność polimerów określa ułożenie atomów lub grup funkcyjnych względem głównego łańcucha. W przypadku gdy wszystkie podstawniki znajdują się po tej samej stronie łańcucha polimerowego mówimy o izotaktyczności, natomiast gdy są ułożone naprzemiennie wówczas polimer nazywamy syndiotaktycznym. Losowe ułożenie grup funkcyjnych jest charakterystyczne dla ataktyczności. Warto zauważyć, że stereochemia może znacząco wpływać na właściwości materiałów polimerowych, a także modyfikować ich dynamikę w ograniczeniu geometrycznym. Analiza zachowania dwóch stereoisomerów poli(metakrylanu metylu) (PMMA) w warunkach normalnego i podwyższonego ciśnienia oraz badanie wpływu taktyczności na dynamikę segmentalną cienkich polimerowych warstw było przedmiotem rozważań w **Artykule A5**. Przeprowadzono pomiary dielektryczne dla syndiotaktycznego (s-PMMA) oraz izotaktycznego (i-PMMA) polimeru o zbliżonej masie cząsteczkowej. W pierwszej kolejności zbadano dynamikę przejścia szklistego obu stereoisomerów oraz ich wrażliwość na kompresję. Uzyskane w ten sposób dane uzupełniono pomiarami kalorymetrycznymi. Następnie przeanalizowano jak stereochemia wpływa na dynamikę cienkich warstw PMMA osadzanych na podłożu krzemowym. Szczegóły dotyczące polimerów oraz przygotowania cienkowarstwowych próbek można znaleźć w **rozdziale 4**.

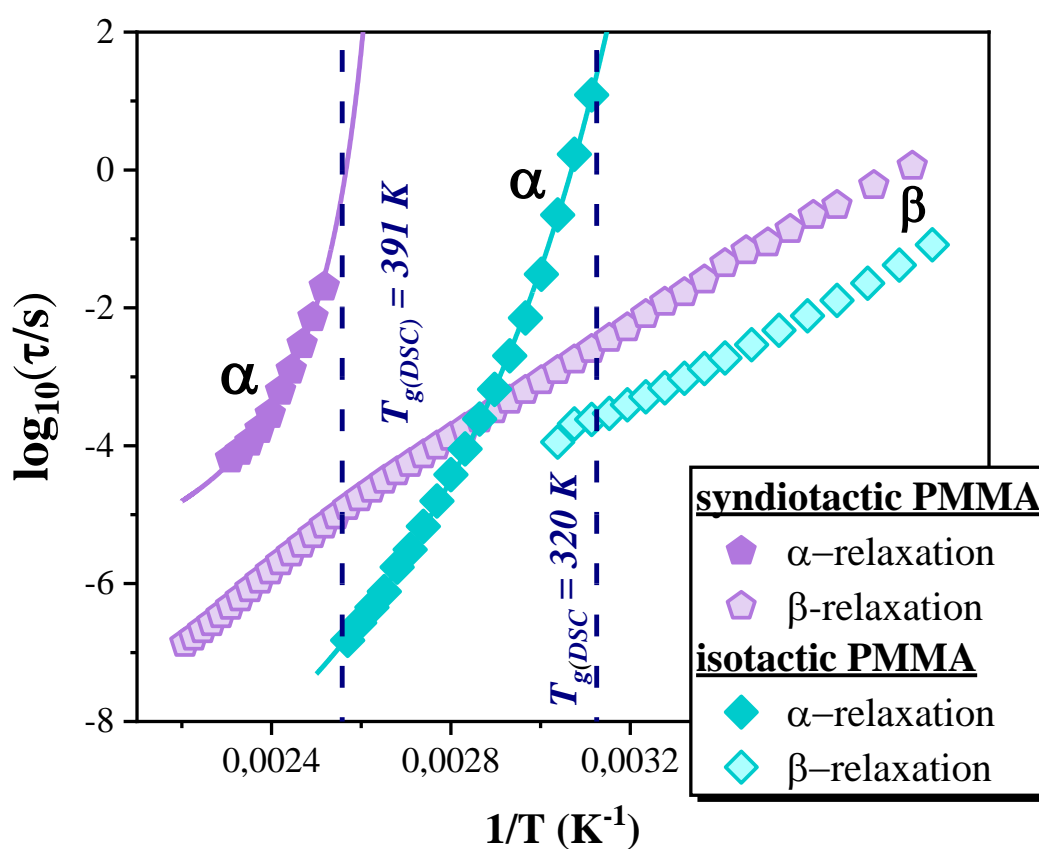
Pomiary dielektryczne w warunkach normalnego ciśnienia prowadzono w zakresie temperatur 273 K – 385 K i 269 K– 449 K, odpowiednio dla izotaktycznego oraz syndiotaktycznego PMMA. Zebrane widma strat dielektrycznych przedstawiono na **rysunkach 6.20a** oraz **6.20b**. Analiza urojonej części przenikalności dielektrycznej ujawniła w przypadku obu stereoisomerów obecność dwóch procesów relaksacyjnych. Pierwszym z nich jest wolniejszy proces zwany relaksacją segmentalną (α -relaksacja), związany z kooperatywną ruchliwością segmentów polimeru, natomiast drugi, szybszy

proces to relaksacja drugorzędowa. Zgodnie z literaturą jest to Johari–Goldstein (JG) β -relaksacja, która jest uważana za prekursora relaksacji segmentalnej. Warto także wspomnieć, że w przypadku s-PMMA oba procesy relaksacyjne były trudne do rozróżnienia, a relaksacja drugorzędowa miała większą intensywność niż proces segmentalny. Natomiast na widmach strat dielektrycznych i-PMMA to α -relaksacja charakteryzowała się większą intensywnością.



Rysunek 6.20. Widma strat dielektrycznych zebrane dla (a) i-PMMA oraz (b) s-PMMA.

Wykorzystując funkcję Havriliak–Negami (rów. 5.11) wyznaczono czasy α - i β -relaksacji dla obu stereoizomerów. Należy także podkreślić, że dla syndiotaktycznego PMMA, nie było możliwości wyznaczenia czasów relaksacji powyżej 433 K i poniżej 393 K, z powodu trudności w rozróżnieniu obu procesów relaksacyjnych. Na **rysunku 6.21** zaprezentowano temperaturową zależność czasów α - oraz β -relaksacji dla izotaktycznego oraz syndiotaktycznego PMMA. Jak można zauważyć stereoregularność mocno wpływa na dynamikę przejścia szklistego badanego polimeru. W przypadku i-PMMA procesy relaksacyjne są obserwowane w znacznie niższych temperaturach aniżeli w przypadku s-PMMA.

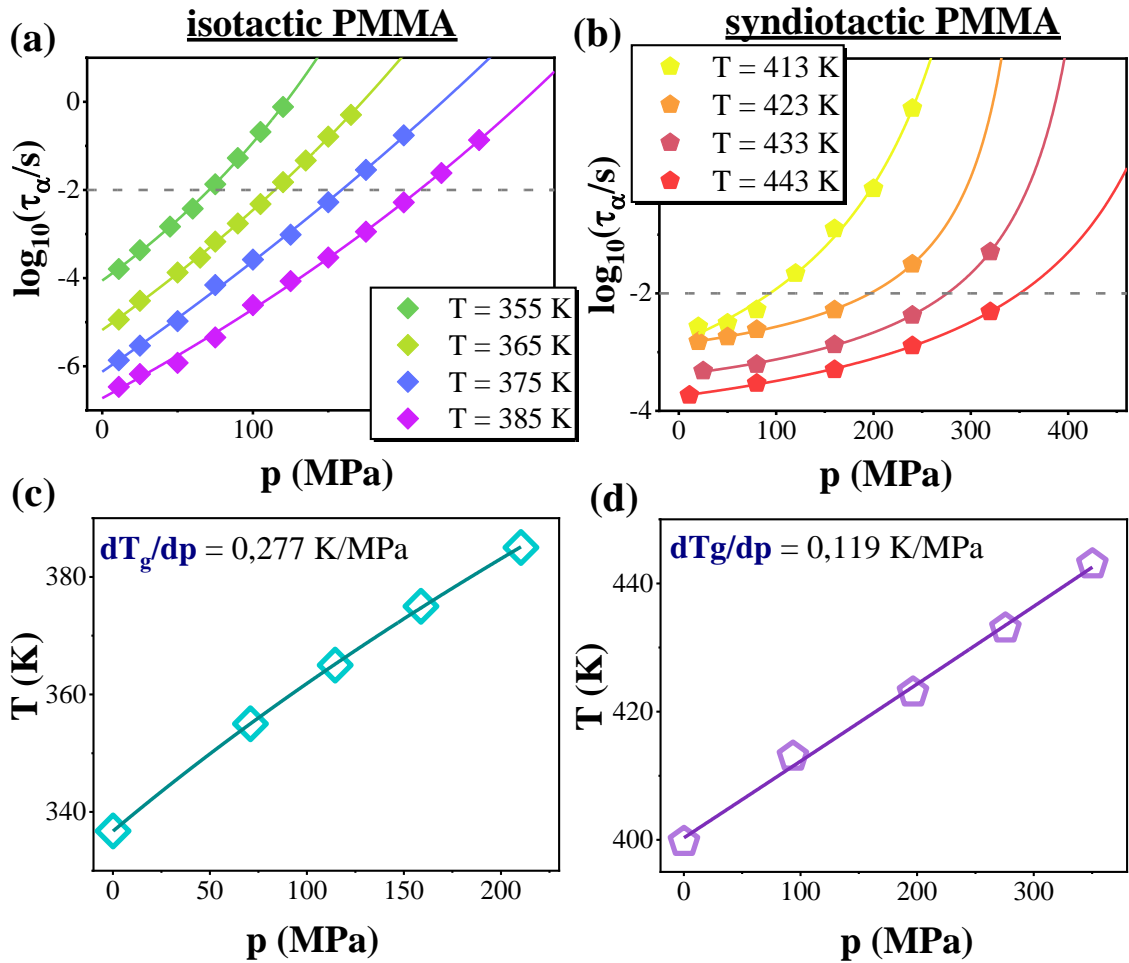


Rysunek 6.21. Czasy α - i β -relaksacji wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla i-PMMA i s-PMMA. Linie ciągłe oznaczają dopasowanie danych eksperymentalnych do równania VFT (rów. 6.1). Linie przerywane wyznaczają temperatury zeszklenia określone na podstawie pomiarów kalorymetrycznych (DSC) dla obu stereoizomerów.

Warto także zwrócić uwagę, że średnie czasy relaksacji drugorzędowej są mniej więcej 1 dekadę krótsze dla izotaktycznego stereoizomeru. Jest to związane z faktem, że odległość pomiędzy procesem segmentalnym, a JG β -relaksacją na widmach strat dielektrycznych jest tym większa im kształt procesu α -relaksacji jest bardziej poszerzony. Zależność ta została przedstawiona w tzw. modelu sprzężenia (ang. *coupling model*, CM) zaproponowanym przez Kia Ngai[121,122]. Szerszą dystrybucję czasów α -relaksacji zaobserwowano dla syndiotaktycznego PMMA. Wykładnik poszerzenia eksponencjalnego β_{KWW} jest równy 0,45 oraz 0,53, odpowiednio dla s-PMMA oraz i-PMMA.

W przypadku obu stereoizomerów PMMA do zależności $\tau_\alpha(T)$ dopasowano równanie VFT (rów. 6.1). Następnie na podstawie zgromadzonych danych dielektrycznych wyznaczono temperatury przejścia szklistego dla obu próbek. T_g zdefiniowano dla $\tau_\alpha = 100$ s. W warunkach normalnego ciśnienia T_g wynosi 318 K dla i-PMMA oraz 387 K dla s-PMMA. Dla obu stereoizomerów wykonano również pomiary DSC. Termogramy ujawniły obecność jednego przejścia szklistego dla każdego z badanych polimerów. Na tej podstawie oszacowano, że wartości temperatur zeszklenia dla i-PMMA oraz s-PMMA wynoszą odpowiednio 320 K i 391 K. Warto podkreślić zgodność danych dielektrycznych i kalorymetrycznych.

W kolejnym kroku przeanalizowano wpływ wysokiego ciśnienia na relaksację segmentalną izotaktycznego oraz syndiotaktycznego PMMA. W tym celu wykonano pomiary dielektryczne w warunkach izotermicznych. Dla i-PMMA rejestrowano widma dielektryczne w temperaturach 355 K, 365 K, 375 K i 385 K, natomiast dla s-PMMA pomiary przeprowadzono w 413 K, 423 K, 433 K i 443 K. Podobnie jak w przypadku ciśnienia atmosferycznego, dane wysokociśnieniowe ujawniły obecność relaksacji segmentalnej oraz drugorzędowego procesu dla badanych stereoizomerów PMMA. Oba procesy przesuwają się w kierunku niższych częstotliwości wraz ze zwiększaniem kompresji. Warto także dodać, że α - i β -relaksacja różnią się intensywnością dla izotaktycznego i syndiotaktycznego PMMA, podobnie jak w przypadku widm rejestrowanych w ciśnieniu otoczenia. Czasy relaksacji dla danych wysokociśnieniowych wyznaczone przy użyciu funkcji HN (rów. 5.11) wykreślono w funkcji ciśnienia, co obrazują **rysunki 6.22a** oraz **6.22b**.



Rysunek 6.22. Czasy relaksacji segmentalnej mierzone w warunkach izotermicznych wykreślone w funkcji ciśnienia dla (a) i-PMMA oraz (b) s-PMMA. Linie ciągłe to dopasowanie danych eksperymentalnych do ciśnieniowego odpowiednika równania VFT (rów. 6.6). Temperatura zeszklenia wykreślona w funkcji ciśnienia dla (c) i-PMMA i (d) s-PMMA. T_g zostało zdefiniowane dla $\tau_\alpha = 0,01$ s. Linia ciągła reprezentuje dopasowanie danych eksperymentalnych do równania Anderssona-Anderssona (rów. 6.2).

Dane dla każdej z temperatur zostały dopasowane za pomocą ciśnieniowej wersji równania VFT[123]:

$$\log_{10}\tau_\alpha = \log_{10}\tau_0 + \frac{D_p p}{p_0 - p} \quad (6.6)$$

gdzie τ_α , D_p , P_0 to parametry dopasowania. Na tej podstawie wyznaczono wartości tzw. ciśnienia zeszklenia (ang. *glass-transition pressure*) dla każdej z analizowanych

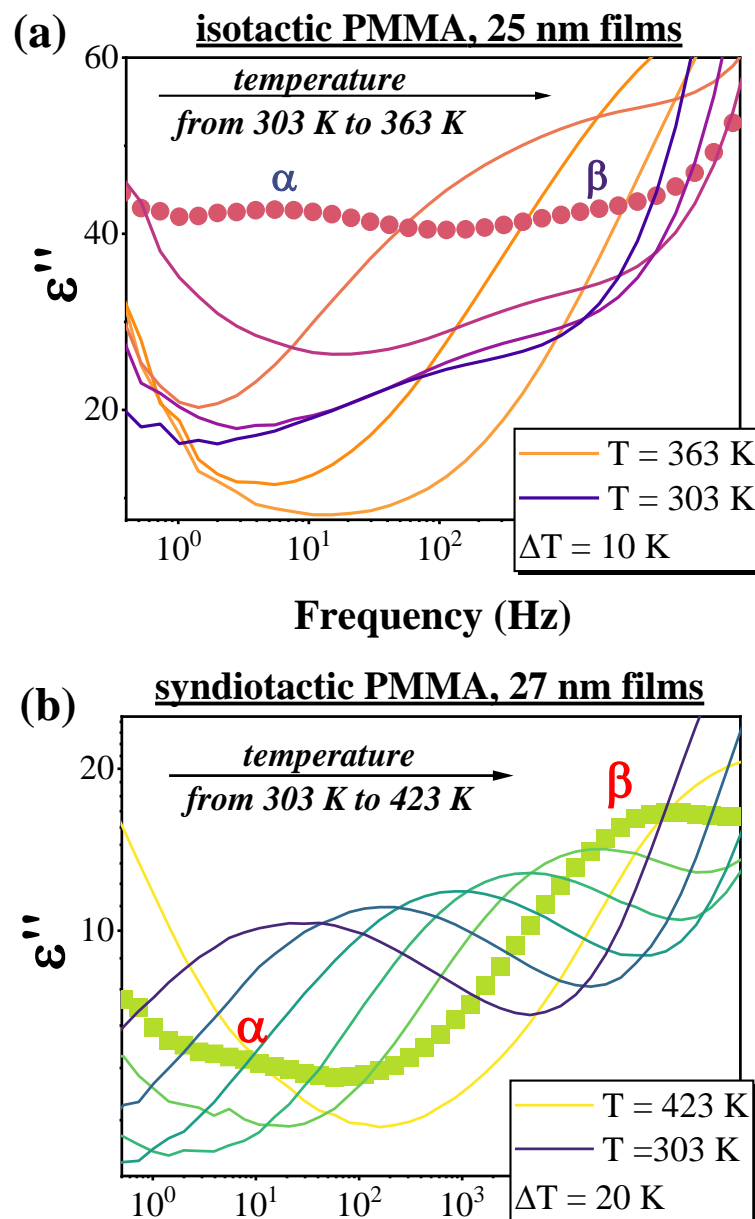
temperatur. Aby uniknąć niepewności wynikających z ekstrapolacji danych, wykorzystano definicję $\tau_\alpha = 0,01$ s (na **rysunku 6.22a** oraz **6.22b** ten czas relaksacji segmentalnej reprezentuje linia przerywana). Tej samej definicji użyto do wyznaczenia temperatury zeszklenia dla ciśnienia atmosferycznego. **Rysunki 6.22c** oraz **6.22d** przedstawiają ciśnieniową zależność temperatury zeszklenia dla i-PMMA (**rysunek 6.22c**) oraz s-PMMA (**rysunek 6.22d**). Jak już wcześniej wspomniano, zależność $T_g(p)$ jest nieliniowa. Z tego powodu ciśnieniową ewolucję temperatury zeszklenia opisano za pomocą równania Anderssona-Anderssona (rów. 6.2). Parametry dopasowania k_1 , k_2 oraz k_3 dla obu stereoisomerów zebrano w **tabeli 6.4**. Następnie dla obu próbek wyznaczono ciśnieniowy współczynnik przejścia szklistego. Wartość dT_g/dp wynosi 0,277 dla i-PMMA oraz 0,119 K/MPa dla s-PMMA. A zatem dynamika segmentalna izotaktycznego PMMA jest bardziej wrażliwa na zmiany ciśnienia/gęstości w porównaniu z syndiotaktycznym stereoisomerem. Wyniki te sugerują, że stereochemia ma istotny wpływ na właściwości polimeru w warunkach wysokiego ciśnienia.

Tabela 6.4. Lista parametrów dopasowania z równania Anderssona-Anderssona (rów. 6.2) dla i-PMMA oraz s-PMMA.

	i-PMMA	s-PMMA
k₁	336,7 ± 0,2	400,4 ± 0,3
k₂	3,6 ± 0,3	0,82 ± 0,08
k₃	1214 ± 8,4	3359,5 ± 15,8

W tym miejscu warto przypomnieć, że wrażliwość dynamiki przejścia szklistego na kompresję może być pomocna w przewidywaniu odchylenia od zachowania materiału litego obserwowanego dla cieczy molekularnych i polimerów w ograniczonej geometrii[50–52]. Ograniczenie materiałów do nanometrycznych rozmiarów powoduje znaczące zmiany ich gęstości/upakowania molekularnego, co ma duży wpływ na ich dynamikę[124,125]. Na podstawie badań ciśnieniowych można przypuszczać, że izotaktyczny PMMA, powinien być bardziej wrażliwy na fluktuacje gęstości wywoływane nanoograniczeniem w porównaniu do syndiotaktycznego stereoisomeru.

Kolejny etap badań skupiał się na analizowaniu wpływu stereoregularności na dynamikę zeszklenia w ograniczonej geometrii. W tym celu przeprowadzono pomiary dielektryczne dla cienkich warstw i-PMMA oraz s-PMMA osadzonych na krzemowym podłożu. Grubości polimerowych warstw izotaktycznego polimeru wynosiły 25 nm i 45 nm, natomiast syndiotaktycznego 27 nm i 49 nm. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur 303 K – 363 K dla i-PMMA oraz 303 K – 423 K dla s-PMMA. Widma strat dielektrycznych dla cienkich warstw i-PMMA o grubości 25 nm oraz s-PMMA o grubości 27 nm można znaleźć na **rysunkach 6.23a** oraz **6.23b**.



Rysunek 6.23. Widma strat dielektrycznych zebrane dla cienkich warstw (a) i-PMMA o grubości 25 nm oraz (b) s-PMMA o grubości 27 nm.

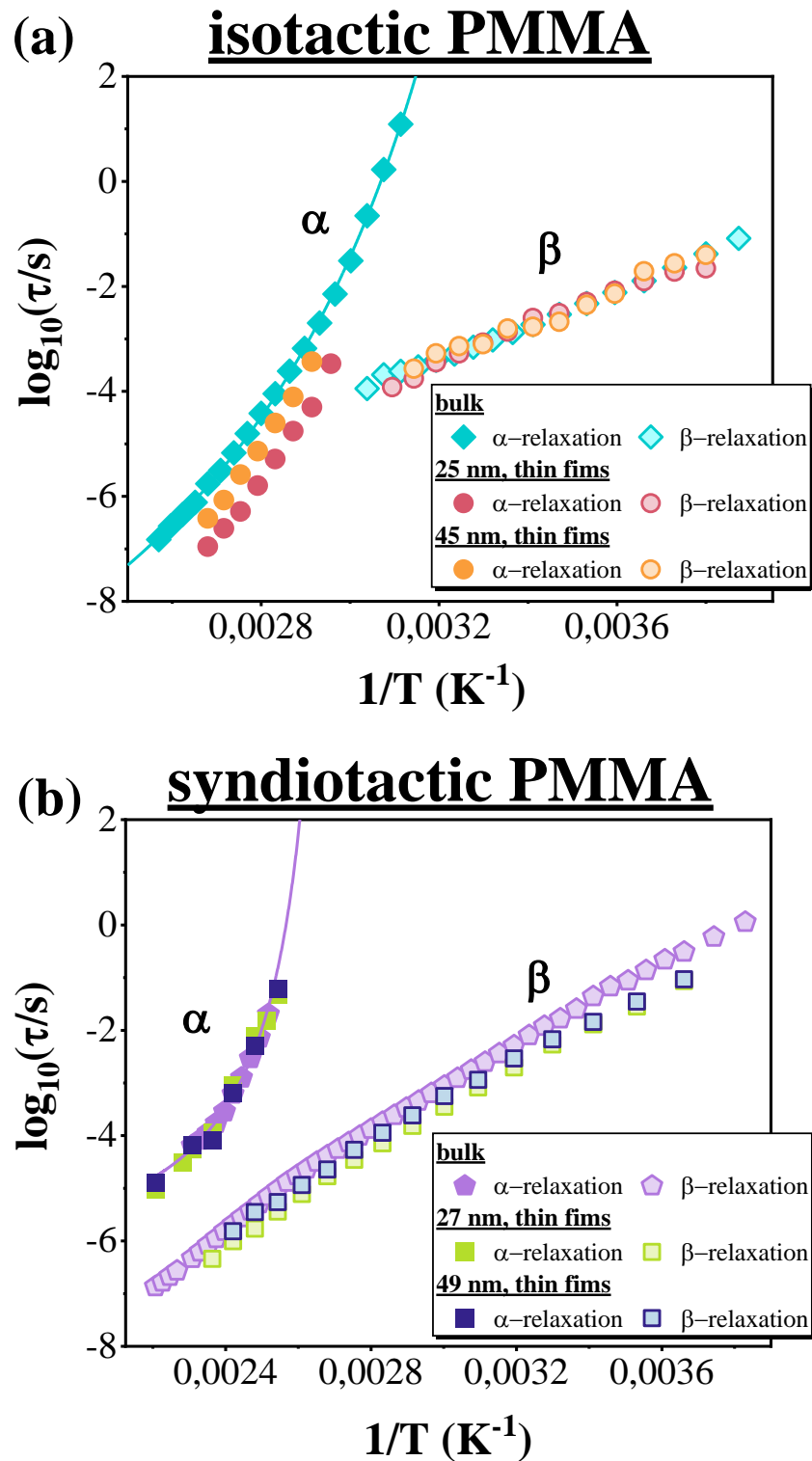
Na widmach strat dielektrycznych obecne są dwa procesy relaksacyjne (relaksacja segmentalna oraz JG β -relaksacja), wkład od przewodnictwa stałoprądowego DC oraz dodatkowy sygnał obserwowany w obszarze wysokich częstotliwości. Warto podkreślić, że odpowiedź dielektryczna mierzona za pomocą nanoelektrod odzwierciedla nie tylko dynamikę ograniczonego do cienkiej warstwy polimeru, ale także wkład pochodzący od: niezerowej rezystywności elektrod krzemowych, warstwy izolacyjnej z tlenku krzemu oraz przekładek/szczeliny powietrznej pomiędzy warstwą polimeru a górną elektrodą. Aby uwzględnić wszystkie dodatkowe wkłady obecne na widmach cienkich warstw PMMA i wyodrębnić odpowiedź czystego polimeru wykorzystano model przedstawiony w pracy *Beena Unni i współpracownicy*[49]:

$$\varepsilon_{tot} = \frac{d_{tot}}{\frac{d_{sam}}{\varepsilon_{sam}} + \frac{d_{gap}}{\varepsilon_{gap}} + \frac{d_{oxi}}{\varepsilon_{oxi}} + \frac{\omega \varepsilon_0 AR}{0-i}} \quad (6.7)$$

gdzie odstęp między szczelinami wynosi $d_{gap} = 60$ nm (wynika to z budowy nanoelektrody stosowanej jako górna okładka kondensatora), grubość warstwy tlenku krzemu wynosi $d_{oxi} = 7$ nm (po 20 minutach plazmowego oczyszczania powierzchni), a grubość warstw PMMA d_{sam} została określona eksperymentalnie za pomocą elipsometrii spektroskopowej. Wówczas całkowita grubość mierzonej próbki wynosi $d_{tot} = d_{sam} + d_{gap} + d_{oxi}$. Zebrane widma strat dielektrycznych cienkich warstw obu stereoizomerów dopasowano za pomocą równania 6.7, zakładając, że ε_{sam} jest dana przez superpozycję dwóch funkcji HN (rów 5.11) i przewodnictwa DC. W ten sposób wyznaczono czasy α - oraz β -relaksacji dla cienkowarstwowych próbek i-PMMA oraz s-PMMA. W zgodzie z wynikami zgłoszonymi przez *Kremer i współpracowników*[126] założono, że zastosowana konfiguracja eksperymentalna nie wpłynęła znacząco na dystrybucję i średni czas relaksacji cienkich polimerowych warstw PMMA.

Na **rysunkach 6.24a** oraz **6.24b** przedstawiono temperaturowe zależności czasów relaksacji segmentalnej oraz drugorzędowej dla cienkich warstw i-PMMA o grubości 25 nm i 45 nm oraz s-PMMA o grubości 27 nm i 49 nm. W przypadku izotaktycznego polimeru można zauważyć, że dynamika przejścia szklistego cienkowarstwowych próbek jest szybsza aniżeli ta obserwowana dla materiału litego, co obrazuje **rysunek 6.24a**. Średni czas relaksacji segmentalnej cienkowarstwowych układów w zależności

od grubości próbek jest mniej więcej 0,5 – 1 dekadę krótszy niż ten charakterystyczny dla makroskopowego i-PMMA.

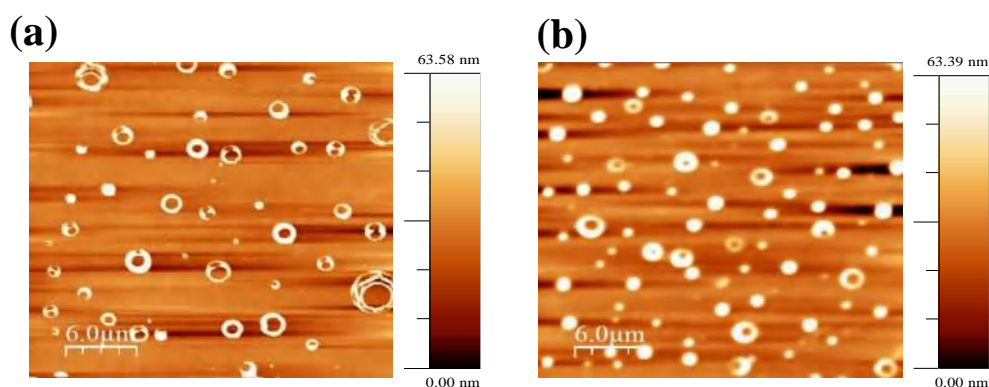


Rysunek 6.24. Czasy α - i β -relaksacji wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla cienkich warstw (a) i-PMMA oraz (b) s-PMMA.

Ponadto, skala czasowa α -relaksacji skraca się wraz ze zmniejszeniem grubości cienkich warstw i-PMMA. Dla próbek o grubości 25 nm odejście od zależności $\tau_\alpha(T)$ litego i-PMMA jest bardziej wyraźne niż w przypadku warstwy o grubości 45 nm. Dane te pokazują, że efekty spowodowane ograniczeniem przestrzennym stają się coraz bardziej widoczne wraz ze zmniejszeniem rozmiaru cienkowarstwowych próbek. Obserwacje te są zgodne z doniesieniami literaturowymi dla izotaktycznego PMMA osadzonego na podłożu krzemowym[47,127] oraz aluminiowym[128], a także dla innych polimerów[47,49]. Co więcej, dla izotaktycznego stereoizomeru nie stwierdzono, aby geometryczne ograniczenie wpływało na JG β -relaksację. Odmienną sytuację odnotowano w przypadku cienkich warstw s-PMMA. Jak można zauważyć na **rysunku 6.24b** dynamika przejścia szklistego nanoograniczonych próbek podąża za zależnością $\tau_\alpha(T)$ charakterystyczną dla polimeru litego. Co więcej, skala czasowa relaksacji segmentalnej nie zależy od grubości cienkich warstw. W literaturze odnotowano podobne wyniki dla innych polimerów m.in. polistyrenu poli(octanu winylu), poli(γ -benzylo-L-glutaminianu) i poli(2-winylopirydyny)[41,58,59,129]. Zaobserwowano także nieco krótsze czasy relaksacji drugorzędowej dla cienkich warstw s-PMMA (o mniej więcej 0,3 – 0,5 dekady). Podobne obserwacje zgłoszono wcześniej dla syndiotaktycznego i ataktycznego PMMA osadzanych na podłożach aluminiowych[48]. Fakt, że nanoograniczenie przestrzenne wpływa na α -relaksację tylko w przypadku i-PMMA potwierdza hipotezę, że dynamika przejścia szklistego tego stereoizomeru jest rzeczywiście bardziej wrażliwa na zmiany gęstości/upakowania molekularnego wywoływane ograniczoną geometrią. Co więcej, na podstawie danych literaturowych można przyjąć, że różnice obserwowane w zachowaniu s-PMMA oraz i-PMMA w ograniczeniu 1D są również wynikiem oddziaływań z podłożem nośnym oraz efektami powodowanymi tzw. swobodną powierzchnią (ang. *free surface*). Używając elipsometrii spektroskopowej *Geng i współpracownicy* wykazali, dla cienkich warstw PMMA o dużej masie cząsteczkowej ($M_w = 50\ 000$ g/mol), że wzrostowi ilości syndiotaktycznych triad w próbce towarzyszy spadek temperatury zeszklenia, co jest związane z silnymi efektami powierzchniowymi. Natomiast w przypadku cienkowarstwowych próbek PMMA o małej masie cząsteczkowej ($M_w = 2500$ g/mol) obserwowano, że im większy procent syndiotaktyczności tym wartości T_g były wyższe. To z kolei było związane z oddziaływaniami próbka – podłoże (ang. *substrate effect*)[130]. Warto podkreślić, że analizowana w **Artykule A5** próbka s-PMMA miała

średnią masę cząsteczkową ($M_w = 10\,200$ g/mol) oraz wyższy stopień syndiotaktyczności ($s\% > 85$). Tak więc w tym przypadku efekty powierzchniowe oraz oddziaływania z podłożem najprawdopodobniej się znoszą, czego wynikiem jest podążająca za zachowaniem materiału litego dynamika segmentalna cienkich warstw syndiotaktycznego PMMA. *Grohens i współpracownicy* zasugerowali natomiast, że temperatury zeszklenia cienkowarstwowych układów wyznaczone na podstawie badań dielektrycznych i elipsometrycznych mogą się różnić. Za pomocą elipsometrii spektroskopowej wykazano, że zmniejszenie grubości cienkich warstw sprawia, że T_g rośnie dla i-PMMA oraz maleje dla s-PMMA. Z drugiej strony, pomiary dielektryczne pokazały, że temperatura zeszklenia maleje wraz ze zmniejszeniem rozmiaru cienkowarstwowych próbek izotaktycznego PMMA, a w przypadku syndiotaktycznego stereoizomeru jest niezależna od grubości warstwy[131].

Aby zweryfikować doniesienia literaturowe i jeszcze dokładniej prześledzić ruchliwość segmentalną cienkich warstw PMMA przeanalizowano ilość nieodwracalnie zaadsorbowanych do podłoża łańcuchów polimerowych (ang. *the polymer chains that are irreversibly adsorbed onto the substrate*). W tym celu zanurzono cienkowarstwowe próbki i-PMMA oraz s-PMMA w chloroformie, by usunąć luźno zaadsorbowane łańcuchy, a tym samym odsłonić nieodwracalnie zaadsorbowaną warstwę. Obie próbki płukano przez 60 godzin, po czym suszono je powyżej ich temperatury zeszklenia przez 12 godzin. Następnie odsłoniętą warstwę nieodwracalnie zaadsorbowanych do podłoża łańcuchów polimerowych zobrazowano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM). Reprezentatywne obrazy AFM pokazujące pozostały na podłożu krzemowym polimer zaprezentowano na **rysunku 6.25**.



Rysunek 6.25. Przykładowe obrazy AFM pokazujące pozostałości (a) i-PMMA oraz (b) s-PMMA na podłożu krzemowym po eksperymencie mającym na celu usunięcie luźno związanych z podłożem łańcuchów polimerowych.

Pokrycie powierzchni zaadsorbowanym polimerem wynosi $7,5 \pm 0,5$ % dla i-PMMA oraz 13 ± 1 % dla s-PMMA (obliczenia wykonano na podstawie analiz wielu obrazów AFM wykonanych w różnych lokalizacjach próbek). W przypadku cienkich warstw s-PMMA obserwuje się większą ilość łańcuchów polimerowych nieodwracalnie zaadsorbowanych do podłoża (białe obszary na obrazach AFM oznaczają pozostały po płukaniu polimer). Wyniki te wskazują, że syndiotaktyczny PMMA silniej oddziałuje z podłożem krzemowym w porównaniu do izotaktycznego stereoizomeru. Warto przypomnieć, że silne oddziaływania z podłożem spowalniają dynamikę segmentalną polimerowych warstw, podczas gdy obecność swobodnej powierzchni odpowiada za zwiększenie ruchliwości w jej pobliżu[60,132,133]. Tak więc w przypadku cienkowarstwowych próbek s-PMMA najprawdopodobniej efekty powierzchniowe i oddziaływania z podłożem wzajemnie się znoszą. Z tego powodu uśredniona dynamika segmentalna cienkich warstw syndiotaktycznej próbki jest podobna do zależności $\tau_\alpha(T)$ materiału litego. Natomiast mniejsza ilość nieodwracalnie zaadsorbowanych łańcuchów polimerowych dla i-PMMA sugeruje, że w tym przypadku oddziaływania z podłożem są słabsze. A zatem zwiększona ruchliwość w pobliżu swobodnej powierzchni najprawdopodobniej jest odpowiedzialna za krótszą skalę czasową dynamiki zeszklenia cienkich warstw i-PMMA.

Podsumowując, w **Artykule A5** dokonano analizy wpływu stereoregularności na zachowanie PMMA w warunkach normalnego i podwyższonego ciśnienia. Ponadto zbadano również dynamikę segmentalną cienkich warstw izotaktycznego oraz syndiotaktycznego stereoizomeru. Wykazano, że taktyczność może w znaczącym stopniu wpływać na dynamikę przejścia szklistego polimerów. W przypadku stereoizomerów PMMA zaobserwowano różne temperatury witrifikacji. Wrażliwość dynamiki segmentalnej na zmiany ciśnienia również może być modyfikowana przez stereochemię polimerów. Zademonstrowano, że s-PMMA jest dużo mniej podatny na kompresję w porównaniu do i-PMMA. Na tej podstawie wysunięto hipotezę, że jest on również mniej wrażliwy na fluktuacje gęstościowe wywołane ograniczeniem przestrzennym. W przypadku cienkowarstwowych próbek PMMA zaobserwowano, że nanoograniczenie wywołuje zmiany w dynamice segmentalnej jedynie w przypadku i-PMMA. Zależność $\tau_\alpha(T)$ nanometrycznych warstw syndiotaktycznego stereoizomeru jest zbliżona do tej obserwowanej dla materiału litego. Co jest najprawdopodobniej związane z mniejszą

wrażliwością s-PMMA na fluktuacje gęstościowe oraz jego silniejszymi oddziaływaniami z podłożem krzemowym.

Wyniki przedstawione w **Artykule A5** dostarczają kolejnych argumentów świadczących, że wysokociśnieniowe dane mogą być pomocne w przewidywaniu efektów wywoływanych nanoograniczeniem. Warto też podkreślić, że, w kontekście dynamiki przejścia szklistego układów cienkowarstwowych ważną rolę odgrywa obecność tzw. swobodnej powierzchni oraz oddziaływania podłoże – próbka.

7. TREŚCI ARTYKUŁÓW STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

A1. Testing density scaling in nanopore-confinement for hydrogen-bonded liquid dipropylene glycol

Autorzy: K. Chat, G. Szklarz, K. Adrjanowicz.

Referencja: *RSC Adv.*, 2019, 9 (36), s. 20954-20962.

DOI: 10.1039/c9ra02289a

Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 3,049

Liczba punktów czasopisma wg. listy MEIN – 100

Mój udział w poniższym artykule polegał na przeglądzie literaturowym, przeprowadzeniu badań dielektrycznych, analizie i interpretacji wszystkich zgromadzonych danych, przygotowaniu rysunków, dyskusji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

Cite this: *RSC Adv.*, 2019, 9, 20954

Testing density scaling in nanopore-confinement for hydrogen-bonded liquid dipropylene glycol

Katarzyna Chat, ^{*ab} Grzegorz Szklarz ^{ab} and Karolina Adrjanowicz ^{*ab}

Recently, it has been demonstrated that the glassy dynamics of the molecular liquids and polymers confined at the nanoscale level might satisfy the density scaling law (ρ^γ/T) with the same value of the scaling exponent, γ , as that determined from the high-pressure studies of the bulk material. In this work, we have tested the validity of this interesting experimental finding for strongly hydrogen-bonded molecular liquid, dipropylene glycol (DPG), which is known to violate the ρ^γ/T scaling rule in the supercooled liquid bulk state. The results of the independent dielectric relaxation studies carried out on increased pressure and in nanopores, have led to an important finding that when the density change induced by geometrical confinement is not very large, DPG can still obey the density scaling law with the same value of the scaling exponent as that found for the bulk sample. In this way, we confirm that the information obtained from the universal density scaling approach applied to nanoscale confined systems is somehow consistent with the macroscopic ones and that in both cases the same fundamental rules governs the glass-transition dynamics.

Received 25th March 2019
Accepted 28th June 2019

DOI: 10.1039/c9ra02289a

rsc.li/rsc-advances

1 Introduction

The underlying nature of the glass transitions phenomena is a problem that has bothered scientists for many years.^{1–6} One of the concepts that might be helpful to understand it better is the density scaling which comes from the high-pressure studies of the bulk liquids and polymers. Numerous studies have shown that for many glass forming substances different dynamic quantities such as viscosity η or the characteristic time of the structural relaxation τ_α , measured at different thermodynamic conditions (T , p), can be expressed as function $f(I)$ using a single scaling variable, $I = T^{-1}V^{-\gamma}$ or $I = \rho^\gamma/T$ where T , V , and ρ denote the temperature, volume, and density, respectively. The γ exponent is a material constant which value does not depend on the thermodynamic conditions.^{7–14} It can be linked with the repulsive part of the Lennard–Jones potential.^{13,15–17} Furthermore, γ correlates with the thermodynamic quantities and can be identified with the Grüneisen constant.^{18–20} The density scaling idea has proven to work well for many molecular liquids, e.g. van der Waals liquids, ionic liquids, and polymers.^{11,13,14,21} However, it is also known to fail for strongly associated liquids.^{11,13,22–24} One of the most prominent example of such material is *dipropylene glycol* (DPG).²⁵ Recently, Hansen and co-workers have demonstrated that the density scaling idea applies also for DPG, on the condition that the time scale of the

α -relaxation refers to the equilibrium liquid far from the glass transition.²⁶ Based on the experimental results it was suggested that the TV^γ scaling works for most of the glass-forming systems only when considering a relatively small density changes.^{13,27} On the other hand, in the literature we can also find some evidence that it can be valid even up to 4.55 GPa (for cumene).²⁸

Apart from the high-pressure studies, a valuable source of information on the glass transition dynamics is the measurements carried out in confined geometry. It is well-established that the dynamics of the liquids confined to nanometer pores is much different from that in the bulk state.^{29–35} In the presence of nanoscale confinement, it has been observed that on cooling the temperature dependence of the structural relaxation time starts to depart from the bulk-behavior. This happens as due to verification of the interfacial layer, that is the fraction of molecules located in close proximity of the pore walls. Below that temperature, the dynamics of nanopore-confined liquid enters isochoric conditions. It has been also shown that in confined geometry the α -relaxation time measured below the glass transition temperature of the interfacial layer can obey the density scaling law, just like the bulk fluid. Surprisingly, to do that we use the same value of the scaling exponent γ as that found for substances measured in the bulk.^{29–31} What remains unclear, however, is whether the idea of the density scaling works in confined geometry for these glass-forming systems which for sure, does not scale in bulk supercooled liquid state.

In this work, we apply the concept of the density scaling to study the glass-transition dynamics of strongly hydrogen bonded liquid in the 2D nanoscale (hard) confinement. For that purpose, we have chosen *dipropylene glycol* (DPG) known as

^aInstitute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland. E-mail: kchat@us.edu.pl; kadrjano@us.edu.pl

^bSilesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 75 Pulku Piechoty 1a, 41-500 Chorzow, Poland

a modelled glass-former which fails to obey the density scaling law in the bulk, close to the glass transition. Our aim is to test whether, even in such case, the concept of the density scaling is still able to provide a consistent picture of the viscous liquid dynamics under varying thermodynamic conditions. To do that, dielectric relaxation studies have been carried out for DPG under high-pressure conditions (in the bulk liquid state) and when confined within alumina nanopores of pores diameter from 100 nm to 18 nm. The most important finding of this work is that using both approaches once can get consistent information about the characteristic ρ^{γ}/T scaling behavior of various glass-forming systems, including strongly hydrogen bonding liquids. This provides new evidence that macro- and nanoscale glassy dynamics must be connected and governed by the same underlying principles.

2 Experimental section

2.1 Materials

Dipropylene glycol, DPG, ($C_6H_{14}O_3$, MW 134.17 g mol⁻¹) of purity greater than 99% was purchased from Sigma Aldrich and used as received. Based on calorimetric studies (Mettler-Toledo, CR 10 K min⁻¹, HR 10 K min⁻¹) the value of the glass transition temperature for a bulk sample at 0.1 MPa is 198 K (determined as the midpoint of the heat capacity increment). The glass transition temperature, T_g , found from the dielectric relaxation studies is typically defined as a temperature at which $\tau_{\alpha} = 100$ s. For DPG this gives $T_g = 195$ K, which is in agreement with the literature data (see for example ref. 26 and 36-38). As DPG can very easily absorb the moisture from the surrounding that causes a plasticizing effect (faster α -relaxation dynamics), we use freshly opened bottles from the same batch and handle them with care upon each stage of the sample preparation for high-pressure and confinement studies.

2.2 Methods

2.2.1 Preparation of samples. As confining templates, we have used commercially available anodized aluminum oxide (AAO) membranes (Synkera, USA) composed of uniform arrays of unidirectional and non-crosslinking nanopores (pore diameter of 18 nm \pm 3 nm, 55 \pm 6 nm, 100 \pm 10 nm; pore depth 50 μ m). The diameter of the alumina membrane is 13 mm and its thickness \sim 50 μ m. The porosity of AAO templates used in this study varies from 13–15% depending on the pore diameter. Before filling, AAO membranes were dried at 473 K in a vacuum oven for 24 hours to remove any volatile impurities from the nanochannels. Then, they were used for confining of the investigated hydrogen-bonded liquid. For that, AAO membranes were placed in small containers filled with DPG. The infiltration procedure was carried out at 313 K under vacuum for 72 hours to let the liquid flow into the nanopores by the capillary forces. After infiltration, the surface of the membrane was carefully cleaned using delicate dust-free wipes. Membranes were weighted before and after infiltration. The end of the filling procedure is when the mass of the confined sample does not change with infiltration time. The estimated filling

degree of DPG in AAO nanopores achieved in this study – calculated by taking into account porosity of the membrane, density of bulk liquid and mass of the template before and after infiltration – is expected to vary within 85–90%.

2.2.2 Dielectric spectroscopy

Ambient pressure. Dielectric relaxation studies were carried out by using a Novocontrol Alpha analyzer. For bulk DPG, we use standard plate–plate electrodes of 10 mm in diameter separated by Teflon spacer of 30 μ m thickness. Nanopores AAO templates (of 50 μ m thickness and 13 mm diameter) filled with investigated sample were placed between two circular electrodes. Bulk and confined materials were measured as a function of temperature in the frequency range from 10⁻¹ Hz to 10⁶ Hz. The temperature was controlled with stability better than 0.1 K by Quatro system. The raw dielectric data of DPG confined to AAO nanopores represents a combined response of alumina matrix plus liquid embedded in the pores where the applied electric field is parallel to the long pore axes. This would mean that in order to get their individual contributions a deconvolution of both responses from the total dielectric signal of the composite is required. However, in such nanopore-composite scenario, the only variable which will be affected is the intensity of the dielectric signal of the confined liquid, while not the position of the maximum of the α -relaxation peak, neither the temperature evolution of the α -relaxation time (see for example ref. 39).

High pressure. For dielectric studies carried out at elevated pressure, we have utilized the high-pressure system with MP5 micropump and a control unit (Unipress, Institute of High-Pressure Physics, Warsaw, Poland). The pressure was exerted by using a silicon oil transmitted to the pressure chamber (MV1-30 vessel) by a system of capillary tubes (Nova Swiss). The real and imaginary parts of the complex permittivity were measured – within the same frequency range as the atmospheric pressure data – using impedance Alpha-A Analyzer (Novocontrol GmbH, Montabaur, Germany). The temperature was controlled by the highly dynamic temperature control system (Presto W85, Julabo). The sample capacitor composed of two stainless steel electrodes separated by quartz spacers (50 mm thickness) was sealed and mounted inside a Teflon capsule to separate it from pressure transmitting silicon oil. The schematic picture of the high-pressure plug used this study can be found in the literature (see pg. 75 in ref. 40).

3 Results and discussion

3.1 Ambient and high-pressure results

High-pressure behavior of DPG close to the glass transition was investigated in the past by Roland *et al.*⁴¹ along three isotherms (225.6 K, 216.8 K, and 238.4 K) as well as one isobar 0.1 MPa. Later studies by Paluch and co-workers,³⁶ at 1.7 GPa, have explored in more details a peculiar behavior of DPG at elevated pressure. From abovementioned works, we know that as due to the change in the hydrogen-bonding structure an anomalous increase of the fragility parameter and broadening of the α -loss peak (lack of isochronal superposition) with increasing pressure are observed. Apart from that, a combination of the

dielectric relaxation and PVT measurements has revealed a breakdown of the density scaling relation (the best match was achieved with $\gamma \cong 1.5$).²⁵ In the present study, we have re-measured the dielectric results for DPG on increased pressure. The purpose of that was to make sure that (i) the temperature dependences of the α -relaxation time that will be used to test the density scaling relation for the bulk liquid were collected by exactly the same experimental setup, precluding in this way unwanted effects associated *e.g.*, with a bit different ways of applying pressure, various high-pressure equipment or accuracy in stabilization of temperature and pressure; (ii) the dielectric data in nanopore-confinement are collected on a sample taken from the same batch.

The dielectric relaxation measurement for DPG on increased pressure was carried out along 6 isobars: 0.1 MPa, 70 MPa, 150 MPa, 250 MPa, 350 MPa, and 450 MPa. In Fig. 1a we show representative dielectric loss spectra collected upon cooling from 255 K down to 219.6 K, at a fixed pressure, $p = 250$ MPa. On lowering the temperature, cooperative α relaxation, seen as an intense peak, shifts towards lower frequencies, implying systematic slowing down of the molecular movements. The analysis of the breath of the α -relaxation at various combinations of temperature and pressure, while keeping the same peak position, is a common way of testing the isochronal superposition. For DPG, we show it in Fig. 1b. In agreement with the literature results, we found that the α -loss peak broadens when increasing temperature and pressure along an isochrone. The accompanying increase at the high-frequency flank of the α -relaxation signifies the presence of an additional – pressure independent – secondary relaxation termed in the literature as the γ -relaxation. The fit of the α -relaxation loss peak recorded at 197.4 K and atmospheric pressure by the one-sided Fourier transform of the KWW function:^{42,43}

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_\alpha)^{\beta_{\text{KWW}}}], 0 < \beta_{\text{KWW}} \leq 1 \quad (1)$$

gives the stretching exponent $\beta_{\text{KWW}} = 0.67$ which corresponds perfectly well with the values reported in the previous works.^{36,38}

In Fig. 1c we plotted temperature evolution of the α -relaxation time, τ_α , along all studied here isobars. The α -relaxation time at a given temperature and pressure conditions was determined from the frequency corresponding to the maximum of the loss peak, $\tau_\alpha = 1/2(\pi f_{\text{max}})$. The character of the obtained dependences was described with the use of Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) equation^{44–46}

$$\tau_\alpha(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

where τ_∞ , A and T_0 are the fitting parameters. By extrapolating obtained dependences to 100 seconds we get the value of the glass transition temperature, T_g . The pressure dependence of T_g obtained from the present investigation is shown in Fig. 1d. The experimental data were fitted with the use of the empirical expression:⁴⁷

$$T_g(p) = k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_3 p}\right) \quad (3)$$

where k_1 , k_2 , and k_3 are the fitting parameters, for DPG, given as following 195, 3.6 and 1980, respectively. The pressure coefficient of the glass transition temperature, dT_g/dp , is a common measure of the sensitivity of the α -relaxation dynamics to compression. The higher the value of dT_g/dp coefficient, the more sensitive the glass-transition dynamics to pressure/density changes; dT_g/dp for DPG is 98 K GPa⁻¹ (lit. 80 K GPa⁻¹ but for $\tau_\alpha = 0.01$ s) which is a relatively small number compared to van der Waals bonded materials, like DC704 226 K GPa⁻¹ or styrene 360 K GPa⁻¹.^{25,48} On the other hand, this is quite common for strongly associated liquids, such as glycerol (40 K GPa⁻¹) or propylene glycol monomer (37 K GPa⁻¹).⁴⁸ As noted by Roland and co-workers, the pressure coefficient of the glass transition temperature systematically increases when increasing the molecular weight of propylene glycol oligomers. And this effect can be ascribed to a decrease in the degree of the hydrogen bonding.⁴¹

The other characteristic parameter that can be greatly affected by changes in the hydrogen-bonding structure of DPG is fragility index quantifying the degree of deviation of the $\tau_\alpha(T)$ dependence from the Arrhenius behavior.⁴⁹

$$m = \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(T_g/T)} \quad \text{at } T = T_g \quad (4)$$

The values of m plotted as a function of pressure for the tested liquid can be found in Fig. 1e. Again, in agreement with the literature results, there is an increase in the fragility parameter with increasing pressure. This effect is explained in the literature as due to modification of the hydrogen bonding structures by pressure.^{36,41}

Having verified that our high-pressure results are consistent with the literature, in the next step, we aim to test again the density scaling relation for DPG. Since in the experimental study we measure the evolution of the α -relaxation time as a function of temperature and pressure, Pressure–Volume–Temperature measurements are needed to get the interrelationship between these three thermodynamic variables. We use volumetric measurements reported by Roland *et al.*⁴¹ that covers the liquid state properties within the pressure range 10–200 MPa and temperature 323–443 K. Following Roland and co-workers, to parametrize the data the following set of the fitting parameters⁵¹ from Tait equation of state⁵⁰ was used $v_0 = 0.910$ cm³ g⁻¹, $v_1 = 6.70 \cdot 10^{-4}$ cm³ (g C)⁻¹, $v_2 = 1.339 \cdot 10^{-6}$ cm³ (g C²)⁻¹, $b_0 = 184$ MPa, $b_1 = 6.08 \cdot 10^{-3}$ C⁻¹. As a next step, $\tau_\alpha(T)$ dependences measured under elevated pressure were expressed as a function of volume (see inset in Fig. 1e). To portray the evolution of τ_α in the entire T – V space, we use the modified version of the Avramov equation:¹⁸

$$\log_{10} \tau_\alpha(T, V) = \log_{10} \tau_0 + \left(\frac{A}{TV^\gamma}\right)^D \quad (5)$$

where τ_0 , A , D , and γ are the fitting parameters. For DPG, the results of that can be seen in Fig. 1f. The best fit of obtained wire surface was obtained with $\log_{10} \tau_0 = -7.4$, $A = 198.3$, $D = 7.6$ and $\gamma = 1.9$. The R^2 value is equal to 0.987.

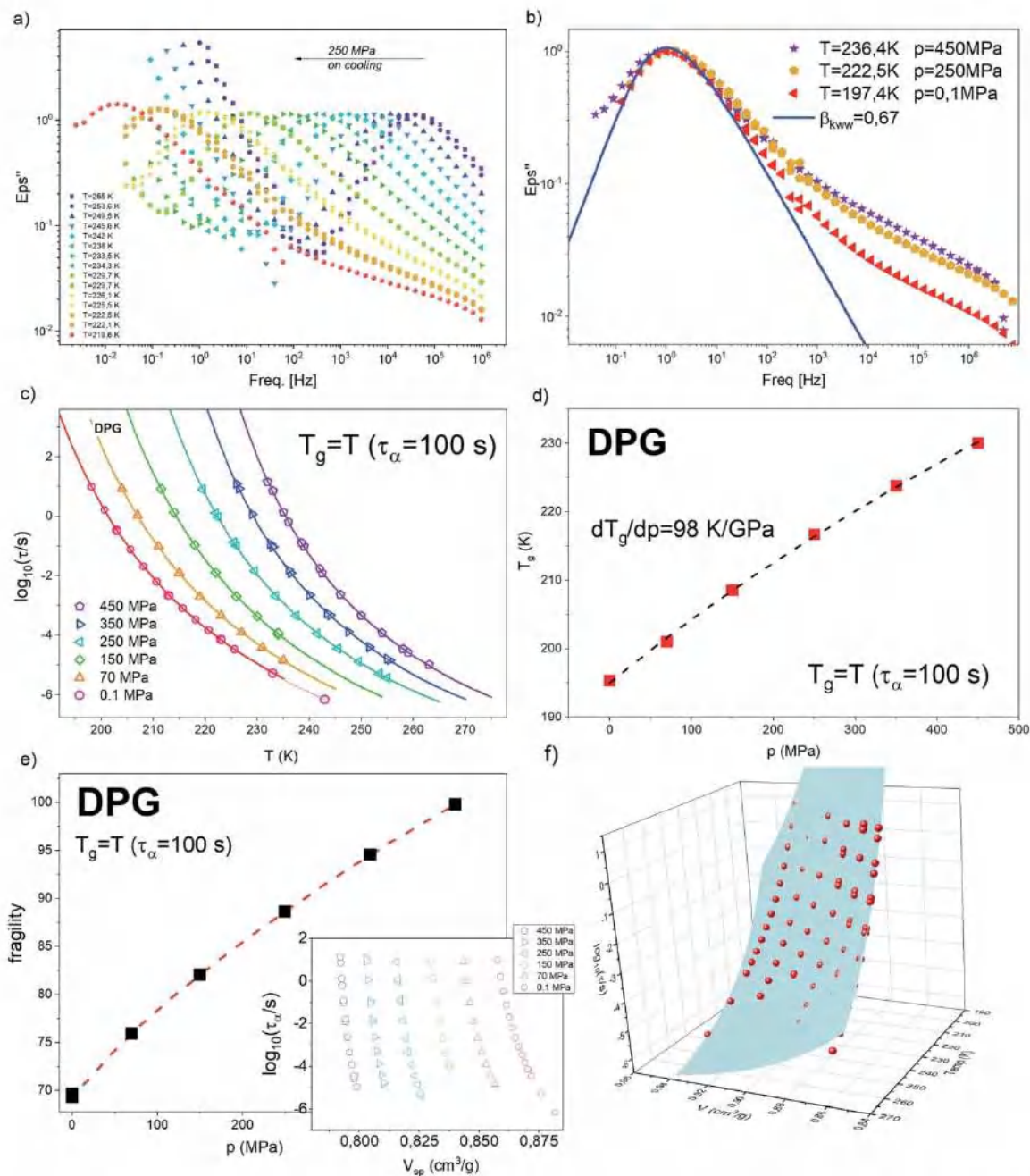


Fig. 1 (a) Dielectric loss spectra measured for dipropylene glycol DPG at $p = 250$ MPa. (b) Comparison of the normalized dielectric loss spectra measured at different combinations of temperature and pressures, but with the α -relaxation peak located approximately at the same frequency. The solid line is a fit to KWW function (with $\beta_{\text{KWW}} = 0.67$). (c) Temperature evolution of the α -relaxation times measured along different isobar. The solid lines are fits of the experimental data to the VFT equation. (d) Pressure dependence of the glass-transition temperature for DPG (glass transition was defined as a temperature at with $\tau_{\alpha} = 100$ s). The solid line is fitting of the experimental data to the Andersson–Andersson equation. (e) Pressure dependence of the fragility index for DPG. The inset demonstrates the variation of the α -relaxation time as a function of the specific volume calculated from using volumetric data parameterized with the use of Tait EOS. (f) Relaxation times plotted as a function of temperature and volume for DPG. The wire surface was obtained by fitting the experimental data to the modified version ($T-V$) of the Avramov equation.

In Fig. 2 we plot all isobaric data as a function of $1000/TV^\gamma$ with the scaling exponent $\gamma = 1.9$ as determined from the Avramov fit of the $\tau_\alpha(T, V)$ dependence. It can be seen that the data does not collapse perfectly, as it is commonly observed for van der Waals liquids or polymers.

This is a clear indication that the density scaling indeed does not hold for the tested hydrogen bonding liquid. On the other hand, in this study, we were actually able to get a much better collapse of the α -relaxation times measured for DPG under varying thermodynamic conditions, compared with the results reported in the literature for $\gamma = 1.5$ (see Fig. 3 in ref. 25). As we suppose, the reason is that the previous study combines dielectric data that comes from the two sets of experiments utilizing high-pressure setups that differ *e.g.* in the way how the pressure/temperature is transferred to the sample. In contrast, in this study, all isobaric data were collected under the same sample environment. Therefore, the accuracy in determining τ_α for a particular (T, p) condition is greatly reduced. As a result of that, it was possible to achieve, to some degree better, superposition the dielectric relaxation data measured under varying thermodynamic conditions. We note here that the use of the scaling exponent $\gamma = 1.5$ in case of our data makes the $1000/TV^\gamma$ scaling to work even worse (see inset in Fig. 2).

Summarizing this part, we have validated that the glass-transition dynamics of bulk DPG indeed shows typical attributes characteristic for strongly hydrogen bonded liquids such as very weak pressure sensitivity, lack of the isochronal superposition and evident problems with the density scaling. However, in contrast to the previous study, we also found that the deviation from the perfect scaling of the α -relaxation times measured for DPG under varying thermodynamic conditions is not as that pronounced as reported in the literature.

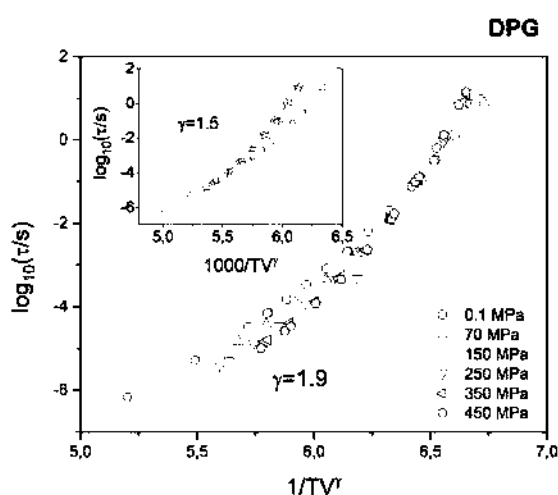


Fig. 2 Test of the density scaling for DPG using isobaric dependences of the α -relaxation time. Using the scaling parameter $\gamma = 1.9$, it is not possible to make a perfect collapse of the α -relaxation time measured at various pressure conditions. The inset demonstrates the same set of data scaled with the use of scaling exponent $\gamma = 1.5$.

3.2 Confinement results

Before testing the density scaling law for DPG embedded within AAO nanopores, we will focus on much different sensitivity of various glass-forming systems to confinement effects. Fig. 3 presents temperature evolution of α -relaxation time recorded for two glass-formers, DPG and PMPS, *i.e.* polymethylphenylsiloxane embedded in AAO nanopores of approximately the same size ($20 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ and $18 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$, respectively). The results demonstrate that the confinement effect seen in the evolution of $\tau_\alpha(T)$ is more pronounced for nanopore-confined PMPS than DPG. In this case, a characteristic departure of the α -relaxation times from the bulk-like behavior shows up already at much faster relaxation times. We relate this effect to kinetic freezing of the interfacial layer at $T_{g,\text{interface}}$ on the experimental time-scale which is accompanied by entering quasi-isochoric (constant volume) conditions. Therefore, $\tau_\alpha(T)$ dependences recorded below $T_{g,\text{interface}}$ was described by isochores generated with the use of high-pressure data for the bulk material. Interestingly, for PMPS, just by varying with the cooling rate it is possible to greatly affect the temperature at which the molecules located in close proximity of the pore walls vitrify. Hence, also the evolution of the α -relaxation times measured within $T_{g,\text{pore}}$ and $T_{g,\text{interface}}$. Although DPG in nanopores shows also a clear departure from the bulk-like dynamics, this effect is not as that pronounced as for PMPS. A characteristic change in the character of the $\tau_\alpha(T)$ dependence occurs for a bit longer relaxation times ($\log_{10}(\tau_\alpha/s) \cong -3$), and it is barely changed by the thermal history of the sample.

To explain this finding we take advantage of the information that comes from the high-pressure studies of the bulk materials. The main difference between DPG and PMPS is the sensitivity of their glass-transition dynamics to pressure/density effects. The former one is very weakly sensitive to compression ($dT_g/dp = 98 \text{ K GPa}^{-1}$), as commonly observed for strongly hydrogen-bonded systems. On the other hand, the segmental dynamics of PMPS – just like for the most of the polymer glass-formers – is fairly sensitive to compression/density changes as quantified by the coefficient $dT_g/dp = 289 \text{ K GPa}^{-1}$.⁵¹ Almost 3-fold difference in the value of dT_g/dp coefficient is a clear indication that the density fluctuations exert more important role on the glass-transition dynamics of PMPS than DPG. Indeed, we can also see in the presence of nanoscale confinement, where only a slight perturbation in volume is able to affect greatly the $\tau_\alpha(T)$ for PMPS. On the other hand, for DPG – which dynamics is primarily controlled by the temperature while not density effects – such minimal frustration in volume is not enough to produce any noticeable changes in the evolution of the α -relaxation time.

In order to make our postulate more robust we present in the insets of Fig. 3 estimated – using volumetric data for DPG41 and PMPS⁵² – changes in the volume frozen at the glass transition temperature of the interfacial layer ($T_{g,\text{interface}}$) as a function of the inverse pore diameter. The volume for nanoconfined liquid is expected to increase with decreasing the pore size.⁵³ However, more importantly, we also found that for both glass-formers the

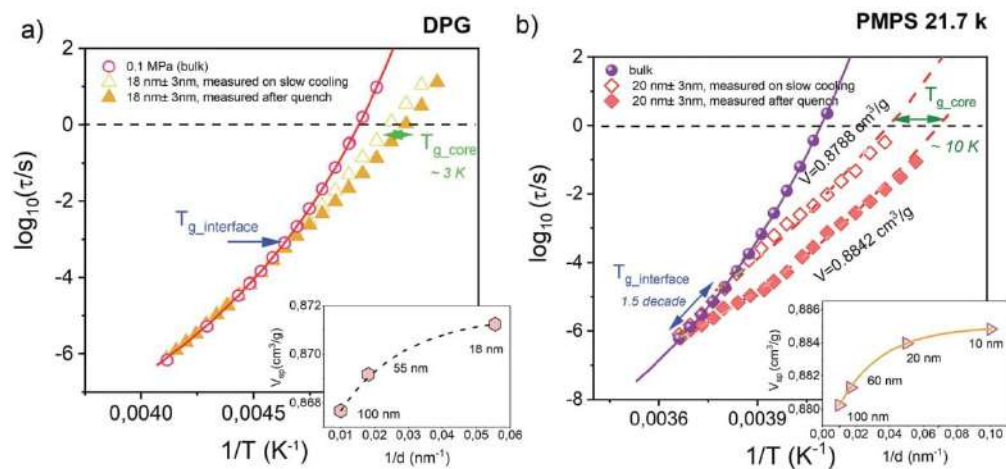


Fig. 3 Temperature dependence of the α -relaxation time measured in the bulk and confined to AAO nanopores of approx. The same pore size for the hydrogen bonding liquid DPG ($dT_g/dp = 98 \text{ K GPa}^{-1}$ – present study) and a siloxane polymer PMPS ($dT_g/dp = 289 \text{ K GPa}^{-1}$).⁵¹ Solid lines denote VFT fits of $\tau_\alpha(T)$ dependence for the bulk materials. Data were recorded by following the same thermal protocols (on slow cooling with 0.2 K min^{-1} and after quench with 10 K min^{-1}). Dashed lines are isochoric dependencies of α -relaxation times determined based on the pressure-dependent dynamics. The same insets show the change in the volume frozen at the glass transition temperature of the interfacial layer ($T_{g_interface}$) as a function of the inverse pore diameter.

volume change which accompanies lowering the pore diameter from 100 nm to ~ 20 nm is comparable, and does not exceed more than $\sim 0.5\%$. Hence, it is evident that the sensitivity of the α -relaxation dynamics to pressure might give us a quick outlook on whether a particular glass-former show significant deviation from the bulk behavior under nanoscale confinement. A similar conclusion has been recently reached in the study of various glass-formers characterized by different behavior under geometrical confinement.⁵⁴

Fig. 4a present temperature dependence of α -relaxation time measured for DPG in AAO nanopores of pore sizes from 100 nm to 18 nm. The bulk $\tau_\alpha(T)$ dependence was given as a reference. It can be seen that at higher temperatures the α -relaxation time for all pore sizes matches with that of the bulk liquid. However, as the temperature decrease, the mean relaxation rate for nanopore-confined DPG starts to deviate from the bulk behavior. At any given temperature below $T_{g_interface}$, the dynamics of DPG confined to AAO nanopores is faster compared to the bulk with the magnitude that increases with lowering the pore diameter. As noted above, the temperature at which a characteristic departure of the $\tau_\alpha(T)$ dependence from the VFT bulk behavior occurs signifies the glass-transition temperature of the interfacial layer.

So far, for all glass-forming liquids and polymers studied under nanopore-confinement, we were able to describe $\tau_\alpha(T)$ recorded below $T_{g_interface}$ with the use of isochoric curves (see e.g. ref. 29, 35, 53 and 55). However, these systems – in contrast to DPG – are also known to satisfy the density scaling law in the bulk. In such a case, isochores can be generated using parametrized T - V version of the Avramov equation (eqn (5)). Herein, we use a model-independent approach to verify if DPG confined to AAO nanopores still follows isochoric dependences. This

approach takes from the empirical finding that isochores scales onto a single master curve when plotted versus T_g/T .⁵⁶ In Fig. 4b, we demonstrate such scaling plot for DPG confined to AAO nanopores of different pore sizes. The data includes $\tau_\alpha(T)$ measured within $T_{g_interface}$ and T_{g_core} plotted versus T_{g_core}/T , where T_{g_core} is defined as a temperature at which $\tau_\alpha = 1 \text{ s}$. From the obtained results we conclude that the dependences of α -relaxation time measured for DPG in nanopores are also isochoric. Note that in order to avoid extrapolation of the confinement data, $\tau_\alpha = 1 \text{ s}$ instead of 100 s was used to define the glass-transition temperature for the core molecules.

In order to ascribe volume values for different pore sizes, we make use of the volumetric data for DPG. First, we determine the temperature at which a characteristic kink in $\tau_\alpha(T)$ dependence occurs and then using volumetric data recorded at ambient pressure determine specific volume which corresponds to this particular 'kink' temperature. The same procedure was applied for DPG infiltrated into AAO with the averaged pores diameter in the range from 100 nm to 18 nm. The next step is to determine the value of the scaling exponent γ from the confinement data. For this purpose, we analyzed the relationship between T_{g_core} and V_{g_core} for DPG confined to nanopores of different sizes. Herein, V_{g_core} is basically a particular isochoric volume frozen for confined liquid below $T_{g_interface}$. Then, the slope of $T_g(V_g)$ in a double logarithmic plot provides a direct estimate of the γ parameter.⁵⁷ As presented in Fig. 4c, the value of the scaling exponent obtained in this way corresponds perfectly well to that determined from the high-pressure studies of the bulk material ($\gamma = 1.9$). Therefore, our results provide new arguments that from the analysis of the confinement data (and with only access to volumetric data at ambient pressure) we are able to obtain consistent information on the density

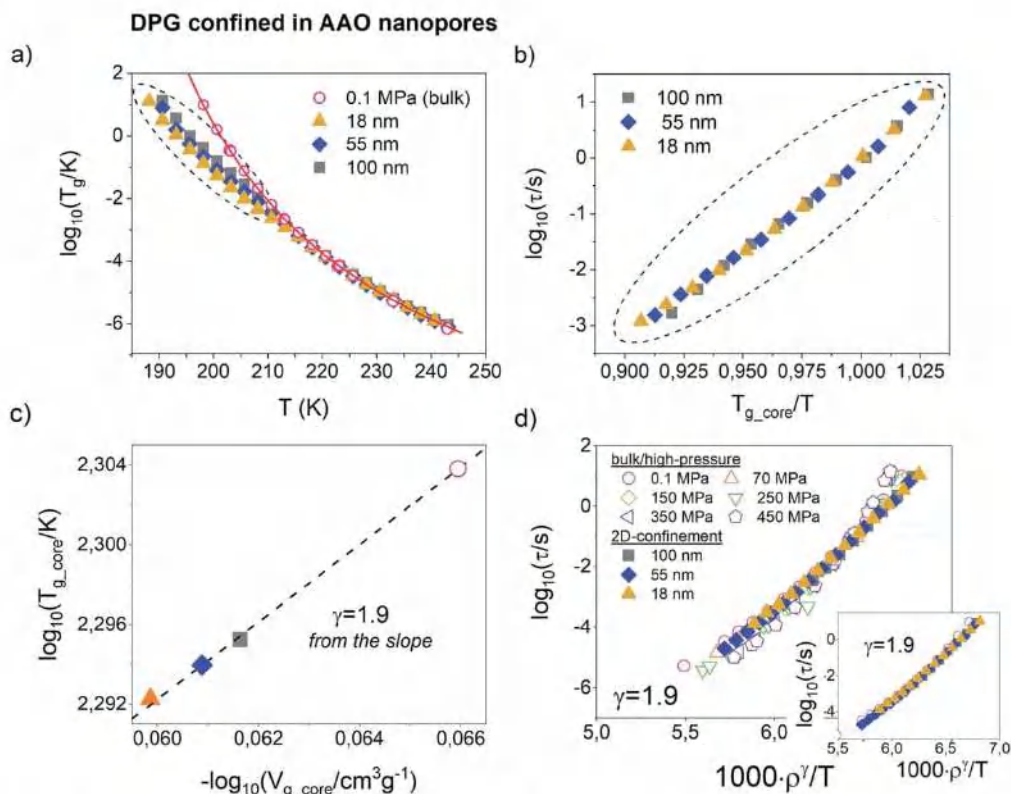


Fig. 4 (a) The α -relaxation time plotted as a function of temperature for DPG in the bulk and confined to alumina nanopores (pore diameters from 100 nm to 18 nm). Dielectric data was recorded on slow cooling ($\sim 0.2 \text{ K min}^{-1}$). The solid line is a fitting of the data to the VFT equation. (b) The α -relaxation times taken from the temperature region at which deviation from the bulk liquid behavior takes place (marked by dashed-line circle in panel (a)) and plotted versus T_{g_core}/T ($T_{g_core} = T$ at which $\tau_\alpha = 1 \text{ s}$). (c) The relationship between the glass transition temperature of the core molecule and the volume of the confined liquid corresponding to that temperature analyzed for different pore sizes and plotted in double logarithmic scale. The slope gives the scaling exponent $\gamma = 1.9$. (d) Testing of density scaling of the α -relaxation time which includes isobaric data measured for DPG in the bulk and confined to AAO nanopores. The best match of the data was achieved with $\gamma = 1.9$. The inset shows density scaling only for nanopore data.

scaling of the α -relaxation dynamics so as from the high-pressure studies.

As the last point, using the obtained value of the scaling parameter γ we have tested the density scaling law for nanopore-confined DPG. The results are demonstrated in Fig. 4d. Note, that for the analysis of the nanopore data we have used $\tau_\alpha(T)$ measured below $T_{g_interface}$. In this temperature region, they are isochores, so the volume for the confined liquid can be easily estimated. For comparison, we have also included ρ^γ/T scaling plot obtained for DPG in a standard way, *i.e.* using isobaric dielectric relaxation times measured at ambient and elevated pressure (results presented in Fig. 2). By combining high-pressure and confinement data we see that the density scaling breaks down meaning that we cannot describe accurately the dynamics of supercooled liquid DPG as a function of single scaling parameter $1000\rho^\gamma/T$ in the entire T - V thermodynamic space. On the other hand, it can be also observed that isochoric dependences of the α -relaxation times for confined DPG can be made to collapse to a single master curve when

plotted versus ρ^γ/T with $\gamma = 1.9$ (see inset in Fig. 4d). Before taking this surprising finding to stand in disagreement with the bulk results, one needs to take into account the change of the density which accompanies confining investigated liquid to nanometer size pores and its pressurization. As noted before, the expected frustration in density for DPG in 18 nm pores is less than 0.5%. In contrast, compression of supercooled liquid DPG from 0.1 MPa to 450 MPa will change its density by roughly 7–8%. From the literature results, it is also known that the power-law density scaling breaks down for large variations in the density, while it still works at a very narrow density range.²⁷ This seems to be the case in the present study. For DPG, the density change which accompanies the increase of pressure from by 100 MPa is $\sim 1.5\%$. Note in Fig. 2 that even the neighboring pairs of isobars: (i) 0.1 MPa and 70 MPa, (ii) 150 MPa and 250 MPa, (iii) 350 MPa and 450 MPa can be made to collapse individually while never all together. As we suppose, when the density scaling concept does not apply for bulk material, it should not apply either in nano-confinement. The same value of

the scaling exponent γ obtained from the independent analysis of the high-pressure and confinement data suggests that the information obtained from both approaches is consistent. And, that they both should follow the same rules. However, for the hydrogen-bonded liquid DPG changes in the density induced in the presence of 2D geometrical constraints seems to be surprisingly far too small to violate the density scaling law.

4 Conclusions

Our results have confirmed that DPG in bulk exhibits lack of the isochronal superposition and it is a substance weakly sensitive to pressure. Besides, the fragility index for DPD increases with increasing pressure. Furthermore, DPG in bulk is not subject to the concept of density scaling. However, as opposed to previous studies, we have observed that relaxation times measured under different thermodynamic conditions can be better imposed on a single master curve.

As shown, we have compared the temperature dependence of relaxation times for DPG and polymethylphenylsiloxane (PMPS) confined in nanopores and we have shown that in the case of DPG, confinement effect is less pronounced than for PMPS. Based on these observations, we have shown that the sensitivity of dynamics to pressure allows determining whether a particular substance in nanoconfined shows a pronounced deviation from the bulk behavior. For DPG, confined in nanopores, dynamics become faster with decreasing pore diameter. Interestingly, the relaxation times τ_α above the glass transition temperature of the interfacial layer can be described using isochores, as in the case of substances subject to the density scaling law. Based on the temperature of the core molecule ($T_{g,core}$) and the isochoric volume ($V_{g,core}$), we estimated the scaling parameter γ , which very well coincides with the parameter obtained for DPG in bulk. Moreover, the use of this parameter allows imposing the isochoric relaxation times to a single master curve. This is not possible with combined data for bulk materials and nanoscale. We believe that if the concept of density scaling does not apply to the bulk material, it should not apply to confinement systems. However, in the case of DPG, the changes in density caused by the nano-confinement are too small to disturb the density scaling law. On the other hand, both high-pressure data and the analysis of the confined dynamics suggest that the information obtained from both approaches is consistent, as evidenced by the same value of the scaling parameter.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

K. A. acknowledge financial support from the Ministry of Science and Higher Education within 'Inventus Plus' project (0001/IP3/2016/74). K. C. is grateful for the financial assistance from National Science Centre (Poland) within the Project OPUS 14 nr. UMO-2017/27/B/ST3/00402.

Notes and references

- 1 C. A. Angell, *Science*, 1995, **267**, 1924–1935.
- 2 P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature*, 2001, **410**, 259–267.
- 3 M. D. Ediger, C. A. Angell and S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13200–13212.
- 4 E. Leutheusser, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1984, **29**, 2765–2773.
- 5 P. G. Debenedetti, T. M. Truskett, C. P. Lewis and F. H. Stillinger, *Adv. Chem. Eng.*, 2004, **28**, 21–79.
- 6 C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**, 3113–3157.
- 7 A. Tölle, *Rep. Prog. Phys.*, 2001, **64**, 1473–1532.
- 8 C. Dreyfus, A. Aouadi, J. Gapinski, M. Matos-Lopes, W. Steffen, A. Patkowski and R. M. Pick, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **68**, 11.
- 9 C. Dreyfus, A. Le Grand, J. Gapinski, W. Steffen and A. Patkowski, *Eur. Phys. J. B*, 2004, **42**, 309–319.
- 10 C. Alba-Simionesco, A. Cailliaux, A. Alegría and G. Tarjus, *Europhys. Lett.*, 2004, **68**, 58–64.
- 11 G. Floudas, M. Paluch, A. Grzybowski and K. Ngai, *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- 12 R. Casalini and C. M. Roland, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2004, **69**, 3.
- 13 F. Kremer and A. Loidl, *The Scaling of Relaxation Processes—Revisited*, Springer International Publishing, Cham, 2018.
- 14 A. Grzybowski, K. Grzybowska, M. Paluch, A. Swiety and K. Koperwas, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2011, **83**, 041505.
- 15 U. R. Pedersen, N. P. Bailey, T. B. Schröder and J. C. Dyre, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 015701.
- 16 C. M. Roland, S. Bair and R. Casalini, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 124508.
- 17 D. Coslovich and C. M. Roland, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 1329–1332.
- 18 R. Casalini, U. Mohanty and C. M. Roland, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 014505.
- 19 P. Mausbach and H. O. May, *Fluid Phase Equilib.*, 2014, **366**, 108–116.
- 20 P. Mausbach, A. Köster, G. Rutkai, M. Thol and J. Vrabec, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 244505.
- 21 S. Pawlus, R. Casalini, C. M. Roland, M. Paluch, S. J. Rzoska and J. Ziolo, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2004, **70**, 4.
- 22 C. M. Roland, S. Bair and R. Casalini, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 124508.
- 23 C. M. Roland, R. Casalini, R. Bergman and J. Mattsson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 012201.
- 24 C. M. Roland and R. Casalini, *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**, 2581–2587.
- 25 R. Casalini and C. M. Roland, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2007, **76**, 041503.
- 26 H. W. Hansen, B. Frick, S. Capaccioli, A. Sanz and K. Niss, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 214503.

- 27 L. Bohling, T. S. Ingebrigtsen, A. Grzybowski, M. Paluch, J. C. Dyre and T. B. Schroder, *New J. Phys.*, 2012, **14**, 113035.
- 28 T. C. Ransom and W. F. Oliver, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, **119**, 025702.
- 29 K. Adrjanowicz, K. Kaminski, M. Tarnacka, G. Szklarz and M. Paluch, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 696–702.
- 30 K. Adrjanowicz, K. Kaminski, K. Koperwas and M. Paluch, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 265702.
- 31 K. Adrjanowicz, K. Kołodziejczyk, W. K. Kipnusu, M. Tarnacka, E. U. Mapesa, E. Kaminska, S. Pawlus, K. Kaminski and M. Paluch, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 14366–14374.
- 32 W. K. Kipnusu, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg and F. Kremer, *J. Chem. Phys.*, 2017, **146**, 203302.
- 33 R. Richert, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, **62**, 65–84.
- 34 M. Alcoutlabi and G. B. McKenna, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, **17**, R461–R524.
- 35 G. Szklarz, K. Adrjanowicz, M. Tarnacka, J. Pionteck and M. Paluch, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 1384–1395.
- 36 K. Grzybowska, S. Pawlus, M. Mierzwa, M. Paluch and K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 144507.
- 37 H. W. Hansen, A. Sanz, K. Adrjanowicz, B. Frick and K. Niss, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 518.
- 38 C. León, K. L. Ngai and C. M. Roland, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 11585–11591.
- 39 S. Alexandris, P. Papadopoulos, G. Sakellariou, M. Steinhart, H. J. Butt and G. Floudas, *Macromolecules*, 2016, **49**, 7400–7414.
- 40 M. Paluch, *Dielectric Properties of Ionic Liquids*, Springer, 2016.
- 41 R. Casalini and C. M. Roland, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11951–11956.
- 42 R. Kohlrausch, *Ann. Phys.*, 1847, **72**, 393.
- 43 G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 1970, **66**, 80–85.
- 44 H. Vogel, *Phys. Z.*, 1921, **22**, 645–646.
- 45 G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, **8**, 339–355.
- 46 G. Tammann and W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1926, **156**, 245–257.
- 47 S. P. Andersson and O. Andersson, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2999–3006.
- 48 C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch and R. Casalini, *Rep. Prog. Phys.*, 2005, **68**, 1405–1478.
- 49 R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4201–4209.
- 50 P. G. Tait, in *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S., HMSO*, London, 1888.
- 51 S. Pawlus, S. J. Rzoska, J. Ziolo, M. Paluch and C. M. Roland, *Rubber Chem. Technol.*, 2003, **76**, 1106–1115.
- 52 M. Paluch, R. Casalini, A. Patkowski, T. Pakula and C. M. Roland, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **68**, 5.
- 53 K. Adrjanowicz and M. Paluch, *Phys. Rev. Lett.*, 2019, **122**, 176101.
- 54 A. Talik, M. Tarnacka, M. Geppert-Rybczynska, A. Minecka, E. Kaminska, K. Kaminski and M. Paluch, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 5549–5556.
- 55 K. Adrjanowicz, K. Kaminski, K. Koperwas and M. Paluch, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 265702.
- 56 M. Paluch, E. Masiewicz, A. Grzybowski, S. Pawlus, J. Pionteck and Z. Wojnarowska, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 134507.
- 57 M. Paluch, K. Grzybowska and A. Grzybowski, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 205117.

A2. Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid S-Methoxy-PC Confined in Anodic Aluminum Oxide Nanopores

Autorzy: K. Chat, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz.

Referencja: *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123 (21), s. 13365–13376.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02059

Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 4,309

Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140

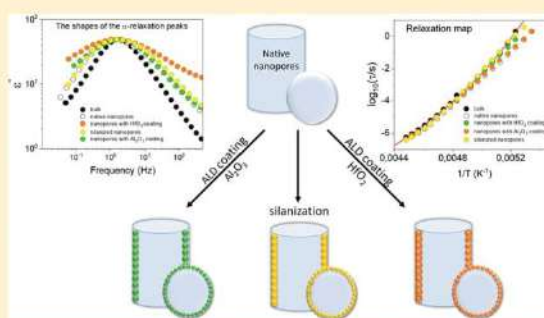
Mój udział w poniższym artykule polegał na przeglądzie literaturowym, przygotowaniu próbek, przeprowadzeniu badań dielektrycznych, współudzialew pomiarach kalorymetrycznych, analizie i interpretacji wszystkich zgromadzonych danych, przygotowaniu rysunków, dyskusji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid S-Methoxy-PC Confined in Anodic Aluminum Oxide Nanopores

Katarzyna Chat,^{*,†,‡,§} Wenkang Tu,^{†,‡,§} Lukasz Laskowski,[§] and Karolina Adrjanowicz^{*,†,‡,§}[†]Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland[‡]Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 75 Pulku Piechoty 1a, 41-500 Chorzow, Poland[§]Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland

Supporting Information

ABSTRACT: In the presence of nanoscale confinement, the role of surface effects come to the fore in determining the glass-transition dynamics of the molecular liquids and polymers. Therefore, by playing with the surface chemistry it is possible to understand better the mechanism which governs the behavior of glass-forming systems at the nanoscale. In this work, we have combined dielectric and calorimetric data to study surface and confinement effects for highly polar glass-forming liquid S-Methoxy-PC constrained within anodic aluminum oxide membranes of different pore sizes. The inner surface of the pores was modified either by silanization or atomic layer deposition (ALD) coatings. For the tested substance in native nanopores, we have observed two glass transition events in the calorimetric response accompanied by a characteristic deviation of the temperature dependence of the α -relaxation time from the Vogel–Fulcher–Tamman law. We found that depending on the hydrophobicity of the ALD layer the glass transition temperature of the interfacial layer tends to decrease, the α -relaxation peak broadens, and the molecular mobility slows down compared to the native pores. These changes are more visible with increasing hydrophobicity of the surface. Silanization was also found to eliminate at least partially the effects caused by nanopore confinement. However, in this study the most pronounced effects were observed only for pores with large diameters.



INTRODUCTION

One of the problems that have been bothering scientists for years is understanding the phenomenon of the glass transition. Glass is an amorphous material that has no ordered crystal structure but exhibits its mechanical properties. The simplest method of obtaining glass is vitrification, that is, to cool the liquid fast enough to avoid crystallization. Although this method has been known for thousands of years, the underlying rules governing this process are not unreservedly understood.^{1–11}

Studies carried out in confined geometry can provide new, essential information on the fundamental aspects of the glass transition.^{12–27} Numerous experimental evidence have shown that one or two-dimensional confinement has a large influence on the dynamics of the glass transition as well as on the phase transitions, surface energy, molecular architecture, or crystallization behavior.^{12,28–30} The two most general features associated with the behavior of glass-forming systems in nanoscale confinement is a systematic decrease of the glass transition temperature and broadening of the α -relaxation, describing cooperative movements of the molecules.²⁹ When restricted only to two-dimensional (2D) nanoconfinement

(nanopores, nanochannels), the presence of hard confining walls makes the dynamics of the molecular systems embedded in nanopores to be strongly heterogeneous and leads to the formation of two layers, interfacial and core. The interfacial layer is characterized by slower dynamics than the dynamics of molecules in the core. The glass transition temperature of this layer is higher with respect to molecules in the bulk.^{12–16} Literature data demonstrates that the vitrification of the interfacial layer leads to the departure from the bulk behavior of α -relaxation time.^{13–15,17,18} On the other hand, the dynamics of molecules in the core is faster than near the confining interface.^{12–16} The presence of two glassy dynamics for molecular liquids confined in nanopores was also seen in calorimetric studies.^{13,14,16,19,20,31,32} The behavior of 2D confined molecules is often discussed in terms of the counterbalance between the confinement and surface effects.^{12,19,28,33–37}

Received: March 4, 2019

Revised: May 6, 2019

Published: May 6, 2019

Surface effects have a large impact on the dynamics of liquids confined in nanopores; for this reason, chemical modification of the inner surface has become an interesting topic to explore.^{38–48} Literature data show that the silanization of the pore walls affects the glass transition temperature of the confined sample.³⁸ Silanization causes the hydrophobicity of the internal pore walls to increase.^{38,43–45} On the basis of experimental results, it was suggested the fluorosilane has little effect on the dynamics of glass transition, while alkylsilanes cause a greater reduction in the glass transition temperature.³⁸ It was also shown that silanization can remove partially or completely the effects caused by confinement.^{45,48–50} However, reducing the pore diameter causes the confinement effects to become more visible.^{49,50} What's more, the silanization of the internal walls of the nanopores affects the evolution of the structure of the interfacial and core layers, with changes in the cooling rate.³⁹ Apart from silanization, there are also other methods of nanopore surface modification.^{41,42} It has been shown that the modification of the pore wall surface with octadecyl phosphonic acid (ODPA) may affect the process of crystallization of liquids in nanopores.⁴¹ Similarly, in anodic aluminum oxide (AAO) membranes coated with an alkyl layer, the degree of crystallinity is reduced compared to native pores.⁴² These data show that the modification of the inner surfaces of the nanopore walls might result in significant changes in the overall behavior of the soft matter spatially constrained at the nanoscale. Understanding the mechanisms which control this effect surely will help to understand better the nature of the glass transition phenomenon. Then, from a more practical point of view, by knowing how to ably control the character of the interactions with the confining surface and its special functionalities, it will be possible to fabricate novel nanomaterials with desired structure and physicochemical properties for a variety of applications, including sensors and smart-coatings.

In this work, we investigate how the modification of the internal surface of the nanopore walls (by silanization and different ALD coatings) will affect the behavior of the embedded material. For these tests, we have chosen molecular liquid S-Methoxy-PC because it is known that this substance is a good glass-former and has a high dipole moment value; consequently, we were able to easily follow its molecular mobility in the presence of nanoscale confinement by using the broadband dielectric spectroscopy (BDS). To the best of our knowledge, this is the first study in which the properties of the molecular glass-forming liquid confined within AAO membranes with the inner surface chemistry altered via atomic layer deposition (ALD) technique are investigated. The two deposited insulating oxides in AAO were hafnium oxide (HfO₂) and aluminum oxide (Al₂O₃). Both oxides are high-k gate dielectrics for large area electronics applications. However, in this study we have taken advantage of their much different hydrophobic/hydrophilic properties. Hafnium oxide (HfO₂) is a very good example of hydrophobic material having a value of the contact angle with water close to the values reported for organic- and fluoro- polymers (120° for the film thickness of 50 nm).^{51–53} On the other hand, aluminum oxide (Al₂O₃) is known from its hydrophilic character (contact angle with water ~40–80° depending on the processing).^{54–56} Although the inner surface of the AAO membranes is hydrophilic and by nature tend to cover with hydroxyl groups, an additional ALD Al₂O₃ coating can eliminate the effect of incorporated impurities introduced during the anodization step and achieve

compositionally uniform pore wall surface, as well as modify the types of the hydroxyl groups present at the surface (privilege of the hydrogen-bonded hydroxyl groups over isolated ones).⁵⁷ The presence of such impurities potentially could have a significant impact on the near-surface structure and hence also the behavior of nanopore-confined liquid.^{58,59} Our measurements show the hydrophobic character of the nanopores walls significantly affect the relaxation dynamics associated with the glass transition. We observe broadening of the α -relaxation peak and slowing down of the liquid dynamics in nanopores with a hydrophobic surface produced either via silanization or HfO₂ coating.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. S-Methoxy-PC (>98.0% purity) (C₃H₈O₄; Mw = 132.11 g/mol, IUPAC name (S)-(-)-4-(Methoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one) purchased from TCI Chemicals (India). The chemical structure of S-Methoxy-PC can be found in Figure 1. The sample was provided as a transparent liquid and

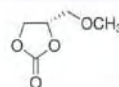


Figure 1. Chemical structure of S-Methoxy-PC used in this study.

used without further purification. The glass transition temperature T_g of S-Methoxy-PC in the bulk as determined from dielectric relaxation studies is $T_g = 185$ K.⁵⁸

Methods. Preparation of the Samples. Native AAO Nanopores. We used anodized aluminum oxide (AAO) native membranes (pore diameter of 10, 40, 120 nm; the pore depth was 50 μ m for pore diameter of 10 nm and 100 μ m for the remaining membranes). AAO membranes used in this study were provided by Inredox (U.S.A.) and 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. Upon dielectric measurements, such nanochannels with a liquid confined inside act as small capacitors connected in parallel. The diameter of AAO membrane with a pore diameter of 10 nm is 10 mm and its thickness is 50 μ m whereas the diameter of other native membranes is 13 mm and its thickness is 100 μ m. The porosity of AAO membranes used in this study varies within 12–16%. Before infiltration, the membranes were dried at 483 K under vacuum for 24 h to remove all volatile impurities from the nanopores. The membranes were weighed before and after filling. Then, the AAO membranes were immersed in S-Methoxy-PC, and the entire system was held at $T = 333$ K to allow the liquid to flow inside the nanopores by capillary forces. The filling was completed when the mass of the membrane ceased to change. After filling, the membranes were dried using a delicate dust-free tissue. On the basis of the membrane porosity, the density of the investigated material, and the mass of the membrane before and after infiltration, it was estimated that the filling degree of S-Methoxy-PC in AAO nanopores varies within 75–95%.

AAO Nanopores with ALD Coating. The alumina nanopores with different ALD coatings of the inner surface walls (pore diameter of 25 nm, pore depth 50 μ m) were fabricated by Inredox (USA). Details on ALD technology of AAO can be found on the supplier's Web site. The diameter of alumina membranes with different ALD coating is 10 mm and its

thickness 50 μm . The ALD coating was 5 nm of HfO_2 and 5 nm of Al_2O_3 , so that the actual pore diameter is reduced to 15 nm. Before infiltration, the membranes were kept at 373 K in a vacuum oven. Herein, we wish to avoid HfO_2 to take other crystalline phases at high temperatures. The process of filling ALD coated pores with S-Methoxy-PC was exactly the same as for native AAO membranes. Based on the membrane porosity, the density of the tested liquid at room temperature and the membrane mass before and after infiltration, it was estimated that the filling degree of S-Methoxy-PC in alumina nanopores with different ALD coatings varies within 80–90%.

Silanized Membranes. The membranes used for silanization were provided by Synkera (pore diameter 18 nm, 100 nm, pore depth 50 μm). The diameter of the silanized nanopores is 10 nm and its thickness 50 μm . Chlorotrimethylsilane (CITMS) was purchased from Aldrich and used as supplied. Just before the silanation process, we dried the membrane under vacuum in the temperature of 423 K for 24 h in order to remove any excess of water from the pores. Then, the completely dry matrices were immersed in the solution of CITMS in toluene (3% of volume) in the Teflon chamber of hydrothermal synthesis autoclave reactor. Subsequently, we 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 the channels by the solution. Then, we closed the dish in the autoclave and placed into the thermal chamber for 24 h in the temperature of 343 K. After this time, the samples were rinsed with toluene, immersed in the pure toluene again, and put into an ultrasonic bath for 1 h in order to remove any excess of the CITMS and avoid of its polymerization. We repeated the procedure twice. Afterward, samples were dried in a vacuum for 2 h. This procedure allows the deactivation of the hydroxyl groups at the surface and thus hydrophobized the nanopores walls; see the schematic picture presented in Figure 2.

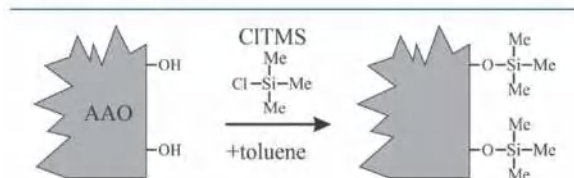


Figure 2. Schematic representation of the AAO matrix silanation. AAO: anodic alumina oxide, CITMS: chlorotrimethylsilane, Me: methyl group.

The process of infiltration S-Methoxy-PC into silanized nanopores was the same as for native AAO. On the basis of the membrane porosity, the density of S-Methoxy-PC and the matrix mass before and after infiltration, it was estimated that the filling degree of S-Methoxy-PC in silanized nanopores varies within 75–95%.

Dielectric Spectroscopy. Dielectric relaxation studies for bulk and nanopore-confined were carried out by using a Novocontrol Alpha analyzer. For bulk measurements of S-Methoxy-PC, we used standard plate electrodes with a diameter of 20 mm, separated by a Teflon spacer. Native alumina membranes AAO, alumina membranes with ALD coatings, as well as silanized membranes filled with investigated liquid were placed between two round electrodes (the diameter of the electrode was matched to the diameter of

the membranes). Bulk and confined samples were measured as a function of temperature in the frequency range from 10^{-1} to 10^6 Hz. The temperature was controlled with stability better than 0.1 K by Quatro system. Dielectric measurements were performed in the temperature range of 177–223 K. Dielectric spectra were recorded on both cooling and heating, as it is well established that these two might produce a bit different dynamics for the nanopore-confined samples. The time-dependent tests were also carried out using the Novocontrol Alpha analyzer at 192 K over the same frequency range in the time of 600 s for up to ~ 24 h. Here, it should be noted that the dielectric data measured in this way actually represent a combined response of loss-free alumina matrix and the studied liquid embedded in the nanopores where both materials have different conductivities and permittivities. Because for the geometry under present investigation the electric field runs along the pore axes, the entire problem of inhomogeneous dielectrics can be modeled using an equivalent circuit consisting of two capacitors connected in parallel, $1/Z^*_{\text{composite}} = 1/Z^*_{\text{confined_liquid}} + 1/Z^*_{\text{AAO_membrane}}$. In such nanopore-composite scenario, the only variable which will be affected is the intensity of the dielectric signal of confined glass-forming material whereas not the position of the maximum or the breadth of the α -relaxation peak (see supporting materials in refs 60 and 61). For example, Figure S5 in the Supporting Information shows the dielectric loss spectra for S-methoxy-PC confined in AAO nanopores with Al_2O_3 coating after subtracting the matrix signal.

Differential Scanning Calorimetry. Calorimetric measurements for S-Methoxy-PC in bulk and confined within AAO nanopores were carried out using a Mettler-Toledo differential scanning calorimetry (DSC) apparatus equipped with a liquid nitrogen cooling device and a ceramic HSS8 sensor. Temperature and enthalpy calibrations were performed by using indium and zinc standards. Bulk sample and crushed AAO membranes containing confined S-Methoxy-PC were placed in an aluminum crucible and sealed. DSC thermograms were recorded at a rate of 10 K/min in the temperature range of 153 to 293 K. Glass transition temperature values were determined as the point corresponding to the midpoint inflection of the extrapolated onset and end of the transition curve.

Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry. For the analysis of the dynamic behavior of the sample in the frequency range from 5 to 25 mHz, we used temperature-modulated differential scanning calorimetry (TMDSC). The measurements were carried out at a heating rate of 2 K/min and temperature amplitude of the pulses of 0.5 K.

RESULTS AND DISCUSSION

Native Nanopores. The dielectric loss spectra were measured for S-Methoxy-PC in the bulk state and when confined in native and surface-modified AAO nanopores. The dielectric data for S-Methoxy-PC in the bulk state has been previously presented in the literature.⁵⁸ We have found that our results are in a good agreement with these data. In Figure 3a, we show representative dielectric loss spectra for the tested substance confined in native AAO nanopores of 40 nm pore diameter. In the dielectric spectra of S-Methoxy-PC confined in nanopores, we can see two separate relaxation processes. The first one, α -relaxation, is associated with cooperative movements of the molecules. The second process, seen at low frequencies, is most probably related to the Maxwell–Wagner–Sillars polarization (as due inhomogeneous dielec-

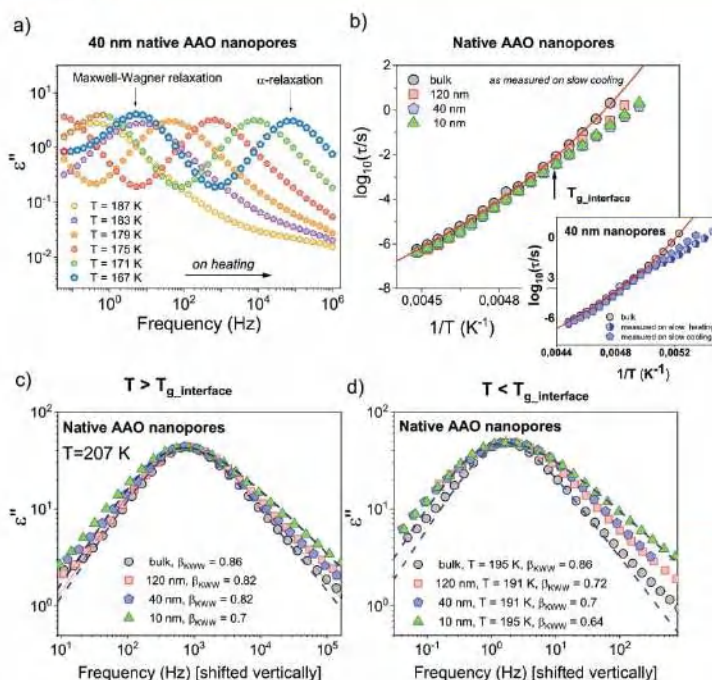


Figure 3. (a) Dielectric loss spectra measured at different temperatures for S-Methoxy-PC confined in 40 nm native AAO nanopores. (b) The α -relaxation time plotted as a function of inverse temperature for S-Methoxy-PC in the bulk and confined to native AAO nanopores (pore diameters from 120 to 10 nm). Dielectric data were recorded on slow cooling (0.3 K/min). The solid line is fitting of the data to the VFT equation. The inset shows comparison of $\tau_{\alpha}(T)$ obtained for S-Methoxy-PC confined in 40 nm native AAO nanopores depending on the thermal protocol (on slow cooling with the rate of ~ 0.3 K/min and slow heating with 0.3 K/min followed by fast quenched with the rate of 10 K/min). Comparison of the shape of the α -relaxation peak for S-Methoxy-PC confined to native AAO nanopores (c) at the same temperature ($T = 207$ K) located above $T_{g_interface}$ and (d) for approximately at the same α -relaxation time in the temperature regime below $T_{g_interface}$. Dashed lines are fits to KWW function.

trics) and will not be discussed by us in the following part of this paper. The amplitude, characteristic time scale and the temperature dependence of such process depend on the permittivity and conductivity of the two dielectrics, their particular volume fraction, and the considered geometry/alignment with respect to the electric field.^{62,63} We only note that the additional MW relaxation was detected in the dielectric loss spectra of all confined S-Methoxy-PC samples. However, we also found that the separation between the α -relaxation and the MW relaxation depends on the character of the inner surface of the pore walls. As noted above, the dielectric spectra of nanopore-confined systems are the result of overlapping signals of the membrane and the tested substance. However, the dielectric contribution derived from the AAO membrane is vanishingly remote. In Supporting Information, we show dielectric signals of the empty membranes: native, silanized, and with different ALD coating. As due to the contribution from the Maxwell–Wagner relaxation, in the dielectric response of S-Methoxy-PC confined to native and surface-modified membranes we were not able to detect an additional relaxation process associated with the dynamics of the interfacial layer. Second, the intensity of the interfacial relaxation in alumina nanopores might be completely different than in silica porous glasses. For example, Kremer and co-workers demonstrated⁶⁴ that the interfacial relaxation for salol confined in SiO_2 pores might have almost the same intensity as the α -relaxation. On the other hand, the same material confined to AAO nanopores shows the only

weak interfacial process in the dielectric loss spectra.¹³ This is a clear indication that the strength of the interactions between the confined material and the host matrix plays an important role. We also wish to note that as due to the interactions with the confining surface for that fraction of the molecules which is located close to the pore walls the dipolar reorientation might be strongly impeded (or the orientation of the dipoles might cancel out). Therefore, we might not be able to see in dielectric response explicitly interfacial dynamics. On the other hand, the calorimetric technique is more sensitive to various degrees of molecular freedom. Therefore, as will be demonstrated in a later part of this paper, the mobility associated with the interfacial layer can be still detected in calorimetric response of nanopore confined sample.

In the next step, to get more detailed information on the glass-transition dynamics of S-Methoxy-PC confined to nanopores collected loss spectra were fitted using the Havriliak–Negami (HN) function⁶⁵

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha_{\text{HN}}}]^{\beta_{\text{HN}}}} \quad (1)$$

where ε_{∞} is the high-frequency limit permittivity, $\Delta\varepsilon$ is the relaxation strength, τ_{HN} is the relaxation time, α_{HN} and β_{HN} are the parameters which characterize the shape of the dielectric loss curve, whereas ω is the angular frequency ($\omega = 2\pi f$). From the fits, the α -relaxation time, defined as the relaxation time at

the peak maximum, can be determined using the following analytical expression

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

Obtained in this way, α -relaxation times were used to compare their temperature evolution in the bulk state and under nanopore-confinement. In Figure 3b, we can see the temperature dependence of the α -relaxation time for the S-Methoxy-PC confined in native AAO nanopores of different pore size. As can be seen, for a bulk liquid $\tau_{\alpha}(T)$ dependence can be approximated using the Vogel–Fulcher–Tammann equation^{66–68}

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

where τ_{∞} is the relaxation time, T_0 is the temperature, where τ_{α} goes to infinity, and D_T is the fragility parameter. At higher temperatures, the relaxation time dependence of S-Methoxy-PC in native nanopores shows bulk-like behavior. However, at lower temperatures we observe a characteristic deviation of the dependence $\tau_{\alpha}(T)$ from the Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) relation. A similar finding was also reported in the literature for other glass-forming liquids in confined geometry.^{13–18} These observations are compatible with the proposed two-layer model that describes the dynamics of the liquid placed in the nanopores in terms of the two fractions of the molecules of much different mobility.¹⁷ For this reason, we relate vitrification of the molecules located in close proximity of the pore walls to a characteristic deviation of the temperature dependence of the α -relaxation time from bulk-like behavior. It should be also noted that with decreasing the pore diameter the deviation from the VFT law occurs at higher temperatures. This indicates that the glass transition temperature of the interfacial layer increases with lowering the pore size. Because S-Methoxy-PC is the same as other derivatives of propylene carbonate (PC), being very weakly sensitive to pressure/volume effects,⁶⁹ the deviation from the bulk $\tau_{\alpha}(T)$ dependence in nanopores is not as that pronounced as in the case of other glass-forming liquids or polymers.³⁷ The departure from the bulk-like behavior of $\tau_{\alpha}(T)$ in nanopores can be also related to the exchange process between interfacial and core molecules, as suggested by Arndt et al.¹⁷

In contrast, the kinetic freezing of the molecules located in the center of the pores takes place at a lower temperature, which we defined here as a T at which $\tau_{\alpha} = 10$ s. Using the same definitions, we determined the glass transition temperature S-Methoxy-PC in bulk. This value agrees with the data previously presented in the literature.⁵⁸ Typically, the glass transition temperature is defined for $\tau_{\alpha} = 100$ s. In the present study, we use a shorter relaxation time to avoid extrapolation. The inset in Figure 3b shows that the dependence of $\tau_{\alpha}(T)$ for S-Methoxy-PC confined in native nanopores depends on the thermal protocol. In analogy to the glass-transition event observed for macroscopic samples, fast cooling rates move vitrification of the interfacial layer to a slightly higher temperature compared to that being slowly cooled. Therefore, below $T_{g_interface}$ the α -relaxation dynamics recorded on either slow cooling or slow heating (followed by a rapid quench) are not the same. A similar finding has been also reported in the

literature^{61,70,71} and highlights strongly nonequilibrium character of the glass-transition dynamics in 2D nanoconfinement. Furthermore, in the nanopores there are two fractions of the molecules that differ in mobility. Therefore, we observe two glassy dynamics. The literature describes also a similar phenomenon for thin films. Several glass transition temperatures were observed, which were related to the multilevel structure of the thin films associated with a large gradient of dynamics. Near the supporting substrate, the dynamics is slower, while at the free surface it is increased.^{72–77} However, it should be also remembered that in nanopores we have only two layers, that is, the molecules interacting with the pore walls (interfacial layer) and that in the core. So, in this case there is no so-called “free surface”. In our simple explanation of two Tg’s scenario with a constant ratio between interfacial layer and the core, we actually neglect that with decreasing the pore diameter the surface curvature changes so as the surface tension/interactions between confined liquid and the solid walls. However, this can dramatically change with decreasing the pore size and result in molecular mobility associated with $T_{g_interface}$ to slow down rather than remain constant. Therefore, one should also remember that the surface curvature might have a significant impact on the behavior of the interfacial liquid layer.⁷⁸

Since each relaxation process is characterized not only by its mean relaxation rate but also the distribution of the relaxation times, in the next step we have compared the shapes of the α -relaxation peaks for S-Methoxy-PC confined to native AAO nanopores above and below the glass transition temperature of the interfacial layer ($T_{g_interfacial}$). In the former case, $\tau_{\alpha}(T)$ in nanopores follows that of the bulk liquid, so the relaxation spectra were compared at a fixed temperature, $T = 207$ K. To make such a comparison below $T_{g_interfacial}$ one needs to select relaxation spectra measured at different temperatures and for different pore sizes which have the peak maximum at approximately the same position. Figure 3c,d shows that the distribution of the α -relaxation time in nanopore-confinement is broadened compared to the bulk. This is surely more noticeable below the vitrification temperature of the interfacial layer. Such spectral broadening is a characteristic feature of all glass-forming systems in nanopores^{17,19,25,44,60,79–82} and indicates an increase in heterogeneity of the relaxation dynamics in a spatially restricted environment. This effect magnifies with decreasing the pore size as due to the increase in the number of segments/molecules per unit volume that interact with the surface walls (i.e., which are hindered as due to interactions with the pore walls). Therefore, as shown by Kremer and co-workers silanization of the inner pore walls should counteract this effect and almost completely suppresses broadening distribution of the α -relaxation times.¹⁷ In addition to that, we wish to note that the same effect of broadening the dielectric α -relaxation peak with increasing degree of confinement has been reported for thin polymer films (e.g., ref 83) and it was interpreted in a very similar way, that is, in terms of the heterogeneity of the molecular dynamics related to the introduction of slower modes in the distribution of relaxation times that shows up because of the different time scale of the segmental relaxation at the interface.

We have used the fractional exponent β_{KWW} from the Kohlrausch⁸⁴ and Williams and Watts⁸⁵ function to describe in a more quantitative way the broadening of the α -relaxation peak in nanopores

$$\varphi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_\alpha}\right)^{\beta_{\text{KWW}}}\right] \quad (4)$$

where t is time and τ_α is relaxation time. The value of β_{KWW} varies within 0 and 1 quantifying the nonexponential character of the relaxation process ($\beta_{\text{KWW}} = 1$ corresponds to the exponential power law, classical Debye-type relaxation). Typically, the narrower the width of the relaxation spectrum, the larger the value of β_{KWW} . As can be seen, the value of the stretching exponent β_{KWW} decreases with decreasing the pore diameter, but it also depends on whether we consider it above or below $T_{\text{g,interface}}$. Above $T_{\text{g,interface}}$, it decreases from 0.82 for 120 nm pores to 0.7 at 10 nm pores, whereas below $T_{\text{g,interface}}$ it decreases from 0.72 in 120 nm pores to 0.64 in 10 nm pores. This suggests that the kinetic freezing of the molecules located in close vicinity of the pore walls alters even more the heterogeneous character of the dipolar environment. The value of β_{KWW} for the bulk sample is 0.86 and agrees with the literature data.⁵⁸

We have also carried out standard calorimetric measurements (DSC) for S-Methoxy-PC in the bulk and in the presence of 2D geometrical confinement to confirm our findings and compare with the dielectric data. In Figure 4, we present DSC thermograms for S-Methoxy-PC in the bulk state and within native AAO nanopores. For the bulk sample, there is only one endothermic event related to the vitrification

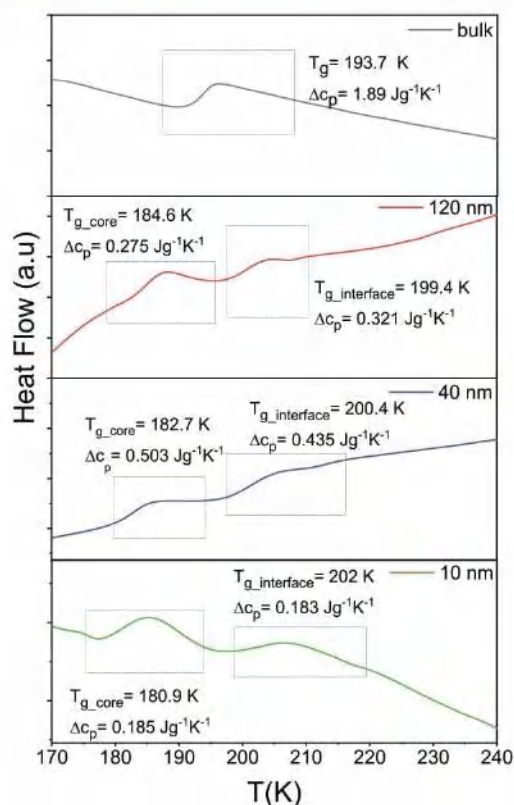


Figure 4. DSC thermograms obtained for bulk and confined within native AAO nanopores S-Methoxy-PC. Thermograms were recorded on heating with a rate of 10 K/min.

process. On the other hand, in DSC thermograms for S-Methoxy-PC embedded in native nanopores we see two glass-transition events. The first process observed at higher temperatures is associated with the vitrification of the interfacial layer. The other one, located at lower temperatures, corresponds to the glass transition of the molecules in the center of the pores. The results presented in Figure 4 demonstrates that with lowering the pore size $T_{\text{g,interface}}$ increases while $T_{\text{g,core}}$ decreases. This agrees with the dielectric results showing that the kink in $\tau_\alpha(T)$ dependence shifts to higher temperature with decreasing the pore size, and that when confined within the smallest pores the dynamics of S-Methoxy-PC is the fastest one when compared to the bulk. A similar finding was also reported in the literature for different glass-forming systems.^{13,14,16,19,20,31,32,21,29,44,86}

Summarizing this part, in Figure 5 we show schematic changes in the glass transition temperatures of the interfacial

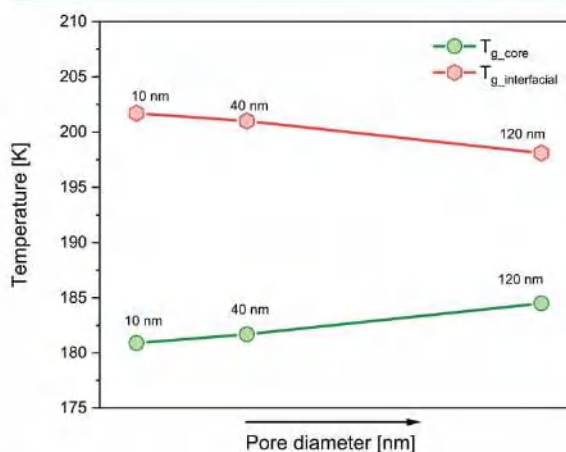


Figure 5. Schematic changes in the glass transition temperature interfacial and core layer as a function of the pore diameter.

and core layers as a function of the pore diameter. We can see that the glass transition temperature of the molecules located near the pore walls decreases with the increase of the pore diameter. In contrast, for molecules in the core we observe an increase in the glass transition temperature. The exact values of the glass transition temperatures are given in Table 1.

Nanopores with Modified Surface. Next, we have analyzed the impact of surface modification on the relaxation dynamics of the investigated liquid. In Figure 6a, we show the temperature dependence of the α -relaxation time for S-Methoxy-PC embedded within AAO nanopores with different ALD coatings, HfO_2 and Al_2O_3 . For 5 nm thickness of the oxide layer, the effective pore diameter is 15 nm. For comparison, we also present data for the tested substance confined in native nanopores of 10 nm pore diameter. Obtained results demonstrate that the dynamics of S-Methoxy-PC confined in nanopores with the HfO_2 coating of the inner walls is slower than the dynamics of the sample in native nanopores of 10 nm pore diameter. We can see that its $\tau_\alpha(T)$ dependence resembles more that for the bulk sample. The characteristic deviation from the VFT law occurs at a lower temperature. On the other hand, for S-Methoxy-PC embedded in nanopores with Al_2O_3 coating, we do not observe a similar effect. Its temperature dependence is almost the same

Table 1. Vitrification Temperatures of the Interfacial and Core Layers for S-Methoxy-PC in the Bulk and Confined in AAO Nanopores^a

	BDS		DSC	
	T_{g_core}	$T_{g_interfacial}$	T_{g_core}	$T_{g_interfacial}$
bulk	189 K		190 K	
120 nm	185 K	198 K	185 K	199 K
40 nm	182 K	201 K	183 K	200 K
10 nm	181 K	202 K	182 K	202 K
25 nm (ALD: 5 nm Al ₂ O ₃)	182 K	205 K	183 K	207 K
25 nm (ALD: 5 nm HfO ₂)	182 K	197 K	183 K	200 K
100 nm (silanized)	182 K	198 K	183 K/188 K (0.5 K/min)	201 K/199 K (0.5 K/min)
18 nm (silanized)	184 K	203 K	184 K	202 K

^aData were estimated based on dielectric (BDS) and calorimetric (DSC) measurements. DSC data were recorded on heating with a rate of 10 K/min.

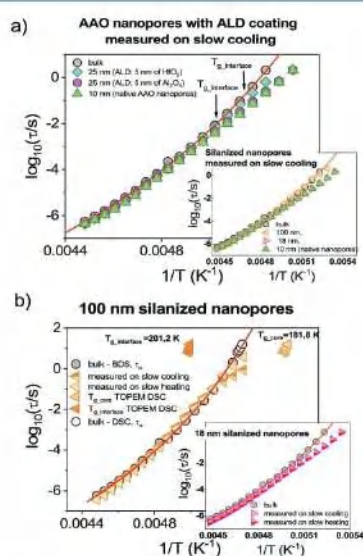


Figure 6. (a) The α -relaxation time plotted versus the inverse of the temperature for S-Methoxy-PC in the bulk and confined to native AAO nanopores (pore diameters 10 nm) and as well as to alumina nanopores with different ALD coatings of the inner surface walls. The solid line is fitting of the data to the VFT equation. The inset shows the temperature dependence of the α -relaxation time measured in the bulk and confined to nanopores AAO of different pores size and silanized surface. (b) The α -relaxation time plotted as a function of the inverse of the temperature for S-Methoxy-PC in the bulk and confined in 100 nm silanized nanopores as measured on slow cooling (with 0.3 K/min), slow heating (followed by quench with the rate of 10 K/min), as well as before and after annealing carried out at 192 K. Data were collected using BDS and DSC (TOPEM) techniques. The inset shows temperature dependence of the structural relaxation time for S-Methoxy-PC measured in the bulk and confined to silanized nanopores (pore diameters 18 nm). Dielectric data were recorded with different thermal protocols (on slow cooling with 0.2 K/min and on slow heating with 10 K/min and also before and after annealing carried out at 192 K).

as for the tested sample confined in 10 nm native nanopores. As we assumed, the difference in the glass-transition dynamics of S-Methoxy-PC confined in nanopores with Al₂O₃ and HfO₂ coatings results from the different hydrophobicity of these layers. Hafnium dioxide forms a hydrophobic surface,^{87,88} whereas the Al₂O₃ layer has on the surface hydroxyl groups,⁸⁹ similar to the surface of native nanopores.⁹⁰

The inset in Figure 6a presents the temperature dependence of the relaxation time for S-Methoxy-PC confined in the silanized nanopores of 18 and 100 nm pore diameter. We can see that the dynamics of the tested liquid in the silanized nanopores of 100 nm approximate to the dependence of $\tau_{\alpha}(T)$ for the bulk sample. However, for S-Methoxy-PC confined in silanized nanopores of 18 nm pore diameter, we do not observe any slowing down in dynamics compared to 10 nm pores. The inset in Figure 6b also demonstrates that for S-Methoxy-PC confined in silanized nanopores of 18 nm pore diameter the difference in $\tau_{\alpha}(T)$ dependence measured on slow cooling or either after quench is almost the same. Literature data show that the silanization of nanopores reduces the confined effect. Then the dependence $\tau_{\alpha}(T)$ is similar to the behavior of the bulk sample.^{45,48–50} However, the silanization effect is not observed for pores with small diameters.^{49,50} The fact that we do not observe a slowdown in dynamics for S-Methoxy-PC in silanized nanopores of 18 nm pore diameter can also be caused by an insufficient silanization. This might contribute to a different hydrophobicity of the inner walls of the nanopores of 18 nm pore diameter. Literature data indicate that various hydrophobic surfaces cause different effects on the dynamics of substances in silanized nanopores.³⁸ In Figure 6b, we show again the dependence of $\tau_{\alpha}(T)$ for S-Methoxy-PC confined in 100 nm silanized nanopores. It is clear that the $\tau_{\alpha}(T)$ dependence deviates from the bulk, although this effect is not as pronounced as in the native nanopores. We also observe that the dynamics of the tested liquid in 100 nm silanized nanopores depends on the thermal protocol. For relaxation times recorded on slow cooling, we see that the deviation from the VFT law occurs at a slightly higher temperature than for the data collected after the quench. The above findings point out that indeed the silanization process has not been completed and there must be still some molecules interacting with the pore walls.

To probe the dynamic glass transition of S-Methoxy-PC confined to silanized AAO nanopores, we have also used temperature-modulated differential scanning calorimetry (TMDSC). In Figure 6b, we see that for bulk S-Methoxy-PC the dependence $\tau_{\alpha}(T)$ determined from TMDSC studies coincides with the dielectric data. In nanopores, the presence of two glass transition dynamics was detected upon TOPEM measurements. On the basis of the collected results, we have determined the temperature evolution of the relaxation times that corresponds to the dynamics of the molecules at the interfacial layer and in the center of the pores. The data

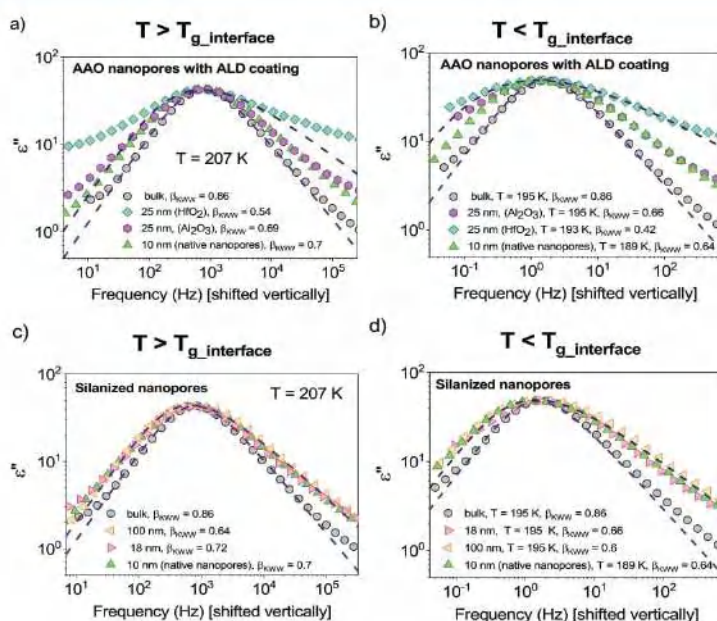


Figure 7. (a–d) Comparison of the shape of the α -relaxation peak for S-Methoxy-PC confined to AAO nanopores with modified inner walls surface either by ALD treatment or silanization recorded at the same temperature ($T = 207$ K) that is above $T_{g_interface}$ (panels a,c) and for approximately at the same α -relaxation time in the temperature regime below $T_{g_interface}$ (panels b,d). Dashed lines are fits to KWW function.

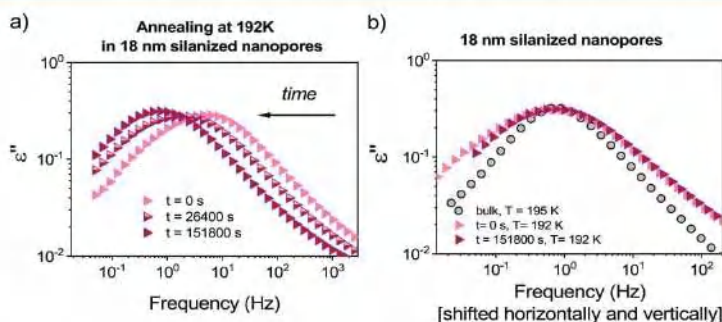


Figure 8. (a) Time-dependent changes in the dielectric loss spectra of S-Methoxy-PC confined to 18 nm silanized AAO nanopores as measured at $T = 192$ K. (b) Comparison of the shape of the α -relaxation peak at 192 K at the initial and final steps of the annealing process. Bulk spectra at 195 K were used as a reference.

coincides with the results obtained from the dielectric measurements confirming in this way that the deviation of the $\tau_\alpha(T)$ dependence in nanopores is related to vitrification molecules located close to the pore walls. Using the same definition, we define the glass-transition temperature of the molecules in the core determined from the dielectric studies as T at which $\tau_\alpha = 10$ s.

Same as for native nanopores, we have also analyzed the effect of surface modification on the distribution of the α -relaxation times above and below the glass transition temperature of the interfacial layer. As can be seen in Figure 7a,b, the shape of the α -relaxation peak dramatically broadens when S-Methoxy-PC is confined in AAO nanopores with 5 nm HfO_2 coating. The reported value of the parameter β_{KWW} is the smallest one compared to other strategies used by us to modify the inner surface of the pores. On the other hand, for the S-Methoxy-PC in nanopores with Al_2O_3 coating the shape of the α -loss peak is comparable to that found in 10 nm size native

nanopores. It is worth noting that the effect of broadening the distribution of the relaxation time in ALD-coated nanopores is again more visible at low temperatures, that is, below the glass transition temperature of the interfacial layer. Observed by us changes in the shape of the α -relaxation process indicates that the heterogeneous character of the relaxation dynamics in nanopore-confinement increases with increasing hydrophobicity of the surface. Then, in Figure 7c,d we presented a similar comparison of the shapes of α -relaxation peaks for S-Methoxy-PC confined in silanized nanopores of different pore sizes. Above and below the glass transition temperature of the interfacial layer, we can observe a characteristic broadening of the distribution of the relaxation time. The peak for tested substance in silanized nanopores of 100 nm pore diameter is the broadest. Surprisingly, for S-Methoxy-PC confined in 10 nm native nanopores and in silanized nanopores of 18 nm pore diameter, we do not observe a large difference in the shape of the peak so as the value of the parameter β_{KWW} . To

demonstrate that the dynamics of S-Methoxy-PC in silanized nanopores reveals nonequilibrium nature we have performed time-dependent studies carried out for up to 42 h in a set temperature $T = 192$ K after fast cooling.

In Figure 8a, we present time-dependent changes in the dielectric loss spectra of the studied liquid confined to 18 nm silanized pores. As can be seen, over time the α -relaxation peak shifts toward the lower frequencies. This means that the mean relaxation time increases so the molecular motions slow down with time, attempting to reach the time scale characteristic for the bulk material. We have compared the shapes of the α -relaxation peak at the initial and very final stages of the annealing process. Interestingly, Figure 8b shows that the distribution of the relaxation times slightly narrows with time, especially the low-frequency side, though it is still much broader compared to the bulk material.

For the tested substance confined in AAO templates with the modified surface of the inner pores, we also observe two endothermic events on DSC thermograms. In Table 1, we collect values of the glass transition temperature determined for the S-Methoxy-PC in the bulk and 2D confinement estimated based on BDS and DSC measurements. We see that both techniques give approximately similar results. Interestingly, for the tested substance in silanized HfO_2 -coated nanopores we can see that vitrification of the interfacial layer shifts toward lower temperature, as when compared with native nanopores of approximately the same size. We suppose that this effect is due to limited interactions between the confining surface and S-Methoxy-PC molecules, as hydrophobicity should affect the layered model of the molecular alignment and dynamics in nanopores. Figure 9 shows schematic changes

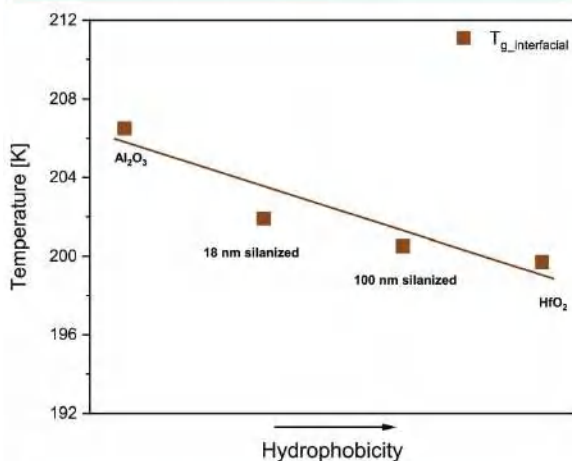


Figure 9. Schematic changes in the glass transition temperature of the interfacial layer as a function of increasing hydrophobicity.

in the glass transition temperature of the interfacial layer as a function of hydrophobicity for S-Methoxy-PC confined in nanopores with modified surface. As shown, the glass transition temperature $T_{g_interfacial}$ decreases with increasing hydrophobicity. Unfortunately, in the case of the core molecules we could not distinguish any change in the glass transition temperature T_{g_core} because the differences are too small (see results collected in Table 1).

CONCLUSIONS

In this work, our aim was to investigate the effect of surface modifications on the dynamics of the molecular liquid, S-Methoxy-PC, confined in AAO nanopores. In order to do that, we have used dielectric and calorimetric techniques. We have shown that the dynamics of S-Methoxy-PC in confinement is faster compared to bulk. Our research has shown the presence of two glass transition temperatures that are related to vitrification of two different layers of molecules in nanopores. The first one is related to the vitrification of the interfacial layer, that is, molecules located in close vicinity of the pore walls.

The second one corresponds to the temperature of the glass transition of the confined molecules at the center of the pores. We have also observed that the shape of the α -relaxation peak broadens with the reduction of the pore diameter. This effect is more pronounced below the glass transition temperature of the interfacial layer. In addition, we have also investigated the effect of surface modification on the dynamics of S-Methoxy-PC confined in AAO nanopores. Our studies have also revealed that the changes in the behavior of the tested substance depend on the character of the inner pore surface. Hydrophobicity of the pores walls significantly influences the dynamics of the tested substance. As shown, the vitrification of molecules in the interfacial layer occurs at a lower temperature compared to native nanopores. The α -relaxation peak is broadened and this is particularly evident for the AAO membrane with HfO_2 coating. Moreover, the characteristic deviation from VFT law occurs at lower temperatures, meaning that the faster dynamics in nanopore-confinement is greatly hindered by the hydrophobic surface. On the other hand, for more hydrophilic Al_2O_3 coating we have not seen such dramatic broadening of the α -relaxation peak, and the glass-transition dynamics is clearly enhanced compared to the bulk. Furthermore, the temperature dependence of the relaxation time is close to the dependence of $\tau_\alpha(T)$ for native nanopores of 10 nm pore diameter. We have also observed that the silanization eliminates at least partially the effects caused by confinement. Therefore, the temperature evolution of the α -relaxation time for S-Methoxy-PC in silanized 100 nm pores deviates only very little from the bulk. Moreover, we also note that the difference between T_{g_core} and $T_{g_interface}$ so as the bulk value of T_g is the smallest one. However, this occurs only when using pores with large diameters, as these are probably more easy to silanize completely.

Summarizing, present results demonstrate that by changing the hydrophilic/hydrophobic character of the internal surface of the pores, we alter the way the molecules interact with the confining walls and hence also changes in the glass-transition dynamics observed in the presence of 2D-confinement.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02059.

Dielectric loss spectra of nonfilled native AAO membranes and silanized membranes before filling as well as empty membranes with ALD coating (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: kchat@us.edu.pl.

*E-mail: kadrjano@us.edu.pl.

ORCID 

Katarzyna Chat: 0000-0002-6972-2859

Wenkang Tu: 0000-0001-8895-4666

Karolina Adrjanowicz: 0000-0003-0212-5010

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by National Science Centre (Poland) within the project OPUS 14 nr. UMO- 2017/27/B/ST3/00402. L.L. acknowledge financial support provided by the National Science Centre (Grant 2017/26/E/ST5/00162)

REFERENCES

- (1) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. Supercooled Liquids and the Glass Transition. *Nature* **2001**, *410*, 259–267.
- (2) Angell, C. A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science* **1995**, *267*, 1924–1935.
- (3) Brüning, R.; Samwer, K. Glass Transition on Long Time Scales. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *46*, 11318–11322.
- (4) Ediger, M. D.; Angell, C. A.; Nagel, S. R. Supercooled Liquids and Glasses. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13200.
- (5) Leutheusser, E. Dynamical Model of the Liquid-Glass Transition. *Phys. Rev. A: At, Mol, Opt. Phys.* **1984**, *29*, 2765–2773.
- (6) Debenedetti, P. G.; Truskett, T. M.; Lewis, C. P.; Stillinger, F. H. Theory of Supercooled Liquids and Glasses: Energy Landscape and Statistical Geometry Perspectives. *Adv. Chem. Eng.* **2001**, *28*, 21–79.
- (7) Angell, C. A.; Martin, S. W.; McKenna, C. A.; Ngai, K. L.; McMillan, P. F. Relaxation in Glassforming Liquids and Amorphous Solids. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 3113–3157.
- (8) Greer, A. L. Metallic Glasses. *Phys. Metall. Fifth Ed* **2014**, *1*, 305–385.
- (9) Turnbull, D. Under What Conditions Can A Glass Be Formed? *Contemp. Phys.* **1969**, *10*, 473–488.
- (10) Gibbs, J. H.; DiMarzio, E. A. Nature of the Glass Transition and the Glassy State. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 373–383.
- (11) Sethna, J. P.; Shore, J. D.; Huang, M. Scaling Theory for the Glass Transition. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1991**, *44*, 4943–4959.
- (12) Richert, R. Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 65–84.
- (13) Adrjanowicz, K.; Kolodziejczyk, K.; Kipnusu, W. K.; Tarnacka, M.; Mapesa, 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.
- (14) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Tarnacka, M.; Szklarz, 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.
- (15) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Koperwas, K.; Paluch, M. Negative Pressure Vitrification of the Isochorically Confined Liquid in Nanopores. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 265702.
- (16) Szklarz, 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.
- (17) 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*, 5377–5390.
- (18) Napolitano, S.; Glynos, E.; Tito, N. B. Glass Transition of Polymers in Bulk, Confined Geometries, and near Interfaces. *Rep. Prog. Phys.* **2017**, *80*, 036602.
- (19) Pissis, P.; Daoukaki-Diamanti, D.; Apekis, L.; Christodoulides, C. The Glass Transition in Confined Liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, L325–L328.
- (20) 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.
- (21) 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.
- (22) Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K.; Stevens, J. R.; Dutcher, J. R. Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2002–2005.
- (23) Rittigstein, P.; Torkelson, J. M. Polymer-Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites: Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 2935–2943.
- (24) Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. The Distribution of Glass-Transition Temperatures in Nanoscopically Confined Glass Formers. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 695–700.
- (25) Pissis, P.; Kyritsis, A.; Daoukaki, D.; Barut, G.; Pelster, R.; Nimitz, G. Dielectric Studies of Glass Transition in Confined Propylene Glycol. *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, 6205–6227.
- (26) Starzonek, S.; Dulski, M.; Kaminski, K.; Paluch, M.; Tarnacka, M.; Adrjanowicz, K.; Mapesa, E. U. Following Kinetics and Dynamics of DGEBA-Aniline Polymerization in Nanoporous Native Alumina Oxide Membranes – FTIR and Dielectric Studies. *Polymer* **2015**, *68*, 253–261.
- (27) Kremer, F.; Arndt, M.; Stannarius, R.; Hempel, E.; Groothues, H. Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2077–2080.
- (28) Alcoutlabi, M.; McKenna, G. B. Effects of Confinement on Material Behaviour at the Nanometre Size Scale. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, R461–R524.
- (29) Jackson, C. L.; McKenna, G. B. Vitrification and Crystallization of Organic Liquids Confined to Nanoscale Pores. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2128–2137.
- (30) Ouyang, G.; Tan, X.; Yang, G. Thermodynamic Model of the Surface Energy of Nanocrystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74*, 195408.
- (31) 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.
- (32) Le Quellec, C.; Dosseh, 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. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2007**, *141*, 11–18.
- (33) Brás, A. R.; Dionísio, M.; Schönhal, 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.
- (34) Gainaru, C.; Schildmann, S.; Böhmer, R. Surface and Confinement Effects on the Dielectric Relaxation of a Monohydroxy Alcohol. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 174510.
- (35) Alba-Simionesco, C.; Coasne, B.; Dosseh, G.; Dudziak, G.; Gubbins, K. E.; Radhakrishnan, R.; Sliwiska-Bartkowiak, M. Effects of Confinement on Freezing and Melting. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, R15–R68.
- (36) 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.
- (37) Talik, A.; Tarnacka, M.; Geppert-Rybczynska, M.; Minecka, A.; Kaminska, 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.
- (38) 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.

- (39) 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.
- (40) Kipnusu, W. K.; Elsayed, M.; Kossack, W.; Pawlus, S.; Adrjanowicz, K.; Tress, 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.
- (41) Floudas, G.; Akram, W.; Steinhart, M.; Duran, H.; Butt, H.-J.; Suzuki, Y. Multiple Nucleation Events and Local Dynamics of Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) Confined to Nanoporous Alumina. *Soft Matter* **2013**, *9*, 9189.
- (42) 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.
- (43) Iacob, C.; Runt, J. Charge Transport of Polyester Ether Ionomers in Unidirectional Silica Nanopores. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 476–480.
- (44) Kremer, F. Dynamics in Geometrical Confinement. *Advances in Dielectrics*; Springer International Publishing: Cham, 2014.
- (45) Valiullin, R.; Papadopoulos, P.; Iacob, C.; Kärger, J.; Schubert, T.; Naumov, S.; Kremer, F.; Sangoro, J. R. Charge Transport and Diffusion of Ionic Liquids in Nanoporous Silica Membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13798.
- (46) Iacob, C.; Sangoro, J. R.; Kipnusu, W. K.; Valiullin, R.; Kärger, J.; Kremer, F. Enhanced Charge Transport in Nano-Confined Ionic Liquids. *Soft Matter* **2012**, *8*, 289–293.
- (47) Kipnusu, W. K.; Kossack, W.; Iacob, C.; Jasiurkowska, M.; Sangoro, J. R.; Kremer, F. Molecular Order and Dynamics of Tris(2-Ethylhexyl)Phosphate Confined in Uni-Directional Nanopores. *Z. Phys. Chem.* **2012**, *226*, 797–805.
- (48) Laeri, F.; Schüh, F.; Simon, U.; Wark, M. *Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals*; Wiley-VCH, 2005.
- (49) Iacob, C.; Sangoro, J. R.; Kipnusu, W. K.; Valiullin, R.; Kärger, J.; Kremer, F. Enhanced Charge Transport in Nano-Confined Ionic Liquids. *Soft Matter* **2012**, *8*, 289–293.
- (50) Kipnusu, W. K.; Kossack, W.; Iacob, C.; Jasiurkowska, M.; Sangoro, J. R.; Kremer, F. Molecular Order and Dynamics of Tris(2-Ethylhexyl)Phosphate Confined in Uni-Directional Nanopores. *Z. Phys. Chem.* **2012**, *226*, 797–805.
- (51) 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 HfO₂ Films. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *283*, 332–338.
- (52) Zenkin, S.; Belosludtsev, A.; Kos, Š.; Čerstvý, R.; Haviar, S.; Netřalová, M. Thickness Dependent Wetting Properties and Surface Free Energy of HfO₂ Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 231602.
- (53) Zenkin, S.; Kos, S.; Musil, J. Hydrophobicity of Thin Films of Compounds of Low-Electronegativity Metals. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 2713–2717.
- (54) Santos, F. de P.; Campos, E. de; Costa, M.; Melo, F. C. L.; Honda, R. Y.; Mota, R. P. Superficial Modifications in TiO₂ and Al₂O₃ Ceramics. *Mater. Res.* **2003**, *6*, 353–357.
- (55) Wang, L.; Han, Y.; Yang, K.; Chen, M.; Lin, H.; Lin, C.; Hsu, Y. Surface & Coatings Technology Hydrophilic/Hydrophobic Surface of Al₂O₃ Thin Films Grown by Thermal and Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition on Plasticized Polyvinyl Chloride (PVC) T-ALD. *Surf. Coat. Technol.* **2016**, *305*, 158–164.
- (56) Saniger, J. M. Contact Angle Studies on Anodic Porous Alumina. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2006**, *11*, 79–87.
- (57) 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.
- (58) Jedrzejowska, A.; Ngai, K. L.; Paluch, M. Modifications of Structure and Intermolecular Potential of a Canonical Glassformer: Dynamics Changing with Dipole–Dipole Interaction. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8781–8785.
- (59) Young-Gonzales, A. R.; Adrjanowicz, K.; Paluch, M.; Richert, R. Nonlinear Dielectric Features of Highly Polar Glass Formers: Derivatives of Propylene Carbonate. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 224501.
- (60) 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.
- (61) Adrjanowicz, K.; Paluch, M. Discharge of Nanopore Confinement Effect on the Glass Transition Dynamics via Viscous Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, 176101.
- (62) Richert, R. Dielectric Spectroscopy and Dynamics in Confinement. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2010**, *189*, 37–46.
- (63) Imbibition, C.; Dynamics, L.; Butt, H.; Floudas, G. Supporting Information - Capillary Imbibition, Crystallization and Local Dynamics of Hyperbranched. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1–10.
- (64) Arndt, M.; Stannarius, R.; Groothues, H.; Hempel, E.; Kremer, F. Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2077–2080.
- (65) Havriliak, S.; Negami, S. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **1967**, *8*, 161–210.
- (66) Vogel, H. The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. *Phys. Zeitschrift* **1921**, *22*, 645–646.
- (67) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.
- (68) Tammann, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit Der Viscosität von Der Temperatur Bie Unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1926**, *156*, 245–257.
- (69) Jedrzejowska, A.; Wojnarowska, Z.; Adrjanowicz, K.; Ngai, K. L.; Paluch, M. Toward a Better Understanding of Dielectric Responses of van Der Waals Liquids: The Role of Chemical Structures Liquids: The Role of Chemical Structures. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 094512.
- (70) 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*, 7373–7380.
- (71) 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.
- (72) Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. Materials Science: Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and in Between. *Science* **2005**, *309*, 456–459.
- (73) El Ouakili, A.; Vignaud, G.; Balnois, E.; Bardeau, J. F.; Grohens, Y. Multiple Glass Transition Temperatures of Polymer Thin Films as Probed by Multi-Wavelength Ellipsometry. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 2031–2036.
- (74) 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.
- (75) Zhang, Y.; Fakhraai, Z. Decoupling of Surface Diffusion and Relaxation Dynamics of Molecular Glasses. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 4915–4919.
- (76) Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. The Distribution of Glass-Transition Temperatures in Nanoscopically Confined Glass Formers. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 695–700.
- (77) 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*, 203330.
- (78) He, F.; Wang, L. M.; Richert, R. Dynamics of Supercooled Liquids in the Vicinity of Soft and Hard Interfaces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 144205.

(79) Alexandris, S.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Dynamics of Unentangled Cis-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3895–3900.

(80) 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.

(81) Kipnusu, W. K.; Elmahdy, M. M.; Mapesa, E. U.; Zhang, J.; Böhlmann, W.; Smilgies, D.-M.; Papadakis, C. M.; Kremer, F. Structure and Dynamics of Asymmetric Poly(Styrene-*b*-1,4-Isoprene) Diblock Copolymer under 1D and 2D Nanoconfinement. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12328–12338.

(82) 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.

(83) Yin, H.; Napolitano, S.; Schönhals, A. Molecular Mobility and Glass Transition of Thin Films of Poly(Bisphenol A Carbonate). *Macromolecules* **2012**, *45*, 1652–1662.

(84) Kohlrausch, R. Nachtrag Über Die Elastische Nachwirkung Beim Cocon Und Glasfaden. *Pogg. Ann. Phys. (III)* **1847**, *12*, 393–399.

(85) Williams, G.; Watts, D. C. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 80–85.

(86) Merino, E. G.; Neves, P. D.; Fonseca, I. M.; Danéde, F.; Idrissi, A.; Dias, C. J.; Dionísio, M.; Correia, N. T. Detection of Two Glass Transitions on Triton X-100 under Confinement. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21516–21528.

(87) Lin, S. S.; Liao, C. S. The Hydrophobicity and Optical Properties of the HfO₂-Deposited Glass. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 353–358.

(88) Dave, V.; Dubey, P.; Gupta, H. O.; Chandra, R. Temperature Dependent Structural, Optical and Hydrophobic Properties of Sputtered Deposited HfO₂ Films. *AIP Conf. Proc.* **2013**, *1576*, 29–32.

(89) Rip, J.; Sioncke, S.; Mueller, M.; Pourtois, G.; Beckhoff, B.; Pierloot, K.; Delabie, A.; Van Elshocht, S. Reaction Mechanisms for Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide on Semiconductor Substrates. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2012**, *30*, 01A127.

(90) Jani, A. M. M.; Yazid, H.; Habiballah, A. S.; Mahmud, A. H.; Losic, D. *Soft and Hard Surface Manipulation of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide (AAO)*; Springer International Publishing: Switzerland, 2015; Vol. 219.

SUPPORTING INFORMATION

The Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid S-Methoxy-PC Confined in AAO Nanopores

Katarzyna Chat,^{1,2} Wenkang Tu,^{1,2} Lukasz Laskowski,³ Karolina Adrjanowicz^{1,2*}*

¹ Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland

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

³ Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences, 31-342
Krakow, Poland

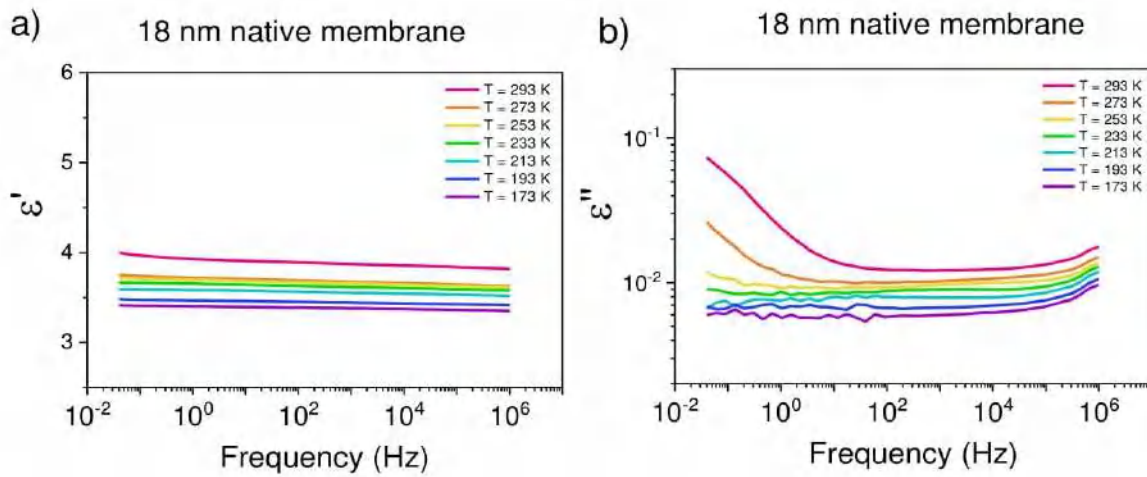


Figure S1. Dielectric response of the empty native AAO membrane (pore diameter 18 nm) measured at different temperatures. Panel (a) shows real and (b) imaginary parts of the complex dielectric permittivity.

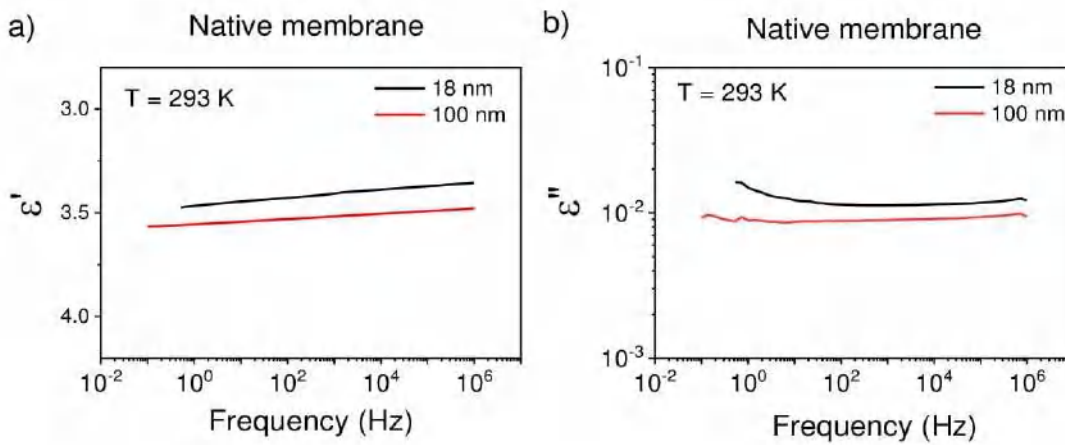


Figure S2. Comparison of the frequency dependence of (a) ϵ' and (b) ϵ'' for empty native AAO membranes (pore diameters 18 nm and 100 nm) as measured at 293 K.

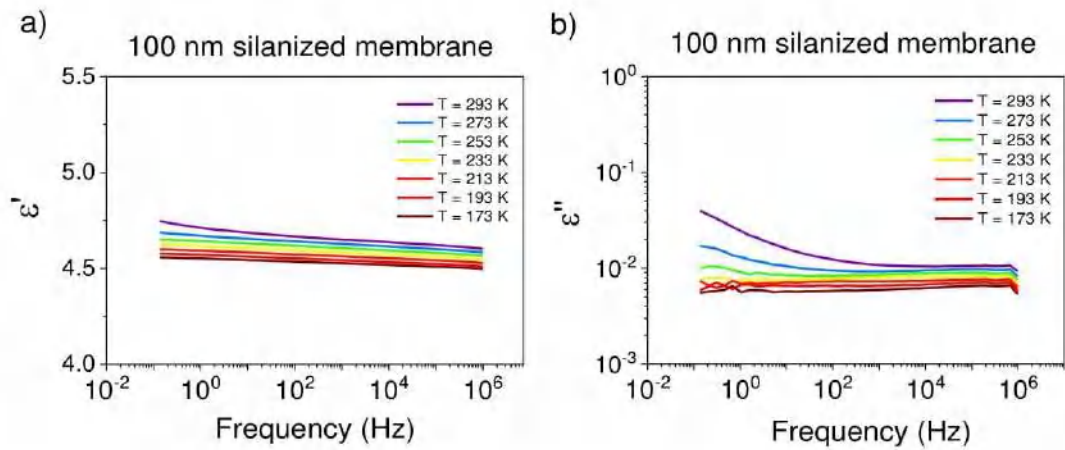
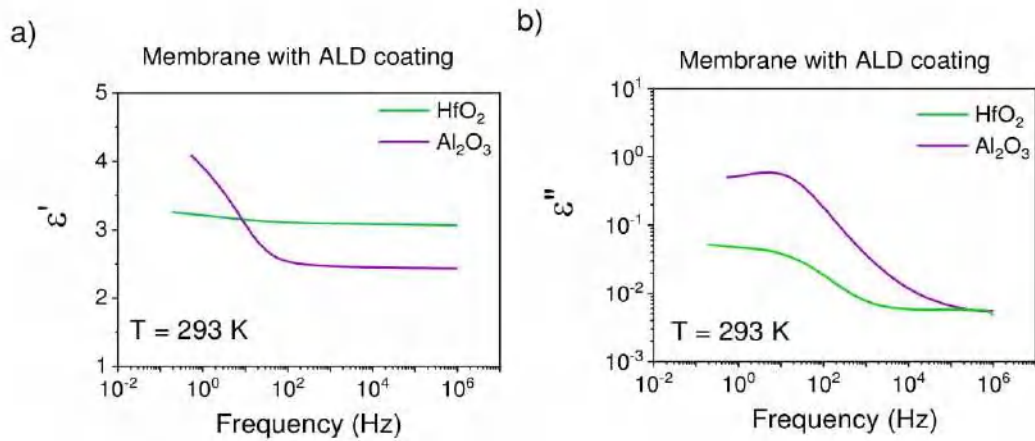


Figure S3. Frequency dependence of (a) ϵ' and (b) ϵ'' for silanized AAO membrane (pore diameters 100 nm) prior to filling with the tested sample as measured at indicated temperatures.



S3

Figure S4. Comparison of the frequency dependence of (a) ϵ' and (b) ϵ'' for empty AAO membranes with 5 nm ALD coating (pore diameters 25 nm) as measured at 293 K.

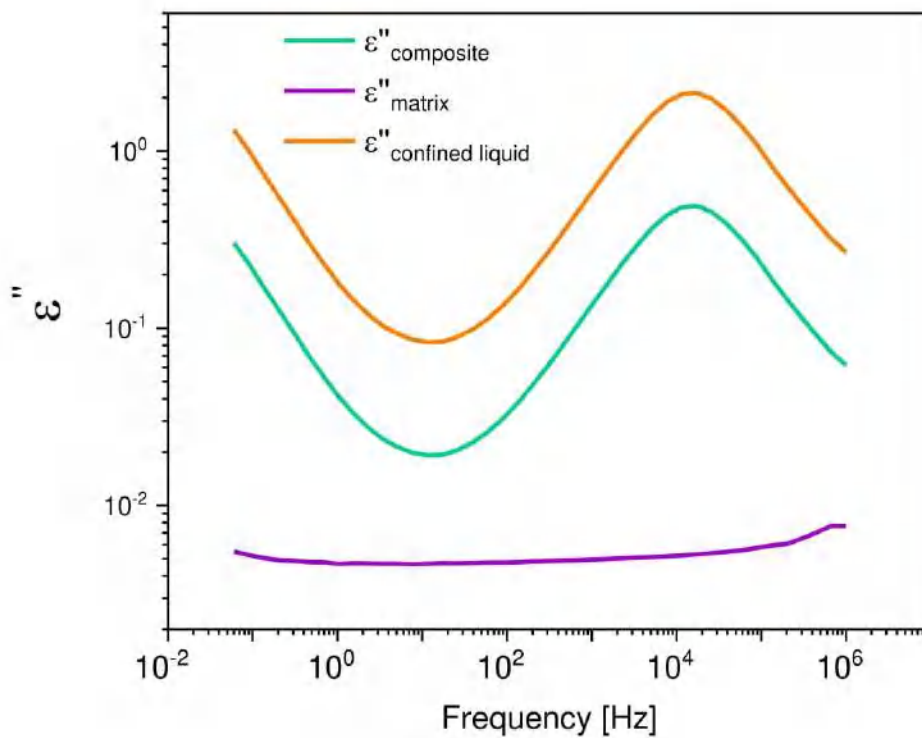


Figure S5. Comparison of dielectric permittivity of matrix, composite (liquid + matrix) and the confined liquid for S-Metoxo PC confined in AAO nanopores with 5 nm Al_2O_3 coating (pore diameters 25 nm).

A3. 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

Autorzy: K. Chał, W. Tu, A. Beena Unni, M. Geppert-Rybczyńska, K. Adrjanowicz.

Referencja: *J. Mol. Liq.*, 2020, 311, 113296.

DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113296

Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 5,358

Liczba punktów czasopisma wg. listy MEIN – 100

Mój udział w poniższym artykule polegał na przeglądzie literaturowym, przygotowaniu próbek, przeprowadzeniu badań dielektrycznych, współudziale w pomiarach kalorymetrycznych oraz pomiarach kątów zwilżania, analizie i interpretacji wszystkich zgromadzonych danych, przygotowaniu rysunków, dyskusji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.



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

Katarzyna Chat^{a,b,*}, Wenkang Tu^{a,b}, Aparna Beena Unni^{a,b},
Monika Geppert-Rybczyńska^c, Karolina Adrjanowicz^{a,b,*}

^a Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland

^b Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 75 Pulku Piechoty 1a, 41-500 Chorzow, Poland

^c Institute of Chemistry, University of Silesia, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 January 2020

Received in revised form 29 April 2020

Accepted 4 May 2020

Available online 7 May 2020

Keywords:

Class transition

Molecular dynamics

Crystallization

Confinement

Dielectric spectroscopy

ABSTRACT

The properties of liquids under geometrical confinement are affected by a subtle counterbalance between the genuine confinement effect and surface conditions. Therefore, depending on the interactions of the guest molecules with the solid surface, the effect caused by increasing geometrical constraints might be diversified. In this work, using Dielectric Spectroscopy (DS) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), we aim to examine the effect of surface modification on the glassy dynamics and crystallization tendency of van der Waals liquid - dimethyl phthalate - embedded within cylindrical nanopores. The inner surface of the pore walls was modified by Atomic Layer Deposition (ALD) using two oxide coatings of much different hydrophilicity, namely, alumina oxide (Al_2O_3) and hafnium oxide (HfO_2). The analysis of experimental data revealed that the changes in the surface conditions produced by both types of ALD coatings do not affect significantly the average time of the α -relaxation and the values of the glass transition temperatures for the interfacial and core layers as compared to native nanopores. However, the distribution of the α -relaxation time clearly broadens in the presence of more hydrophobic HfO_2 coating. Finally, we also show that the changes in the hydrophilic-hydrophobic nature of the pores can be used to control the crystallization tendency of the nano-confined liquid. We found that with increasing the hydrophobic character of the surface crystallization rates increase while the values of the Avrami parameter decrease.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The counterbalance between confinement and surface effects has a significant influence on the properties of the molecular liquid confined in nanopores [1–8]. For this reason, scientists are increasingly interested in understanding what is the effect of chemical or either physical modification of the inner surface of the pore walls on the phase transitions and glassy dynamics of the spatially constrained materials [7,9–26].

Numerous studies have shown that the changes in the confining surface conditions has a significant impact on the glass transition behavior [7,9,11,12,17,19–26]. One of the most common strategies involves the chemical substitution of the surface-anchored hydroxyl groups by organosilanes. The effect caused by silanization may vary depending on the silanizing agent used. For example, experimental results suggest that alkylsilanes modify the glass transition dynamics more strongly

than fluorosilanes [9]. In native nanopores, the confinement effect is reflected as faster dynamics and deviation of the temperature dependence of the α -relaxation time from the bulk behavior. The temperature at which such phenomenon takes place is associated with the vitrification of molecules that compose the interfacial layer. [1,27–31] Silanization can reduce or even completely eliminate such feature [17,19]. However, with decreasing the pore size, deviation from the bulk behavior becomes more pronounced [17,19]. The relaxation process associated with the retarded mobility of the interfacial layer in native nanopores is not detected in the silanized pores [7,12,20,21,25], and the temperature dependence of the α -relaxation time regain the bulk-like characteristics. [24] It has also been reported that the changes in the cooling rate affect the formation of the core-shell structure in silanized nanopores [11]. Apart from that, modifying the internal surface of the pores by using the ALD technique is another emerging strategy to alter the glassy dynamics of nanopore-confined systems. Recently, we have demonstrated that hydrophobic coating from hafnium oxide is responsible for slowing down molecular movements in strongly polar molecular liquid, S-Methoxy-PC, embedded within AAO

* Corresponding authors at: Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland.

E-mail addresses: kchat@us.edu.pl (K. Chat), kadrjano@us.edu.pl (K. Adrjanowicz).

nanopores. On the other hand, the use of more hydrophilic aluminum oxide does not have a clear effect on the changes in the glass-transition dynamics of nanopore-confined liquid as compared to native pores [22].

In general, geometric confinement has a significant influence on the crystallization tendency of various systems, and the properties of the growing crystals [3,32–42]. Crystallization carried out in confined geometry can be used to control polymorphism and therefore also the most important physicochemical properties of various materials [32,40,41]. Moreover, the crystallization process can be significantly reduced or impeded in nanopores [30,38,42,43]. It is expected that the crystallization process is inhibited when the pore diameter is comparable with the critical nucleus size [43,44]. This obviously gives more privileges to the amorphous state and can be utilized, for example, in pharmaceutical sciences to design novel drug delivery systems [44,45]. Based on the experimental results, it was suggested that a reduction of the pore diameter causes changes in the nucleation mechanism from heterogeneous to homogeneous. [14,43,46] And that spatial restrictions at the nanoscale level affects mostly the nucleation process rather than the crystal growth [43,47]. Nanopore-confinement also affects the phase behavior, in particular, the location of the melting point or the appearance of specific phases transformation in liquid-crystals or ferro-paraelectric transitions [3,48–55].

Apart from the glass-transition behavior, changes in the surface conditions may also alter the crystallization tendency of the confined material [10,14,56]. It has been shown that for the surface-modified alkyl monolayer, the degree of crystallinity is lower than in untreated pores.¹⁰ Furthermore, the surface modification may affect the crystal orientation [56]. The inner surface of the pore walls can also be modified by octadecyl phosphonic acid (OPDA), which inhibits the nucleation of a crystalline phase detected in native nanopores and promote nucleation of the other form [14]. From above consideration, the effect of surface characteristics on the behavior of soft matter confined at the nanoscale level emerge as one of the most vital research topic. Understanding the role of surface effects might also provide new possibilities for numerous applications in pharmacy, food, and material engineering [57–64].

In this work, our aim is to investigate how the surface modification of inner pore walls affects the glass-transition dynamics and crystallization of low-molecular-weight van der Waals liquid, dimethyl phthalate, confined in alumina nanopores of different pores size. We have chosen alumina templates with the inner pore walls modified by Atomic Layer Deposition (ALD) technique. We have made use of two insulating oxides differing in hydrophobicity/hydrophilicity - hafnium oxide (HfO_2) and aluminum oxide (Al_2O_3). Hafnium oxide (HfO_2) is a hydrophobic material [65–67], while alumina oxide (Al_2O_3) hydrophilic [68–70]. Recently, we have studied the effect of changes in the hydrophilic surface conditions introduced by HfO_2 and Al_2O_3 coatings on the glass-transition dynamics of nanopore-confined polar molecular liquid, *S*-Methoxy-PC [22]. Here, we explore this problem for molecular liquid dimethyl phthalate and demonstrate that the surface modification of the pore walls can also affect the crystallization behavior of the tested material. We have observed that similar to native nanopores, the crystallization tendency of dimethyl phthalate embedded within ALD-coated AAO nanopores is reduced compared to the bulk. However, when keeping the same pore sizes while different oxide coatings, the overall rates of crystallization are higher in the presence of a more hydrophobic surface. The hydrophilicity of the pore walls was also found to affect the value of the Avrami parameter. Thus, our study shows that the ability to manipulate with the interfacial interactions between the host and the guest molecules via changes in the hydrophobic-hydrophilic character of the pore walls can be used as a sole parameter to alter the crystallization behavior of nanopore-confined materials.

2. Experimental section

2.1. Materials

Dimethyl phthalate (>99.0% purity) ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$; $M_w = 194.18$ g/mol, IUPAC name: Dimethyl benzene-1,2-dicarboxylate) was purchased from Fluka. The chemical structure of the tested liquid can be found in Fig. 1. The sample was provided as a transparent liquid and used without further purification. At atmospheric pressure, the reported value of the melting temperature is 272.5 K [38]. The value of the glass transition temperature, T_g , determined based on dielectric relaxation study is 198 K, while from dynamic light scattering 191 K [38,71–73].

2.2. Methods

2.2.1. Native AAO nanopores

We have used anodized aluminum oxide (AAO) membranes (pore diameter of 40 nm, 80 nm; the pore depth was 50 μm) purchased from Inredox (USA). 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. Upon dielectric measurements, such nanochannels with a liquid confined inside act as small capacitors connected in parallel. The diameter of AAO membranes is 10 mm, and their thickness 50 μm . The porosity of AAO membranes used in this study varies within 6–12%. Before infiltration, the membranes were dried at 473 K under vacuum for 24 h to remove all volatile impurities from the nanopores. The membranes were weighed before and after filling. Then, the AAO membranes were immersed in tested liquid, and the entire system was held at $T = 323$ K to allow the liquid to flow inside the nanopores by capillary forces. The filling was completed when the mass of the membrane ceased to change. After filling, the membranes were dried using a delicate dust-free tissue. Based on the membrane porosity, the density of the investigated material, and the mass of the membrane before and after infiltration, it was estimated that the filling degree varies within 95–98%.

2.2.2. AAO nanopores with ALD coating

The nanopores with different ALD coatings (pore diameter of 50 and 100 nm, pore depth 50 μm) were fabricated by Inredox (USA). Details on 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 50 μm . We used membranes with ALD coatings: 5 nm of HfO_2 and 5 nm of Al_2O_3 so that the actual pore diameter is reduced to accordingly 40 and 90 nm. The porosity of membranes used in this study varies within 20–24%. Before infiltration, the membranes were dried at 373 K in a vacuum oven. We have not increased the temperature any further as HfO_2 might convert to other

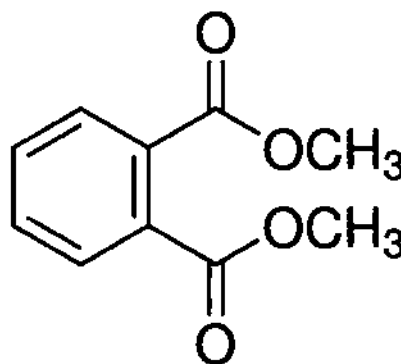


Fig. 1. The chemical structure of dimethyl phthalate.

crystalline phases at high temperatures. The process of infiltration ALD-coated pores with the tested liquid was carried out in exactly the same way as for native AAO membranes. Based on the membrane porosity, the density of the tested liquid at room temperature and the membrane mass before and after infiltration, it was estimated that filling the degree varies in that case within 80–90%.

2.2.3. Dielectric spectroscopy

Novocontrol Alpha analyzer was used to study the relaxation dynamics and crystallization kinetics of dimethyl phthalate confined in AAO nanopores. Alumina templates filled with investigated liquid were placed between two stainless steel electrodes and measured as a function of temperature in the frequency range from 10^{-1} Hz to 10^6 Hz. The temperature was controlled with stability better than 0.1 K by a Quatro system. Dielectric measurements were performed in the temperature range of 183–233 K. Dielectric spectra were recorded on both cooling and heating, as it is well-established that different thermal protocols produce a bit different dynamic for the nanopore-confined samples.

Dielectric data measured in this way represents a combined response of the confined liquid and loss-free alumina matrix not entirely filled with the tested material (air-gaps) where individual components have different permittivities and conductivities. Since for the geometry under the present investigation, the electric field runs along the pore axes, the entire problem of inhomogeneous dielectrics can be modeled using series capacitances. In such a case, the dielectric permittivity of the individual components are additive, thus, $\frac{1}{\epsilon_{par}} = \frac{1-\kappa}{\epsilon_{sam}} + \frac{\kappa}{\epsilon_{air}}$ where

$\epsilon_{air} = 1$, ϵ_{par} is dielectric permittivity of the material inside the nanopores (i.e., the raw data measured using impedance analyzer), ϵ_{sam} is genuine dielectric permittivity of the confined liquid while κ reflects the percentage of nanopores not entirely filled with the liquid. When corrected only for the porosity of the alumina membrane φ , the absolute values of ϵ' and the intensity of the α -relaxation process are changed in confinement ($\epsilon'_{sam} = \frac{\epsilon'_{par} - \epsilon_{AAO}(1-\varphi)}{\varphi}$ and $\epsilon''_{sam} = \epsilon''_{par} / \varphi$).

This is in line with the work by Floudas and co-workers who demonstrated that the only variable which is affected in such a case is the intensity of the dielectric signal of confined glass-forming material while not the position of the maximum or the breadth of the α -relaxation peak [74]. On the other hand, incomplete filling of the pores (air gaps) acts in the same way as insulating layers. That is, it generates an additional relaxation process detected at low frequencies and shifts the α -peak to higher frequencies [75,76]. Assuming that nanopores are filled only up to 80%, we found that the shift of the α -relaxation for confined dimethyl phthalate will not exceed more than 0.1 decades. In this case, changes in the distribution of the relaxation times as due to the presence of air gaps are also expected to be marginal.

The thermal protocol used to study crystallization kinetics in nanopores involved cooling (with the rate 10 K/min) of the confined material from the room temperature down to the desired crystallization temperature. Then, time-dependent dielectric measurements were performed in the temperature range from 223 to 248 K.

2.2.4. Differential Scanning Calorimetry

Calorimetric measurements for bulk and nanopore-confined samples were carried out using a Mettler-Toledo DSC apparatus equipped with a liquid nitrogen cooling device and a ceramic HSS8 sensor. The temperature and enthalpy calibrations were performed by using indium and zinc standards. Bulk liquid and crushed membranes containing confined dimethyl phthalate were placed in aluminum crucibles and sealed. DSC thermograms were recorded at a rate of 10 K/min in the temperature range from 163 K to 293 K. The glass transition temperature was determined as the point corresponding to the midpoint inflection of the extrapolated onset and end of the transition curve.

2.2.5. Contact Angle Goniometry

The contact angle of the alumina nanopores with different ALD coatings of the inner surface walls was measured by Krüss DSA 100S drop shape analyzer, which is assisted with the DSA 4 software. Water was used as the solvent, and measurements were carried out at room temperature ($T = 298$ K). Data were collected 30 s after the deposition of the solvent. The average value of the contact angle was obtained as the average of several dozen independent measurements.

3. Results and discussion

We start our investigation by performing contact angle measurements for AAO membranes with Al_2O_3 and HfO_2 coatings. Note that the surfaces with high values of the contact angle are considered as hydrophobic, while lower values of the contact angle are characteristic for hydrophilic materials. The borderline is 90 degrees. The membranes that we use for that purpose have the averaged pore diameter of 100 nm, but the inner surface of the walls was covered by 5 nm-thick ALD coating of either HfO_2 or Al_2O_3 . Therefore, the actual pore diameter is reduced to 90 nm. Contact angle measurements were carried out at 293 K. In Table 1, we present the average values of θ for both types of membranes. As can be seen, nanopores with HfO_2 coating show higher values of the contact angle, which indicates for a more hydrophobic character. In contrast, the membrane with Al_2O_3 coating is likely to be hydrophilic. Literature data, as well as our previous results, show that the hydrophobicity/hydrophilicity of the inner pore walls affect the glass-transition dynamics in nanoscale confinement [9,17,22]. Contact angle values for different surfaces and thin films made of Al_2O_3 and HfO_2 that can be found in the literature also suggest the hydrophobic nature of hafnium oxide and the hydrophilic nature of aluminum oxide [65–70]. Changes in the hydrophilic conditions of the pore walls introduced by different ALD coatings indicate that the affinity of the confined material to interact with the constraining surface might not be necessarily the same in both cases. In the following part, we shall investigate whether such changes are able to produce any significant effect on the glass transition dynamics and crystallization behavior of the tested liquid.

To study the glass-transition dynamics of dimethyl phthalate confined in native and surface-modified AAO nanopores, we have performed dielectric measurements in the temperature range of 183–233 K. Fig. 2 demonstrates dielectric loss spectra recorded in HfO_2 coated membranes with the actual pore size of 40 nm. The spectra were collected on cooling with a rate of 0.3 K/min. We observe two relaxation processes in the dielectric loss spectra of the tested sample. The first process, α -relaxation, is associated with the cooperative movements of particles inside the pores. The second process, the Maxwell-Wagner (MW) relaxation, visible only at low frequency, is caused by the heterogeneity of the system and will not be discussed in this paper. The MW relaxation was also observed in the dielectric loss spectra of dimethyl phthalate confined in ALD-coated membranes of other pore sizes.

To determine characteristic relaxation times, the recorded dielectric loss spectra were fitted using the Havriliak-Negami (HN) function [77]:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha(m)}]^{\beta(m)}} \quad (1)$$

Table 1
Contact angle values measured at 293 K on the flat surface of AAO with different ALD coatings.

	θ [°]
100 nm AAO nanopores with 5 nm HfO_2 coating	103.4 ± 1.2
100 nm AAO nanopores with 5 nm Al_2O_3 coating	78.8 ± 2.25

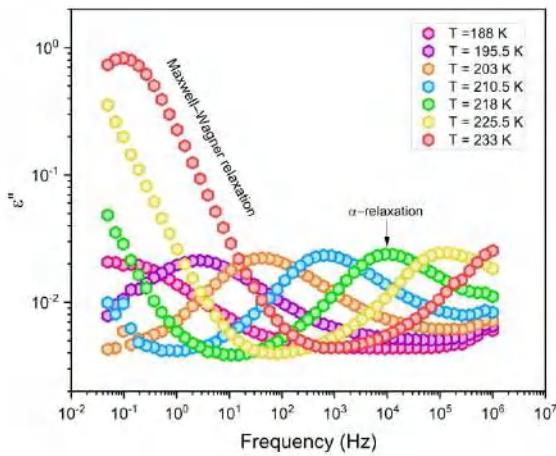


Fig. 2. Dielectric loss spectra measured at different temperatures for dimethyl phthalate confined in 50 nm AAO nanopores with 5 nm HfO₂ coating.

where ϵ_{∞} is the high-frequency limit permittivity, $\Delta\epsilon$ is the relaxation strength, τ_{HN} is the relaxation time, α_{HN} and γ_{HN} are the parameters characterizing the shape of the dielectric loss curve, while ω is the angular frequency ($\omega = 2\pi f$). Fig. 3 shows the temperature dependence of the α -relaxation time reported for dimethyl phthalate in bulk, as well as confined in nanopores with Al₂O₃ and HfO₂ coatings. The data were described using the Vogel-Fulcher-Tammann equation (VFT) [78–80].

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{D_T T_0}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

where τ_{∞} is the relaxation time, T_0 is the temperature at which τ_{α} goes to infinity, and D_T is the fragility parameter. For the investigated liquid confined in ALD-coated pores, the $\tau_{\alpha}(T)$ dependence recorded at high temperatures also follows that of the bulk sample. However, when the temperature is lowered, a characteristic deviation of the $\tau_{\alpha}(T)$ from

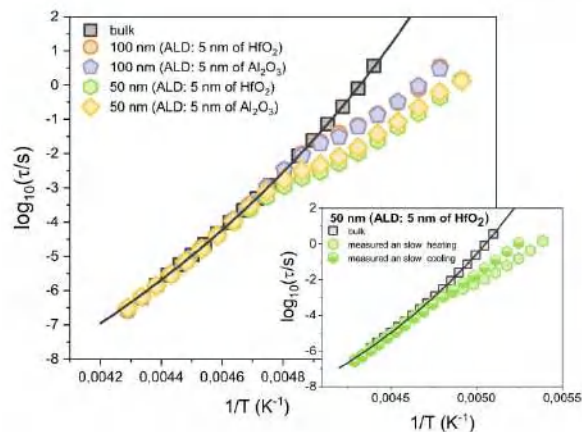


Fig. 3. The temperature dependence of the α -relaxation time for dimethyl phthalate in bulk and confined in ALD-surface modified AAO nanopores of different pores size. The relaxation times were obtained based on dielectric spectra recorded on slow heating with 0.3 K/min, followed by fast quench with a rate of 10 K/min. The solid line represents the VFT fit to the data. The inset show comparison of $\tau_{\alpha}(T)$ obtained for the tested liquid confined in 50 nm AAO nanopores with 5 nm HfO₂ coating depending on the thermal protocol used (measured either on slow cooling with the rate of 0.3 K/min or after fast quenched with the rate of 10 K/min).

the VFT relation is observed. Such behavior has been reported in the literature not only for dimethyl phthalate [38] but also for numerous glass-forming systems confined in native AAO nanopores, [1,27–31]. The fact that the dynamics of the liquid under confinement becomes at some point faster compared to the bulk is due to the presence of the interfacial and core layers. The interfacial layer consists of the molecules with lower mobility, directly interacting with the walls of the pores, while the molecules in the core are characterized by increased mobility [31,81]. As the mobility of these two fractions of molecules is not identical, they also vitrify at different temperatures. However, the phenomena, which occur at the interfacial layer, affect the dynamics of the molecules in the core. To be more specific, the vitrification of the molecules in close vicinity of the pore walls is sensed by that located in the center of the pores. The temperature at which the glass transition of the interfacial layer takes place is reflected as a characteristic departure of $\tau_{\alpha}(T)$ from the VFT behavior. It should also be noted that the reduction of the pore diameter makes such deviation from the bulk behavior to show systematically at higher temperatures. Hence, the glass transition temperature of the interfacial layer increases with lowering the pore size. This phenomenon has also been previously observed for various substances confined in native nanopores [22,27–30,38]. In contrast, the vitrification of the core layer takes place at a lower temperature. From the dielectric measurements, we can identify it as the temperature at which $\tau_{\alpha} = 10$ s. For consistency, the same definition was used to determine the T_g of the bulk liquid. Most often, the glass transition temperature is defined for $\tau_{\alpha} = 100$ s. However, to avoid extrapolation of the $\tau_{\alpha}(T)$ one can also use shorter relaxation time.

In our previous study on S-Methoxy-PC confined in AAO nanopores with the same type of ALD coatings, we have not observed a significant deviation of the temperature dependence of α -relaxation from the bulk behavior [22]. This is most likely due to the fact that dimethyl phthalate is more sensitive to density effect than S-Methoxy-PC. Just to mention that the frustration in density plays an important role in controlling the glass-transition dynamics of various substances. This is particularly seen under high-pressure and nanoscale-confinement conditions. Recently, we have demonstrated that by knowing the value of the dT_g/dp coefficient for a given glass-forming material it is possible to predict whether it shows a pronounced deviation from the bulk behavior in nanopores [8,38]. S-Methoxy-PC just like propylene carbonate (PC) and its other derivatives is expected to be less sensitive to pressure/density effects (e.g. dT_g/dp for PC is 0.11 K/MPa, VPC is 0.12 K/MPa [82]) than dimethyl phthalate (0.135 K/MPa). It also does not show any orientational correlations of the dipoles.

The inset in Fig. 3 presents that the temperature dependence of the α -relaxation time for the tested material confined in ALD-coated pores depending on the thermal history. We use two different thermal protocols to determine $\tau_{\alpha}(T)$ in confinement, slow cooling with the rate of 0.3 K/min and slow heating with 0.3 K/min followed by fast quench with a rate of 10 K/min. For slowly cooled samples, the vitrification of the molecules that forms the interfacial layer occurs at a slightly lower temperature compared to that which were vitrified using higher cooling rates. This finding was also reported in the literature for other glass-formers and signifies that nanopore-confined systems show out-of-equilibrium features [83–85].

We have also analyzed the distribution of the α -relaxation times for dimethyl phthalate in bulk and confined in native nanopores as well as that with different ALD coatings. Such a comparison has been made using dielectric data collected above and below the glass transition temperature of the interfacial layer ($T_{g_interface}$). Above $T_{g_interface}$, the α -relaxation time is the same as in the bulk state, so the relaxation spectra were compared at a fixed temperature, $T = 218$ K. However, below the glass transition temperature of the interfacial layer, we have chosen relaxation spectra recorded at different temperatures to match approximately the same maximum of the α -loss peak. The normalized dielectric spectra are presented in Fig. 4a and b. As illustrated, the α -loss peak in nanopores is broader compared to bulk. This effect becomes

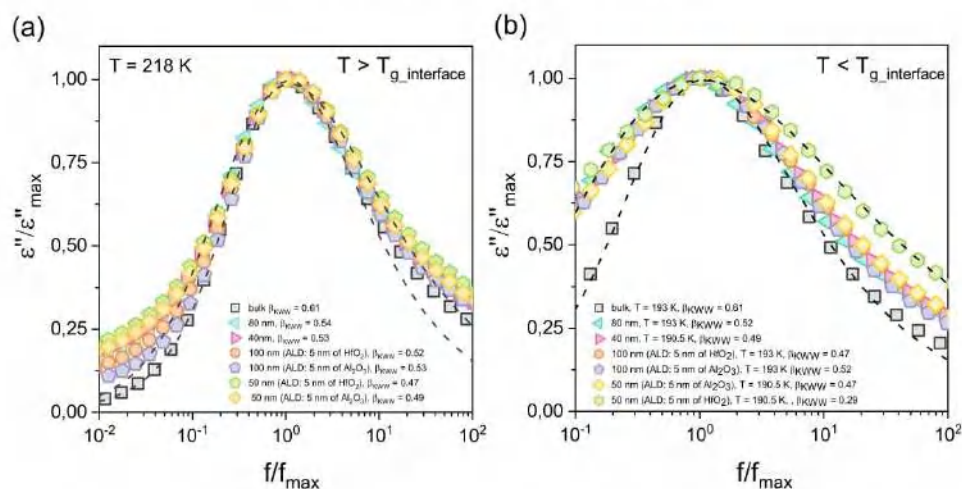


Fig. 4. Comparison of the normalized dielectric loss spectra for dimethyl phthalate confined to native nanopores and as well as that with different ALD coatings of the inner surface of the pore walls. Panel (a) presents the results collected above $T_{g_interface}$, at the same temperature ($T = 218$ K), while panel (b) in the temperature range below $T_{g_interface}$ and slightly different temperatures but for approximately at the same α -relaxation time. Dashed lines are fits to KWW function.

even more pronounced below $T_{g_interface}$, and when decreasing the pore diameter. Broadening of the α -relaxation time distribution function is a general feature for nanopore-confined systems, [2,6,31,74,86–90] and indicates that the dynamics associated with the glass-transition becomes increasingly more heterogeneous. This is caused by an increase in the interactions of the confined liquid with the surface of the pore walls.

The shape of the α -peak in 100 nm pores with ALD coatings is similar to that reported for native membranes of approximately the same pore diameter. However, for 50 nm pores with hydrophobic HfO_2 coating, we have observed that the broadening of the α -relaxation peak is the largest. On the other hand, in nanopores with Al_2O_3 layer, the distribution of the α -relaxation times is not altered more than what we have found in native pores. The above results suggest that with increasing hydrophobicity of the surface and increasing spatial restriction, the heterogeneous nature of the relaxation dynamics of dimethyl phthalate in confinement increases. As we suppose, in the presence of more hydrophobic surface conditions, interactions at the interface increases, and the alignment of the molecules close to the pore walls must also change. This, in turn, produce perturbation in density near the substrate interface, which affects the glass-transition dynamics. Note that the tested compound is a van der Waals liquid with no tendency to form strong hydrogen bonds with the hydrophilic walls of the nanoporous alumina.

In order to describe the broadening of the α -relaxation, we have used the stretched exponent β_{KWW} from the Kohlrausch [91] and Williams and Watts [92] function:

$$\varphi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_\alpha}\right)^{\beta_{KWW}}\right] \quad (3)$$

where t is time, τ_α is relaxation time. The value of β_{KWW} varies within 0 and 1. It quantifies the non-exponential character of the relaxation process ($\beta_{KWW} = 1$ corresponds to the exponential power law, classical Debye-type relaxation). The narrower the width of the relaxation spectrum, the larger the value of β_{KWW} . In all types of considered nanoporous membranes, the value of β_{KWW} decreases as the pore diameter decreases, and this effect is more pronounced below the glass transition temperature of the interfacial layer. For example, above $T_{g_interface}$, the values of the β_{KWW} parameter for dimethyl phthalate confined in

100 nm and 50 nm pores with HfO_2 coating are 0.52 and 0.47, respectively. On the other hand, below $T_{g_interface}$ it decreases from 0.47 in 100 nm pores to 0.29 in 50 nm pores. The shape of the dielectric loss curve can also be described using the parameters of the Havriliak-Negami function. Table 2 presents the values of α_{HN} and γ_{HN} parameters for all measured samples. The results were collected above $T_{g_interface}$, and below $T_{g_interface}$.

In Fig. 5a and b, we have presented the temperature dependence of the dielectric relaxation strength for dimethyl phthalate in bulk and confined in nanopores with different ALD coating. As shown, for the tested liquid in bulk, the dielectric relaxation strength ($\Delta\epsilon$) decreases as temperature increases. For dimethyl phthalate under confinement, we have observed the opposite situation - $\Delta\epsilon$ increases with increasing temperature. Change in the temperature dependence of the dielectric relaxation strength for samples under confinement was previously reported in the literature [7,27,83,93].

To confirm our findings, we have also performed calorimetric studies. In Fig. 6, we present DSC thermograms for the tested liquid in the bulk state (Fig. 6a) and confined in nanopores with HfO_2 coating of 100 nm and 50 nm size (Fig. 6b). Upon heating of bulk liquid, we observe an endothermic event related to the vitrification process ($T_g = 196$ K). Further heating discloses crystallization exotherm (with onset at $T_c = 243$ K), followed by an endothermic peak that corresponds to the melting point ($T_m = 275$ K). Our DSC results for bulk liquid are consistent with the literature data [38,71–73]. In contrast, DSC thermograms for dimethyl phthalate confined in nanopores with HfO_2 coating show two glass transition events. The first one, located at a lower temperature, corresponds to the glass transition of the molecules in the core. While, the second one, visible at a slightly higher

Table 2
The values of parameters α_{HN} and γ_{HN} from the Havriliak-Negami function.

	Above $T_{g_interface}$		Below $T_{g_interface}$	
	α_{HN}	γ_{HN}	α_{HN}	γ_{HN}
Bulk	0.97	0.57	0.98	0.55
50 nm (ALD: 5 nm Al_2O_3)	0.74	0.55	0.74	0.55
100 nm (ALD: 5 nm Al_2O_3)	0.86	0.54	0.76	0.58
50 nm (ALD: 5 nm HfO_2)	0.83	0.47	0.62	0.41
100 nm (ALD: 5 nm HfO_2)	0.87	0.54	0.72	0.55
80 nm	0.8	0.61	0.68	0.67
40 nm	0.85	0.52	0.69	0.56

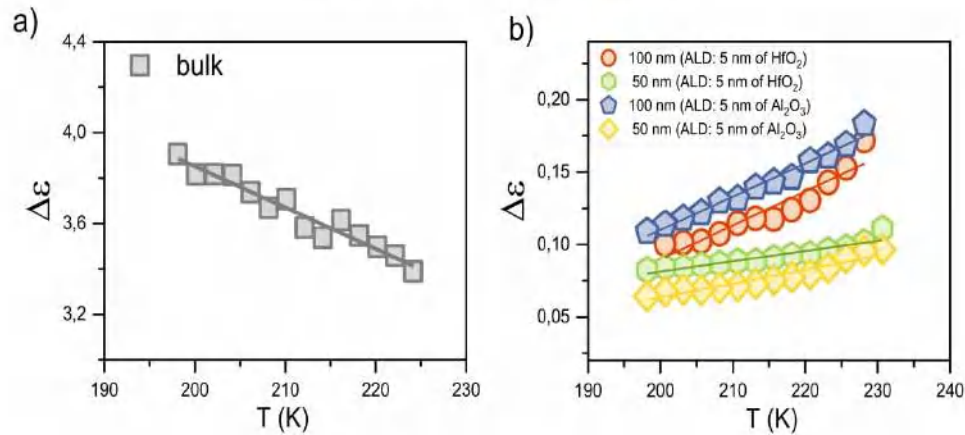


Fig. 5. The temperature dependence of the dielectric relaxation strength for dimethyl phthalate (a) in bulk and (b) confined in nanopores with different ALD coating.

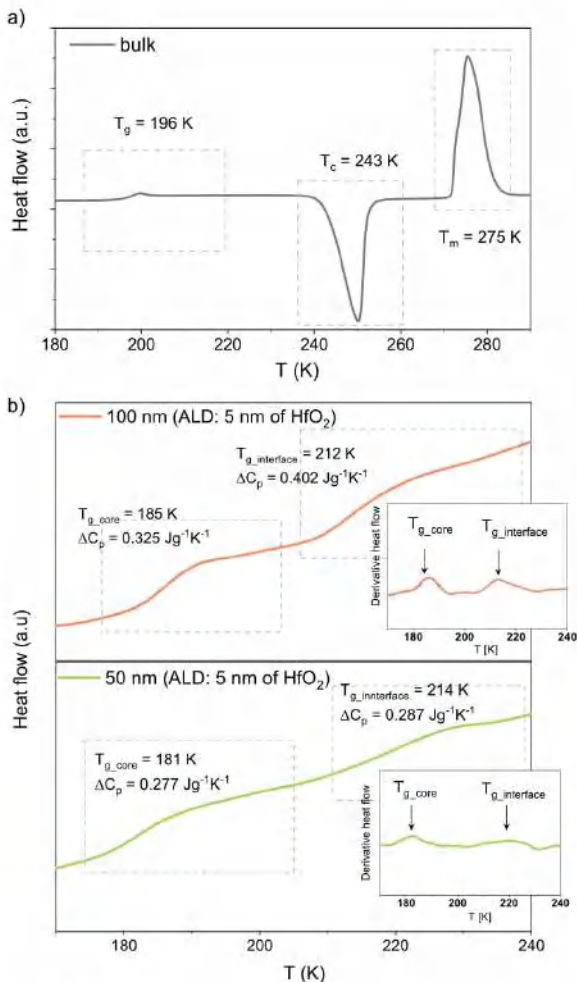


Fig. 6. DSC thermograms obtained for dimethyl phthalate in (a) bulk and (b) confined in AAO nanopores with HfO₂ coating. Thermograms were recorded on heating with a rate of 10 K/min. The inserts show the derivatives of the heat flow.

temperature is associated with the vitrification of molecules that are located close to the pore walls. In the insets of Fig. 6, we present the derivatives of heat flow recorded on heating. As can be seen in Fig. 6, the reduction in pore diameter affects the value of the glass transition temperature of the molecules in the interfacial and core layers. The $T_{g,interface}$ value increases while the $T_{g,core}$ value decreases as the pore size decrease. Dielectric data leads to the same finding, that is, a decrease in pore diameter causes that the characteristic deviation of the temperature dependence of the α -relaxation time from the bulk behavior is shifted towards higher temperature. For the investigated liquid confined in nanopores with ALD coatings, the reduction in pore diameter causes faster dynamics. Similar observations have been reported in the literature for other glass-forming substance confined in native pores [2,26–28,30,50,82,94–96,97].

Table 3 collects values of the glass transition temperature for dimethyl phthalate in bulk and under nanoconfinement estimated based on DS and DSC measurements. As shown, the use of both techniques leads to similar results. Interestingly, we found that AAO nanopores with ALD coating have no significant effect on the glass transition dynamics of the tested liquid. The glass transition temperatures of both layers, interfacial and core, are close to that determined in native nanopores with approximately the same pore size. However, our recent study for S-Methoxy-PC has demonstrated that the use of nanopores with hydrophobic HfO₂ coating shifts the glass transition temperature of the interfacial layer towards lower temperatures compared to native pores of roughly the same size. As noted before, the differences in the behavior of both liquids under nanoconfinement are most likely due to different sensitivity to density changes.

The two-layer model assumes that the molecules of the substance confined in pores form a two-layer structure. The interfacial layer

Table 3
Vitrification temperatures of the interfacial and core layers for dimethyl phthalate confined in AAO nanopores. Data were estimated based on dielectric (DS) and calorimetric (DSC) measurements. DSC data were recorded on heating with a rate of 10 K/min. Bulk data are shown as a reference.

	DS		DSC	
	$T_{g,core}$	$T_{g,interface}$	$T_{g,core}$	$T_{g,interface}$
Bulk	195 K		196 K	
50 nm (ALD: 5 nm Al ₂ O ₃)	182 K	212 K	181 K	214 K
100 nm (ALD: 5 nm Al ₂ O ₃)	184 K	208 K	186 K	212 K
50 nm (ALD: 5 nm HfO ₂)	182 K	213 K	181 K	214 K
100 nm (ALD: 5 nm HfO ₂)	184 K	208 K	185 K	211 K
80 nm	185 K	207 K	186 K	209 K
40 nm	183 K	210 K	184 K	212 K

consists of the molecules located near the pore walls, which have lower mobility compared to the molecules in the core. Moreover, the thickness of the interfacial layer can be estimated based on calorimetric data using the following expression [81]:

$$\xi = \frac{d}{2} \left[1 - \left(\frac{\Delta C_{p,core}}{\Delta C_{p,core} + \Delta C_{p,interface}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4)$$

where d is the pore diameter and $\Delta C_{p,core}$ and $\Delta C_{p,interface}$ are the changes of the heat capacity at lower ($T_{g,core}$) and higher ($T_{g,interface}$) glass transition temperatures, respectively. The thickness of the interfacial layer can be calculated using the above equation assuming that (i) the volume of the material in the surface layer is proportional to the step change of its heat capacity, (ii) the density of the material inside does not change along the pore radius and that (iii) the shape of the pore is cylindrical. Table 4 collects estimated values of the thickness for interfacial and core layers in native and surface modified pores. We obtained similar results for nanopores of approximately the same size which indicates that the different ALD coating has no significant effect on the thickness of the interfacial and core layers. Moreover, the values estimated in this way are close to the values given in the literature for other substances confined in AAO nanopores [27,30,94,98]. On the other hand, they are much higher than those reported for small organic molecules confined in nanoporous matrices [81,99].

As a next step, we have examined the crystallization kinetics of dimethyl phthalate confined in AAO nanopores with ALD coatings. For this purpose, we have performed time-dependent measurements at various selected temperatures. For dimethyl phthalate confined in 100 nm nanopores with HfO_2 and Al_2O_3 coatings, measurements were carried out at six temperatures (248 K, 243 K, 238 K, 233 K, 228 K, 223 K). Our investigation is limited only to 100 nm and 50 nm pores because in alumina templates with smaller pore sizes the rates of crystallization for the investigated compound were found to be exceedingly long. Fig. 7 shows changes in the real (panel a) and imaginary (panel b) parts of complex dielectric permittivity as a function of time measured at 223 K in 100 nm pores with Al_2O_3 coating. Before crystallization begins, the α -relaxation peak shifts towards lower frequencies. The same effect was also observed for dimethyl phthalate [38] and fenofibrate [30] confined in native alumina nanopores. And, it is related to equilibration phenomena which take place in nanopore-confinement. Only after that, the crystallization process starts off and the intensity of the α -relaxation decreases with time. This effect indicates that as crystallization proceeds the number of molecules contributing to reorientational movements in the liquid decreases. The literature data for dimethyl phthalate confined in native alumina nanopores show that the crystallization never ends up with the complete disappearance of the α -relaxation peak and flat-frequency-independent value - of the static dielectric permittivity [38]. As seen in

Fig. 7, in nanopores with ALD coating, crystallization also cannot reach 100% crystallinity.

In order to analyze the crystallization kinetics, we have monitored changes in the real part of the complex dielectric permittivity as a function of time and then normalized the data according to the following relation:

$$\epsilon_N(t) = \frac{\epsilon'(t=0) - \epsilon'(t)}{\epsilon'(t=0) - \epsilon'(t=\infty)} \quad (5)$$

where $\epsilon'(t)$ is the value of the static dielectric permittivity at a given time t , $\epsilon'(t=0)$ is the value of the static dielectric permittivity at the beginning of the crystallization, $\epsilon'(t=\infty)$ is the value of the static dielectric permittivity at the end of crystallization. As the initial value of the static permittivity, we use ϵ' for the fully equilibrated sample at a given temperature. The inset in Fig. 7 shows the evolution of normalized dielectric permittivity as a function of time $\epsilon_N(t)$ for dimethyl phthalate confined in 100 nm AAO nanopores with Al_2O_3 coating at $T = 223$ K. We can see that the crystallization progress follows a sigmoidal course. At the beginning of the crystallization, the volume fraction of the crystalline phase is close to 0, and with the passage of time, it increases and reaches the maximal value once the transformation process is completed. In this way, we have normalized all data sets measured in pores.

Next, in order to compare the crystallization kinetics of dimethyl phthalate confined in alumina nanopores with different ALD coatings, we have analyzed the obtained results using a modified version of the Avrami equation [76]:

$$\epsilon_N(t) = 1 - \exp[-(k(t-t_0))^n] \quad (6)$$

where k and n referred to the overall crystallization rate constant and Avrami parameter, respectively, t_0 is the induction time, and it is defined as a time required to produce crystal nuclei of sufficient size to grow. The analysis of the crystallization data with the use of the Avrami equation provides a basic set of information on the crystallization mechanism. For example, the overall crystallization rate constant is related to nucleation and crystal growth rates ($k = 1G^{n-1}$), whereas the value of the Avrami parameter n depends on the nature of the nucleation event and crystal growth geometry. Avrami parameter is considered to be a sum of the two terms n_d and n_a ; n_d determines dimensionality of the growing crystals while n_a defines the nucleation mechanism. Generally, the crystal can grow only in one- ($n_d = 1$), two- ($n_d = 2$) or three- ($n_d = 3$) dimensions, while the two limiting values of n_d are 0 (instantaneous nucleation) and 1 (sporadic nucleation). We have used a modified version of the classical Avrami equation because, in the case of dimethyl phthalate confined in nanopores with ALD coating, crystallization does not start immediately after reaching the desired crystallization temperature. The first signs of transformation appear only after some waiting time. By including the induction period in the Avrami equation we were able to obtain reasonable fitting parameters, especially avoiding the unnaturally high and non-physical values of the Avrami parameter [100]. As shown in the inset of Fig. 7a, a modified version of the classical Avrami equation provides a good description of experimental data. Based on the Avrami fits, we have determined values of k and n for dimethyl phthalate infiltrated to AAO nanopores with HfO_2 and Al_2O_3 coatings at a few different temperatures.

The temperature dependence of the crystallization rate constant for bulk and confined samples is demonstrated in Fig. 8. In agreement with the other results reported in the literature, the crystallization of molecular systems in native nanopores slows down (e.g., dimethyl phthalate [38], fenofibrate [30], calcium carbonate [42], poly(propylene) [43]). The use of nanopores with different ALD coatings essentially produces the same effect. In that case, the crystallization rate also decreases as the pore size decrease (see inset in Fig. 8). We can also see the crystallization of dimethyl phthalate in AAO nanopores with ALD coating shows weaker temperature dependence compared to bulk. Interestingly,

Table 4
Calculated thicknesses of the interfacial layer and core one.

	The thickness of the interfacial layer [nm]	The thickness of the core layer [nm]
50 nm (ALD: 5 nm Al_2O_3)	5.98	14.02
100 nm (ALD: 5 nm Al_2O_3)	14.9	30.1
50 nm (ALD: 5 nm HfO_2)	5.92	14.08
100 nm (ALD: 5 nm HfO_2)	15	30
80 nm	14.3	25.7
40 nm	5.89	14.11

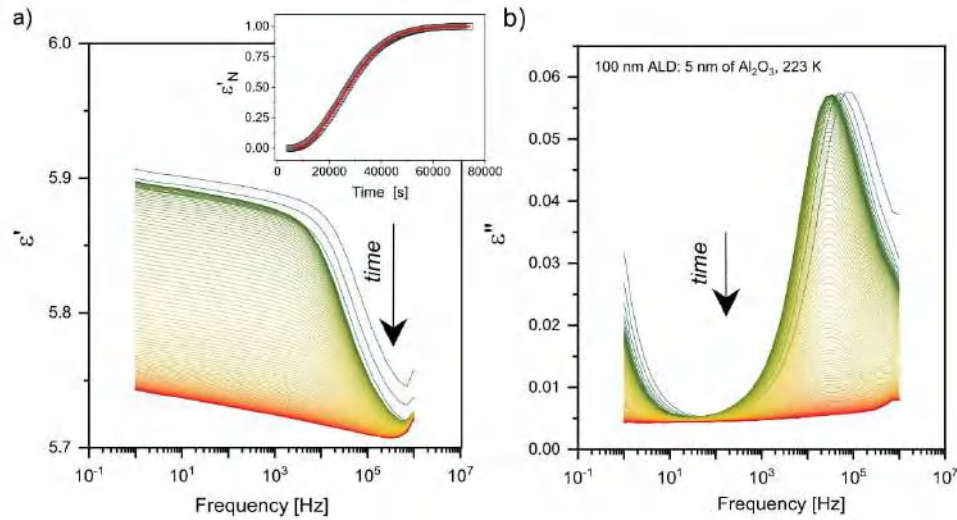


Fig. 7. (a) Real and (b) imaginary parts of the complex dielectric permittivity upon crystallization of dimethyl phthalate confined in 100 nm AAO nanopores with Al_2O_3 coating measured at 223 K. The insert show time evolution of the normalized dielectric permittivity upon crystallization of dimethyl phthalate at 223 K in 100 nm AAO nanopores with Al_2O_3 coating. Solid lines denote Avrami fit.

hydrophobic surfaces of the inner pore walls have an impact on the crystallization rate of the investigated liquid. In Fig. 8, we demonstrate that in nanopores with HfO_2 coating, the crystallization of the tested sample accelerates when compared to native pores of the same size. However, the use of more hydrophilic pores with Al_2O_3 coating has no visible effect on the crystallization rate. As we suppose, the differences in the hydrophobicity/hydrophilicity of the confining surface most probably change the interaction of the confined molecules with the pore walls, and in this way also the overall crystallization progress.

In Fig. 9, we show the variation of the Avrami parameter for bulk and confined samples. The Avrami parameter gives us information about the dimensions of the crystals and the time dependence of the nucleation. The value of $n = 0$ is characteristic for completely instant nucleation, while $n = 1$ for completely sporadic nucleation. On the other hand,

the non-integer values are associated with a diverse nucleation mechanism. For bulk material, the value of the Avrami parameter changes from 1.8 to 2.4 as the temperature increases. In contrast, in nanopores, n is slightly lowered and shows no clear temperature dependence. The reduction of the Avrami parameter under nanoconfinement was previously reported in the literature [17,30,38,43,47]. This is due to the changes in the mechanism of nucleation and frustration in the crystal growth, which is drastically inhibited by spatial constraints. A slight shift of the maximum crystallization rate towards lower temperature and a decrease of the Avrami parameter suggests that the crystallization of dimethyl phthalate in nanopores occurs through homogeneous nucleation. Literature data suggest that nucleation will change from heterogeneous to homogeneous as the pore size decreases [14,43,101]. On the other hand, it has also been shown that nucleation in larger-

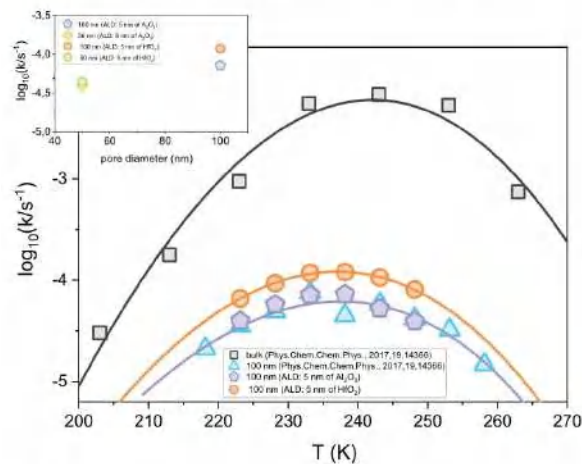


Fig. 8. Temperature dependence of crystallization rate constant for dimethyl phthalate confined in 100 nm pores, with native and ALD-modified surface of the inner pore walls. Bulk data are shown as a reference. Solid lines are fits to the experimental data with the use of exponential function plus a linear term. The insert compares changes in the crystallization rate constant as a function of pore diameter for HfO_2 and Al_2O_3 coatings. The results for bulk liquid and confined in native nanopores are taken from the literature.

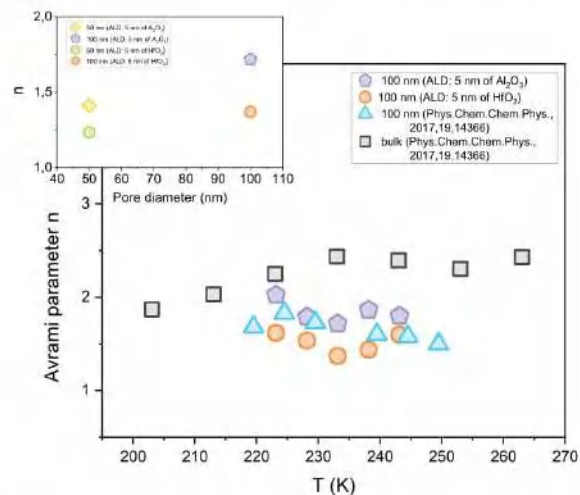


Fig. 9. Temperature dependence of the Avrami parameter n obtained for dimethyl phthalate in bulk and confined to 100 nm native and ALD-coated nanopores. The insert shows a variation of the Avrami parameter as the function of the pore diameter. The results for bulk liquid and confined in native nanopores are taken from the literature.

sized AAO pores is usually homogenous, whereas in smaller pores, heterogeneous nucleation predominates [47]. The inset in Fig. 9 shows that the Avrami parameter decreases slightly when lowering the pore size. However, in the presence of more hydrophobic HfO₂ coating, the values of the Avrami parameter are lower compared to Al₂O₃ walls. Therefore, we conclude that the changes in surface conditions, e.g. via ALD-coating, can be in fact used to alter the overall crystallization behavior of nanoconfined materials.

4. Summary and conclusions

In this work, we have investigated the influence of hydrophilicity/hydrophobicity on dynamics and crystallization kinetics of low-molecular-weight van der Waals liquid - dimethyl phthalate - under 2D-nanoconfinement. For this purpose, we have used AAO membranes with the inner surface of the pore walls modified by the ALD technique. By measuring the contact angle, we have confirmed that the membranes with HfO₂ coating are more hydrophobic than that covered with Al₂O₃. As we found, changes in hydrophilic conditions introduced by ALD do not affect the average time of α -relaxation and the glass transition temperatures of the interfacial and core layers. However, in the presence of more hydrophobic walls (HfO₂ coating), the distribution of the relaxation time clearly broadens. The analysis of the calorimetric data has revealed that the difference in the surface conditions does not affect the thickness of the interfacial layer. Changes in the hydrophilic nature of the pores can be used to alter not only the glass-transition dynamic but also control the crystallization tendency of the nano-confined liquid. The crystallization rates of dimethyl phthalate in HfO₂-coated nanopores are increased compared to native and Al₂O₃-coated pores of the comparable sizes. In addition to that, in the presence of more hydrophobic HfO₂-coating, the values of the Avrami parameter are lower compared to Al₂O₃ walls. This suggests that changes in the nucleation mechanism are affected not only by changing the size of the pores but also variation in constraining surface conditions.

CRediT authorship contribution statement

Katarzyna Chat: Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation, Writing – original draft. **Wenkang Tu:** Investigation. **Aparna Beena Unni:** Investigation. **Monika Geppert-Rybczyńska:** Investigation. **Karolina Adrjanowicz:** Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial assistance from National Science Centre (Poland) within the Project OPUS 14 nr. UMO-2017/27/B/ST3/00402.

References

- [1] R. Richert, Dynamics of nanoconfined supercooled liquids, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 62 (2011) 65–84, <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032210-103343>.
- [2] P. Pissis, D. Daoulaki-Diamanti, L. Apekis, C. Christodoulides, The glass transition in confined liquids, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) L325–L328, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/21/008>.
- [3] M. Alcoutfabi, G.B. McKenna, Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale, *J. Phys. Condens. Matter.* 17 (2005) R461–R524, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/15/R01>.
- [4] 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, <https://doi.org/10.1021/jp802133e>.
- [5] C. Gaiaru, S. Schildmann, R. Böhmer, Surface and confinement effects on the dielectric relaxation of a monohydroxy alcohol, *J. Chem. Phys.* 135 (2011), 174510, <https://doi.org/10.1063/1.3655356>.
- [6] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinski-Bartkowiak, Effects of confinement on freezing and melting, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) R15–R68, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/6/R01>.
- [7] 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, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02687>.
- [8] A. Talik, M. Tarnacka, M. Geppert-Rybczyńska, 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, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12551>.
- [9] 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, <https://doi.org/10.1021/ma500725s>.
- [10] M. Li, H. Wu, Y. Huang, Z. Su, Effects of temperature and template surface on crystallization of syndiotactic polystyrene in cylindrical nanopores, *Macromolecules* 45 (2012) 5196–5200, <https://doi.org/10.1021/ma300688h>.
- [11] 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, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02469>.
- [12] 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, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01533>.
- [13] A. Seleyou, G. Papamokos, M. Steinhart, G. Floudas, 8OCB and 8CB liquid crystals confined in nanoporous alumina: effect of confinement on the structure and dynamics, *J. Phys. Chem. B* 121 (2017) 7382–7394, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05042>.
- [14] Y. Suzuki, H. Duran, W. Akram, M. Steinhart, G. Floudas, H.-J. Burt, Multiple nucleation events and local dynamics of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) confined to nanoporous alumina, *Soft Matter* 9 (2013) 9189, <https://doi.org/10.1039/c3sm50907a>.
- [15] C. Iacob, J. Runt, Charge transport of polyester ether ionomers in unidirectional silica nanopores, *ACS Macro Lett.* 5 (2016) 476–480, <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00107>.
- [16] 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, <https://doi.org/10.1039/c004546b>.
- [17] F. Kremer, Dynamics in Geometrical Confinement, Springer International Publishing, Cham, 2014, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06100-9>.
- [18] 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, <https://doi.org/10.1039/c1sm06581e>.
- [19] W.K. Kipnusu, W. Kossack, C. Iacob, M. Jasiurkowska, J. Rume Sangoro, F. Kremer, Molecular order and dynamics of Tris(2-ethylhexyl)phosphite confined in unidirectional nanopores, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 226 (2012) 797–805, <https://doi.org/10.1524/zpch.2012.0287>.
- [20] 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, <https://doi.org/10.1063/1.5039518>.
- [21] 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, <https://doi.org/10.1007/s00395-004-1106-3>.
- [22] K. Chat, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, Effect of surface modification on the glass transition dynamics of highly polar molecular liquid 5-methoxy-PC confined in anodic aluminum oxide nanopores, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 13365–13376, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02059>.
- [23] A. Schönhals, H. Goering, K.W. Brzezinka, C. Schick, The molecular dynamics of polymers in random nanometre confined spaces investigated by relaxational and scattering techniques, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) S1139–S1148, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/11/334>.
- [24] 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, <https://doi.org/10.1063/1.4974767>.
- [25] F. Kremer, A. Schönhals, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer International Publishing, Berlin, 2003, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56120-7>.
- [26] F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals, Wiley, Weinheim, FRG, FRG, 2003, <https://doi.org/10.1002/3527602674>.
- [27] 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, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01391>.
- [28] K. Adrjanowicz, K. Kaminski, M. Tarnacka, G. Szklarz, M. Paluch, Predicting nanoscale dynamics of a glass-forming liquid from its macroscopic bulk behavior and vice versa, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 696–702, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02974>.
- [29] K. Adrjanowicz, K. Kaminski, K. Koperwas, M. Paluch, Negative pressure vitrification of the isochorically confined liquid in nanopores, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015), 265702, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.265702>.

- [30] G. Szklarz, K. Adrjanowicz, M. Tarnacka, J. Pionteck, M. Paluch, Confinement-induced changes in the glassy dynamics and crystallization behavior of supercooled fenofibrate, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 1384–1395, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10946>.
- [31] M. Amdt, R. Siannatus, W. Gorbatschow, F. Kremer, Dielectric investigations of the dynamic glass transition in nanopores, *Phys. Rev. E* 54 (1996) 5377–5390, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.54.5377>.
- [32] Q. Jiang, M.D. Ward, Crystallization under nanoscale confinement, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 2066–2079, <https://doi.org/10.1039/c3cs60234f>.
- [33] R.M. Michell, I. Blaszczyk-Lezak, C. Mijangos, A.J. Müller, Confinement effects on polymer crystallization: from droplets to alumina nanopores, *Polymer (Guildf)* 54 (2013) 4059–4077, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.029>.
- [34] Y. Diao, T. Harada, A.S. Myerson, T. Alan Hatton, B.L. Trout, The role of nanopore shape in surface-induced crystallization, *Nat. Mater.* 10 (2011) 867–871, <https://doi.org/10.1038/nmat3117>.
- [35] I. Martín-Fabiani, M.-C. García-Gutiérrez, D.R. Rueda, A. Linares, J.J. Hernández, T.A. Ezquerro, M. Reynolds, Crystallization under one-dimensional confinement in alumina nanopores of poly(trimethylene terephthalate) and its composites with single wall carbon nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 5324–5329, <https://doi.org/10.1021/am401194p>.
- [36] G.T. Rengarajan, D. Enke, M. Beiner, Crystallization behavior of acetaminophen in nanopores, *Open Phys. Chem. J.* 1 (2007) 18–24, <https://doi.org/10.2174/1874067700701010018>.
- [37] Y. Suzuki, H. Duran, M. Steinhart, H.-J. Butt, C. Floudas, Homogeneous crystallization and local dynamics of poly(ethylene oxide) (PEO) confined to nanoporous alumina, *Soft Matter* 9 (2013) 2621, <https://doi.org/10.1039/c2sm27618f>.
- [38] K. Adrjanowicz, G. Szklarz, K. Koperwas, M. Paluch, Comparison of high pressure and nanoscale confinement effects on crystallization of the molecular glass-forming liquid, dimethyl phthalate, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 14366–14375, <https://doi.org/10.1039/c7cp01864a>.
- [39] Y. Suzuki, M. Steinhart, H.J. Butt, C. Floudas, Kinetics of ice nucleation confined in nanoporous alumina, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 11960–11966, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06295>.
- [40] B.D. Hamilton, J.-M. Ha, M.A. Hillmyer, M.D. Ward, Manipulating crystal growth and polymorphism by confinement in nanoscale crystallization chambers, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 414–423, <https://doi.org/10.1021/ar200147v>.
- [41] J.M. Ha, J.H. Wolf, M.A. Hillmyer, M.D. Ward, Polymorphism selectivity under nanoscopic confinement, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3382–3383, <https://doi.org/10.1021/ja049724r>.
- [42] Y. Wang, M. Zeng, F.C. Meldrum, H.K. Christenson, Using confinement to study the crystallization pathway of calcium carbonate, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 6787–6792, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01359>.
- [43] H. Duran, M. Steinhart, H.-J. Butt, C. Floudas, From heterogeneous to homogeneous nucleation of isotactic poly(propylene) confined to nanoporous alumina, *Nano Lett.* 11 (2011) 1671–1675, <https://doi.org/10.1021/nl200153c>.
- [44] G.T. Rengarajan, D. Enke, M. Steinhart, M. Beiner, Stabilization of the amorphous state of pharmaceuticals in nanopores, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2537–2539, <https://doi.org/10.1039/b804266g>.
- [45] M. Beiner, G.T. Rengarajan, S. Pankaj, D. Enke, M. Steinhart, Manipulating the crystalline state of pharmaceuticals by nanoconfinement, *Nano Lett.* 7 (2007) 1381–1385, <https://doi.org/10.1021/nl0705081>.
- [46] D.K. Reid, B.A. Ehlinger, L. Shao, J.L. Lutkenhaus, Crystallization and orientation of isotactic poly(propylene) in cylindrical nanopores, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 52 (2014) 1412–1419, <https://doi.org/10.1002/polb.23577>.
- [47] E. Woo, J. Huh, Y.G. Jeong, K. Shin, From homogeneous to heterogeneous nucleation of chain molecules under nanoscopic cylindrical confinement, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), 136103, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.136103>.
- [48] A.K. Greife, B. Kuttich, L. Stühn, R. Stark, B. Stühn, Oriented crystallization of PEG induced by confinement in cylindrical nanopores: structural and thermal properties, *Soft Matter* 15 (2019) 3149–3159, <https://doi.org/10.1039/c9sm00053d>.
- [49] C.L. Jackson, G.B. McKenna, Vitrification and crystallization of organic liquids confined to nanoscale pores, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2128–2137, <https://doi.org/10.1021/cm960118a>.
- [50] C.L. Jackson, G.B. McKenna, The melting behavior of organic materials confined in porous solids, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 9002–9011, <https://doi.org/10.1063/1.459240>.
- [51] C. Alba-Simionesco, G. Dossch, E. Dumont, B. Frick, B. Geil, D. Morineau, V. Teboul, Y. Xia, Confinement of molecular liquids: consequences on thermodynamic, static and dynamical properties of benzene and toluene, *Eur. Phys. J. E* 12 (2003) 19–28, <https://doi.org/10.1140/epje/i2003-10055-1>.
- [52] Y. Yao, T. Sakai, M. Steinhart, H.J. Butt, C. Floudas, Effect of poly(ethylene oxide) architecture on the bulk and confined crystallization within nanoporous alumina, *Macromolecules* 49 (2016) 5945–5954, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01406>.
- [53] C. Grigoriadis, H. Duran, M. Steinhart, M. Kappl, H.-J. Butt, C. Floudas, Suppression of phase transitions in a confined rodlike liquid crystal, *ACS Nano* 5 (2011) 9208–9215, <https://doi.org/10.1021/nn203448c>.
- [54] M. Busch, A.V. Kityk, W. Pieczek, T. Hofmann, D. Wallacher, S. Cahus, P. Kula, M. Steinhart, M. Eich, F. Huber, A ferroelectric liquid crystal confined in cylindrical nanopores: reversible smectic layer buckling, enhanced light rotation and extremely fast electro-optically active Goldstone excitations, *Nanoscale* 9 (2017) 19086–19099, <https://doi.org/10.1039/c7nr7273h>.
- [55] M.-C. García-Gutiérrez, A. Linares, J.J. Hernández, D.R. Rueda, T.A. Ezquerro, F. Poza, R.J. Davies, Confinement-induced one-dimensional ferroelectric polymer arrays, *Nano Lett.* 10 (2010) 1472–1476, <https://doi.org/10.1021/nl100429u>.
- [56] Y.P. Koh, S.L. Simon, Crystallization and vitrification of a cyanurate trimer in nanopores, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 7754–7761, <https://doi.org/10.1021/jp303318e>.
- [57] H.-P. Wirges, The kinetics of industrial crystallization, *Chemie Ing. Tech.* 58 (1986) 865, <https://doi.org/10.1002/cite.330580808>.
- [58] J.W. Mullin, Crystallization, Butterworth-Heinemann, 2001.
- [59] A.S. Myerson, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann, 2002.
- [60] L. Yu, Amorphous pharmaceutical solids: preparation, characterization and stabilization, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 48 (2001) 27–42, [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00098-9](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00098-9).
- [61] A. El-Hadi, R. Schnabel, E. Straube, G. Müller, S. Henning, Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends, *Polym. Test.* 21 (2002) 665–674, [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00142-8).
- [62] J.J. Novoa, D. Braga, L. Addadi, Engineering of Crystalline Materials Properties, Springer Netherlands, Dordrecht, 2008, <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6823-2>.
- [63] A. Sebastian, M. Le Gallo, D. Krebs, Crystal growth within a phase change memory cell, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4314, <https://doi.org/10.1038/ncomms5314>.
- [64] D. Erdemir, A.Y. Lee, A.S. Myerson, Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 621–629, <https://doi.org/10.1021/ar800217x>.
- [65] R.K. Jain, Y.K. Gautam, V. Dave, A.K. Chawla, R. Chandra, A study on structural, optical and hydrophobic properties of oblique angle sputter deposited HfO₂ films, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 332–338, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.112>.
- [66] S. Zenkin, A. Belosludtsev, Š. Kos, R. Čerstvý, S. Havari, M. Netřvalová, Thickness dependent wetting properties and surface free energy of HfO₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016), 231602, <https://doi.org/10.1063/1.4953262>.
- [67] S. Zenkin, Š. Kos, J. Musil, Hydrophobicity of thin films of compounds of low-electronegativity metals, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 2713–2717, <https://doi.org/10.1111/jace.13165>.
- [68] L. Wang, Y. Han, K. Yang, M. Chen, H. Lin, C. Lin, Y. Hsu, Surface & coatings technology hydrophilic/hydrophobic surface of Al₂O₃ thin films grown by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on plasticized polyvinyl chloride (PVC) T-ALD, *Surf. Coat. Technol.* 305 (2016) 158–164, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.023>.
- [69] F. de P. Santos, E. de Campos, M. Costa, F.C.L. Melo, R.Y. Honda, R.P. Mota, Superficial modifications in TiO₂ and Al₂O₃ ceramics, *Mater. Res.* 6 (2003) 353–357, <https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000300009>.
- [70] R. Redón, A. Vázquez-Olmos, M.E. Mata-Zamora, A. Ordóñez-Medrano, F. Rivera-Turrres, J.M. Saniger, Contact angle studies on anodic porous alumina, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 11 (2006) 79–87, <https://doi.org/10.1016/j.ramis.2005.02.036>.
- [71] B. Schmidtko, N. Petzold, R. Kahlau, M. Hofmann, E.A. Rössler, From boiling point to glass transition temperature: transport coefficients in molecular liquids follow three-parameter scaling, *Phys. Rev. E* 85 (2012), 041507, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.041507>.
- [72] B. Schmidtko, N. Petzold, R. Kahlau, E.A. Rössler, Reorientational dynamics in molecular liquids as revealed by dynamic light scattering: from boiling point to glass transition temperature, *J. Chem. Phys.* 139 (2013), 084504, <https://doi.org/10.1063/1.4817406>.
- [73] K. Adrjanowicz, A. Grzybowski, K. Grzybowska, J. Pionteck, M. Paluch, Effect of high pressure on crystallization kinetics of van der Waals liquid: an experimental and theoretical study, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 2097–2104, <https://doi.org/10.1021/cg500049w>.
- [74] S. Alexandris, P. Papadopoulos, G. Sakellariou, M. Steinhart, H.J. Butt, C. 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>.
- [75] R. Richert, Comment on “hidden slow dynamics in water”, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.249801>.
- [76] M. Paluch, S. Pawlus, K. Kaminski, Comment on “Slow debye-type peak observed in the dielectric response of polyalcohols” [J. Chem. Phys. 132, 044504 (2010)], *J. Chem. Phys.* 134 (2011), <https://doi.org/10.1063/1.3512921>.
- [77] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 14 (2007) 99–117, <https://doi.org/10.1002/polc.5070140111>.
- [78] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature, *Phys. Z.* 22 (1921) 645–646 (<https://doi.org/10.1002/phys.19210201111>).
- [79] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb05336.x>.
- [80] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 156 (1926) 245–257, <https://doi.org/10.1002/zaac.19261560121>.
- [81] J.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, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.6667>.
- [82] A. Jedrzejowska, Z. Wojnarowska, K. Adrjanowicz, K.L. Ngai, M. Paluch, Toward a better understanding of dielectric responses of van der Waals liquids: the role of chemical structures, *J. Chem. Phys.* 146 (2017), 094512, <https://doi.org/10.1063/1.4977336>.
- [83] K. Adrjanowicz, M. Paluch, Discharge of the nanopore confinement effect on the glass transition dynamics via viscous flow, *Phys. Rev. Lett.* 122 (2019), 176101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.176101>.

- [84] 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, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00616>.
- [85] 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, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12745>.
- [86] P. Pissis, A. Kyritsis, D. Daoukaki, G. Barut, R. Pelster, G. Nimtz, Dielectric studies of glass transition in confined propylene glycol, *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 6205–6227, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/28/004>.
- [87] C. Politidis, S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, G. Floudas, Dynamics of entangled cis-1,4-polyisoprene confined to nanoporous alumina, *Macromolecules* 47 (2019) 3895–3900, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00523>.
- [88] A. Huwe, F. Kremer, P. Behrens, W. Schwieger, 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.* 82 (1999) 2338.
- [89] W.K. Kipnusu, M.M. Elmahdy, E.U. Mapesa, J. Zhang, W. Böhlmann, D.-M. Smilgies, C.M. Papadakis, F. Kremer, Structure and dynamics of asymmetric poly(styrene-*b*-1,4-isoprene) diblock copolymer under 1D and 2D nanoconfinement, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 12328–12338, <https://doi.org/10.1021/am506848s>.
- [90] J. Schüller, Y.B. Mel'Nichenko, R. Richert, E.W. Fischer, Dielectric studies of the glass transition in porous media, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2224–2227, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.2224>.
- [91] R. Kohlrausch, Nachtrag über die elastische Nachwirkung beim Cocon und Glasfäden, *Pogg. Ann. Phys. (III)*, 12 (1847) 393–399.
- [92] G. Williams, D.C. Watts, Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 80–85, <https://doi.org/10.1039/tf9706500080>.
- [93] A. Schonhals, H. Goering, C. Schick, B. Frick, R. Zorn, Polymers in nanoconfinement: what can be learned from relaxation and scattering experiments? *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2668–2677.
- [94] L. Li, D. Zhou, D. Huang, G. Xue, Double glass transition temperatures of poly(methyl methacrylate) confined in alumina nanotube templates, *Macromolecules* 47 (2014) 297–303, <https://doi.org/10.1021/ma4020017>.
- [95] C. Le Quellec, G. Dosseh, F. Audonnet, N. Brodie-Linder, C. Alba-Simionesco, W. Häussler, B. Frick, Influence of surface interactions on the dynamics of the glass former ortho-terphenyl confined in nanoporous silica, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 141 (2007) 11–18, <https://doi.org/10.1140/epjst/e2007-00009-y>.
- [96] 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, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90305-P](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90305-P).
- [97] E.C. Merino, P.D. Neves, I.M. Fonseca, F. Danéje, A. Idrissi, C.J. Dias, M. Dionisio, N.T. Correia, Detection of two glass transitions on triton X-100 under confinement, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 21516–21528, <https://doi.org/10.1021/jp404306a>.
- [98] 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, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01237>.
- [99] Y.P. Koh, S.L. Simon, Trimerization of monocyanate ester in nanopores, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 7727–7734, <https://doi.org/10.1021/jp912235c>.
- [100] A.T. Lorenzo, M.L. Aral, J. Albuerna, A.J. Müller, DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: guidelines to avoid common problems, *Polym. Test.* 26 (2007) 222–231, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.005>.
- [101] Y. Suzuki, H. Duran, M. Steinhart, M. Kappl, H.-J. Butt, G. Floudas, Homogeneous nucleation of predominantly cubic ice confined in nanoporous alumina, *Nano Lett.* 15 (2015) 1987–1992, <https://doi.org/10.1021/nl504855z>.

A4. The Impact of the Molecular Weight on the Nonequilibrium Glass Transition Dynamics of Poly(Phenylmethyl Siloxane) in Cylindrical Nanopores

Autorzy: K. Chat, K. Adrjanowicz.

Referencja: *J. Phys. Chem. C*, 2020,124 (40), s. 22321–22330.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c07053

Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 4,189

Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140

Mój udział w poniższym artykule polegał na przeglądzie literaturowym, przygotowaniu próbek, przeprowadzeniu badań dielektrycznych, analizie i interpretacji wszystkich zgromadzonych danych, przygotowaniu rysunków, dyskusji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

The Impact of the Molecular Weight on the Nonequilibrium Glass Transition Dynamics of Poly(Phenylmethyl Siloxane) in Cylindrical Nanopores

Katarzyna Chat* and Karolina Adrjanowicz*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 22321–22330

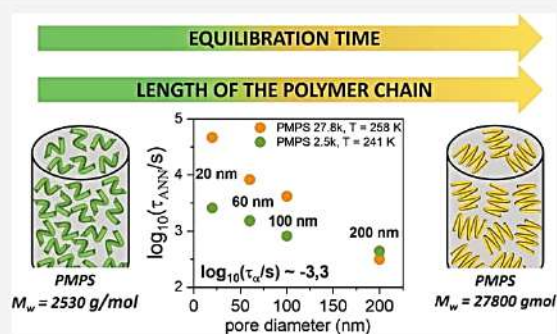
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: Changes in the glass transition dynamics caused by nanoconfinement reveal pronounced out-of-equilibrium features. Therefore, the confinement effects weaken with time. Using dielectric spectroscopy, we have investigated the impact of molecular weight on the equilibration kinetics of the studied polymer embedded within anodic aluminum oxide nanoporous templates. For our research, we have used poly(phenylmethyl siloxane) (PMPS) with low ($M_w = 2530$ g/mol) and high ($M_w = 27,800$ g/mol) molecular weight. We have found that the observed faster dynamics of the nanopore-confined systems weakens with time, and ultimately it is possible to regain the bulk-like mobility. The equilibration time increases by reducing the pore size and lowering the annealing temperature much below the glass transition temperature of the interfacial layer, $T_{g, \text{interface}}$. The experimental data analysis has also revealed that the molecular weight of the nanopore-confined polymer influences the recovery of the bulk segmental relaxation time, τ_α . Low-molecular-weight PMPS rearrange and reach denser packing of the polymer chains with greater ease than the high-molecular-weight one. Finally, we have also demonstrated that the molecular weight affects the relationship between the time constant characterizing the equilibration kinetics and the characteristic time of viscous flow in cylindrical channels of nanometer size.



INTRODUCTION

The properties of soft matter confined at the nanoscale often differ significantly from the behavior observed for the macroscopic samples.^{1–19} In recent years, numerous studies have shown that the various deviations from the bulk behavior in a confined geometry are manifestations of the nonequilibrium phenomena.^{20–29} Furthermore, it has been found that prolonged annealing at temperatures above the glass transition temperature reduces or even eliminates the effects caused by the nanoconfinement.^{20,24,26–30}

In the case of one-dimensional (1D) geometrical nanoconfinement, it has been observed that the many macroscopic properties can be recovered with time.^{20–24} Literature data show that the faster dynamics observed for thin films of poly(methyl methacrylate) and poly(vinyl acetate) slows down during prolonged annealing.²⁰ It has also been found that the enhanced segmental motion in the polymer thin films of poly(4-chlorostyrene) is the nonequilibrium phenomenon.^{21–24} Moreover, prolonged annealing can reduce changes in the glass transition temperature and the dielectric strength caused by confinement.^{25–27,31–34} It has also been suggested that the time needed to recover the bulk properties depends on the molecular weight of the polymer system as well as the type of interaction

with the substrate.^{22–26} Literature results have demonstrated that the equilibration phenomena observed in thin films are associated with an increase in irreversible chain adsorption on the supporting substrate. Prolonged annealing causes changes in the conformation of the polymer chains located close to the substrate, which implies denser packing.^{25–27,31–34}

Apart from thin films, nanopore-confined systems also can exhibit out-of-equilibrium features.^{28,29,35–37} Numerous studies show that in the presence of two-dimensional (2D) nanoconfinement, the glass transition dynamics depends strongly on the sample's thermal history. This includes changes in the relaxation time and the glass transition temperature.^{28,29,35–37} Furthermore, the bulk properties can be recovered with time, as reported for thin polymer films.^{28,29} Importantly, in the case of confinement realized by cylindrical nanopores, the effects of annealing on glass transition dynamics are visible only in a

Received: August 1, 2020

Revised: September 10, 2020

Published: September 11, 2020



specific temperature range, i.e., below the glass transition temperature of the interfacial layer ($T_{g_interface}$).^{28,29,35} For high-molecular-weight poly(phenylmethyl siloxane) (PMPS) confined in anodic aluminum oxide (AAO) nanopores, it has been recently shown that annealing allows recovering the bulk-like temperature dependence of the segmental relaxation time, τ_α .²⁸ Similar observations have been reported for the nanopore-confined epoxy resin, bisphenol-A diglycidyl ether (DGEBA).²⁹ Literature data demonstrate that slowing down of the confined polymer's dynamics caused by annealing is associated with changes in the polymer chain's packing density.^{28,29} On the other hand, the distribution of the α -relaxation times narrows with annealing time but cannot reach that of the bulk sample.^{28,29,36,37} It should also be noted that in the case of PMPS, the time needed to regain the bulk-like dynamics depends on the relative distance of the annealing temperature from the $T_{g_interface}$ and the pore sizes.²⁸ From the above consideration, one can conclude that the nonequilibrium phenomena in a confined geometry have a significant impact on the soft matter's behavior at the nanoscale. Understanding how the glass transition dynamics in the macro- and nanoscale is related can provide much better possibilities for nanomaterial applications in materials sciences and various cross-disciplinary research fields.

In this work, we aim to investigate how molecular weight influences the equilibration phenomena of poly(phenylmethyl siloxane) (PMPS) under 2D nanoconfinement. For our research, we have chosen PMPS (see Figure 1) with a low

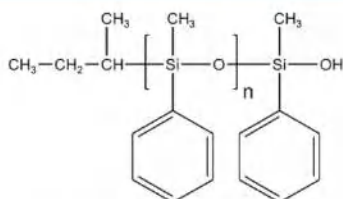


Figure 1. Chemical structure of PMPS.

molecular weight ($M_w = 2530$ g/mol) and compared the obtained results with that reported recently for the high molecular weight sample ($M_w = 27,800$ g/mol).²⁸ By using dielectric spectroscopy (DS), we have found out that PMPS ($M_w = 2530$ g/mol) confined in cylindrical nanopores also reveals prominent out-of-equilibrium features. However, the time needed to reach the equilibrium state is relatively shorter compared to the high molecular weight sample ($M_w = 27,800$ g/mol). Moreover, we have observed that molecular weight affects the relationship between the annealing time and the characteristic time of viscous flow in the cylindrical nanochannels. Thus, our research shows that the temperature, the size of the nanoconstraints, and also the molecular weight of the polymer can affect its nonequilibrium behavior under geometrical confinement.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. The tested samples are two poly(phenylmethyl siloxane) (PMPS, of different molecular weights $M_w = 2530$ g/mol with a polydispersity index of 1.4 (labeled as PMPS 2.5 k in the text) and $M_w = 27,800$ g/mol with a polydispersity index of 1.28 (labeled as PMPS 27.8 k in the text). Samples were purchased from Polymer Source Inc. and used as received. The value of the glass transition temperature, T_g for PMPS 2.5 k and

PMPS 27.8 k determined based on the dielectric relaxation study is 230 and 244.5 K, respectively.³⁸

Methods. Native Anodized Aluminum Oxide (AAO) Nanopores. We have used AAO membranes (pore diameter of 20, 60, 100, and 200 nm, and pore depth of 100 μm) purchased from InRedox (U.S.A.). 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 AAO membranes is 13 mm, and their thickness 100 μm . The porosity of AAO membranes used in this study varies within 12–40%. Before infiltration, the membranes were dried at 473 K under vacuum for 24 h to remove all volatile impurities from the nanopores. Then, they were used for confining the viscous polymer. For that, a thin film of PMPS 2.5 k or PMPS 27.8 k was placed on top of each AAO membrane. Infiltration was carried out at 313 K under vacuum for 2 weeks to ensure that the material flows into the nanopores by capillary forces. After filling, the membranes were dried using a delicate dust-free tissue. Membranes were weighed before and after infiltration. The end of the filling procedure is when the mass of the confined polymer does not change with infiltration time. Based on the membrane porosity, the density of the investigated material, and the mass of the membrane before and after infiltration, it was estimated that the filling degree varies within 85–98%.

Dielectric Spectroscopy. Dielectric relaxation studies for bulk and nanopore-confined samples were carried out by using a Novocontrol Alpha analyzer. For bulk measurements of PMPS 2.5 k, we used standard plate stainless steel electrodes, separated by a Teflon spacer. Nanopore alumina membrane AAO filled with the investigated polymer were placed between two round electrodes (the diameter: 13 mm). Bulk and confined samples were measured as a function of temperature in the frequency range from 10^{-1} to 10^6 Hz. The temperature was controlled with stability better than 0.1 K using a Quatro system. Time-dependent tests were also carried out using the Novocontrol Alpha analyzer over the same frequency range, in a time step of 300 s, up to ~ 2 days.

It should be noted that the dielectric data measured in this way represent a combined response of the confined polymer and loss-free alumina matrix, most likely not entirely filled with the tested material (air-gaps), where individual components have different permittivities and conductivities. Since, for the geometry under the present investigation, the electric field runs along the pore axes, the entire problem of inhomogeneous dielectrics can be modeled using series capacitances. In such a case, the dielectric permittivity of the individual components are additive, thus, $\frac{1}{\epsilon_{por}} = \frac{1-\kappa}{\epsilon_{sam}} + \frac{\kappa}{\epsilon_{air}}$ where $\epsilon_{air} = 1$, ϵ_{por} is the dielectric permittivity of the material inside the nanopores (i.e., the raw data measured using an impedance analyzer), ϵ_{sam} is the genuine dielectric permittivity of the confined polymer, while κ reflects the percentage of nanopores not entirely filled with the polymer. When corrected only for the porosity of the alumina membrane ϕ , the absolute values of ϵ' and the intensity of the α -relaxation process are changed in confinement ($\epsilon'_{sam} = \frac{\epsilon'_{por} - \epsilon_{AAO}(1-\phi)}{\phi}$ and $\epsilon''_{sam} = \epsilon''_{por}/\phi$). This is in line with the work by Floudas and co-workers who demonstrated that the only variable that is affected in such a case is the intensity of the dielectric signal of the confined glass-forming material, while the position of the maximum or the breadth of the α -

relaxation peak is not affected.³⁹ On the other hand, incomplete filling of the pores (air gaps) acts in the same way as insulating layers. That is, it generates an additional relaxation process detected at low frequencies and shifts the α -peak to higher frequencies.^{40,41} Assuming that nanopores are filled only up to 80%, we found that the shift of the α -relaxation for confined PMPS will not exceed more than 0.1 decades. In this case, changes in the distribution of the relaxation times as due to the presence of air gaps are also expected to be marginal.

RESULTS AND DISCUSSION

To investigate the equilibration kinetics of PMPS 2.5 k confined in AAO nanopores, we have carried out dielectric measurements, which involved prolonged annealing experiments at various temperatures located below the glass transition temperature of the interfacial layer. The thermal protocol used in this study includes cooling (with the rate 5 K/min) of the confined material from room temperature ($T_R = 293$ K) down to the desired temperature, called in the following text as the annealing temperature (T_{ANN}). Then, at the selected temperature, the time-dependent dielectric measurements were performed. In Figure 2, we demonstrate the schematic of the thermal protocol used in this experiment.

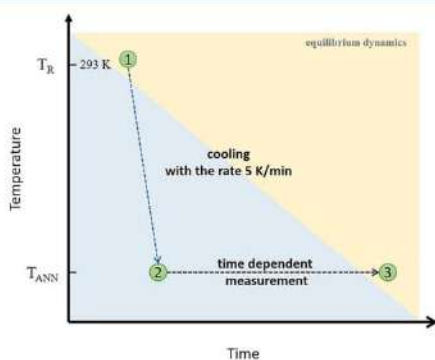


Figure 2. Schematic representation of the protocol used to record annealing. Each case starts at room temperature (1) $T_R = 293$ K. Then the sample is cooled at a rate of 5 K/min to the desired temperature (2) T_{ANN} . At the temperature T_{ANN} , the time measurement is carried out until the sample reaches the equilibrium state (3).

Figure 3a shows the representative time evolution of the dielectric loss spectra for the nanopore-confined PMPS 2.5 k. As shown, the maximum of the α -loss peak shifts toward lower frequencies as time passes. This observation indicates that segmental relaxation under nanopore-confinement slows down with time. In the case of the tested polymer confined in 20 nm nanopores, the equilibration process at the annealing temperature $T_{ANN} = 243$ K was completed after about 3.5 h. The system eventually recovered the segmental relaxation time characteristic for the bulk sample. Similar observations were also reported in the literature for glass-forming liquids and polymers confined in nanopores,^{2,28,36,42,43} as well as in thin films.^{20,21}

Then, to determine the characteristic relaxation time, the recorded dielectric loss spectra were fitted using the Havriliak-Negami (HN) function:⁴⁴

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}}]^{\gamma_{HN}}} \quad (1)$$

where ϵ_∞ is the high-frequency limit permittivity, $\Delta\epsilon$ is the relaxation strength, τ_{HN} is the relaxation time, α_{HN} and γ_{HN} are the parameters characterizing the shape of the dielectric loss curve, and ω is the angular frequency ($\omega = 2\pi f$). Figure 3b shows the temperature dependence of the segmental relaxation time for PMPS 2.5 k in bulk and confined in 20 nm AAO nanopores. The data for the nanopore-confined samples were collected below the glass transition temperature of the interfacial layer ($T_{g_interface} \cong 260$ K in 20 nm pores) at the initial and the final stages of the annealing process. This is because, for the nanopore-confined systems, only below the $T_{g_interface}$, one can observe changes in the glass transition dynamics caused by the prolonged annealing.^{28,29,35} As illustrated, the bulk data can be correctly described using the Vogel–Fulcher–Tammann equation (VFT).^{45–47}

$$\tau_\alpha = \tau_\infty \exp\left(\frac{D_T T_0}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

where τ_∞ is the relaxation time, T_0 is the temperature at which τ_α goes to infinity, and D_T is the fragility parameter. By analyzing the relaxation times collected at the initial stage of the annealing process, we can see that the dynamics of the nanopore-confined PMPS 2.5 k is faster compared to the bulk. This observation is consistent with the numerous studies that show the characteristic deviation of the temperature dependence of the relaxation time from the bulk behavior for the glass-forming systems confined in AAO nanopores.^{1–7,42,43,48} Faster dynamics in the nanopore-confinement is related to the presence of two layers of molecules with much different mobility. The interfacial layer consists of molecules interacting with the pore walls and therefore has lower mobility. In contrast, the molecules in the core that do not interact directly with the pore walls are characterized by faster mobility. The difference in the scale of molecular movements between these two layers implies two glass transition events. In the dielectric data, the interfacial layer's glass transition temperature is typically signified as a deviation in the temperature dependence of the relaxation time from the bulk behavior.^{2–6,19,43,49–51} Moreover, numerous experimental reports show that the value of the glass transition temperature of the interfacial layers determined in this case is consistent with the $T_{g_interface}$ defined based on the calorimetric data.^{2,4,10,42,52}

Importantly, we have observed that the initially faster dynamics of PMPS 2.5 k confined in 20 nm pores slow down with time. Figure 3b shows that the bulk relaxation time can indeed be recovered upon the annealing experiment. However, with decreasing annealing temperature, the time needed to reach the equilibrium state increases and exceeds the experimentally available time intervals. The slowdown of dynamics because of annealing has been reported in the literature for PMPS 27.8 k and also for the other glass-forming systems confined in AAO nanopores.^{28,29} One can recall that a similar recovery of the relaxation time was reported for thin films.^{20–22,24}

Next, we have focused on the changes in the distribution of the α -relaxation time upon the time-dependent experiments. In Figure 3c, we present a comparison of the normalized dielectric loss spectra for PMPS 2.5 k in bulk and confined in 20 nm AAO nanopores at the initial and final stages of annealing at $T_{ANN} = 243$ K. As can be seen, the distribution of the α -relaxation time narrows during annealing. However, even at the very final stage of our experiment, when the average segmental relaxation time of the bulk polymer is recovered, we still observed the

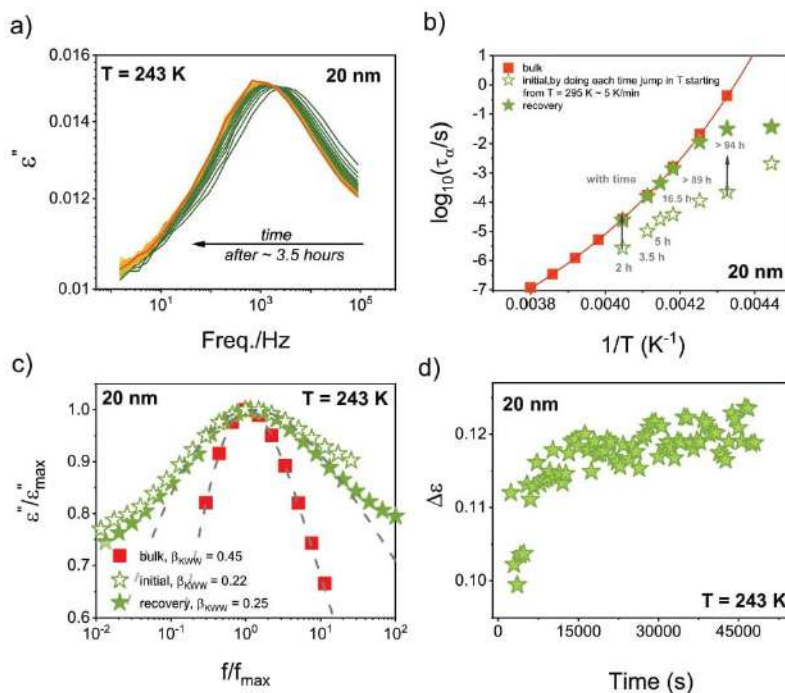


Figure 3. (a) Time-dependent changes in the dielectric loss spectra of PMPS 2.5 k confined in 20 nm AAO nanopores as measured at the annealing temperature $T_{\text{ANN}} = 243$ K. (b) Temperature dependence of the segmental relaxation time for PMPS 2.5 k in bulk and confined in 20 nm nanopores. The relaxation times for the confined sample were recorded after the jump from the temperature $T = 295$ K to the selected temperature located below $T_{\text{g, interface}}$ (open stars) and after prolonged annealing (closed stars). The solid line is the fitting of the data to the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation. (c) Comparison of the normalized dielectric loss spectra for PMPS 2.5 k in bulk and confined in 20 nm nanopores. Confinement data were recorded before and after annealing at $T_{\text{ANN}} = 243$ K. Dashed lines are fits to the Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) function. (d) Time dependence of the dielectric relaxation strength for PMPS 2.5 k confined in 20 nm nanopores measured at $T_{\text{ANN}} = 243$ K.

broadening of the α -loss peak. This fact indicates that the dynamics of the nanopore-confined systems remains highly heterogeneous. The narrowing of the α -relaxation peak during annealing was previously reported for PMPS 27.8 k, as well as for other glass-forming systems confined in nanopores.^{28,35–37} Moreover, for PMPS 27.8 k, it has also been shown that the bulk distribution of the α -relaxation time cannot be recovered even after prolonged annealing times that enable to regain the bulk sample mobility.²⁸

To describe the changes in the distribution of the segmental relaxation upon annealing, we have used the stretched exponent β_{KWW} from the Kohlrausch and Williams and Watts^{53,54} function (KWW):

$$\varphi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\alpha}}\right)^{\beta_{\text{KWW}}}\right] \quad (3)$$

where t is time and τ_{α} is relaxation time. The value of β_{KWW} varies within 0–1 and quantifies the nonexponential character of the relaxation process ($\beta_{\text{KWW}} = 1$ corresponds to the exponential power law, classical Debye-type relaxation). The narrower the width of the relaxation spectrum, the larger the value of β_{KWW} . Based on the parameters characterizing the shape of the dielectric loss spectra from the HN function, the exponent β_{KWW} can be determined: $\beta_{\text{KWW}} = (\alpha_{\text{HN}}\beta_{\text{HN}})^{1/1.23}$.⁵⁵ As shown in Figure 3c, the value of β_{KWW} increases upon the time experiment from 0.22 to 0.25, respectively, for the initial and final equilibration stage. The bulk value corresponding to that

temperature is 0.45. It should be added that the narrowing of the dielectric loss peak with time has also been observed for PMPS 2.5 k confined in nanopores with different pore sizes at all considered annealing temperatures. It is worth noting that during the equilibration process in nanopores, we have also observed that the dielectric relaxation strength changes. Figure 3d shows that the $\Delta\epsilon$ for PMPS 2.5 k increases with time. Our results are compatible with literature data for PMPS 27.8 k.²⁸

To study more accurately the equilibrium recovery under the nanopore-confinement, in Figure 4a, we show the relaxation times again for PMPS 2.5 k in bulk and confined in 20 nm nanopores, recorded at the initial and final stage of annealing. These data are plotted as a function of the reduced temperature, defined as $\Delta T = T_{\text{g, interface}} - T_{\text{ANN}}$. As observed, by increasing the distance from the glass transition temperature of the interfacial layer ($T_{\text{g, interface}}$), the nanopore-confined system recovers mobility with bulk with much greater difficulty. In the case of the large temperature jumps (i.e., at very low annealing temperatures), we could not regain the bulk relaxation time because the time needed to reach the equilibration state exceeded our experimental time scale.

In Figure 4b, we present the changes in the segmental relaxation time for PMPS 2.5 k in AAO membranes of 20 nm pore diameter that were recorded upon prolonged annealing carried out at seven different temperatures. To describe the experimental data in a more quantitative way, we have used a stretched exponential function given as:

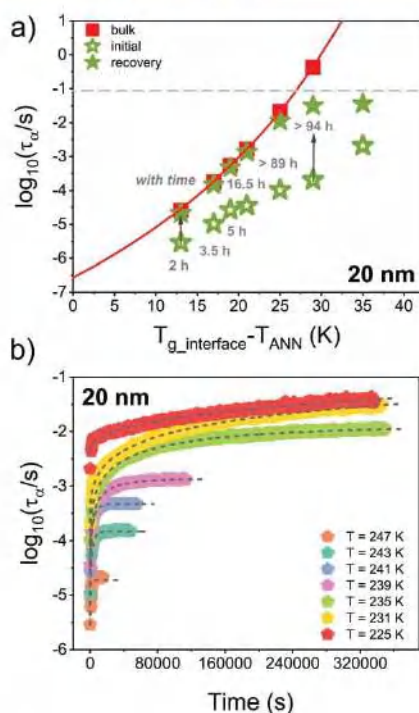


Figure 4. (a) Segmental relaxation times plotted versus the depth of annealing upon the temperature-dependent studies for the bulk PMPS 2.5 k and confined to 20 nm AAO nanopores. Data were recorded before and after annealing at seven different temperatures. Solid line is the fitting of the data to the VFT equation. (b) Changes in the α -relaxation time upon annealing of 20 nm confined PMPS 2.5 k at seven different temperatures. Dashed lines represent fits of the experimental data to the stretched exponential function.

$$\tau_{\alpha} = A \exp(-t/\tau_{ANN})^{\beta} + \tau_{\infty} \quad (4)$$

where τ_{ANN} is the characteristic annealing time. As shown, this approach provides a good description of the experimental data. Based on the fitting of the stretched exponential function, we have determined the characteristic annealing time constants. For PMPS 2.5 k confined in 20 nm nanopores, errors in the τ_{ANN} are around 1–4% depending on the annealing temperature. The fitting parameters for all annealing temperatures are listed in Table 1. Based on the collected data, we have found out that when decreasing the annealing temperature, the equilibration time increases.

In the next step, we have analyzed the equilibration kinetics for PMPS 2.5 k confined in AAO nanopores of different pore sizes (20, 60, 100, and 200 nm). In Figure 5, the segmental relaxation times for the bulk and the nanopore-confined samples estimated at the initial and the final stage of the annealing are plotted as a function of the reduced temperature. As demonstrated, for all pore sizes, the distance from the $T_{g_interface}$ influences the time scale of recovery of the bulk sample dynamics. Moreover, for the smallest AAO nanopores (20 nm data shown in panel 5d) at very low temperatures, the time needed for equilibration exceeds the available experiment time. At the temperature of 231 and 225 K, the system needs more than 94 h to regain bulk mobility. On the other hand, for the 200 nm AAO nanopores (see panel 5a), the relaxation times of the bulk sample were recovered at each measured temperature,

Table 1. Fitting Parameters from the Stretched Exponential Function Describing the Equilibration Kinetics for PMPS 2.5 k Confined in 20 nm AAO Nanopores at Seven Different Temperatures of Annealing

temperature of annealing (K)	$\log_{10}(\tau_{\alpha})$ initial (± 0.1)	$\log_{10}(\tau_{\alpha})$ final (± 0.1)	stretched exponent β	$\log_{10}(\tau_{ANN})$
247	-5.5	-4.7	0.93 ± 0.03	3.12 ± 0.05
243	-5.0	-3.8	0.82 ± 0.02	3.32 ± 0.05
241	-4.6	-3.3	0.78 ± 0.01	3.41 ± 0.06
239	-4.4	-2.9	0.49 ± 0.01	3.71 ± 0.05
235	4.0	-1.7	0.44 ± 0.01	4.43 ± 0.06
231	-3.7	-0.4	0.35 ± 0.01	5.42 ± 0.45
225	-2.7	2.1	0.41 ± 0.01	7.03 ± 0.37

which suggests that reducing the pore diameter slows down the equilibration kinetics. It should be noted that for smaller pore sizes, the same bulk segmental relaxation time corresponds to a higher reduced temperature compared to nanopores with larger diameters (see Figure 5, the dashed horizontal lines indicate the same bulk value of the segmental relaxation time). As can be seen, for PMPS 2.5 k confined in 20 nm AAO nanopores, we were able to analyze data even 30 K below $T_{g_interface}$ while for pores with a 200 nm pore diameter, it was about 17 K below the $T_{g_interface}$. This is because the glass transition temperature of the interfacial layer increases with reducing the pore size. This phenomenon has been previously discussed in the literature.^{2,4,12,13,49,52,56} Table 2 shows temperatures at which we observed the departure of the $\tau_{\alpha}(T)$ from the bulk dependence for PMPS 2.5 k confined in AAO nanopores with different pore sizes (20, 60, 100, 200 nm). Based on the literature findings, we can use these values to estimate vitrification temperatures of the interfacial layer as determined typically from the calorimetric studies.

In Figure 6a, we present segmental relaxation times for PMPS 2.5 k confined in nanopores with different pore sizes (20, 60, 100, and 200 nm) determined at the initial and the final stage of the annealing process carried out at the same temperature, $T_{ANN} = 241$ K. Here, the results of the pore size-controlled experiments are plotted as a function of the reduced temperature. As illustrated, the distance from $T_{g_interface}$ affects the time necessary to recover the bulk relaxation time. The same annealing temperature for different pore sizes does not imply the same value of the reduced temperature. The results also indicate that during annealing experiments at $T_{ANN} = 241$ K, reducing the pore size causes the distance from the $T_{g_interface}$ to increase. As we have mentioned earlier, this is related to the increase in the temperature of the vitrification of the interfacial layer. More importantly, it should also be noted that at $T_{ANN} = 241$ K, for each pore size, we were able to recover the bulk polymer relaxation time.

The analysis of the changes in the segmental relaxation time during the prolonged annealing allowed us to estimate the characteristic annealing time (τ_{ANN}). The literature data show that the equilibration phenomena under confinement cannot be correlated only with the changes in the mobility of segments during time experiments.²³ On the other hand, for confined PMPS 27.8 k, the relationship between equilibration kinetics and the viscous flow rate through the nanometer-sized capillary was also observed. For this reason, it was proposed that the viscous flow eventually helps to eliminate confinement effects seen in faster segmental dynamics. The characteristic time of the viscous flow rate in cylindrical channels is defined as $\tau_{flow} \propto (l/$

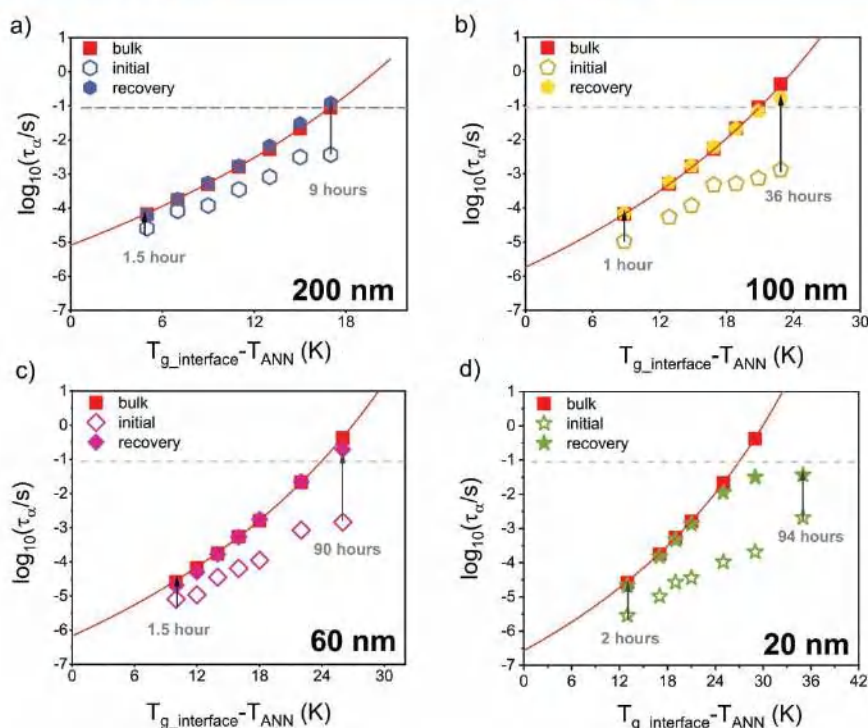


Figure 5. Segmental relaxation times plotted versus the depth of annealing upon the temperature-dependent studies for the bulk PMPS 2.5 k and confined in 20 nm (panel a), 60 nm (panel b), 100 nm (panel c), and 200 nm (panel d) AAO templates. Confinement data were collected before and after annealing at various temperatures. Solid lines are fitting of the bulk data to the VFT equation. Dashed horizontal lines indicate the same bulk value of the segmental relaxation time.

Table 2. Vitrification Temperatures of the Interfacial Layer for PMPS 2.5 k Confined in AAO Nanopores^a

pore size (nm)	$T_{g_interface}$ (K)
200	250
100	254
60	257
20	260

^aData were estimated based on DS measurements.

$r)^2\tau_{flow}$ where l is the pore length (direction of the flow) and r is the pore radius (direction perpendicular to the flow).²⁸ Figure 6b shows the temperature dependence of the annealing time and the calculated time of the viscous flow in the cylindrical channels for PMPS 2.5 k confined in 20 nm AAO nanopores. As shown, both the characteristic time constants differ in value. The time of the viscous flow in the cylindrical nano-channels is longer than the annealing time. In addition, in Figure 6c, we compare τ_{ANN} and τ_{flow} as a function of the pore size. These data also suggest that the difference between both the time constants for PMPS 2.5 k under nanopore-confinement occurs regardless of the pore size. Only in the case of 200 nm nanopores, τ_{ANN} , and τ_{flow} have similar values. This is in contrast to the literature data demonstrating that the obtained values of the annealing time and the characteristic time of viscous flow in the cylindrical channels for PMPS 27.8 k confined in nanopores are similar.²⁸ Furthermore, we have analyzed the relationship between the characteristic time constants on a log–log scale at three different temperatures (235, 239, and 241 K). Experimental data lie in a straight line with a slope of about 0.4–0.6, which suggests that as

the pore diameter increases, τ_{flow} increases faster compared to τ_{ANN} .

As a next step, we have compared annealing results for PMPS 2.5 k with that collected for a high molecular weight PMPS sample ($M_w = 27,800$ g). The aim is to check how the length of the polymer chain affects the equilibration times in nanopores. For this purpose, in Figure 7a, we show the characteristic annealing times as a function of the pore diameter for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k, determined at different temperatures but for approximately the same relaxation time ($\log(\tau_{\alpha}/s) \cong 3.3$). For the low molecular weight PMPS confined in AAO nanopores with different pore sizes (20, 60, 100 nm), the τ_{ANN} values are lower. For example, for the 100 nm nanopores, the time needed for bulk dynamic recovery is 3.5 and 16 h, respectively, for PM 2.5 k and PMPS 27.8 K. This fact indicates that the time needed to reach the equilibrium for the nanopore-confined PMPS 2.5 k is shorter compared to PMPS 27.8 k. For nanopores with 200 nm pore diameter, the characteristic annealing times for PMPS with different molecular weights are similar. Figure 7b presents τ_{ANN} as a function of distance from the $T_{g_interface}$ for PMPS 2.5 k, and PMPS 27.8 k confined in 100 nm AAO nanopores (for PMPS 27.8 k embedded in 100 nm AAO nanopores $T_{g_interface} = 268\text{K}$ ²⁸). As demonstrated, for the high molecular weight polymer τ_{ANN} values are indeed greater, which confirms that shorter polymer chains under nanopore-confinement regain bulk mobility faster than longer ones.

In Figure 7c, we present the relaxation times at the initial and the final stage of annealing for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k confined in 20 and 200 nm AAO nanopores. The data are plotted as a function of the reduced temperature (determined

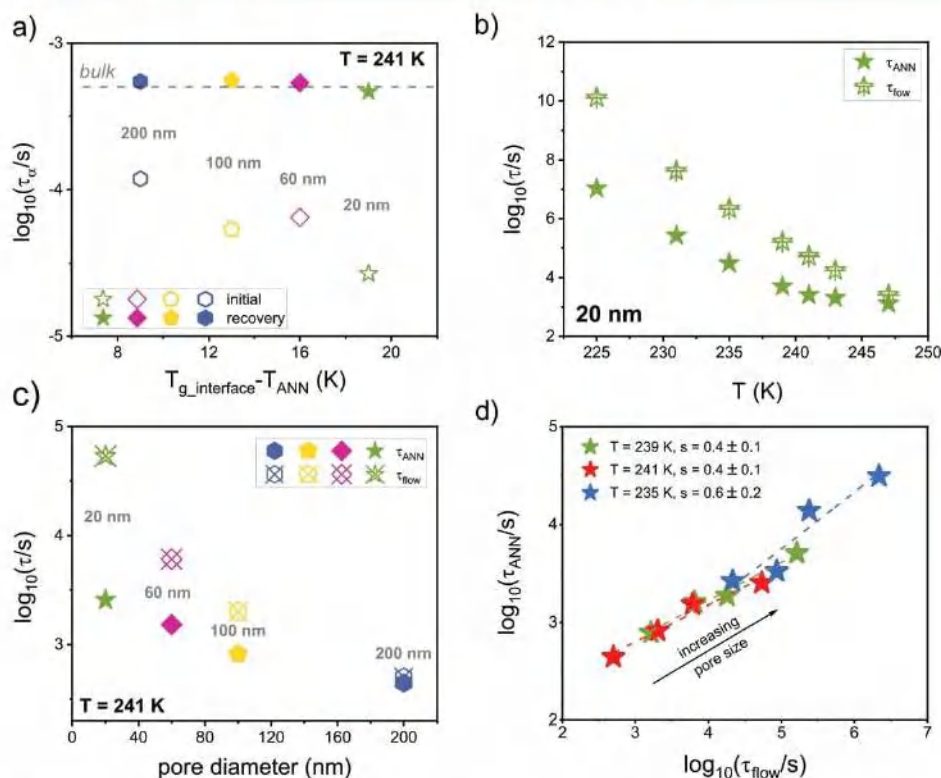


Figure 6. (a) Segmental relaxation times plotted versus the depth of annealing upon the size-dependent studies for PMPS 2.5 k measured at $T_{\text{ANN}} = 241$ K. Dashed horizontal line indicates the bulk value of the segmental relaxation time. (b) Comparison of the annealing time constant and the characteristic time of viscous flow in the cylindrical channels for PMPS 2.5 k in AAO nanopores of 20 nm diameter. (c) Annealing time constant and the characteristic time of viscous flow in the cylindrical channels plotted versus pore diameter for PMPS 2.5 k confined to nanopores with different pore sizes. (d) Annealing time constant versus the characteristic time of the viscous flow in the cylindrical channels for PMPS 2.5 k confined in nanopores with different pore sizes. Data were collected at three different annealing temperatures (235, 239, and 241 K). Dashed lines represent linear fits to the data.

using individual values of the $T_{g,\text{interface}}$ for low and high molecular weight samples). As shown, for both PMPS samples confined in 200 nm, the bulk relaxation time was recovered. However, in the case of the 20 nm pore diameter, only PMPS 2.5 k regains bulk α -relaxation time. For PMPS 27.8 k confined in 20 nm nanopores, the time needed to recover the bulk behavior exceeds the time available experimentally. Thus, our results suggest that the observed differences in the equilibration time for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k are due to the different polymer chains' length. It appears that a longer chain requires more time to reorganize and approach denser packing in the nanopores. A similar result was previously reported in the literature. For poly(propylene glycol) derivatives, it has been shown that for higher-molecular-weight samples, equilibration kinetics is slowed-down in nanopore-confinement.⁵⁷ For PMPS 27.8 k, experimental results suggest a coupling between the characteristic annealing time and the characteristic time of the viscous flow in the cylindrical channels (slope ~ 0.9).²⁸ In Figure 7d, we present the relationship between these time constants in the log–log scale for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k. We have chosen data that correspond approximately to the same relaxation time for both molecular weights of the tested polymer. As illustrated, in the case of the low molecular weight polymer, experimental data form a line with a slope of 0.4. For the same pore size, τ_{ANN} has a smaller value compared to the

value of τ_{flow} . These data show that the molecular weight of the polymer embedded in nanopores can also affect the relationship between the characteristic annealing time and the viscous flow rate in the cylindrical nanochannels.

Finally, Figure 8 shows a comparison of the distribution of α -relaxation times for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k in bulk and confined in 100 nm AAO nanopores. Spectra for confined PMPS of different molecular weights refer to prolonged annealing of samples that regain τ_{α} characteristic for bulk samples. Since T_g for the polymer material depends on its molecular weight, the dielectric loss spectra were recorded at different temperatures but for approximately the same segmental relaxation time ($\log_{10}(\tau_{\alpha}/s) \cong -3.3$). As demonstrated, the α -loss peak for the low molecular weight PMPS in 100 nm pores is slightly broader than the distribution of relaxation time for the confined polymer with a higher molecular weight. The β_{KWW} parameter values in 100 nm pores are 0.31 and 0.36 for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k, respectively. This indicates that after the equilibration process, the dynamics of the low molecular weight tested polymer embedded in cylindrical nanopores has a slightly more heterogeneous character than the dynamics of the high molecular weight sample. It should be added that the difference in the distribution of relaxation time is also visible for bulk samples. The shape of the α -loss peak for PMPS 2.5 k is broader

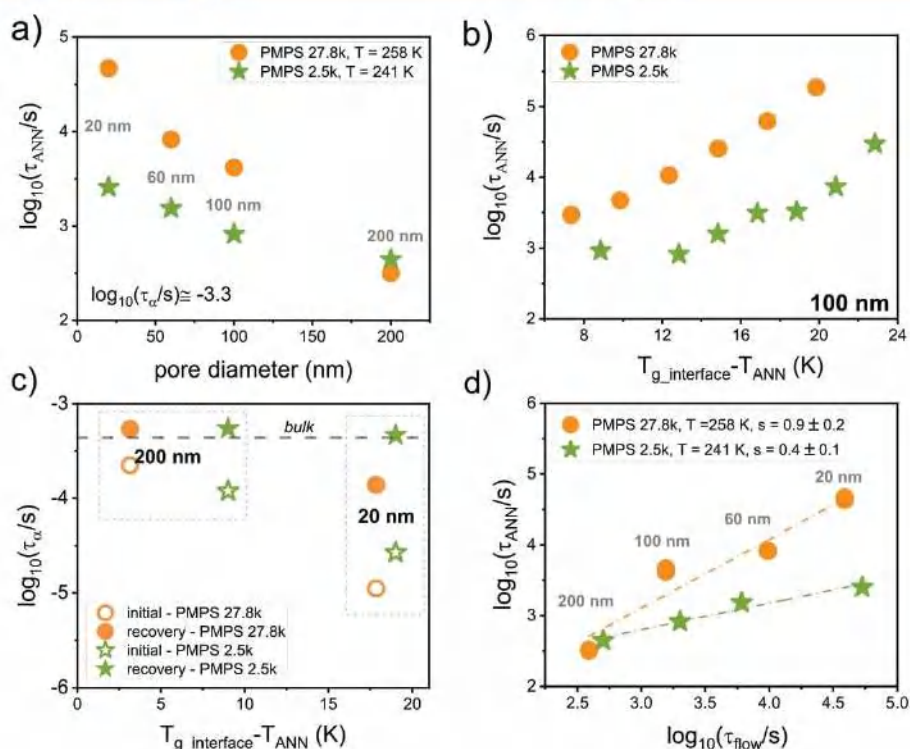


Figure 7. (a) Comparison of annealing time constants for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k confined in AAO templates of different pore sizes taken at different temperatures but for approximately the same segmental relaxation time. (b) Annealing time constant plotted versus the depth of annealing upon the temperature-dependent studies for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k confined in the 100 nm AAO templates. (c) Segmental relaxation times plotted versus the depth of the annealing upon the size-dependent studies measured for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k confined in 200 and 20 nm AAO nanopores. Data for both samples are characterized by approximately the same segmental relaxation time. Dashed horizontal line indicates the bulk value of the segmental time. (d) Annealing time constant versus the characteristic time of viscous flow in cylindrical channels for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k confined in nanopores with different pore sizes. Data were recorded for approximately the same segmental relaxation time. Dashed lines represent linear fits to the data. Data for PMPS 27.8 k were taken from the literature.²⁸

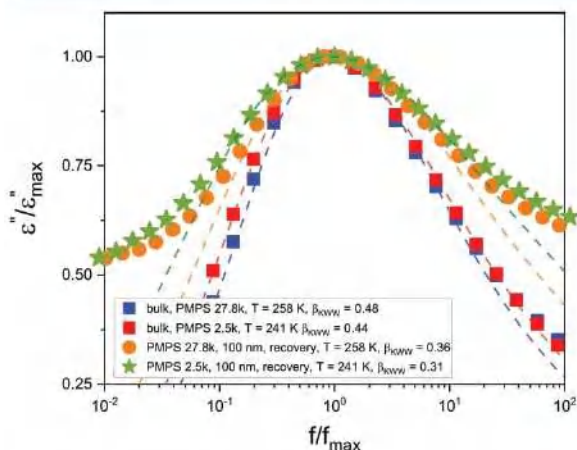


Figure 8. Comparison of the normalized dielectric loss spectra for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k in bulk and confined to 100 nm AAO nanopores. Spectra for confined polymers referred to prolonged annealing of samples and were recorded at different temperatures but for approximately the same segmental relaxation time ($\log_{10}(\tau_{\alpha}/s) \cong -3.3$). Dashed lines are fits to the KWW function.

than that for PMPS 27.8 k, which is consistent with the literature data.³⁸

SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this work, by employing dielectric spectroscopy, we have studied the effect of molecular weight on equilibration phenomena of a nanopore-confined polymer. For this purpose, we have used poly(phenylmethyl siloxane with low ($M_w = 2530$ g/mol) and high ($M_w = 27,800$ g/mol) molecular weight. We have shown that the faster dynamics observed in a confined geometry realized by cylindrical nanopores reveals a pronounced nonequilibrium nature but has a limited lifetime. Annealing below the glass transition temperature of the interfacial layer allows one to regain the bulk mobility. The nanopore-confined polymer needs sufficient time to rearrange and approach the equilibrium conformation of the polymer chains. In addition, we have found out that the annealing temperature and the pore size influence the equilibration time. The larger the temperature jump below $T_{g_interface}$, the more the time needed to eliminate the confinement effect and approach the bulk-like dynamics. Our results are consistent with the data reported for nanopores and thin films.^{20–22,24,28}

Moreover, experimental data analysis has revealed that the molecular weight of the polymer affects the equilibration phenomena in the nanopores. We have demonstrated that low-

molecular-weight PMPS recovers bulk properties more effectively than the high-molecular-weight one. This fact suggests that a longer polymer chain needs more time to rearrange and attain a more densely packed alignment of the polymer chains in a nanoconfined geometry. It can also be added that PMPS with two considered molecular weights have a very similar sensitivity to density effects. The value of the pressure coefficient of the glass-transition temperature, dT_g/dP , is 0.28 and 0.29 K/MPa for PMPS 2.5 k and PMPS 27.8 k, respectively. This suggests that, in both cases, the sensitivity of the tested samples to density frustrations is comparable.³⁸

We have also shown that the molecular weight of the nanopore-confined polymer can influence the relationship between the equilibration kinetics in nanopores and the viscous flow rate in the cylindrical nanochannels. Literature data demonstrate the coupling between τ_{ANN} and τ_{flow} for high molecular weight PMPS. In that case, both characteristic time constants have similar values. However, for PMPS 2.5 k, the characteristic time of the viscous flow in the cylindrical channels is longer than the characteristic annealing time. Therefore, it is evident that the confinement effects seen as faster segmental relaxation times are not solely released by the viscous flow.

Summarizing, our research shows that not only the pore size and the annealing temperature but also the molecular weight of the tested polymer have a significant impact on the equilibrium phenomena under nanopore-confinement. The molecular weight also affects the time necessary for rearrangement and approaching more dense packing of the polymer chains in nanopores, as well as the relationship between τ_{ANN} and τ_{flow} . Thus, the results of this study provide valuable information to better understand complex nonequilibrium phenomena of polymer systems in a confined geometry, which is vital for their applications in different fields.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding 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; Email: kchat@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; Email: kadrjano@us.edu.pl

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcc.0c07053>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial assistance from the National Science Centre (Poland) within the Project OPUS 14 nr. UMO-2017/27/B/ST3/00402.

REFERENCES

- (1) Richert, R. Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 65–84.
- (2) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Tarnacka, M.; Szklarz, 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.

(3) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Koperwas, K.; Paluch, M. Negative Pressure Vitrification of the Isochorically Confined Liquid in Nanopores. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 265702.

(4) Adrjanowicz, K.; Kolodziejczyk, K.; Kipnusu, W. K.; Tarnacka, M.; Mapesa, 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.

(5) 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.

(6) Adrjanowicz, K.; Winkler, R.; Dzenia, A.; Paluch, M.; Napolitano, S. Connecting 1D and 2D Confined Polymer Dynamics to Its Bulk Behavior via Density Scaling. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 304–309.

(7) Huwe, A.; Kremer, F.; Behrens, P.; Schwiager, 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*, 2338–2341.

(8) Napolitano, S.; Glynos, E.; Tito, N. B. Glass Transition of Polymers in Bulk, Confined Geometries, and near Interfaces. *Reports Prog. Phys.* **2017**, *80*, No. 036602.

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

(10) Pissis, P.; Daoukaki-Diamanti, D.; Apekis, L.; Christodoulides, C. The Glass Transition in Confined Liquids. *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, *6*, L325–L328.

(11) 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.

(12) 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.

(13) Rittigstein, P.; Torkelson, J. M. Polymer-Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites: Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44*, 2935–2943.

(14) Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. The Distribution of Glass-Transition Temperatures in Nanoscopically Confined Glass Formers. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 695–700.

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

(16) Fukao, K. Dynamics in Thin Polymer Films by Dielectric Spectroscopy. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2003**, *12*, 119–125.

(17) Beena Unni, A.; Chat, K.; Duarte, D. M.; Wojtyniak, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Kubacki, J.; Wrzalik, R.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. Experimental Evidence on the Effect of Substrate Roughness on Segmental Dynamics of Confined Polymer Films. *Polymer* **2020**, *199*, 122501.

(18) 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.

(19) Talik, A.; Tarnacka, M.; Grudzka-Flak, I.; Maksym, P.; Geppert-Rybczyńska, M.; Wolnica, K.; Kaminska, E.; Kaminski, K.; Paluch, M. The Role of Interfacial Energy and Specific Interactions on the Behavior of Poly(Propylene Glycol) Derivatives under 2D Confinement. *Macromolecules* **2018**, *51*, 4840–4852.

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

(21) Panagopoulou, A.; Napolitano, S. Irreversible Adsorption Governs the Equilibration of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, No. 097801.

(22) Nguyen, H. K.; Labardi, M.; Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Rolla, P.; Prevosto, D. Interfacial and Annealing Effects on Primary α -

- Relaxation of Ultrathin Polymer Films Investigated at Nanoscale. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2138–2144.
- (23) Nguyen, H. K.; Labardi, M.; Lucchesi, M.; Rolla, P.; Prevosto, D. Plasticization in Ultrathin Polymer Films: The Role of Supporting Substrate and Annealing. *Macromolecules* **2013**, *46*, 555–561.
- (24) Napolitano, S. *Non-Equilibrium Phenomena in Confined Soft Matter: Irreversible Adsorption, Physical Aging and Glass Transition at the Nanoscale*; Springer, 2015.
- (25) Napolitano, S.; Wübbenhorst, M. The Lifetime of the Deviations from Bulk Behaviour in Polymers Confined at the Nanoscale. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 260.
- (26) Rotella, C.; Napolitano, S.; Vandendriessche, S.; Valev, V. K.; Verbiest, T.; Larkowska, M.; Kucharski, S.; Wübbenhorst, M. Adsorption Kinetics of Ultrathin Polymer Films in the Melt Probed by Dielectric Spectroscopy and Second-Harmonic Generation. *Langmuir* **2011**, *27*, 13533–13538.
- (27) Rotella, C.; Wübbenhorst, 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.
- (28) Adrjanowicz, K.; Paluch, M. Discharge of the Nanopore Confinement Effect on the Glass Transition Dynamics via Viscous Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, 176101.
- (29) 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*, 28033–28044.
- (30) 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.
- (31) Napolitano, S.; Rotella, C.; Wübbenhorst, M. Can Thickness and Interfacial Interactions Univocally Determine the Behavior of Polymers Confined at the Nanoscale? *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1189–1193.
- (32) 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*, 61.
- (33) Perez-De-Eulate, N. G.; Sferrazza, 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.
- (34) Napolitano, S.; Sferrazza, M. How Irreversible Adsorption Affects Interfacial Properties of Polymers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *247*, 172–177.
- (35) Tarnacka, M.; Kamiński, 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.
- (36) Tarnacka, M.; Madejczyk, O.; Kamiński, K.; Paluch, M. Time and Temperature as Key Parameters Controlling Dynamics and Properties of Spatially Restricted Polymers. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5188–5193.
- (37) 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.
- (38) Tu, W.; Ngai, K. L.; Paluch, M.; Adrjanowicz, K. Dielectric Study on the Well-Resolved Sub-Rouse and JG β -Relaxations of Poly-(Methylphenylsiloxane) at Ambient and Elevated Pressures. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1706–1715.
- (39) 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.
- (40) Richert, R. Comment on “Hidden Slow Dynamics in Water”. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 249801.
- (41) Paluch, M.; Pawlus, S.; Kamiński, K. Comment on “Slow Debye-Type Peak Observed in the Dielectric Response of Polyalcohols” [J. Chem. Phys. **132**, 044504 (2010)]. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, No. 037101.
- (42) Szklarz, 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.
- (43) 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.
- (44) Havriliak, S.; Negami, S. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **1967**, *8*, 161–210.
- (45) Vogel, H. The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646.
- (46) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.
- (47) Tammann, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit Der Viscosität von Der Temperatur Bie Unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.
- (48) Adrjanowicz, K.; Szklarz, G.; Koperwas, K.; Paluch, M. Comparison of High Pressure and Nanoscale Confinement Effects on Crystallization of the Molecular Glass-Forming Liquid, Dimethyl Phthalate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 14366–14375.
- (49) 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. Mol. Liq.* **2020**, *311*, 113296.
- (50) Talik, A.; Tarnacka, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Minecka, A.; Kamińska, E.; Kamiński, 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.
- (51) Talik, A.; Tarnacka, M.; Wojtyniak, M.; Kamińska, E.; Kamiński, K.; Paluch, M. The Influence of the Nanocurvature on the Surface Interactions and Molecular Dynamics of Model Liquid Confined in Cylindrical Pores. *J. Mol. Liq.* **2020**, *298*, 111973.
- (52) Park, J.-Y.; McKenna, G. B. Size and Confinement Effects on the Glass Transition Behavior of Polystyrene/o-Terphenyl Polymer Solutions. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 6667–6676.
- (53) Kohlrausch, R. Nachtrag Über Die Elastische Nachwirkung Beim Cocon Und Glasfaden. *Ann. Phys.* **1847**, *72*, 7.
- (54) Williams, G.; Watts, D. C. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 80–85.
- (55) Alvarez, F.; Alegria, A.; Colmenero, J. Relationship between the Time-Domain Kohlrausch-Williams-Watts and Frequency-Domain Havriliak-Negami Relaxation Functions. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 7306–7312.
- (56) 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.
- (57) Tarnacka, M.; Talik, A.; Kamińska, E.; Geppert-Rybczyńska, M.; Kamiński, K.; Paluch, M. The Impact of Molecular Weight on the Behavior of Poly(Propylene Glycol) Derivatives Confined within Alumina Templates. *Macromolecules* **2019**, *52*, 3516–3529.

A5. Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement

Autorzy: K. Chat, W. Tu, A. Beena Unni, K. Adrjanowicz.

Referencja: *Macromolecules*, 2021, 54 (18), s. 8526–8537.

DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01341

Impact Factor czasopisma (rok publikacji) – 5,984

Liczna punktów czasopisma wg. listy MEIN – 140

Mój wkład w poniższym artykule polegał na przeglądzie literaturowym, współudziale w przygotowaniu cienkowarstwowych próbek, przeprowadzeniu badań dielektrycznych, udziale w pomiarach kalorymetrycznych, analizie i interpretacji wszystkich zgromadzonych danych, przygotowaniu rysunków, dyskusji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement

Katarzyna Chat,* Wenkang Tu, Aparna Beena Unni, and Karolina Adrjanowicz

Cite This: *Macromolecules* 2021, 54, 8526–8537

Read Online

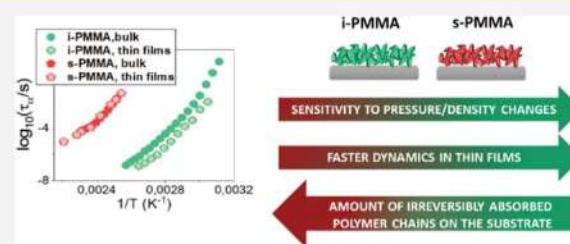
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The physicochemical properties of polymers can be modified by spatial configuration. Here, dielectric spectroscopy (DS) was employed to investigate the effect of the tacticity on the glass-transition dynamics of confined polymer films. We have also carried out dielectric relaxation studies at ambient and elevated pressure conditions. High-pressure measurements provide information on the sensitivity of the glass-transition dynamics to density changes, which can be helpful to better understand the confinement effect. For our study, we have chosen a glass-forming polymer, poly(methyl methacrylate) (PMMA), with two different tacticities (isotactic and syndiotactic) and an approximately equal molecular weight. We have shown that the segmental relaxation for the bulk syndiotactic PMMA is observed at a higher temperature range compared to the bulk isotactic PMMA. The experimental data analysis has also revealed that the molecular order influences the behavior of the polymer under increased pressure. The glass-transition dynamics of isotactic PMMA is more sensitive to the pressure/density changes than syndiotactic PMMA. Finally, we have also demonstrated that tacticity has a significant impact on the segmental dynamics of the confined polymer films. Syndiotactic PMMA has a stronger interaction with the substrate than isotactic PMMA, which is indicated by the higher amount of irreversibly adsorbed polymer chains. For this reason, the segmental dynamics of s-PMMA thin films follows the bulk behavior. In contrast, for i-PMMA, the confinement effects are pronounced, and the glass-transition dynamics accelerate with the reduction of the thickness of thin films.



INTRODUCTION

Polymers have been the subject of interest to scientists around the world^{1–14} mainly because of their potential application in medicine, pharmacy, or modern technologies.^{15–25} As known, the polymeric materials' physicochemical properties can modify under the influence of various factors. Literature data show that the chain length (molecular weight) affects the molecular dynamics and the fragility of polymers.^{14,26–28} It has also been observed that molecular weight might affect the crystallization process.^{29–32} The chain length impacts both the crystal morphology and the crystallization rate.^{29,30} The properties of the polymer materials can also be modified by compression. The increased pressure causes changes in the glass-transition dynamics. The percentage of the free volume available for the molecular movements decreases under the influence of the elevated pressure, which induces shifts in the glass-transition temperature.^{33–39} Also, the properties of the polymer glass formers under geometrical nanoconfinement can differ significantly from the bulk behavior.^{9–12,40–46} The most frequently observed effects are the faster dynamics and changes in the glass-transition temperature for both thin films^{42–45} and nanopores-confined systems.^{9–12}

Numerous studies show that tacticity can also dramatically affect the properties of polymers.^{47,48} Tacticity determines how the atoms and the groups of atoms are arranged on the polymer backbone. In the case of isotactic polymers, all of the substituents are on the same side of the polymer chain. The substituents' alternating arrangement characterizes the syndiotactic polymers, while in the atactic polymers, the substituents are randomly distributed along the polymer chain.^{49–53} In addition to that, it has been found that the phase transitions of polymer materials are also influenced by spatial configuration.^{54–56} Experimental evidence reports that tacticity has a significant impact on the glass-transition dynamics.^{52,57–66} For poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(ethyl methacrylates) (PEMA), it has been observed that different spatial configurations of the polymers are characterized by the various relaxation times and the glass-transition temperatures.^{63,64} As

Received: June 22, 2021

Published: September 10, 2021



shown, isotactic PMMA and PEMA have lower T_g values compared to syndiotactic and atactic stereoisomers.⁶⁵ Moreover, an increasing amount of the syndiotactic PMMA in the sample causes the vitrification process to occur at higher temperatures.⁶⁷ Based on the calorimetric measurements, it was estimated that for pure isotactic and pure syndiotactic PMMA, T_g is 315 and 397 K, respectively.⁶⁸ The influence of the molecular order on the glass-transition temperature was also observed for polypropylene (PP).⁶⁹ Literature data also show that crystallization kinetics is influenced by the tacticity of the polymers.^{29,70,71} For polypropylene, it has been found that the crystallization rate and melting temperature depend on the spatial configuration.⁷⁰ On the other hand, it has been shown that the degree of isotacticity of PP has a large impact on the nucleation rate, while not as that significant on the crystallization rate and the crystal morphology.⁵⁹ It should also be mentioned that syndiotactic polystyrene (PS) crystallizes faster than isotactic PS.⁷² Furthermore, isotactic and atactic polypropylenes are characterized by different sensitivities to pressure.⁷³ Tacticity can also affect the thermal stability of a polymer. For example, the thermal stability of atactic and syndiotactic polystyrene (PS) is similar, while isotactic PS degrades at higher temperatures. This fact is related to the greater stability of isotactic PS, which implies restricted molecular mobility.⁷⁴ The behavior of the polymer in confined geometry can also be influenced by the spatial configuration.^{75–81} The literature data show that the segmental dynamics of isotactic PMMA thin films deposited on silicon and aluminum substrates is faster compared to the bulk sample.^{75–78} However, ellipsometric studies suggest that reducing the thickness of the films increases the glass-transition temperature of i-PMMA.⁸⁰ In the case of syndiotactic PMMA, both increase and decrease of the T_g value are possible depending on the degree of syndiotacticity of the sample.⁷⁹ It is worth adding that Grohens et al. have found that the T_g values estimated from ellipsometric and dielectric measurements can differ.⁸⁰ Moreover, for atactic and syndiotactic PMMA thin films, it has been observed that the β -relaxation is sensitive to confinement effects^{78,81} as opposed to an isotactic stereoisomer.^{75,76} From the above considerations, it can be concluded that the polymers' tacticity is an extremely important parameter in the studies of soft matter systems. Understanding the relationship between the spatial configuration and various physicochemical properties is essential to producing polymer materials with desirable behavior and functions.

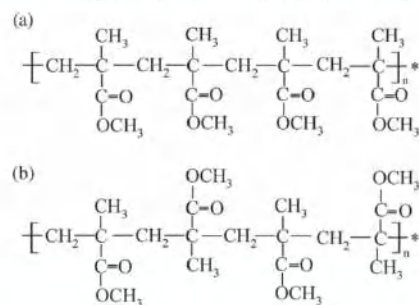
In this paper, we aim to investigate the impact of tacticity on the glass-transition dynamics of confined polymer thin films. For our research, we have chosen a glass-forming polymer, poly(methyl methacrylate) (PMMA), with two different tacticities (isotactic and syndiotactic). At ambient pressure conditions, these two stereoisomers are characterized by various segmental relaxations and glass-transition temperatures.^{63,64,68} Using dielectric spectroscopy (DS), it was observed that the segmental dynamics of PMMA confined thin films was affected by the molecular order. Faster dynamics under geometrical nanoconfinement was observed only for i-PMMA thin film. The average relaxation time for thin films of s-PMMA did not differ from that of the bulk. In contrast to previous studies on the influence of tacticity on the behavior of PMMA, we have combined the results of the dielectric relaxation studies measured under high-pressure conditions for the bulk samples with that for nanometric thin films. This

approach sheds new light on the deviation seen in the confined geometry. To the best of our knowledge, this is the first study that shows that the glass-transition dynamics of s-PMMA is less sensitive to pressure/density changes compared to i-PMMA. The value of the pressure coefficient of the glass-transition temperature, dT_g/dP , is 0.119 and 0.277 K/MPa for the syndiotactic and isotactic samples, respectively. Thus, this could possibly explain also the weaker sensitivity of s-PMMA to the changes in molecular packing induced by geometrical confinement. Moreover, using atomic force microscopy (AFM), we have found that the differences in PMMA thin film behavior can be caused by stronger interactions between the syndiotactic sample and the silicon substrate due to the higher amount of irreversibly adsorbed polymer chains. Our research shows a significant role of tacticity in controlling the glass-transition dynamics under high-pressure conditions and geometrical nanoconfinement. Molecular order influences the sensitivity to density fluctuations and the interaction of the polymer with the substrate, which is extremely essential in the design and application of polymeric materials.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Two poly(methyl methacrylate) samples of different tacticities and similar molecular weights were tested: isotactic (i% ~ 95%) with $M_w = 11\,700$ g/mol and polydispersity index of 1.17 (labeled as i-PMMA in the text) and syndiotactic (s% > 85%) with $M_w = 10\,200$ g/mol and polydispersity index of 1.13 (labeled as s-PMMA in the text). Samples were purchased from Polymer Source Inc and used as received. The molecular weights, polydispersity indices, and the degrees of tacticity of both stereoisomers were specified by the manufacturer. The chemical structures of the tested polymers can be found in Scheme 1. The values of the glass-transition

Scheme 1. Chemical Structure of (a) Isotactic and (b) Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) (PMMA)



temperature, T_g , for i-PMMA and s-PMMA determined from the calorimetric measurements are 320 and 391 K, respectively, which agree well with the literature data.^{62,68}

Film Preparation and Substrate Plasma Treatment. Thin films from i-PMMA and s-PMMA were prepared using spin-coating polymer solution onto a silicon (Si) wafer substrate exposed to air plasma for 20 min. For the substrate, we have used heavily doped 4" diameter silicon wafers of 525 ± 25 μm thickness, with resistivity value in the range 1–3 m Ωcm and orientation of (100 \pm 0.5°). We have used the Henniker Plasma HPT-100 for plasma cleaning of Si substrates. The power was set at 98% with 10 sccm ambient airflow. The polymer solutions with varying mass concentrations (for different thicknesses) were prepared in anhydrous toluene (99.8%) supplied by Sigma-Aldrich and filtered by a 0.2 μm poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) syringe filter. We have waited for 24 h before using the solutions to prepare polymer films for better polymer dissolution in the solvent. We have used KLM SCC-200 spin coater for preparing

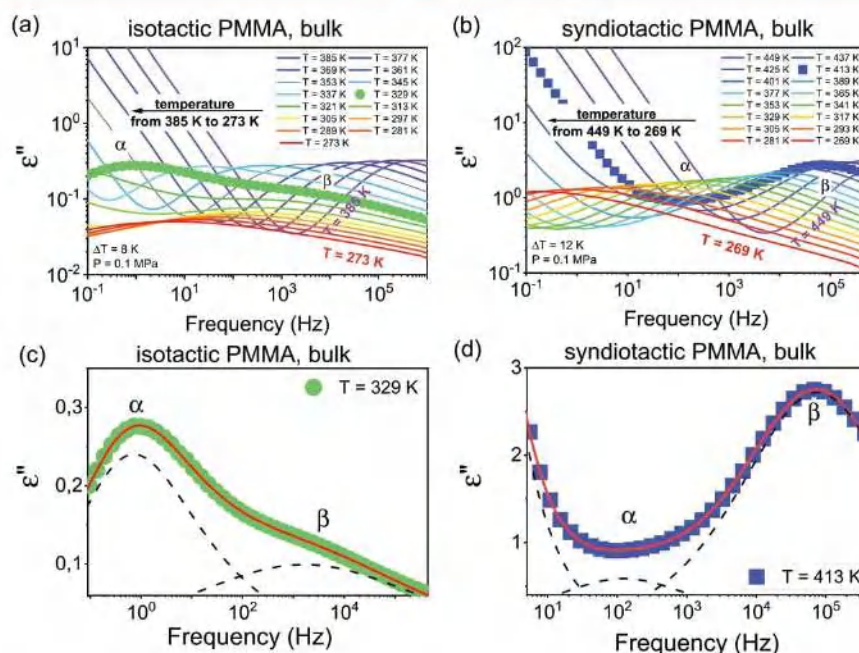


Figure 1. Dielectric loss spectra measured at different temperatures at ambient pressure for (a) isotactic and (b) syndiotactic PMMA. The data were collected on slow cooling (~ 0.3 K/min). Selected dielectric loss spectrum obtained at ambient pressure for (c) isotactic PMMA at the temperature $T = 329$ K and (d) syndiotactic PMMA at the temperature $T = 413$ K. The solid lines are fits of the entire spectrum according to the superposition of the two Havriliak–Negami (HN) functions.

the thin films on the Si substrates. The rotation speed was 2000 rpm, and the spin time was kept at 60 s. We have annealed the prepared films at 340 and 411 K for 24 h under vacuum for i-PMMA and s-PMMA, respectively. The thicknesses of the prepared thin films were verified with spectroscopic ellipsometry.

Methods. Ellipsometry. We have used the spectroscopic ellipsometer Semilab SE-2000 to measure the thickness of the thin films. The measurements were carried out at an incident angle of 70° at ambient conditions. A multilayer model consisting of Si substrate, SiO_2 layer, and the PMMA was considered. The SiO_2 layer thickness was measured before polymer spin-coating and is fixed while considering the multilayer model. We have obtained the thickness by fitting the ellipsometric angles and the bulk material optical constants.

Dielectric Spectroscopy. Ambient Pressure. Novocontrol Alpha analyzer was used to study the relaxation dynamics of the bulk PMMA samples and confined thin films. For bulk measurements of PMMA, we have used macroscopic amounts of the polymer materials. The samples were placed between two standard plate electrodes with a diameter of 20 mm, separated by a Teflon spacer with ~ 85 μm thickness (see the drawing Figure S1a in the Supporting Information). The highly conductive silicon (Si) substrate on which the polymer film was spin-coated acts as the lower electrode. We have used a 1×1 mm nanostructured die with highly insulating square SiO_2 spacers of 5 μm side length and 60 nm height as the counter electrode. The nanostructured electrodes used in this study were supplied from Novocontrol Technologies GmbH (Germany). They are produced by thermal oxidation and optical lithography on the surface of conductive silicon wafers. The sample capacitor is obtained by covering the Si substrate with the spin-coated polymer film by the upper die equipped with nanostructured insulating spacers. The schematic picture of the dielectric sample array used for thin-film measurements can be found in Figure S1b in the Supporting Information (For more information, also see ref 45). Bulk and thin films were measured as a function of temperature in the frequency range from 10^{-1} to 10^6 Hz. The temperature was controlled with stability better than 0.1 K by Quatro

system. It can be used with all Novocontrol sample cells for dielectric and impedance spectroscopy. This system is a high-quality temperature control system for applications in materials investigations and allows to lower and raise the temperature with high accuracy and repeatability. Dielectric measurements were performed in the temperature range of 273–385 K for i-PMMA and 267–449 K for s-PMMA. We have carried out dielectric measurements for confined samples on both cooling and heating, as it is well established that the segmental dynamics of thin polymer films might reveal non-equilibrium behavior.⁸² In addition to that, it is well known that at high temperatures, there are chances that the polymer films might lose their thermal stability due to dewetting, and the dielectric measurements could potentially be unreproducible. None of such features was observed in the case of the studied PMMA films (see Figure S2 in the Supporting Information).

High Pressure. For dielectric studies carried out at elevated pressure, we have utilized the high-pressure system with MPS micropump and a control unit (Unipress, Institute of High Pressure Physics, Warsaw, Poland). The pressure was exerted using silicon oil transmitted to the pressure chamber (MV1-30 vessel) by a system of capillary tubes (Nova Swiss). The real and imaginary parts of the complex permittivity were measured within the same frequency range as the ambient pressure data using impedance Alpha-A Analyzer (Novocontrol GmbH, Montabaur, Germany). The temperature was controlled by the highly dynamic temperature control system (Presto W85, Julabo). Dielectric measurements under high-pressure conditions were carried out using a capacitor with the same geometry as that used for ambient pressure measurements (see Figure S1a in the Supporting Information). To separate from the pressure transiting silicone liquid, it was wrapped up with Teflon tape. The schematic picture of the high-pressure capacitor used in this study can be found in the literature (see pg. 75, Figure 4.1b in ref 83).

Differential Scanning Calorimetry (DSC). Calorimetric measurements for bulk samples were carried out using a Mettler Toledo DSC apparatus equipped with a liquid nitrogen cooling device and a ceramic HSS8 sensor. The temperature and enthalpy calibrations were

performed using indium and zinc standards. Bulk polymers were placed in aluminum crucibles and sealed. DSC thermograms were recorded at a rate of 10 K/min in the temperature range from 260 to 480 K and from 328 to 448 K for i-PMMS and s-PMMA, respectively. The glass-transition temperature was determined as the point corresponding to the midpoint inflection of the extrapolated onset and end of the transition curve.

Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry (TMDSC). For the analysis of the dynamic behavior of the sample in the frequency range from 5 to 30 mHz, we used temperature-modulated differential scanning calorimetry (TMDSC). The measurements were carried out at a heating rate of 2 K/min and temperature amplitude of the pulses of 0.5 K. A multi-frequency temperature-modulated DSC TOPEM allows to get more information about the molecular dynamics as it provides frequency dependence of thermal processes. It overlays a time series of stochastic temperature pulses of different durations with isothermal or ramped temperatures.

Atomic Force Microscopy. For the analysis of residual polymer on the silicon substrate after solvent rinsing, we have used JPK's NanoWizard 3 NanoScience AFM in tapping mode with a silicon cantilever. To obtain good reproducibility and avoid image artifacts, multiple AFM images were taken on different zones of the samples. The surface coverage was estimated using WSxM and ImageJ software. The height image of the surface covered by irreversibly adsorbed polymer chains after solvent rinsing was analyzed.

RESULTS AND DISCUSSION

Ambient and High-Pressure Results. Before investigating the effect of the tacticity on the glass-transition dynamics of the confined thin films, we have characterized the relaxation dynamics of the bulk isotactic and syndiotactic PMMA. For this purpose, we have carried out dielectric measurements at ambient and elevated pressure conditions. We have started our considerations with the analysis of the data collected at atmospheric pressure. Dielectric spectra were recorded on slow cooling (~ 0.3 K/min). The measurements were carried out in the temperature range of 273–385 K and 267–449 K for isotactic and syndiotactic samples, respectively. In Figure 1, we present the representative dielectric loss spectra for i-PMMA (panel a) and s-PMMA (panel b). As shown, two relaxation processes can be observed in the spectra. The first one is the slower process called segmental relaxation (α -relaxation) associated with cooperative segmental mobility and the faster secondary relaxation process. Based on the literature data and our analysis, we believe that this is the so-called Johari–Goldstein β -relaxation (β -JG relaxation), which is the slowest secondary relaxation, considered a precursor of the segmental relaxation (see the Supporting Information for more details).^{64,84–88} At this point, it is worth noting that in the case of s-PMMA, α -relaxation and secondary relaxation are difficult to distinguish, while for i-PMMA, the two processes are more separated from each other. From that, we conclude that the molecular order of the polymer can have an impact on the intensity of the relaxation processes. For syndiotactic PMMA, the secondary relaxation is characterized by a higher intensity than the segmental process. This phenomenon is rarely observed with polymers, but it has been previously seen for atactic and syndiotactic PMMA samples.^{86–88} In the case of i-PMMA, the α -loss peak has a higher intensity than the β -process.

To get more detailed information on the effect of the spatial configuration on the relaxation dynamics of the bulk PMMA, all relaxation processes, segmental and secondary, were fitted using the Havriliak–Negami (HN) function⁸⁹

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha_{\text{HN}}}]^{\gamma_{\text{HN}}}} \quad (1)$$

where ϵ_∞ is the high-frequency limit permittivity, $\Delta\epsilon$ is the relaxation strength, τ_{HN} is the relaxation time, α_{HN} and γ_{HN} are the parameters characterizing the shape of the dielectric loss curve, while ω is the angular frequency ($\omega = 2\pi f$). The dielectric loss spectra measured for the isotactic and the syndiotactic samples were fitted as a superposition of the two HN functions. For each set of data, we have made fit twice. First, starting from a higher temperature, and the second time starting from spectra recorded at low temperatures. Importantly, we did not observe any significant differences in the obtained relaxation times. Figure 1 shows representative fits to the raw data for i-PMMA (panel c) and s-PMMA (panel d).

Figure 2 presents the temperature dependence of the segmental and the secondary relaxation times for isotactic

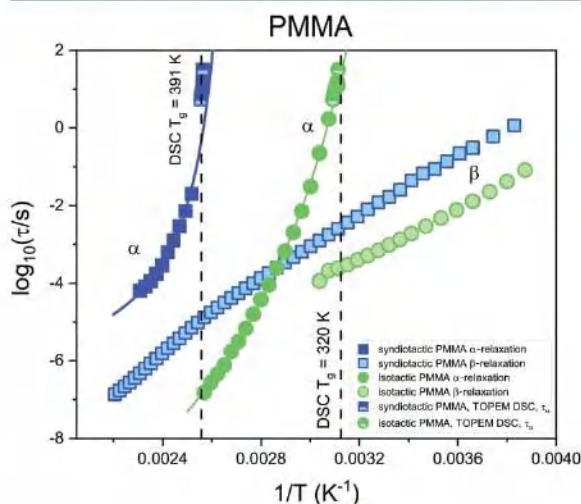


Figure 2. α - and β -relaxation time plotted as a function of the inverse temperature for isotactic and syndiotactic PMMA. The data were collected using DS and DSC (TOPEM - a multi-frequency temperature-modulated DSC technique) techniques. The solid lines are the fitting of the data to the Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) equation. The dashed lines indicate the glass-transition temperatures determined from the calorimetric measurements.

and syndiotactic PMMA. As illustrated, the glass-transition dynamics is influenced by the spatial conformation of the tested polymer. For s-PMMA, the α -relaxation process is detected at much higher temperatures than for i-PMMA. For approximately the same relaxation time ($\log_{10}(\tau_\alpha/s) \cong -2.1$), the α -loss peak is observed at 336 and 401 K for the isotactic and the syndiotactic samples, respectively. It should be added that due to difficulties in distinguishing between α - and β -relaxation for syndiotactic PMMA, it was impossible to determine the relaxation times from the entire range of the measured frequencies (above 433 K and below 393 K). Moreover, the β -relaxation is faster for the isotactic sample. This fact can be explained based on the coupling model proposed by Kia Ngai.^{84,85,90–94} This model assumes that the coupling between segmental relaxation and JG β -relaxation is correlated with the shape of α -loss peak (see for more details and discussion in Supporting Information). The fact that the

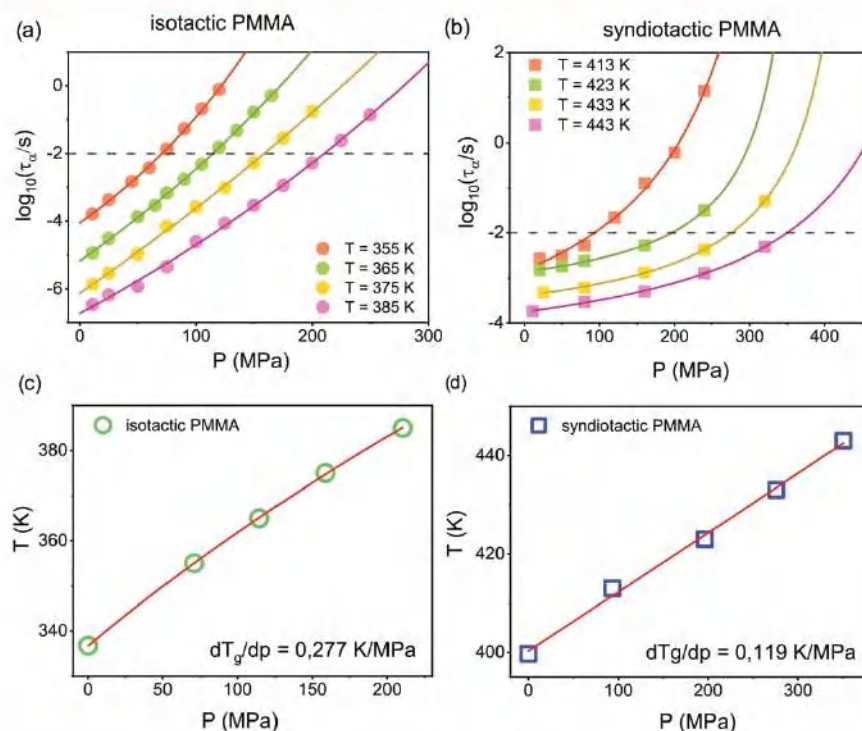


Figure 3. Pressure dependence of the α -relaxation times measured along 4 different isotherms for (a) isotactic and (b) syndiotactic PMMA. The solid lines are fits of the experimental data to the pressure counterpart of the VFT equation. Pressure dependence of the glass-transition temperature for (c) isotactic and (d) syndiotactic PMMA (T_g was redefined as a temperature at which $\log_{10}(\tau_\alpha/s) = -2$). The solid line is the fitting of the experimental data to the Andersson–Andersson equation.

spatial configuration of the polymer influences the glass-transition dynamics has previously been discussed in the literature not only for poly(methyl methacrylate) (PMMA)^{63,64} but also for the numerous glass-forming polymers.^{64,65,73,95}

The temperature evolution of the α -relaxation for both samples was fitted with Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) equation.

$$\tau_\alpha = \tau_\infty \exp\left(\frac{D_T T_0}{T - T_D}\right) \quad (2)$$

where τ_∞ is the relaxation time, T_0 is the temperature at which τ_α goes to infinity, and D_T is the fragility parameter. Based on dielectric data, we have defined T_g for both stereoisomers as a T at which $\tau_\alpha = 100$ s. The glass-transition temperature of the tested polymers at ambient pressure conditions is 318 and 387 K for i-PMMA and s-PMMA, respectively. We have also carried out the standard calorimetric measurements (DSC) for the isotactic and the syndiotactic PMMA to confirm our findings. The T_g values estimated from the calorimetric data are 320 K for i-PMMA and 391 K for s-PMMA, respectively. These values agree with the dielectric results and with the literature data.⁶² Furthermore, the effect of the tacticity on the glass-transition temperature was previously discussed for polypropylene (PP). It has been shown that isotactic PP has a higher T_g value compared to an atactic stereoisomer.⁷³ We have also used temperature-modulated differential scanning calorimetry to probe the dynamic glass transition of isotactic and syndiotactic PMMA (TMDSC). In Figure 2, we can see

that for i-PMMA and s-PMMA, the dependencies of the α -relaxation time determined from TMDSC studies coincide with the dielectric data.

It is well known that the glass-transition dynamics is governed not only by the thermal effects but also by the volume effects. The latter ones are particularly important when it comes to polymer materials. Compression is one of the strategies to induce changes in density. In contrast to the temperature, which affects the kinetic energy, increased pressure modifies mostly molecular packing. Therefore, in the next step, we have examined the effect of the high pressure on the segmental relaxation of the isotactic and the syndiotactic PMMA. Dielectric measurements at elevated pressure were carried out along 4 isotherms: 355, 365, 375, and 385 K for i-PMMA, and 413, 423, 433, and 443 K for s-PMMA. In the dielectric loss spectra, we were able to observe the segmental and the secondary relaxation. Both processes shift toward low frequencies with increasing compression. Moreover, similar to the ambient data, the intensity of α - and β -loss peaks is different for isotactic and syndiotactic PMMA. In the case of i-PMMA, the segmental relaxation is characterized by a higher intensity than the secondary process, while for s-PMMA, we have observed the opposite situation. The spectra collected under high-pressure conditions were fitted using the HN function in the same way as the data recorded at ambient pressure. In Figure 3, we present the α -relaxation time as a function of pressure for i-PMMA (panel a) and s-PMMA (panel b). As illustrated, the pressure evolution of the α -relaxation does not follow the Arrhenius behavior. Therefore,

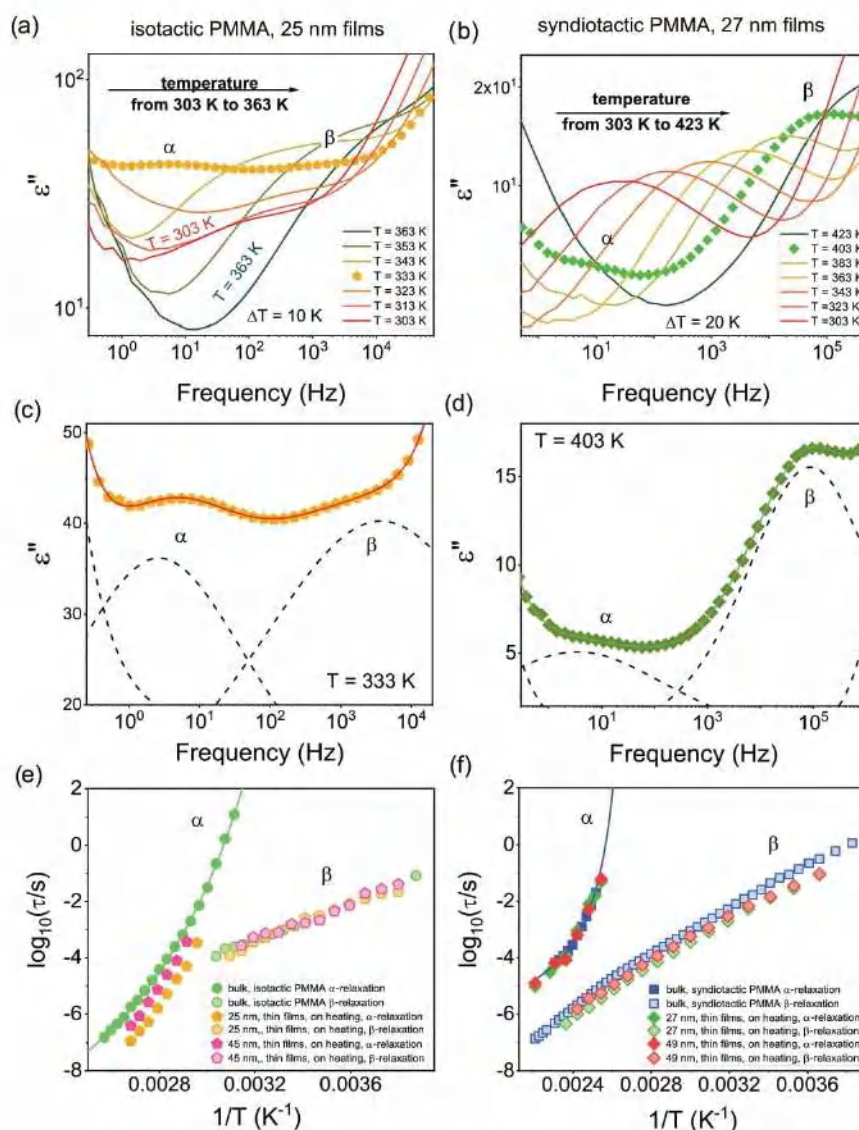


Figure 4. Dielectric loss spectra measured at different temperatures for (a) 25 nm isotactic PMMA thin film and (b) 27 nm syndiotactic PMMA thin film. The sample was prepared on the silicon substrate. Selected dielectric loss spectrum recorded for (c) 25 nm isotactic PMMA thin films at the temperature $T = 333$ K and (d) 27 nm syndiotactic PMMA thin films at the temperature $T = 403$ K. Solid lines are fits of the entire spectrum according to the superposition of the three Havriliak–Negami functions. Temperature dependence of the α - and β -relaxation time for (e) isotactic and (f) syndiotactic PMMA thin films of different thicknesses prepared on the Si substrates. Bulk relaxation times are shown as a reference. The solid line represents the VFT fit to the bulk data.

the obtained isotherms were fitted using the pressure-equivalent of the VFT equation.⁹⁹

$$\log_{10} \tau_{\alpha} = \log_{10} \tau_0 + \frac{D_p P}{P_0 - P} \quad (3)$$

where τ_{α} , D_p , and P_0 are the fitting parameters. Based on the pressure-equivalent of the VFT equation, the value of the glass-transition pressure, P_g , for each isotherm was calculated. To avoid uncertainty caused by the data extrapolation, we have used $\tau_{\alpha} = 10^{-2}$ s (see in Figure 3a,b, the dashed horizontal lines indicate this value of the segmental relaxation time) to determine the value of the glass-transition pressure from the

dielectric measurements. In this case, we used the same definition to find the T_g at atmospheric pressure. In Figure 3, we have plotted the glass-transition temperature as a function of pressure for i-PMMA (panel c) and s-PMMA (panel d). Based on the $T_g(P)$, we can establish the effect of pressure on the glass-transition temperature of the tested samples. This relation is linear over a narrow pressure range. However, the increase in pressure is accompanied by a nonlinear increase in the glass-transition temperature. For this reason, the pressure dependence of the glass-transition temperature was described using the empirical equation proposed by Andersson and Andersson.¹⁰⁰

$$T_g = k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_3} P \right)^{1/k_2} \quad (4)$$

where k_1 , k_2 , and k_3 are the fitting parameters (collected in Table S1 in the Supporting Information). Also, the ratio k_1/k_3 provides an estimate of the value of the pressure coefficient of the glass-transition temperature (dT_g/dP) at zero pressure limit ($\lim_{P \rightarrow 0}(dT_g/dP)$). The value of $dT_g/dP|_{P=0.1 \text{ MPa}}$ can be determined from the derivative analysis of the Andersson–Andersson equation. This coefficient informs about the pressure sensitivity of the α -relaxation time. Large values of dT_g/dP correspond to the higher sensitivity of the glass-transition dynamics to the pressure/density variation. From the analysis of the experimental data, we have determined the pressure coefficient of the glass-transition temperature for isotactic and syndiotactic PMMA. The value of dT_g/dP is 0.277 and 0.119 K/MPa for i-PMMA and s-PMMA, respectively. Thus, the molecular order has a significant impact on the properties of the studied polymer under high-pressure conditions. The glass-transition dynamics of the isotactic PMMA is more sensitive to pressure/density changes compared to syndiotactic PMMA. It is worth adding that isotactic and atactic polypropylene (PP) are also characterized by different sensitivities to pressure changes. It has been shown that the effects due to compression are more pronounced for the isotactic stereoisomer.^{7,5}

Summarizing this part, we have shown that the polymers' tacticity influences the glass-transition dynamics. In the case of isotactic and syndiotactic PMMA, the relaxation processes are observed in different temperature ranges. For this reason, vitrification of both tested samples takes place at various temperatures, which was confirmed by the calorimetric measurements. The molecular order of the polymers also affects their behavior under increased pressure. The segmental dynamics of isotactic PMMA is more strongly modified by compression compared to syndiotactic PMMA. Recently, it has been demonstrated that the sensitivity of the glass-transition dynamics to the pressure effects can be very useful when it comes to understanding or even predicting deviation from the bulk behavior seen in the confined geometry.^{101–103} Polymer materials confined at the nanoscale level show remarkable changes in the density or molecular packing, which has a significant effect on their glass-transition dynamics.^{104–107} Based on the information that comes from the high-pressure studies, we anticipate s-PMMA might be less sensitive to density fluctuation induced by geometrical nanoconfinement compared to i-PMMA (lower dT_g/dP coefficient).

Thin Films. After analyzing the dielectric data for the bulk isotactic and syndiotactic PMMA at ambient and elevated pressure conditions, we have focused our considerations on thin films of the tested polymers supported on the silicon substrate. We have carried out the dielectric relaxation measurements for 25 and 45 nm i-PMMA films as well as for 27 and 49 nm s-PMMA films. We have used two different thermal protocols to determine the dielectric spectra of the polymer thin films, slow cooling with the rate of ~ 0.3 K/min, and slow heating with ~ 0.3 K/min. The measurements were carried out in the temperature range 303–363 K and 303–423 K for the isotactic and syndiotactic samples, respectively. In Figure 4, we present the representative dielectric loss spectra recorded on heating for 25 nm i-PMMA (panel a) and 27 nm s-PMMA (panel b) films. In the dielectric loss spectra of both

samples, apart from the two relaxation processes (α -relaxation and β -JG relaxation) and the contribution from the DC conductivity, we can also observe an additional signal present in the high-frequency region. The dielectric signal measured using nanostructured electrode arrangement reflects not only the thin films polymer dynamics but also the contribution coming from the non-zero resistivity of the Si electrodes, silicon oxide insulating layer, spacer bars/air gap between the polymer layer, and the upper electrode. To take into account all of the additional contributions present on the spectra of thin films and extract the pure polymer response from dielectric loss, we have used the model presented in a recent paper by Beena Unni et al.⁴⁵

$$\epsilon_{\text{tot}} = \frac{d_{\text{tot}}}{\frac{d_{\text{sam}}}{\epsilon_{\text{sam}}} + \frac{d_{\text{gap}}}{\epsilon_{\text{gap}}} + \frac{d_{\text{oxi}}}{\epsilon_{\text{oxi}}} + \frac{\omega \epsilon_0 A R}{0 - i}} \quad (5)$$

where the gap spacing is $d_{\text{gap}} = 60$ nm (as imposed by the nanostructured upper electrode arrangement), the thickness of the silicon oxide layer is $d_{\text{oxi}} = 7$ nm for 20 min plasma-cleaned surfaces, and the thickness of PMMA films d_{sam} are determined experimentally via ellipsometry. The total thickness of the measured sample is $d_{\text{tot}} = d_{\text{sam}} + d_{\text{gap}} + d_{\text{oxi}}$. Therefore, the collected dielectric loss spectra of the prepared films were fitted using eq 5, assuming that ϵ_{sam} is given by the superposition of the two HN functions and the DC conductivity. In Figure 4, we can see the representative fits of the raw data for 25 nm i-PMMA (panel c) film and 27 nm s-PMMA (panel d) films. In agreement with the results reported by Kremer et al., we have assumed that the specific experimental configuration did not significantly affect the shape and the average relaxation time of the polymer film measured in the geometry of the air gap.¹⁰⁸

In Figure 4, we demonstrate the temperature dependencies of the segmental and the secondary relaxation times for 25 and 45 nm i-PMMA films (panel e) as well as for 27 and 49 nm s-PMMA films (panel f). As illustrated, for the isotactic polymer, the glass-transition dynamics of the confined films are faster compared to the bulk sample. Moreover, our results show that for 25 nm i-PMMA thin films, the deviation from bulk behavior is slightly more pronounced than for the 45 nm polymer layer. This fact indicates that the confinement effects become more visible as the thickness of the film decreases. Our observations are consistent with the previously reported data for isotactic PMMA deposited on silicon^{75,76} and aluminum substrates.^{77,78} It is worth noting that for many other polymers, experiments show that the dynamics accelerate with a reduction of the thickness of thin films.^{45,76,109,110} Furthermore, for i-PMMA, we did not observe that geometrical confinement influenced the β -JG relaxation. It is in accordance with the literature data, which shows the lack of sensitivity of the β -process to confinement effects.^{75,76} In contrast, in the case of s-PMMA thin films, we have observed that the average α -relaxation time does not depend on the film thickness, and its $\tau_{\alpha}(T)$ dependence follows that of the bulk. Similar observations have also been reported for some other polymers, for example, polystyrene, poly(vinyl acetate), poly(γ -benzyl-L-glutamate), and poly(2-vinyl pyridine).^{111–115} It is also worth mentioning that Geng et al. have shown by the ellipsometric measurements that the molecular weight and tacticity influence the glass-transition temperature of PMMA thin films deposited on a silicon substrate. For high molecular weight ($M_w = 50\,000$ g/mol) of PMMA thin films, it has been shown that an

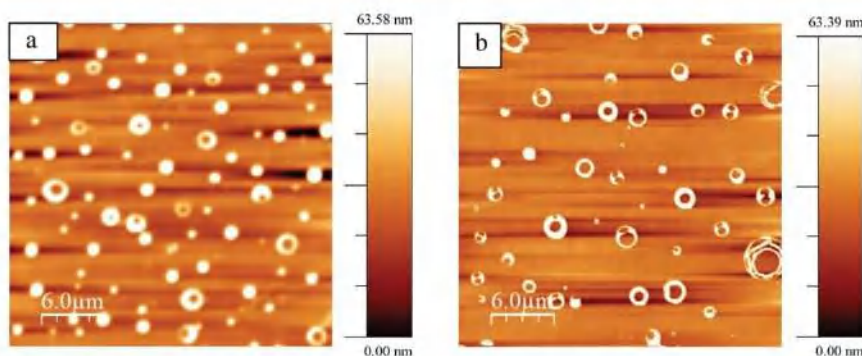


Figure 5. Representative AFM height images showing the residual (a) s-PMMA on Si and (b) i-PMMA on Si after rinsing with the solvent for 60 h.

increase in the percentage of syndiotacticity is accompanied by a decrease in T_g caused by the free surface effects. On the other hand, in the case of low molecular weight ($M_w = 2500$ g/mol), the substrate effects dominate, hence the increase in T_g . Thus, the influence of tacticity on T_g of PMMA thin films is controlled by the interplay between the substrate and surface effects.⁷⁹ Based on that, we can suspect that for our s-PMMA sample with an intermediate molecular weight of 10 200 g/mol, both effects balance each other. Therefore, we did not observe a difference between the glassy dynamics of thin films and bulk. However, it should be recalled that the polymer material used in our research has a higher percentage of syndiotacticity ($s\% > 85$) than the samples discussed in the paper by Geng et al. But meanwhile, Grohens et al. suggested that dielectric and ellipsometric studies may yield different T_g values of i-PMMA and s-PMMA with molecular weights of 35 000 g/mol. Ellipsometric measurements discussed in this paper showed that the glass-transition temperature of isotactic PMMA thin films increased with decreasing film thickness, while the T_g of syndiotactic stereoisomer decreased. On the other hand, the glass-transition temperature of i-PMMA films determined based on dielectric measurements decreases when the layer thickness is reduced, while for s-PMMA films, it is independent of the film thickness for films with less than 20 nm.⁸⁰ The dielectric data presented in the paper is consistent with our observations for isotactic and syndiotactic PMMA films deposited on the Si substrate. Furthermore, we have noticed a very slight acceleration of the secondary relaxation process for s-PMMA films. Faster β -relaxation for polymer thin films has been previously observed for syndiotactic and atactic PMMA deposited on the aluminum substrate.^{78,81} The fact that confinement effects on the α -relaxation are only visible in the case of i-PMMA indicates that the glass-transition dynamics under geometrical confinement is indeed more sensitive to variation in density/molecular packing.

To gain more insight into the segmental mobility of the PMMA confined thin films, we have focused on the polymer chains that are irreversibly adsorbed onto the substrate. We expose the irreversibly adsorbed polymer layer by means of a well-known solvent rinsing approach.^{45,116} For this purpose, we have immersed 25 nm i-PMMA and 27 nm s-PMMA thin films in a good solvent for 60 h. Then, both samples were annealed above their respective T_g values for 12 h in a vacuum. Continuous films were also obtained for both i-PMMA and s-PMMA for a shorter time of rinsing with solvent. However, we intentionally chose ~ 60 h for better removal of the loosely adsorbed chains and hence to reveal the irreversibly adsorbed

layer. It is also worth mentioning that annealing affects solvent rinsing experiments. This can enhance the substrate-polymer interaction.¹¹⁷ In our case, we have annealed both the samples above their respective T_g for the same period of time. The solvent can also influence the solvent rinsing experiments.¹¹⁶ For this reason, we have used chloroform for both samples, which is a good solvent for PMMA considering its Hansen solubility parameters.

The surface coverage of adsorbed polymer observed by AFM is 7.5 ± 0.5 and $13 \pm 1\%$ for i-PMMA and s-PMMA, respectively (the calculation is done after analyzing multiple images at different locations of the samples). The representative AFM height images taken afterward are shown in Figure 5. A higher amount of the remaining polymer chains irreversibly adsorbed to the substrate is observed for syndiotactic films (white regions denote the remaining polymer). Our results suggest that s-PMMA interacts more strongly with the silicon substrate than i-PMMA. Literature data indicate that both the presence of a free surface and interactions with the substrate can significantly affect the dynamics of polymer thin films. Generally, the free surface is responsible for increasing the mobility of the nearby polymer segments. Meanwhile, strong interactions with the substrate slow down the mobility of the polymer chains located in close proximity to the supporting substrate.^{118–120} Based on this, we can suspect that in the case of s-PMMA, the free surface and substrate effects cancel each other out. For this reason, the averaged segmental dynamics of syndiotactic films is similar to the bulk behavior. In contrast, for i-PMMA, the interactions with the substrate are weaker, as evidenced by the lower amount of irreversibly adsorbed polymer chains. Thus, enhanced mobility near the free surface could possibly be the reason that the observed segmental relaxation of i-PMMA thin films is faster compared to the bulk.

Furthermore, molecular dynamics simulations prepared by Soldera et al. show that in the case of i-PMMA, the mobility of the side chains increases the mobility of the backbone and consequently leads to the lower glass-transition temperature.¹²¹ In contrast, Tretinnikov et al. suggest that the limited mobility and higher glass-transition temperature of s-PMMA are associated with the dipole–dipole interactions between the side chains.¹²² Moreover, literature data demonstrate that syndiotactic PMMA has lower intramolecular energies, while isotactic PMMA has lower intermolecular energies, promoting better polymer packing.¹²³ Also, the free volume analysis shows that a better packing of the chain characterizes isotactic PMMA.¹²⁴ Jha et al. proposed that the more favorable arrangement of i-PMMA space groups leads to better packing

and faster dynamics.¹²⁵ Taking on that, we can rationalize our observations, which are the result of the differences in the interaction of the polymer with the substrate and the molecular packing.

CONCLUSIONS

In this work, using dielectric spectroscopy (DS), we have investigated the effect of tacticity of the polymers on the glass-transition dynamics at ambient and elevated pressure conditions. We have also analyzed the influence of spatial configuration on the segmental relaxation of confined thin films. For this purpose, we have used PMMA with two different tacticities (isotactic and syndiotactic) and similar molecular weights. We have shown that for i-PMMA, the α -relaxation process is visible in the lower temperature range than for s-PMMA. This fact is also related to the different glass-transition temperatures of these two studied stereoisomers. Based on dielectric investigations, we have estimated that the glass-transition temperatures are 387 and 320 K for the syndiotactic and the isotactic PMMA, respectively. These values are quite consistent with the values obtained based on our calorimetric measurements and the literature data. We have also found that the spatial configuration has a significant impact on the behavior of the tested polymers under increased pressure. The glass-transition dynamics of isotactic PMMA is more sensitive to pressure changes compared to the syndiotactic PMMA. The pressure coefficient of the glass-transition temperature is 0.277 and 0.119 K/MPa for i-PMMA and s-PMMA, respectively. This could be an indication that the former is more sensitive to density frustration induced by the confined geometry.

We have also demonstrated that the glass-transition dynamics of the isotactic and syndiotactic PMMA thin films are much different in a confined state. In the case of i-PMMA thin films, we have observed faster segmental relaxation compared to the macroscopic sample. Furthermore, the confinement effects become more pronounced with decreasing film thickness. However, for s-PMMA, the temperature dependence of the α -relaxation time resembles the behavior of the bulk sample. We suppose that this is related to the weaker sensitivity to density frustration and stronger interactions of the syndiotactic PMMA with the silicon substrate. In this case, enhanced mobility near the free surface is balanced by strong interactions with the substrate, and averaged segmental relaxation time follows the behavior of the macroscopic/bulk sample.

In conclusion, our research illustrates that the spatial configuration of the polymer affects the glass-transition dynamics under high pressure and geometrical nanoconfinement. Thus, tacticity is an essential aspect in polymer science, as it modifies not only the segmental dynamics but also the sensitivity of a polymer to the changes in molecular packing and the interactions with the substrate.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.1c01341>.

Drawings of the sample geometry used in dielectric measurements of bulk polymers and thin films, list of fitting parameters of the Andersson–Andersson equation for s-PMMA and i-PMMA, discussion on the origin

of the β -relaxation in s-PMMA and i-PMMA, which is based on the high-pressure studies and predictions of the Coupling Model proposed by Kia Ngai (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

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; Email: kchat@us.edu.pl*

Authors

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

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*

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*

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.macromol.1c01341>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial assistance from the National Science Centre (Poland) within the Project OPUS 14 nr. UMO-2017/27/B/ST3/00402.

REFERENCES

- (1) Kaminski, K.; Kipnusu, W. K.; Adrjanowicz, K.; Mapesa, E. U.; Iacob, C.; Jasiurkowska, M.; Włodarczyk, P.; Grzybowska, K.; Paluch, M.; Kremer, F. Comparative Study on the Molecular Dynamics of a Series of Polypropylene Glycols. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1973–1980.
- (2) Grzybowska, K.; Grzybowski, A.; Ziolo, J.; Rzoska, S. J.; Paluch, M. Anomalous Behavior of Secondary Dielectric Relaxation in Polypropylene Glycols. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, No. 376105.
- (3) Watanabe, H. Dielectric Relaxation of Type-A Polymers in Melts and Solutions. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 127–175.
- (4) Floudas, G.; Reisinger, T. Pressure Dependence of the Local and Global Dynamics of Polyisoprene. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5201–5204.
- (5) Roland, C. M.; Paluch, M.; Casalini, R. Effects of the Volume and Temperature on the Global and Segmental Dynamics in Poly(Propylene Glycol) and 1,4-Polyisoprene. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 4313–4319.
- (6) Se, K.; Adachi, K.; Kotaka, T. Dielectric Relaxations in Poly(Ethylene Oxide): Dependence on Molecular Weight. *Polym. J.* **1981**, *13*, 1009–1017.
- (7) Mierzwa, M.; Floudas, G.; Dorgan, J.; Knauss, D.; Wegner, J. Local and Global Dynamics of Polylactides. A Dielectric Spectroscopy Study. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *307–310*, 296–303.
- (8) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Dulski, M.; Jasiurkowska-Delaporte, M.; Kołodziejczyk, K.; Jarek, M.; Bartkowiak, G.; Hawelek, L.; Jurga, S.; Paluch, M. Dynamic Glass Transition and Electrical Conductivity Behavior Dominated by Proton Hopping

- Mechanism Studied in the Family of Hyperbranched Bis-MPA Polyesters. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5798–5807.
- (9) Adrjanowicz, K.; Paluch, M. Discharge of the Nanopore Confinement Effect on the Glass Transition Dynamics via Viscous Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, No. 176101.
- (10) Chat, K.; Adrjanowicz, K. The Impact of the Molecular Weight on the Nonequilibrium Glass Transition Dynamics of Poly(Phenylmethyl Siloxane) in Cylindrical Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22321–22330.
- (11) 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.
- (12) Adrjanowicz, K.; Winkler, R.; Dzienia, A.; Paluch, M.; Napolitano, S. Connecting 1D and 2D Confined Polymer Dynamics to Its Bulk Behavior via Density Scaling. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 304–309.
- (13) Furukawa, T. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polymers. *IEEE Trans. Elect. Insul.* **1989**, *24*, 375–394.
- (14) Tu, W.; Ngai, K. L.; Paluch, M.; Adrjanowicz, K. Dielectric Study on the Well-Resolved Sub-Rouse and JG β -Relaxations of Poly(Methylphenylsiloxane) at Ambient and Elevated Pressures. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1706–1715.
- (15) Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; et al. Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113.
- (16) Senaratne, W.; Andruzzi, L.; Ober, C. K. Self-Assembled Monolayers and Polymer Brushes in Biotechnology: Current Applications and Future Perspectives. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2427–2448.
- (17) Hoffman, A. S. The Origins and Evolution of “Controlled” Drug Delivery Systems. *J. Controlled Release* **2008**, *132*, 153–163.
- (18) Tokarev, L.; Minko, S. Stimuli-Responsive Hydrogel Thin Films. *Soft Matter* **2009**, *5*, 511–524.
- (19) Bayer, C. L.; Peppas, N. A. Advances in Recognitive, Conductive and Responsive Delivery Systems. *J. Controlled Release* **2008**, *132*, 216–221.
- (20) Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. Biosensing with Plasmonic Nanosensors. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*; World Scientific Publishing Co., 2009; pp 308–319.
- (21) Ghosh, S.; Kouamé, N. A.; Ramos, L.; Remita, S.; Dazzi, A.; Deniset-Besseau, A.; Beaudier, P.; Goubard, F.; Aubert, P.-H.; Remita, H. Conducting Polymer Nanostructures for Photocatalysis under Visible Light. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 505–511.
- (22) Tokranova, N. A.; Novak, S. W.; Castracane, J.; Levitsky, I. A. Deep Infiltration of Emissive Polymers into Mesoporous Silicon Microcavities: Nanoscale Confinement and Advanced Vapor Sensing. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22667–22676.
- (23) Dhanekar, S.; Jain, S. Porous Silicon Biosensor: Current Status. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *41*, 54–64.
- (24) Sailor, M. J. Color Me Sensitive: Amplification and Discrimination in Photonic Silicon Nanostructures. *ACS Nano* **2007**, *1*, 248–252.
- (25) Nyholm, L.; Nyström, G.; Mihranyan, A.; Strømme, M. Toward Flexible Polymer and Paper-Based Energy Storage Devices. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3751–3769.
- (26) Ding, Y.; Novikov, V. N.; Sokolov, A. P.; Dalle-Ferrier, C.; Alba-Simionesco, C.; Frick, B. Influence of Molecular Weight on Fast Dynamics and Fragility of Polymers. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9264–9272.
- (27) Kunal, K.; Robertson, C. G.; Pawlus, S.; Hahn, S. F.; Sokolov, A. P. Role of Chemical Structure in Fragility of Polymers: A Qualitative Picture. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7232–7238.
- (28) Casalini, R.; Roland, C. M.; Capaccioli, S. Effect of Chain Length on Fragility and Thermodynamic Scaling of the Local Segmental Dynamics in Poly(Methylmethacrylate). *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, No. 184903.
- (29) Rungswang, W.; Jarumaneeroj, C.; Patthamasang, S.; Phiriyawirut, P.; Jirasukho, P.; Soontaranon, S.; Rugmai, S.; Hsiao, B. S. Influences of Tacticity and Molecular Weight on Crystallization Kinetic and Crystal Morphology under Isothermal Crystallization: Evidence of Tapering in Lamellar Width. *Polymer* **2019**, *172*, 41–51.
- (30) Chen, X.; Hou, G.; Chen, Y.; Yang, K.; Dong, Y.; Zhou, H. Effect of Molecular Weight on Crystallization, Melting Behavior and Morphology of Poly(Trimethylene Terephthalate). *Polym. Test.* **2007**, *26*, 144–153.
- (31) Wang, Y.; Lu, Y.; Jiang, Z.; Men, Y. Molecular Weight Dependency of Crystallization Line, Recrystallization Line, and Melting Line of Polybutene-1. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6401–6407.
- (32) Van Antwerpen, F.; Van Krevelen, D. W. Influence of Crystallization Temperature, Molecular Weight, and Additives on the Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Polym. Sci., Part A-2* **1972**, *10*, 2423–2435.
- (33) Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems*; Advances in Dielectrics; Springer: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 1.
- (34) Bridgman, P. W. *General Survey of Certain Results in the Field of High-Pressure Physics*; Nobel Lectures, P., Ed.; Elsevier Publishing Company: Amsterdam, 1964.
- (35) Bianchi, U. Pressure Effects on Glass Transition in Polymers. *J. Phys. Chem. A* **1965**, *69*, 1497–1504.
- (36) Roland, C. M.; Hensel-Bielowka, S.; Paluch, M.; Casalini, R. Supercooled Dynamics of Glass-Forming Liquids and Polymers under Hydrostatic Pressure. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1405–1478.
- (37) Warfield, R. W. Compressibility of Bulk Polymers. *Polym. Eng. Sci.* **1966**, *6*, 176–180.
- (38) Warfield, R. W. Compressibility of Linear Polymers. *J. Appl. Chem.* **1967**, *17*, 263–268.
- (39) Duarte, D. M.; Tu, W.; Dzienia, A.; Adrjanowicz, K. Study on the Effect of Side-Chain Group on the Segmental Dynamics of Selected Methacrylate Polymers at Ambient and High Pressures. *Polymer* **2019**, *183*, No. 121860.
- (40) Talik, A.; Tarnacka, M.; Grudzka-Flak, I.; Maksym, P.; Paluch, M. The Role of Interfacial Energy and Specific Interactions on the Behavior of Poly(Propylene Glycol) Derivatives under 2D Confinement. *Macromolecules* **2018**, *51*, 4840–4852.
- (41) 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.
- (42) Napolitano, S.; Glynos, E.; Tito, N. B. Glass Transition of Polymers in Bulk, Confined Geometries, and near Interfaces. *Rep. Prog. Phys.* **2017**, *80*, No. 036602.
- (43) 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*, No. 219.
- (44) Fukao, K. Dynamics in Thin Polymer Films by Dielectric Spectroscopy. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 119–125.
- (45) Beena Unni, A.; Chat, K.; Duarte, D. M.; Wojtyniak, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Kubacki, J.; Wrzalik, R.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. Experimental Evidence on the Effect of Substrate Roughness on Segmental Dynamics of Confined Polymer Films. *Polymer* **2020**, *199*, No. 122501.
- (46) 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.
- (47) Karasz, F. E.; Bair, H. E.; O'Reilly, J. M. Thermal Properties of Atactic and Isotactic Polystyrene. *J. Phys. Chem. A* **1965**, *69*, 2657–2667.
- (48) Woo, E. M.; Chang, L. Tacticity in Vinyl Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, 2011.

- (49) Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*; CRC Press, 2011.
- (50) Krause, S. *Polymer Chemistry: An Introduction*, (Stevens, Malcolm P.). *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, No. 35.
- (51) Coleman, B. D.; Fox, T. G. General Theory of Stationary Random Sequences with Applications to the Tacticity of Polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1963**, *1*, 3183–3197.
- (52) Emblem, A.; Emblem, H. *Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes*; Woodhead Publication, 2012.
- (53) Moad, G. Radical Polymerization. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2016.
- (54) Katsumoto, Y.; Kubosaki, N. Tacticity Effects on the Phase Diagram for Poly(N-Isopropylacrylamide) in Water. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5955–5956.
- (55) Hirano, T.; Okumura, Y.; Kitajima, H.; Seno, M.; Sato, T. Dual Roles of Alkyl Alcohols as Syndiotactic-Specificity Inducers and Accelerators in the Radical Polymerization Of N-Isopropylacrylamide and Some Properties of Syndiotactic Poly(N-Isopropylacrylamide). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4450–4460.
- (56) Chang, L.; Woo, E. M. Tacticity Effects on Glass Transition and Phase Behavior in Binary Blends of Poly(Methyl Methacrylate)s of Three Different Configurations. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 198–202.
- (57) Karasz, F. E.; MacKnight, W. J. The Influence of Stereoregularity on the Glass Transition Temperatures of Vinyl Polymers. *Macromolecules* **1968**, *1*, 537–540.
- (58) Shen, J.; Yildirim, E.; Li, S.; Caydamli, Y.; Pasquinelli, M. A.; Tonelli, A. E. Role of Local Polymer Conformations on the Diverging Glass Transition Temperatures and Dynamic Fragilities of Isotactic-, Syndiotactic-, and Atactic-Poly(Methyl Methacrylate)s. *Macromolecules* **2019**, *52*, 3897–3908.
- (59) Mijangos, C.; Martínez, G.; Millán, J.-L. Dependence of Glass-transition Temperature T_g on Tacticity of Poly(Vinyl Chloride). A Preliminary Study by Differential Scanning Calorimetry. *Die Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 567–572.
- (60) Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. *Properties of Polymers*; Elsevier Inc., 2009.
- (61) Doulut, S.; Demont, P.; Lacabanne, C. Influence of Tacticity on the α Retardation Mode in Amorphous Poly(Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **2000**, *33*, 3425–3430.
- (62) Shetter, J. A. Effect of Stereoregularity on the Glass Temperatures of a Series of Polyacrylates and Polymethacrylates. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1963**, *1*, 209–213.
- (63) Beiner, M. Relaxation in Poly(Alkyl Methacrylate)s: Crossover Region and Nanophase Separation. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 869–895.
- (64) Ngai, K. L. L.; Gopalakrishnan, T. R. R.; Beiner, M. Relaxation in Poly(Alkyl Methacrylate)s: Change of Intermolecular Coupling with Molecular Structure, Tacticity, Molecular Weight, Copolymerization, Crosslinking, and Nanoconfinement. *Polymer* **2006**, *47*, 7222–7230.
- (65) del Val, J. J.; Alegría, A.; Colmenero, J.; Mijangos, C.; Martínez, G.; Luis Millán, J. Tacticity and Dielectric Relaxation around the Glass Transition of Poly(Vinyl Chloride), a Dynamic-dielectric Study. *Die Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 3257–3267.
- (66) Thompson, E. V. Dependence of the Glass Transition Temperature of Poly(Methyl Methacrylate) on Tacticity and Molecular Weight. *J. Polym. Sci., Part A-2* **2003**, *4*, 199–208.
- (67) Gourari, A.; Bendaoud, M.; Lacabanne, C.; Boyer, R. F. Influence of Tacticity on T_g , T_g' , and TLL in Poly(Methyl Methacrylate)s by the Method of Thermally Stimulated Current (TSC). *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1985**, *23*, 889–916.
- (68) Biroš, J.; Larina, T.; Trekoval, J.; Pouchlý, J. Dependence of the Glass Transition Temperature of Poly (Methyl Methacrylates) on Their Tacticity. *Colloid Polym. Sci.* **1982**, *260*, 27–30.
- (69) Cowie, J. M. G. Glass Transition Temperatures of Stereoblock, Isotactic and Atactic Polypropylenes of Various Chain Lengths. *Eur. Polym. J.* **1973**, *9*, 1041–1049.
- (70) Paukkeri, R.; Lehtinen, A. Thermal Behaviour of Polypropylene Fractions: 1. Influence of Tacticity and Molecular Weight on Crystallization and Melting Behaviour. *Polymer* **1993**, *34*, 4075–4082.
- (71) Cheng, S. Z. D.; Janimak, J. J.; Zhang, A.; Hsieh, E. T. Isotacticity Effect on Crystallization and Melting in Polypropylene Fractions: 1. Crystalline Structures and Thermodynamic Property Changes. *Polymer* **1991**, *32*, 648–655.
- (72) Pasztor, A. J.; Landes, B. G.; Karjala, P. J. Thermal Properties of Syndiotactic Polystyrene. *Thermochim. Acta* **1991**, *177*, 187–195.
- (73) Gitsas, A.; Floudas, G. Pressure Dependence of the Glass Transition in Atactic and Isotactic Polypropylene. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9423–9429.
- (74) Chen, K.; Harris, K.; Vyazovkin, S. Tacticity as a Factor Contributing to the Thermal Stability of Polystyrene. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 2525–2532.
- (75) Hartmann, L.; Gorbatschow, W.; Hauwede, J.; Kremer, F. Molecular Dynamics in Thin Films of Isotactic Poly(Methyl Methacrylate). *Eur. Phys. J. E* **2002**, *8*, 145–154.
- (76) Kremer, F.; Schönhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2003.
- (77) Wübbenhorst, M.; Murray, C. A.; Dutcher, J. R. Dielectric Relaxations in Ultrathin Isotactic PMMA Films and PS-PMMA-PS Trilayer Films. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 97–100.
- (78) Wübbenhorst, M.; Murray, C. A.; Forrest, J. A.; Dutcher, J. R. In *Dielectric Relaxations in Ultra-Thin Films of PMMA: Assessing the Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition*, Proceedings-International Symposium on Electrets; IEEE, 2002; pp 401–406.
- (79) Geng, K.; Tsui, O. K. C. Effects of Polymer Tacticity and Molecular Weight on the Glass Transition Temperature of Poly-(Methyl Methacrylate) Films on Silica. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2671–2678.
- (80) Grohens, Y.; Hamon, L.; Reiter, G.; Soldera, A.; Holl, Y. Some Relevant Parameters Affecting the Glass Transition of Supported Ultra-Thin Polymer Films. *Eur. Phys. J. E* **2002**, *8*, 217–224.
- (81) Fukao, K.; Uno, S.; Miyamoto, Y.; Hoshino, A.; Miyaji, H. Dynamics of α and β Processes in Thin Polymer Films: Poly(Vinyl Acetate) and Poly(Methyl Methacrylate). *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, No. 051807.
- (82) Panagopoulou, A.; Napolitano, S. Irreversible Adsorption Governs the Equilibration of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, No. 097801.
- (83) Paluch, M. *Dielectric Properties of Ionic Liquids*; Springer, 2016.
- (84) Ngai, K. L. Relation between Some Secondary Relaxations and the α Relaxations in Glass-Forming Materials According to the Coupling Model. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6982–6994.
- (85) Ngai, K. L.; Paluch, M. Classification of Secondary Relaxation in Glass-Formers Based on Dynamic Properties. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 857–873.
- (86) Bergman, R.; Alvarez, F.; Alegría, A.; Colmenero, J. Dielectric Relaxation in PMMA Revisited. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *235*–237, 580–583.
- (87) Casalini, R.; Snow, A. W.; Roland, C. M. Temperature Dependence of the Johari-Goldstein Relaxation in Poly(Methyl Methacrylate) and Poly(Thiomethyl Methacrylate). *Macromolecules* **2013**, *46*, 330–334.
- (88) Schmidt-Rohr, K.; Kulik, A. S.; Beckham, H. W.; Ohlemacher, A.; Pawelzik, U.; Boeffel, C.; Spiess, H. W. Molecular Nature of the Beta. Relaxation in Poly(Methyl Methacrylate) Investigated by Multidimensional NMR. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4733–4745.
- (89) Havriliak, S.; Negami, S. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **1967**, *8*, 161–210.
- (90) Ngai, K. L. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems; Partially Ordered Systems*; Springer: New York, NY, 2011.
- (91) Ngai, K. L.; Lunkenheimer, P.; León, C.; Schneider, U.; Brand, R.; Loidl, A. Nature and Properties of the Johari-Goldstein β -Relaxation in the Equilibrium Liquid State of a Class of Glass-Formers. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1405–1413.

- (92) Capaccioli, S.; Ngai, K. L.; Thayyil, M. S.; Prevosto, D. Coupling of Caged Molecule Dynamics to JG β -Relaxation: I. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 8800–8808.
- (93) Ngai, K. L. Coupling Model Explanation of Salient Dynamic Properties of Glass-Forming Substances. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2001**, *8*, 329–344.
- (94) Ngai, K. L. An Extended Coupling Model Description of the Evolution of Dynamics with Time in Supercooled Liquids and Ionic Conductors. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, No. S1107.
- (95) Hellermark, C.; Gedde, U. W.; Hult, A.; Boeffel, C.; Boyd, R. H.; Liu, F. Molecular Packing and Dynamics of the Main Chain and Side Chains in Mesomorphic Poly(Vinyl Ether)s as Revealed by X-Ray Scattering, Dielectric Spectroscopy, Solid State ^2H , and ^{13}C -MAS NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4531–4536.
- (96) Vogel, H. The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646.
- (97) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.
- (98) Tammann, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit Der Viscosität von Der Temperature Bie Unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.
- (99) Paluch, M.; Rzoska, S. J.; Habdas, P.; Ziolo, J. Isothermal and High-Pressure Studies of Dielectric Relaxation in Supercooled Glycerol. *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, *8*, 10885–10890.
- (100) Andersson, S. P.; Andersson, O. Relaxation Studies of Poly(Propylene Glycol) under High Pressure. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2999–3006.
- (101) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Koperwas, K.; Paluch, M. Negative Pressure Vitrification of the Isochorically Confined Liquid in Nanopores. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, No. 265702.
- (102) Adrjanowicz, K.; Kolodziejczyk, K.; Kipnusu, W. K.; Tarnacka, M.; Mapesa, 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.
- (103) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Tarnacka, M.; Szklarz, 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.
- (104) Beena Unni, A.; Chat, K.; Balin, K.; Adrjanowicz, K.; Beena Unni, A.; Chat, K.; Balin, K.; Adrjanowicz, K. Connecting the Density Distribution and Segmental Dynamics of Confined Polymer Films. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2020**, *23*, No. 100519.
- (105) Hudzinsky, D.; Lyulin, A. V.; Baljon, A. R. C.; Balabaev, N. K.; Michels, M. A. J. Effects of Strong Confinement on the Glass-Transition Temperature in Simulated Atactic Polystyrene Films. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2299–2310.
- (106) Vignaud, G.; Chebil, M. S.; Bal, J. K.; Delorme, N.; Beuvier, T.; Grohens, Y.; Gibaud, A. Densification and Depression in Glass Transition Temperature in Polystyrene Thin Films. *Langmuir* **2014**, *30*, 11599–11608.
- (107) Chang, T.; Zhang, H.; Shen, X.; Hu, Z. Polymer–Polymer Interfacial Perturbation on the Glass Transition of Supported Low Molecular Weight Polystyrene Thin Films. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 435–441.
- (108) Serghei, A.; Tress, M.; Kremer, F. The Glass Transition of Thin Polymer Films in Relation to the Interfacial Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, No. 154904.
- (109) Lupaşcu, V.; Picken, S. J.; Wübhenhorst, M. Cooperative and Non-Cooperative Dynamics in Ultra-Thin Films of Polystyrene Studied by Dielectric Spectroscopy and Capacitive Dilatometry. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 5594–5600.
- (110) Napolitano, S.; Lupaşcu, V.; Wübhenhorst, M. Temperature Dependence of the Deviations from Bulk Behavior in Ultrathin Polymer Films. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1061–1063.
- (111) Kremer, F. *Dynamics in Geometrical Confinement*; Springer: Cham, 2014.
- (112) Serghei, A.; Huth, H.; Schick, C.; Kremer, F. Glassy Dynamics in Thin Polymer Layers Having a Free Upper Interface. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3636–3639.
- (113) Boucher, V. M.; Cangialosi, D.; Yin, H.; Schönhals, A.; Alegria, A.; Colmenero, J. T_g Depression and Invariant Segmental Dynamics in Polystyrene Thin Films. *Soft Matter* **2012**, *8*, 5119–5122.
- (114) Tress, M.; Erber, M.; Mapesa, E. U.; Huth, H.; Müller, J.; Serghei, A.; Schick, C.; Eichhorn, K. J.; Voit, B.; Kremer, F. Glassy Dynamics and Glass Transition in Nanometric Thin Layers of Polystyrene. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9937–9944.
- (115) Fukao, K.; Miyamoto, Y. Glass Transitions and Dynamics in Thin Polymer Films: Dielectric Relaxation of Thin Films of Polystyrene. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 1743–1754.
- (116) Beena Unni, A.; Vignaud, G.; Bal, J. K.; Delorme, N.; Beuvier, T.; Thomas, S.; Grohens, Y.; Gibaud, A. Solvent Assisted Rinsing: Stability/Instability of Ultrathin Polymer Residual Layer. *Macromolecules* **2016**, *49*, 1807–1815.
- (117) Napolitano, S.; Wübhenhorst, M. The Lifetime of the Deviations from Bulk Behaviour in Polymers Confined at the Nanoscale. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, No. 260.
- (118) 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.
- (119) Priestley, R. D.; Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M.; Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces and in Between. *Science* **2005**, *309*, 456–459.
- (120) El Ouakili, A.; Vignaud, G.; Balnois, E.; Bardeau, J. F.; Grohens, Y. Multiple Glass Transition Temperatures of Polymer Thin Films as Probed by Multi-Wavelength Ellipsometry. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 2031–2036.
- (121) Soldera, A.; Grohens, Y. Cooperativity in Stereoregular PMMA Observed by Molecular Simulation. *Polymer* **2004**, *45*, 1307–1311.
- (122) Tretinnikov, O. N.; Ohta, K. Conformation-Sensitive Infrared Bands and Conformational Characteristics of Stereoregular Poly-(Methyl Methacrylate)s by Variable-Temperature FTIR Spectroscopy. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7343–7353.
- (123) Soldera, A. Comparison between the Glass Transition Temperatures of the Two PMMA Tacticities: A Molecular Dynamics Simulation Point of View. *Macromol. Symp.* **1998**, *133*, 21–32.
- (124) Lu, K. T.; Tung, K. L. Molecular Dynamics Simulation Study of the Effect of PMMA Tacticity on Free Volume Morphology in Membranes. *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, *22*, 512–520.
- (125) Jha, K. C.; Zhu, H.; Dhinojwala, A.; Tsige, M. Molecular Structure of Poly(Methyl Methacrylate) Surface II: Effect of Stereoregularity Examined through All-Atom Molecular Dynamics. *Langmuir* **2014**, *30*, 12775–12785.

Supporting Information

The Influence of Tacticity on the Glass Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement

Katarzyna Chat,^{1,2} Wenkang Tu,^{1,2} Aparna Beena Unni,^{1,2} and Karolina Adrjanowicz^{1,2}*

¹ Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland

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

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

* kchat@us.edu.pl

1. Geometry of samples

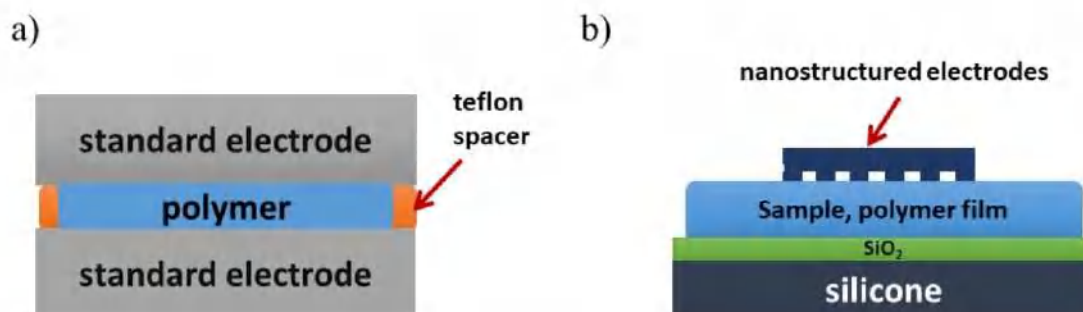


Figure S1. Schematic representation of the sample geometry used in dielectric measurements for (a) bulk sample and (b) thin films.

2. Temperature dependence of α - and β -relaxation for i-PMMA and s-PMMA

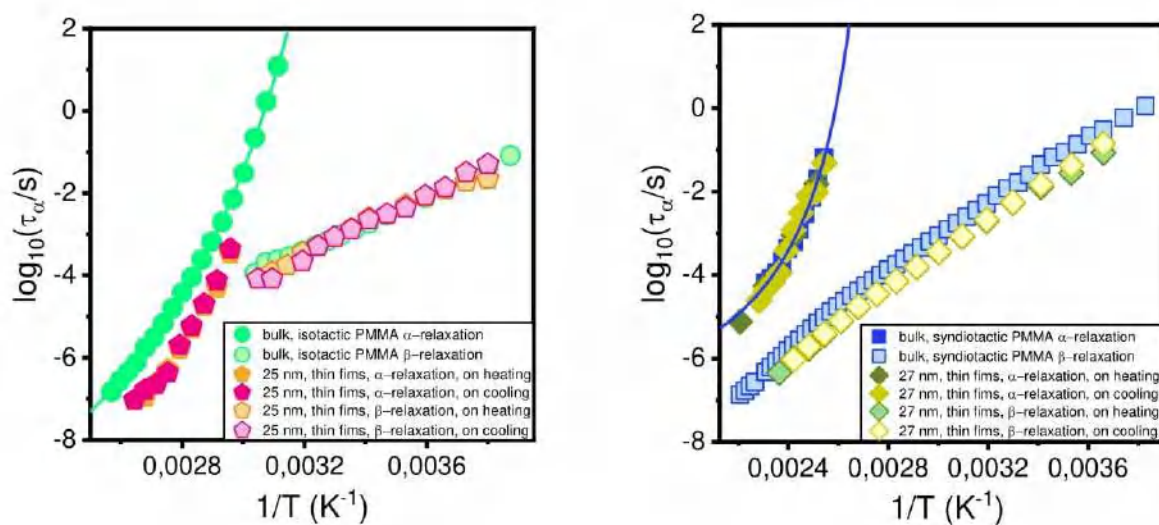


Figure S2. The α - and β -relaxation time plotted as a function of the inverse temperature for (a) 25 nm isotactic PMMA thin film and (b) 27 nm syndiotactic PMMA thin film. Confinement data was collected on heating and cooling.

3. The fit parameters of the Andersson–Andresson

Table S1. List of the fit parameters of the Andersson–Andresson equation for i-PMMA and s-PMMA.

	i-PMMA	s-PMMA
k₁	336,7 ± 0.2	400.4 ± 0.3
k₂	3.6 ± 0.3	0.82 ± 0.08
k₃	1214 ± 8.4	3359.5 ± 15.8

4. Johari-Goldstein β -relaxation (β -JG relaxation)

Numerous studies suggest that the secondary relaxation observed in the dielectric spectra of poly(methyl methacrylate) (PMMA) is, in fact, Johari-Goldstein β -relaxation.¹⁻⁶ It is worth noting that the β -JG process is the slowest secondary relaxation, and it is believed to be a precursor of the α -relaxation.^{7,8} To confirm this for studied isotactic and syndiotactic PMMA, we have used the relation proposed by Kudlik et al.⁹:

$$\frac{E_a}{RT_g} = 24 \quad (\text{s1})$$

where E_a is the activation energy for β -relaxation, and R is the gas constant. For i-PMMA and s-PMMA, the ratio $\frac{E_a}{RT_g}$ is 24.3 and 23.8, respectively. Our results agree with Kudlik et al.'s finding. Figure S3a shows the temperature dependence of β -relaxation time for both tested stereoisomers. Activation energies were calculated based on the fitting of the experimental data to the Arrhenius equation. As can be seen, they are slightly different (a higher value is obtained for s-PMMA). It is also worth adding that some literature data report that the secondary relaxation in PMMA is associated with the rotation of the ester side group (-COOCH₃) around the bond linking the polymer backbone to the side chain.¹⁰⁻¹³

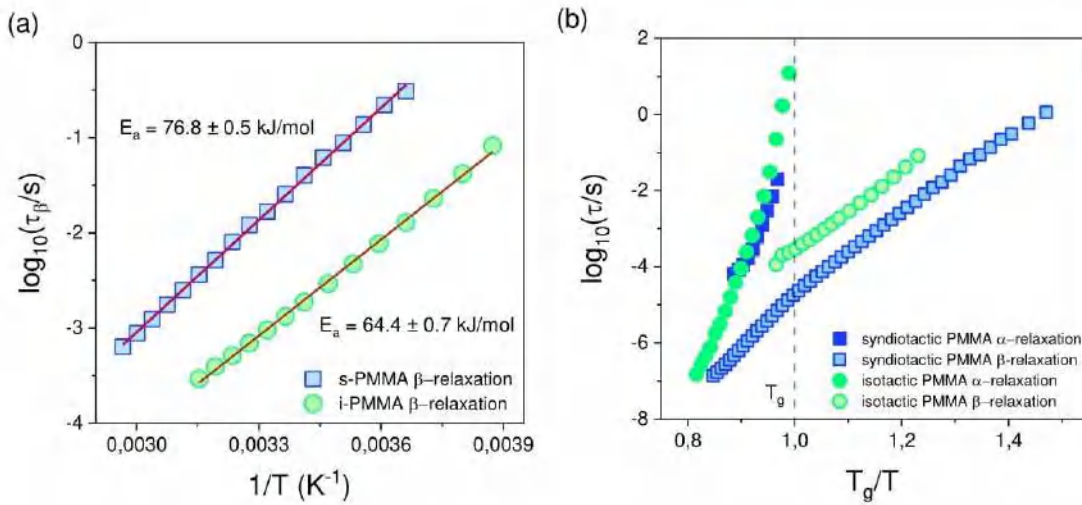


Figure S3. (a) Temperature dependence of secondary relaxation for i-PMMA and s-PMMA. The solid lines represent the Arrhenius fits. (b) The α - and β -relaxation times plotted versus T_g/T for isotactic and syndiotactic PMMA.

The Coupling Model (CM) proposed by Kia Ngai can also be helpful to determine the origin of the secondary relaxation.^{5,7,14–18} It assumes that the segmental dynamics and β -JG process are correlated with each other under different temperature and pressure conditions. The coupling parameter n is related to the exponent β_{KWW} of α -relaxation in the Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) function ($\beta_{KWW} = 1 - n$). A smaller value of the parameter n indicates a greater coupling between α - and β -JG relaxation. In other words, the narrower the α -loss peak, the smaller the distance between the relaxation processes¹⁸. In Figure S3b, we present the relaxation times plotted as a function T_g/T for i-PMMA and s-PMMA. As shown, the distance between the α - and β -processes for the isotactic polymer is smaller compared to syndiotactic stereoisomer. To confirm our data with the CM model, we have analyzed the shapes of the α -loss peak for both tested stereoisomers. We have obtained the shape parameters from the Havriliak-Negami (HN) function for approximately the same relaxation time.¹⁹ Then, based on this, β_{KWW} values were calculated for isotactic and syndiotactic PMMA ($\beta_{KWW} =$

$(\alpha_{HN}\gamma_{HN})^{\frac{1}{1.23}}$). They are collected in Table S2. In the case of syndiotactic s-PMMA, the distribution of α -relaxation times is broader (lower value of β_{KWW}) than i-PMMA. Thus, our data are in line with the coupling model. The fact that the secondary relaxation is faster in i-PMMA than s-PMMA can be explained by the coupling model. Since the relaxation processes are coupled with each other, the shape of the α -loss peak has a dominant influence on the position of β -relaxation.

Table S2. The shape parameters from the HN equation and values of the exponent β_{KWW} for isotactic and syndiotactic PMMA.

	Temperature	α_{HN}	γ_{HN}	β_{KWW}
i-PMMA	333 K	0.52	0.89	0.53
s-PMMA	397 K	0.71	0.53	0.45

Another important criterion for the β -JG process is the pressure sensitivity. This requirement is fulfilled if we observe the overall superposition of the spectra in a wide range of temperature and pressure but for approximately the same α -relaxation time.^{20,21} In Figure S4 we show the dielectric loss spectra for i-PMMA (panel a) and s-PMMA (panel b), which were measured at different combinations of T and p but for approximately the same $\log_{10}(\tau_{\alpha}/s)$. We can observe a very good superposition of α - and β -processes for both tested polymers. From the above consideration and the literature data, we can speculate that the secondary process in PMMA spectra is indeed JG β -relaxation.

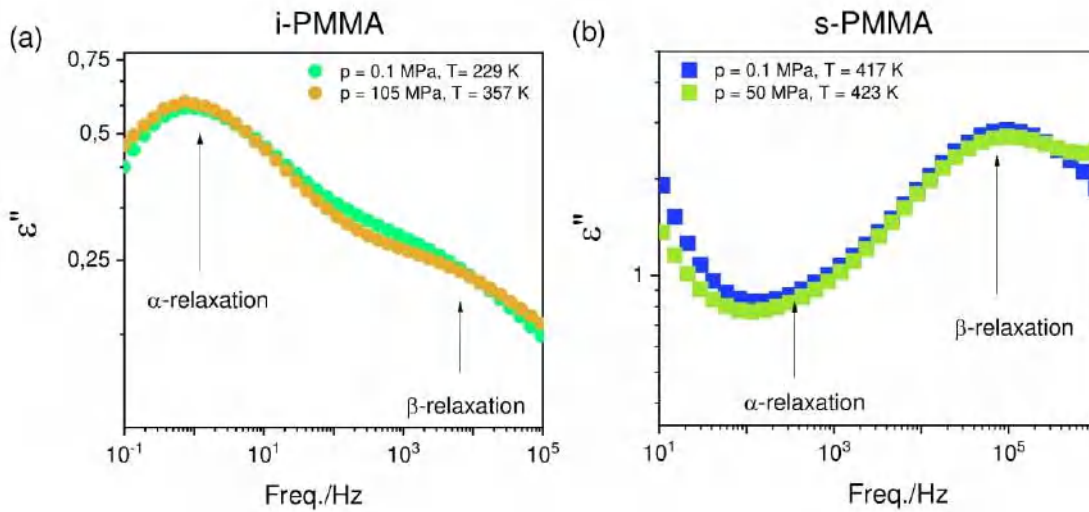


Figure S4. Superposition of dielectric spectra of (a) i-PMMA and (b) s-PMMA measured at different combinations of temperature and pressure, but with the α -relaxation peak located approximately at the same position.

Figure S5 illustrates the pressure evolution of the β -relaxation for i-PMMA (isotherm 355 K) and s-PMMA (isotherm 423 K). Additionally, we have also determined the activation volumes for both stereoisomers. The transition state theory defines the activation volume as the difference between the volumes occupied by a molecule in activated and non-activated states. Activation volume quantifies the sensitivity of the secondary relaxation to the pressure/density changes. This parameter can be calculated based on the pressure dependence of the relaxation times, using the following equation²²:

$$\Delta V = RT \left(\frac{d \ln \tau_{\beta}}{dP} \right)_T \quad (s2)$$

Interestingly, obtained by us values are relatively higher compared to the data presented in the literature for other glass-formers (pressure insensitive secondary relaxations of intramolecular origin have the activation volume of less than about 5 cm³/mol, while JG-type relaxations of intermolecular origin not more than ~20 cm³/mol).^{23–25} However, it should also be noted that

our analysis was performed above the glass transition temperature. At the same time, most of the reported data come from the study of the secondary processes in the glassy state region.

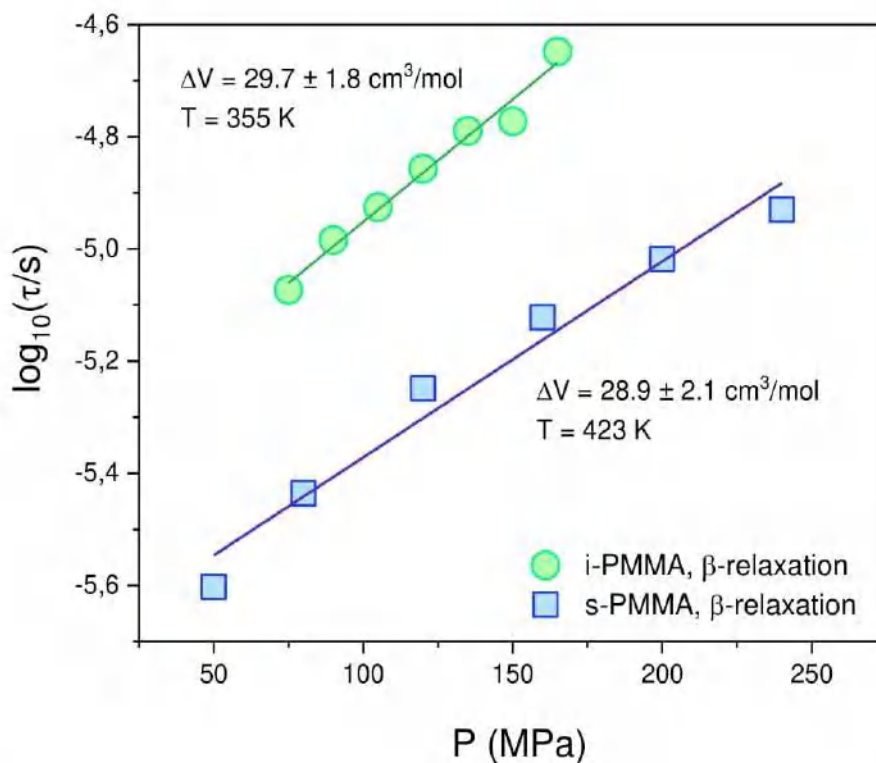


Figure S5. Pressure dependence of the β -relaxation times for isotactic and syndiotactic PMMA. Solid lines are fits of the experimental data to the Arrhenius equation.

REFERENCE:

- (1) Casalini, R.; Snow, A. W.; Roland, C. M. Temperature Dependence of the Johari-Goldstein Relaxation in Poly(Methyl Methacrylate) and Poly(Thiomethyl Methacrylate). *Macromolecules* **2013**, *46*, 330–334.
- (2) Schmidt-Rohr, K.; Kulik, A. S.; Beckham, H. W.; Ohlemacher, A.; Pawelzik, U.; Boeffel, C.; Spiess, H. W. Molecular Nature of the β -Relaxation in Poly(Methyl Methacrylate) Investigated by Multidimensional NMR. *Macromolecules* **1994**, *27*,

4733–4745.

- (3) Kuebler, S. C.; Schaefer, D. J.; Boeffel, C.; Pawelzik, U.; Spiess, H. W. 2D Exchange NMR Investigation of the α -Relaxation in Poly(Ethyl Methacrylate) as Compared to Poly(Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **1997**, *30*, 6597–6609.
- (4) Ngai, K. L. L.; Gopalakrishnan, T. R. R.; Beiner, M. Relaxation in Poly(Alkyl Methacrylate)s: Change of Intermolecular Coupling with Molecular Structure, Tacticity, Molecular Weight, Copolymerization, Crosslinking, and Nanoconfinement. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 7222–7230.
- (5) Ngai, K. L. Relation between Some Secondary Relaxations and the α Relaxations in Glass-Forming Materials According to the Coupling Model. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6982–6994.
- (6) Bergman, R.; Alvarez, F.; Alegría, A.; Colmenero, J. Dielectric Relaxation in PMMA Revisited. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, *235–237*, 580–583.
- (7) Ngai, K. L.; Paluch, M. Classification of Secondary Relaxation in Glass-Formers Based on Dynamic Properties. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 857–873.
- (8) Casalini, R.; Roland, C. M. Pressure Evolution of the Excess Wing in a Type-B Glass Former. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 015702.
- (9) Kudlik, A.; Tschirwitz, C.; Benkhof, S.; Blochowicz, T.; Rössler, E. Slow Secondary Relaxation Process in Supercooled Liquids. *Europhys. Lett.* **1997**, *40*, 649–654.
- (10) Sondhaus, J.; Lantz, M.; Gotsmann, B.; Schirmeisen, A. β -Relaxation of PMMA: Tip Size and Stress Effects in Friction Force Microscopy. *Langmuir* **2015**, *31*, 5398–5405.
- (11) Madbouly, S. A. Broadband Dielectric Spectroscopy for Poly(Methyl Methacrylate)/Poly(α -Methyl Styrene-Co-Acrylonitrile) Blend. *Polym. J.* **2002**, *34*, 515–522.
- (12) Behbahani, F. A.; Vaez Allaei, S. M.; Motlagh, H. G.; Eslami, H.; Harmandaris, V. A.

- Structure and Dynamics of Stereo-Regular Poly(Methyl-Methacrylate) Melts through Atomistic Molecular Dynamics Simulations. *Soft Matter* **2018**, *14*, 1449–1464.
- (13) John, J.; Klepac, D.; Petković Didović, M.; Raju, K. V. S. N.; Pius, A.; Andreis, M.; Valić, S.; Thomas, S. Relaxations and Chain Dynamics of Sequential Full Interpenetrating Polymer Networks Based on Natural Rubber and Poly(Methyl Methacrylate). *Polym. Int.* **2014**, *63*, 1427–1438.
- (14) Ngai, K. L. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems; Partially Ordered Systems*; Springer New York: New York, NY, 2011.
- (15) Ngai, K. L.; Lunkenheimer, P.; León, C.; Schneider, U.; Brand, R.; Loidl, A. Nature and Properties of the Johari-Goldstein β -Relaxation in the Equilibrium Liquid State of a Class of Glass-Formers. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1405–1413.
- (16) Capaccioli, S.; Ngai, K. L.; Thayyil, M. S.; Prevosto, D. Coupling of Caged Molecule Dynamics to JG β -Relaxation: I. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 8800–8808.
- (17) Ngai, K. L. Coupling Model Explanation of Salient Dynamic Properties of Glass-Forming Substances. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2001**, *8*, 329–344.
- (18) Ngai, K. L. An Extended Coupling Model Description of the Evolution of Dynamics with Time in Supercooled Liquids and Ionic Conductors. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, S1107.
- (19) Havriliak, S.; Negami, S. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer*. **1967**, *8*, 161–210.
- (20) Kessairi, K.; Capaccioli, S.; Prevosto, D.; Lucchesi, M.; Sharifi, S.; Rolla, P. A. Interdependence of Primary and Johari-Goldstein Secondary Relaxations in Glass-Forming Systems. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4470–4473.
- (21) Kołodziej, S.; Pawlus, S.; Ngai, K. L.; Paluch, M. Verifying the Approximate Coinvariance of the α and Johari-Goldstein β Relaxation Times to Variations of Pressure

and Temperature in Polyisoprene. *Macromolecules* **2018**, *51*, 4435–4443.

- (22) Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems; Advances in Dielectrics*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 1.
- (23) Sharifi, S.; Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Rolla, P.; Prevosto, D. Temperature and Pressure Dependence of Secondary Process in an Epoxy System. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044510.
- (24) Kamińska, E.; Minecka, A.; Tarnacka, M.; Kamiński, K.; Paluch, M. Breakdown of the Isochronal Structural (α) and Secondary (JG β) Exact Superpositioning in Probucol - A Low Molecular Weight Pharmaceutical. *J. Mol. Liq.* **2020**, *299*, 112169.
- (25) Sharifi, S. Activation Volume of Secondary Relaxation. *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *02*, 624–628.

OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH

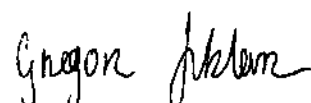
Grzegorz Szklarz.....	195
Wenkang Tu.....	197
Łukasz Laskowski.....	199
Aparna Beena Unni.....	201
Monika Geppert-Rybczyńska	203
Karolina Adrjanowicz.....	205

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

1. Chat, K., Szklarz, G., Adrjanowicz, K. **Testing density scaling in nanopore-confinement for hydrogen-bonded liquid dipropylene glycol**, *RSC Adv.*, 2019, 9 (36), s. 20954-20962
DOI: 10.1039/c9ra02289a

Mój wkład polegał na udziale w pomiarach dielektrycznych w warunkach wysokiego ciśnienia.



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

Shenzhen, 15.03.2022

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w poniższych pracach:

1. 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), s. 13365–13376
DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02059
2. 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. Mol. Liq.*, 2020, 311, 113296
DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113296

Mój wkład polegał na udziale w pomiarach za pomocą różnicowej skaningowej kalorymetrii oraz analizie uzyskanych wyników.

3. Chat, K., Tu, W., Beena Unni, A., Adrjanowicz, K. **Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement**. *Macromolecules*, 2021, 54 (18), s. 8526–8537
DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01341

Mój wkład polegał na udziale w pomiarach dielektrycznych w warunkach wysokiego ciśnienia oraz różnicowej skaningowej kalorymetrii.

Wenkang Tu

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

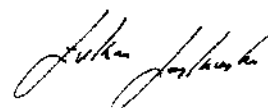
Chorzow, 16.05.2022

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w poniższej pracy:

1. 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), s. 13365–13376
DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02059

Mój wkład polegał na chemicznym zmodyfikowaniu matryc nanoporowatych.



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

Chorzów, 19.05.2022

OŚWIADCZENIE


Oświadczam, że w poniższych pracach:

1. 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. Mol. Liq.*, 2020, 311, 113296
DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113296

Mój wkład polegał na udziale w pomiarach kąta zwilżania.

2. Chat, K., Tu, W., Beena Unni, A., Adrjanowicz, K. **Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement.** *Macromolecules*, 2021, 54 (18), s. 8526–8537
DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01341

Mój wkład polegał na udziale w przygotowaniu cienkowarstwowych próbek, wykonaniu pomiarów za pomocą mikroskopu sił atomowych oraz elipsometrii spektroskopowej, a także na analizie uzyskanych wyników.



Aparna Beena Unni

dr hab. Monika Geppert-Rybczyńska, prof. UŚ

Katowice, 16.05.2022

Instytut Chemii

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Uniwersytet Śląski w Katowicach

ul. Szkolna 9

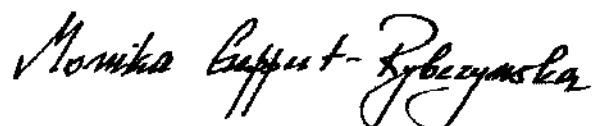
40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w poniższej pracy:

1. 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. Mol. Liq.*, 2020, 311, 113296
DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113296

Mój wkład polegał na udziale w pomiarach kąta zwilżania.



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

Chorzów, 19.05.2022 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w poniższych pracach:

1. Chat, K., Szklarz, G., Adrjanowicz, K. **Testing density scaling in nanopore-confinement for hydrogen-bonded liquid dipropylene glycol**, *RSC Adv.*, 2019, 9 (36), s. 20954-20962
DOI: 10.1039/c9ra02289a
2. 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 Aluminium Oxide Nanopores**, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123 (21), s. 13365–13376
DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02059
3. 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. Mol. Liq.*, 2020, 311, 113296
DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113296
4. Chat, K., Adrjanowicz, A. **The Impact of the Molecular Weight on the Nonequilibrium Glass Transition Dynamics of Poly(Phenylmethyl Siloxane) in Cylindrical Nanopores**, *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124 (40), s. 22321–22330
DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c07053
5. Chat, K., Tu, W., Beena Unni, A., Adrjanowicz, K. **Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement**, *Macromolecules*, 2021, 54 (18), s. 8526–8537
DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01341

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



PODSUMOWANIE

Niniejsza rozprawa doktorska składa się ze zbioru pięciu artykułów naukowych poświęconych badaniom dynamiki przejścia szklistego nanoukładów. Przez nanoukłady rozumie się cienkie polimerowe warstwy osadzone na podłożach krzemowych oraz matryce nanoporowate, wykonane z anodowanego tlenku glinu (AAO), wypełnione cieczami lub polimerami formującymi stan szklisty. Systematyczne pomiary pozwoliły na lepsze zrozumienie jakie parametry i w jaki sposób wpływają na proces relaksacji strukturalnej/segmentalnej nanoukładów. Szczególny nacisk położony został na analizowanie związku pomiędzy wrażliwością dynamiki przejścia szklistego na zmiany ciśnienia/gęstości, a zachowaniem badanych materiałów w nanoskali.

Analizowano proste ciecze szkłotwórcze: glikol dipropylenowy (DPG), (S)-(-)-4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolan-2-on (S-Metoksy-PC) oraz ftalan dimetylu, a także polimery: fenylo-metylo-polisiloksan (PMPS) oraz poli(metakrylan metylu) (PMMA). Badania dynamiki przejścia szklistego były realizowane za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Dodatkowo dla części próbek wykorzystano także pomiary kątów zwilżania oraz obrazowanie za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

Łącząc wyniki wysokociśnieniowych badań dielektrycznych oraz pomiary prowadzone w ograniczonej geometrii sprawdzono, czy idea skalowania gęstościowego może działać poprawnie dla glikolu dipropylenowego (DPG) umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO, wiedząc, że materiał ten w makroskali nie podlega temu prawu. Wykazano, że temperaturowa zależność czasów relaksacji strukturalnej DPG uwięzionego w nanoporach odchyła się od zachowania materiału litego. Ponadto, czasy relaksacji zebrane poniżej temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej można poprawnie wykreślić w funkcji TV^γ . Analizując dane wysokociśnieniowe, pokazano, że w przypadku DPG fluktuacje gęstościowe wywoływane umieszczeniem cieczy w matrycach AAO są zbyt małe, aby załamać prawo skalowania gęstościowego. Co więcej, badania te dostarczają ciekawych wyników świadczących, że wbrew pozorom zachowania obserwowane w makro- i nanoskali są ze sobą powiązane, a ich opis jest spójny. Świadczy o tym m.in. ta sama wartość wykładnika skalującego γ uzyskana z badań w warunkach ograniczonej geometrii oraz podwyższonego ciśnienia. Ponadto wykazano, że wrażliwość dynamiki przejścia szklistego na zmiany gęstości/ciśnienia

może być pomocna w przewidywaniu efektów wywoływanych nanoograniczeniem przestrzennym.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej dokonano również analizy wpływu chemicznej modyfikacji wewnętrznych powierzchni ścian porów na dynamikę przejścia szklistego (S)-(-)-4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolan-2-on (S-Metoksy-PC) oraz ftalanu dimetylu infiltrowanych do matryc nanoporowatych AAO. Zastosowanymi strategiami modyfikacji powierzchni ścian porów była silanizacja oraz technika osadzania warstw atomowych (ALD). W przypadku metody ALD wykorzystano powłoki dwóch tlenków: tlenek hafnu (HfO_2) i tlenek glinu (Al_2O_3). Silanizacja oraz pokrycia ALD wpływały na właściwości hydrofilowe/hydrofobowe wewnętrznych powierzchni ścian nanoporów. Jednakże jedynie dla S-Metoksy-PC miało to wpływ na średni czas relaksacji strukturalnej i temperatury przejścia szklistego. W tym przypadku, w porównaniu z danymi dla porów natywnych, skala czasowa ruchliwości molekularnej wydłużyła się, a temperatura witrifikacji warstwy przyściankowej obniżyła wraz ze wzrostem hydrofobowego charakteru matrycy nanoporowatej. Natomiast dla ftalanu dimetylu umieszczonego w natywnych oraz modyfikowanych chemicznie matrycach AAO temperaturowe zależności czasów α -relaksacji oraz temperatury przejścia szklistego obu warstw tworzących się we wnętrzu porów były zbliżone. Prawdopodobnie, powodem tego jest różna wrażliwość dynamiki przejścia szklistego obu cieczy na zmiany ciśnienia/gęstości. Z drugiej strony, w przypadku obu badanych substancji modyfikacja powierzchni ścian porów wpływała na oddziaływania z powierzchnią ograniczającą, o czym świadczy poszerzenie dystrybucji czasów relaksacji strukturalnej w porównaniu do natywnych matryc.

Równie ciekawych wyników dostarczyły badania nierównowagowej dynamiki przejścia szklistego fenylo-metylo-polisiloksanu (PMPS) o dwóch różnych masach cząsteczkowych infiltrowanych do matryc nanoporowatych AAO. Przeanalizowano również wpływ masy cząsteczkowej polimeru na kinetykę równowagowania. Wykazano, że szybsza ruchliwość segmentalna PMPS umieszczonego w nanoporach, widoczna jako odchylenie temperaturowej zależności czasu α -relaksacji od zachowania polimeru litego jest silnie nierównowagowa. Z tego powodu, jeśli układ będzie miał wystarczająco dużo czasu na przeorganizowanie i gęstsze upakowanie można odzyskać skalę czasową relaksacji segmentalnej charakterystyczną dla makroskopowego materiału. Wpływ na czas niezbędny do zrównowagowania PMPS znajdującego się w matrycach AAO

ma rozmiar nanoporów oraz temperatura, w jakiej prowadzony jest proces. Im niższa temperatura, czy też mniejsza średnica porów tym układ potrzebuje więcej czasu na osiągnięcie stanu równowagi. Badania te wykazały również, że masa cząsteczkowa polimeru wpływa na kinetykę równowagowania w matrycach nanoporowatych. Niskocząsteczkowy PMPS uwięziony w matrycach AAO szybciej osiąga skalę czasową relaksacji segmentalnej charakterystyczną dla polimeru litego w porównaniu do PMPS o wysokiej masie cząsteczkowej. A zatem można przypuszczać, że w ograniczonej geometrii krótsze łańcuchy polimerowe łatwiej się przegrupowują, co w konsekwencji prowadzi do ich gęstszego upakowania i wolniejszej ruchliwości segmentalnej. Ponadto wykazano, że masa cząsteczkowa PMPS wpływa także na korelację pomiędzy stałą czasową procesu równowagowania a charakterystycznym czasem lepkiego przepływu w cylindrycznych porach.

Dokonano także analizy wpływu stereoregularności na dynamikę przejścia szklistego poli(metakrylanu metylu) (PMMA) w warunkach ograniczonej geometrii oraz wysokiego ciśnienia. W tym celu wykorzystano dwa stereoizomery: izotaktyczny (i-PMMA) oraz syndiotaktyczny (s-PMMA). Posłużyły one do badań pod normalnym i podwyższonym ciśnieniem oraz do przygotowania cienkich polimerowych warstw osadzonych na podłożu krzemowym. Wykazano, że taktyczność może wpływać na dynamikę przejścia szklistego. Oba stereoizomery różniły się temperaturami witrifikacji, a ich procesy relaksacyjne były obserwowane w różnych temperaturach. Analiza wysokociśnieniowych pomiarów dielektrycznych ujawniła ponadto, że dynamika segmentalna izotaktycznego PMMA jest bardziej wrażliwa na zmiany ciśnienia/gęstości w porównaniu do syndiotaktycznego polimeru. Na tej podstawie można przewidywać, że s-PMMA powinien być mniej podatny na fluktuacje gęstościowe wywoływane nanoograniczeniem przestrzennym od i-PMMA. Z drugiej jednak strony, w kontekście dynamiki przejścia szklistego cienkich, polimerowych warstw należy brać pod uwagę również efekty powodowane obecnością tzw. swobodnej powierzchni oraz siłę oddziaływań pomiędzy polimerem a podłożem nośnym. Pomiar dielektryczne ujawniły, że temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej cienkich warstw syndiotaktycznego PMMA przypomina zachowanie próbki makroskopowej. Z kolei w przypadku cienkowarstwowych układów izotaktycznego PMMA obserwuje się odejście od zachowania charakterystycznego dla materiału litego, a skala czasowa α -relaksacji skraca się wraz ze zmniejszaniem grubości polimerowej warstwy. Aby

dokładniej przyjrzeć się temu odkryciu, przeprowadzono analizę oddziaływań pomiędzy podłożem a próbką. Usunięcie luźno związanej warstwy łańcuchów polimerowych wykazało, dla s-PMMA większą ilość resztkowego polimeru (nieodwracalnie zaadsorbowanego do podłoża), co wskazuje na silniejsze oddziaływania z podłożem krzemowym w porównaniu z i-PMMA. Najprawdopodobniej, w przypadku cienkich warstw syndiotaktycznego PMMA silne oddziaływania podłoże – próbka i efekty spowodowane obecnością swobodnej powierzchni wzajemnie się znoszą, czego wynikiem jest dynamika segmentalna przypominająca zachowanie polimeru litego. Natomiast dla izotaktycznego PMMA efekty powierzchniowe przeważają i dlatego skala czasowa relaksacji segmentalnej jest krótsza w porównaniu z tą charakterystyczną dla próbki makroskopowej. Dane te sugerują również, że wyniki badań wysokociśnieniowych mogą być pomocne w przewidywaniu odchyłeń od zachowania materiału litego wywoływanych przestrzennym ograniczeniem cieczy i polimerów. Warto jednak podkreślić, że nie jest to jedyny czynnik, który należy brać pod uwagę analizując zachowanie nanoukładów w nanoskali np. w kontekście cienkich polimerowych warstw, jak już wcześniej wspomniano, istotną rolę pełnią także oddziaływania z podłożem nośnym oraz obecność swobodnej powierzchni.

Podsumowując, niniejsza rozprawa doktorska dostarcza nowych i interesujących danych dotyczących dynamiki przejścia szklistego w ograniczonej geometrii. Wyniki w niej zawarte pokazują, jak wiele czynników i zależności należy brać pod uwagę, opisując właściwości i zachowanie nanoukładów. Ważnym aspektem jest wrażliwość dynamiki segmentalnej/strukturalnej na zmiany ciśnienia/gęstości, która pozwala na lepsze zrozumienie, a nawet przewidywanie efektów wywoływanych nanoograniczeniem przestrzennym. Podatność na kompresję ma ogromne znaczenie zarówno w kontekście idei skalowania gęstościowego, chemicznej modyfikacji wewnętrznych powierzchni ścian porów, czy dynamiki przejścia szklistego cienkowarstwowych układów. Ponadto często również inne parametry mają wpływ na zachowanie materiałów w nanoskali, a obserwowane efekty nie są jedynie wynikiem ich wrażliwości na fluktuacje gęstościowe wywoływane nanoograniczeniem przestrzennym. Co istotne, pomimo, iż dynamika przejścia szklistego cieczy i polimerów szklotwórczych w ograniczonej geometrii wydaje się być odmienna od zachowania obserwowanego w makroskali to pomiędzy tymi podejściami istnieje wiele podobieństw. Nanoukłady ulegają zeszkleniu oraz równowagowaniu, co w pewnych aspektach

przypomina zjawisko starzenia szkła. Także koncept skalowania gęstościowego, pierwotnie zaproponowany dla materiałów makroskopowych, ma zastosowanie w przypadku ograniczonej geometrii. Na koniec warto zauważyć, że niniejsza praca doktorska nie wyczerpuje tematyki przejścia szklistego w nanoograniczeniu przestrzennym. Pokazuje ona jedynie pewien zestaw parametrów, który należy brać pod uwagę analizując właściwości nanoukładów. Konieczne są kolejne badania, które pomogą lepiej zrozumieć i scharakteryzować wpływ poszczególnych czynników na zachowanie w nanoskali. Niezwykle interesujące wydaje się przeanalizowanie czy kinetyka równowagowania nanoporowatych układów może być skalowana za pomocą modeli stosowanych w przypadku procesów starzenia szkieł (np. model Narayanaswamy). Innym istotnym aspektem jest określenie, jaki wpływ na zjawiska nierównowagowe w matrycach nanoporowatych ma równowagowanie w temperaturze pośredniej (tzw. skoki w górę oraz w dół). Tak więc badania w ograniczonej geometrii są niezwykle ważne z punktu widzenia projektowania nanomateriałów o odpowiednich właściwościach oraz spełniających określone wymagania aplikacyjne.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych niniejszej rozprawy doktorskiej należą:

1. Określenie roli fluktuacji gęstościowych wywoływanych nanoograniczeniem przestrzennym w kontekście możliwości stosowania idei skalowania gęstościowego dla nanoporowatych układów.
2. Przedstawienie, w jaki sposób chemiczna modyfikacja wewnętrznych powierzchni ścian porów (silanicacja, technika ALD) wpływa na dynamikę przejścia szklistego oraz dystrybucję czasów relaksacji strukturalnej prostych cieczy szkłotwórczych umieszczonych w nanoporowatym ograniczeniu.
3. Scharakteryzowanie nierównowagowej dynamiki przejścia szklistego w cylindrycznych nanoporach oraz określenie wpływu temperatury i średnicy porów na czas niezbędny do uzyskania przez układ stanu równowagi.
4. Wykazanie, że długość łańcucha polimerowego (masa cząsteczkowa) ma duży wpływ na kinetykę równowagowania w nanoporowatym ograniczeniu oraz korelację pomiędzy stałą czasową procesu równowagowania a czasem lepkiego przepływu w cylindrycznych nanoporach.

5. Zaprezentowanie, w jaki sposób stereoregularność polimerów wpływa na dynamikę przejścia szklistego w warunkach normalnego i podwyższonego ciśnienia.
6. Zademonstrowanie, że fluktuacje gęstościowe wywoływane nanoograniczeniem przestrzennym, a także siła oddziaływań z podłożem i obecność swobodnej powierzchni są czynnikami mającymi wpływ na dynamikę segmentalną cienkich polimerowych warstw.
7. Wykazanie, iż wrażliwość dynamiki przejścia szklistego na zmiany ciśnienia/gęstości pozwala na przewidywanie efektów wywoływanych nanoograniczeniem przestrzennym.

SPIS RYSUNKÓW I TABEL

Rysunek 2.1. Schematyczne przedstawienie struktury (a) kryształu oraz (b) ciała amorficznego.....	25
Rysunek 2.2. Zmiany objętości i entalpii w funkcji czasu w trakcie ochładzania cieczy.....	28
Rysunek 3.1. Schematyczne przedstawienie układów ograniczonych przestrzennie.....	34
Rysunek 3.2. Schematyczne przedstawienie gradientu ruchliwości molekularnej dla układu cienkowarstwowego. Rysunek został zaczerpnięty z pracy[63].....	36
Rysunek 3.3. Schematyczne przedstawienie dwóch frakcji molekuł tworzących się w matrycach nanoporowatych.....	37
Rysunek 3.4. Przykładowa temperaturowa zależność czasu relaksacji strukturalnej dla materiału litego oraz tego samego materiału infiltrowanego do matryc nanoporowatych o średnicy porów 100 nm. Wstawka przedstawia odpowiadający danym dielektrycznym termogram zebrany podczas ochładzania materiału umieszczonego w matrycy nanoporowatej.....	38
Rysunek 4.1. Wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) obrazy matryc AAO w przekroju (a) poprzecznym oraz (b) podłużnym. Dane zaczerpnięte ze strony producenta (InRedox)[94]. (c) Poglądowa fotografia matryc AAO wykorzystywanych do badań w niniejszej pracy.....	44
Rysunek 5.1. Cząsteczki posiadające elektryczny moment dipolowy (a) przy braku oraz (b) w obecności pola elektrycznego.....	50
Rysunek 5.2. Zmiany polaryzacji dielektryka w funkcji czasu wywołane prostokątnym impulsem pola elektrycznego E . P_{∞} oznacza polaryzację indukowaną, P_{or} polaryzację orientacyjną. P_0 to maksymalna wartość polaryzacji orientacyjnej P_{or} , a P_s jest maksymalną wartością polaryzacji całkowitej.....	51
Rysunek 5.3. Przykładowe wykresy dyspersji i absorpcji dla procesu relaksacyjnego spełniającego równanie Debye'a.....	53
Rysunek 5.4. Uproszczony schemat pomiaru impedancji próbki za pomocą spektroskopu dielektrycznego w domenie częstotliwościowej.....	56

Rysunek 5.5. Schemat głowicy używanej w pomiarach dielektrycznych wraz z geometrią kondensatora wypełnionego materiałem litym.....	57
Rysunek 5.6. Schemat kondensatora stosowanego do dielektrycznych pomiarów cienkich warstw.....	58
Rysunek 5.7. Przykładowy termogram DSC zarejestrowany w trakcie ogrzewania substancji formującej stan szklisty.....	59
Rysunek 6.1. (a) Temperaturowa ewolucja czasów α -relaksacji mierzonych w izobarycznych warunkach (0,1 MPa, 70 MPa, 150 MPa, 250 MPa, 350 MPa i 450 MPa) dla DPG. Linie ciągłe to dopasowanie danych eksperymentalnych do równania VFT (rów. 6.1). (b) Temperatura zeszklenia w funkcji ciśnienia dla DPG (T_g zdefiniowano dla $\tau_\alpha = 100$ s). Linia ciągła to dopasowanie równania Anderssona-Anderssona (rów. 6.2) do danych eksperymentalnych.....	63
Rysunek 6.2. Zależność czasów relaksacji strukturalnej w funkcji temperatury i ciśnienia dla DPG sparametryzowana z wykorzystaniem równania Avramova (rów. 6.4).....	65
Rysunek 6.3. Weryfikacja idei skalowania gęstościowego dla DPG obejmująca wyniki badań wysokociśnieniowych zebranych w warunkach izobarycznych. Zastosowano wykładnik skalowania $\gamma = 1,9$. Wstawka przedstawia ten sam zestaw danych przeskalowany przy użyciu wykładnika $\gamma = 1,5$	66
Rysunek 6.4. (a) Temperaturowe zależności czasów α -relaksacji DPG infiltrowanego do matrycy AAO (średnice porów: 18 nm, 55 nm, 100 nm). Linia ciągła reprezentuje dopasowanie danych eksperymentalnych do równania VFT (rów. 6.1). (b) Czasy relaksacji strukturalnej DPG umieszczonego w matrycach nanoporowatych zebrane poniżej $T_{g_interface}$ (obszar temperatur, w którym zachodzi odchylenie od dynamiki charakterystycznej dla materiału litego) wykreślone w funkcji T_{g_core}/T . Temperaturę zeszklenia warstwy rdzeniowej wyznaczono dla $\tau_\alpha = 1$ s.....	67
Rysunek 6.5. (a) Temperatura zeszklenia warstwy rdzeniowej w funkcji objętości „zamrożonej” dla DPG infiltrowanego do matrycy AAO. Do danych eksperymentalnych dopasowano linię prostą, której nachylenie pozwoliło oszacować wykładnik skalowania $\gamma = 1,9$. (b) Weryfikacja koncepcji skalowania gęstości dla DPG, która obejmuje dane wysokociśnieniowe oraz dane pochodzące z pomiarów w ograniczonej geometrii. Zastosowano wykładnik $\gamma = 1,9$. Wstawka	

<p>pokazuje skalowanie gęstości tylko dla danych pochodzących z pomiarów DPG umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO.....</p> <p>Rysunek 6.6. Czasy α-relaksacji wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla (a) DPG oraz (b) PMPS infiltrowanych do matryc AAO o porównywalnych średnicach porów. Dane dla materiałów litych przedstawiono jako odniesienie. Linie ciągłe oznaczają dopasowanie funkcji VFT (rów. 6.1) do danych eksperymentalnych. Dane dielektryczne rejestrowano, stosując te same protokoły termiczne (powolne chłodzenie z tempem $\sim 0,2$ K/min oraz powolne ogrzewanie poprzedzone szybkim schłodzeniem z tempem ~ 10 K/min). Wstawki pokazują zmianę objętości “zamrożonej” w funkcji odwrotności średnicy porów dla (a) DPG oraz (b) PMPS.....</p> <p>Rysunek 6.7. Widma strat dielektrycznych dla (a) S-Metoksy-PC infiltrowanego do matrycy nanoporowatej AAO z powłoką HfO_2 o średnicy 25 nm oraz (b) ftalanu dimetylu uwięzionego w nanoporach AAO z powłoką HfO_2 o rozmiarze 50 nm.....</p> <p>Rysunek 6.8. (a) Temperaturowa zależność czasu α-relaksacji dla S-Metoksy-PC umieszczonego w natywnych oraz modyfikowanych techniką ALD matrycach AAO. (b) Czasy relaksacji strukturalnej wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla S-Metoksy-PC infiltrowanego do silanowanych matryc o średnicach porów 18 nm oraz 100 nm. Dane dla badanej cieczy uwięzionej w natywnych porach o średnicy 10 nm przedstawiono jako odniesienie. Linie ciągłe na obu rysunkach oznaczają dopasowanie danych eksperymentalnych dla materiału litego do równania VFT (rów 6.1).....</p> <p>Rysunek 6.9. Czas relaksacji strukturalnej wykreślony w funkcji odwrotności temperatury dla ftalanu dimetylu infiltrowanego do matryc AAO z różnymi powłokami ALD (HfO_2 oraz Al_2O_3) o średnicach porów 50 nm oraz 100 nm. Linia ciągła reprezentuje dopasowanie równania VFT (rów 6.1) do danych eksperymentalnych.....</p> <p>Rysunek 6.10. Porównanie znormalizowanych widm strat dielektrycznych dla S-Metoksy-PC infiltrowanego do matryc AAO z powierzchnią ścian porów modyfikowaną za pomocą (a) techniki ALD oraz (b) silanizacji. Analizy dokonano dla zbliżonego czasu relaksacji, poniżej $T_{g_interface}$. Linie ciągłe</p>	<p>68</p> <p>70</p> <p>74</p> <p>76</p> <p>78</p>
--	---

reprezentują dopasowanie danych eksperymentalnych do funkcji KWW (rów. 5.12).....	80
Rysunek 6.11. Porównanie znormalizowanych widm strat dielektrycznych dla ftalanu dimetylu infiltrowanego do natywnych nanoporów oraz matryc z różnymi powłokami ALD. Dane zebrano poniżej $T_{g_interface}$, w różnych temperaturach, ale dla mniej więcej tej samej wartości czasu relaksacji strukturalnej. Linie ciągłe reprezentują dopasowanie danych eksperymentalnych do funkcji KWW (rów. 5.12).....	82
Rysunek 6.12. Termogramy DSC uzyskane dla ftalanu dimetylu infiltrowanego do matryc AAO z HfO_2 o średnicy 100 nm oraz 50 nm. Wstawki przedstawiają temperaturowe pochodne przepływu ciepła.....	83
Rysunek 6.13. Schematyczne przedstawienie protokołu termicznego używanego do równowagowania nanoporowatych układów. Każdy pomiar rozpoczynał się w temperaturze pokojowej (1) $T_R = 293$ K. Następnie próbka była schładzana z szybkością 5 K/min do temperatury równowagowania (2) T_{ANN} . (3) W temperaturze T_{ANN} pomiar zależny od czasu prowadzono do momentu osiągnięcia przez próbkę stanu równowagi.....	87
Rysunek 6.14. Zmiany na widmach strat dielektrycznych obserwowane wraz z upływem czasu dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycy nanoporowatej AAO o średnicach 20 nm. Dane rejestrowano w $T_{ANN} = 243$ K.....	88
Rysunek 6.15. (a) Temperaturowa zależność czasu relaksacji segmentalnej dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycy AAO o średnicy porów 20 nm. Czasy relaksacji badanego polimeru zebrano na początkowym (otwarte symbole gwiazdek na rysunku) oraz końcowym (pełne symbole gwiazdek na rysunku) etapie procesu równowagowania. Linia ciągła reprezentuje dopasowanie równania VFT (rów. 6.1) do danych eksperymentalnych. (b) Porównanie znormalizowanych widm strat dielektrycznych dla PMPS 2.5k uwięzionego w nanoporach o średnicy 20 nm. Dane dla próbek w nanoograniczeniu zostały zebrane przed i po równowagowaniu w $T_{ANN} = 243$ K. Linie przerywane odpowiadają funkcji KWW (rów. 5.12).....	90
Rysunek 6.16. Czasy relaksacji strukturalnej w funkcji temperatury „zredukowanej” dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO o średnicach porów: (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 60 nm oraz (d) 20 nm. Dane dotyczące	

ograniczenia nanoporowatego zostały zebrane po skoku z temperatury pokojowej do T_{ANN} oraz po zrównowagowaniu układu w tej temperaturze. Linie ciągłe reprezentują dopasowanie równania VFT (rów. 6.1) do danych eksperymentalnych. Przerwane linie poziome wskazują tę samą wartość czasu relaksacji dla litego PMPS 2.5k.....	92
Rysunek 6.17. (a) Zmiany czasu α -relaksacji w trakcie procesu równowagowania PMPS 2.5k uwięzionego w porach o średnicy 20 nm. Dane zebrano w siedmiu różnych temperaturach. Linie przerywane reprezentują dopasowanie danych eksperymentalnych do funkcji wykładniczej (rów 6.5). (b) Porównanie stałej czasowej procesu równowagowania i charakterystycznego czasu lepkiego przepływu w porach dla badanego polimeru infiltrowanego do matryc AAO o średnicy porów 20 nm.....	94
Rysunek 6.18. (a) Stała czasowa równowagowania i charakterystyczny czas lepkiego przepływu w porach cylindrycznych wykreślone w funkcji średnicy porów dla PMPS 2,5 k umieszczonego w matrycach AAO o różnych średnicach porów. (b) Stała czasowa procesu równowagowania wykreślona w funkcji charakterystycznego czasu lepkiego przepływu w porach cylindrycznych dla PMPS 2,5 k infiltrowanego do matryc AAO o różnej wielkości porów. Dane zebrano w trzech różnych temperaturach T_{ANN} (235 K, 239 K i 241 K). Linie przerywane reprezentują dopasowanie linii prostej do danych eksperymentalnych.....	95
Rysunek 6.19. (a) Porównanie stałych czasowych procesu równowagowania dla PMPS 2.5k oraz PMPS 27.8k umieszczonych w matrycach AAO o różnych średnicach porów. Analizę przeprowadzono dla porównywalnego czasu relaksacji segmentalnej. (b) Stała czasowa procesu równowagowania wykreślona w funkcji charakterystycznego czasu lepkiego przepływu dla PMPS 2.5k oraz PMPS 27.8k infiltrowanych do porów o różnych średnicach. Dane zebrano dla mniej więcej tej samej wartości czasu α -relaksacji. Linie przerywane reprezentują dopasowanie funkcji liniowej do danych eksperymentalnych. Dane dla PMPS 27.8k zaczerpnięto z pracy[84].....	97
Rysunek 6.20. Widma strat dielektrycznych zebrane dla (a) i-PMMA oraz (b) s-PMMA.....	100
Rysunek 6.21. Czasy α - i β -relaksacji wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla i-PMMA i s-PMMA. Linie ciągłe oznaczają dopasowanie danych	

eksperymentalnych do równania VFT (rów. 6.1). Linie przerywane wyznaczają temperatury zeszklenia określone na podstawie pomiarów kalorymetrycznych (DSC) dla obu stereoizomerów.....	101
Rysunek 6.22. Czasy relaksacji segmentalnej mierzone w warunkach izotermicznych wykreślone w funkcji ciśnienia dla (a) i-PMMA oraz (b) s-PMMA. Linie ciągłe to dopasowanie danych eksperymentalnych do ciśnieniowego odpowiednika równania VFT (rów. 6.6). Temperatura zeszklenia wykreślona w funkcji ciśnienia dla (c) i-PMMA i (d) s-PMMA. T_g zostało zdefiniowane dla $\tau_\alpha = 0,01$ s. Linia ciągła reprezentuje dopasowanie danych eksperymentalnych do równania Anderssona-Anderssona (rów. 6.2).....	103
Rysunek 6.23. Widma strat dielektrycznych zebrane dla cienkich warstw (a) i-PMMA o grubości 25 nm oraz (b) s-PMMA o grubości 27 nm.....	105
Rysunek 6.24. Czasy α - i β -relaksacji wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla cienkich warstw (a) i-PMMA oraz (b) s-PMMA.....	107
Rysunek 6.25. Przykładowe obrazy AFM pokazujące pozostałości (a) i-PMMA oraz (b) s-PMMA na podłożu krzemowym po eksperymencie mającym na celu usunięcie luźno związanych z podłożem łańcuchów polimerowych.....	109
Tabela 2.1. Fizyczne i chemiczne metody otrzymywania materiałów amorficznych.....	27
Tabela 4.1. Charakterystyka badanych substancji.....	43
Tabela 6.1. Wartości kąta zwilżania wyznaczone dla matryc nanoporowatych AAO o średnicy 100 nm modyfikowanych techniką ALD.....	73
Tabela 6.2. Temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej oraz rdzeniowej dla S-Metoksy-PC oraz ftalanu dimetylu umieszczonych w matrycach AAO. Temperatury witrifikacji oszacowano na podstawie pomiarów dielektrycznych (BDS) oraz kalorymetrycznych (DSC).....	84
Tabela 6.3. Temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej dla PMPS 2.5k umieszczonego w matrycach AAO. Dane oszacowano na podstawie pomiarów dielektrycznych (BDS).....	89
Tabela 6.4. Lista parametrów dopasowania z równania Anderssona-Anderssona (rów. 6.2) dla i-PMMA oraz s-PMMA.....	104

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Przygocki, A. Włochowicz, *Fizyka polimerów*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 2001.
- [2] R. Zallen, *Fizyka ciał amorficznych*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1994.
- [3] S.R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman, New York, 1984.
- [4] J. Mavračić, F.C. Mocanu, V.L. Deringer, G. Csányi, S.R. Elliott, Similarity between Amorphous and Crystalline Phases: The Case of TiO₂, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9 (11), s. 2985–2990.
- [5] C.A. Angell, Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, *Science*, 1995, 267 (5206), s. 1924–1935.
- [6] D. Turnbull, Under What Conditions Can A Glass Be Formed?, *Contemp. Phys.*, 1969, 10 (5), s. 473–488.
- [7] D. Adler, Amorphous semiconductors, *C R C Crit. Rev. Solid State Sci.*, 1971, 2 (3), s. 317–465.
- [8] M.D. Demetriou, M.E. Launey, G. Garrett, J.P. Schramm, D.C. Hofmann, W.L. Johnson, R.O. Ritchie, A damage-tolerant glass, *Nat. Mater.* 2011 102, 2011, 10 (2), s. 123–128.
- [9] A. Macfarlane, G. Martin, A world of glass, *Science*, 2004, 305 (5689), s. 1407–1408.
- [10] J.M. V. Blanshard, P. Lillford, *The Glassy state in foods*, Nottingham University Press, Loughborough, 1993.
- [11] J.H. Crowe, J.F. Carpenter, L.M. Crowe, The role of vitrification in anhydrobiosis, *Annu. Rev. Physiol.*, 1998, 60 (1), s. 73–103.
- [12] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition, *Nature*, 2001, 410 (6825), s. 259–267.

- [13] T. Einfal, O. Planinšek, K. Hrovat, Methods of amorphization and investigation of the amorphous state, *Acta Pharm.*, 2013, 63 (3), s. 305–334.
- [14] H. Suga, Thermodynamic aspects of glassy states, *J. Mol. Liq.*, 1999, 81 (1), s. 25–36.
- [15] J. Šesták, J.J.. Mareš, P. Hubík, Glassy, amorphous and nano-crystalline materials : thermal physics, analysis, structure and properties, Springer, Dordrecht, 2010.
- [16] K. Adrjanowicz, K. Kaminski, Z. Wojnarowska, M. Dulski, L. Hawelek, S. Pawlus, M. Paluch, W. Sawicki, Dielectric relaxation and crystallization kinetics of ibuprofen at ambient and elevated pressure, *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114 (19), s. 6579–6593.
- [17] G. Floudas, M. Paluch, A. Grzybowski, K. Ngai, Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems, Springer, Berlin, 2011.
- [18] M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel, Supercooled Liquids and Glasses, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100 (31), s. 13200–13212.
- [19] L. V. Woodcock, Hard-sphere fluid equation of state, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, 1976, 72 (0), s. 731–735.
- [20] M.H. Cohen, G.S. Grest, Liquid-glass transition, a free-volume approach, *Phys. Rev. B*, 1979, 20 (3), s. 1077–1098.
- [21] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin, Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids, *J. Appl. Phys.*, 2000, 88 (6), s. 3113–3157.
- [22] G. Vigier, J. Tatibouet, Physical ageing of amorphous and semicrystalline poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 1993, 34 (20), s. 4257–4266.
- [23] J.M. Hutchinson, Physical aging of polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 1995, 20 (4), s. 703–760.
- [24] W. Kauzmann, The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures, *Chem. Rev.*, 1948, 43 (2), s. 219–256.

- [25] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, C. Schick, Kauzmann paradox and the crystallization of glass-forming melts, *J. Non. Cryst. Solids*, 2018, 501 s. 21–35.
- [26] A. Tölle, Neutron scattering studies of the model glass former ortho-terphenyl, *Reports Prog. Phys.*, 2001, 64 (11), s. 1473–1532.
- [27] C. Dreyfus, A. Le Grand, J. Gapinski, W. Steffen, A. Patkowski, Scaling the α -relaxation time of supercooled fragile organic liquids, *Eur. Phys. J. B*, 2004, 42 (3), s. 309–319.
- [28] F. Kremer, A. Loidl, *The Scaling of Relaxation Processes*, Springer, Cham, 2018.
- [29] U.R. Pedersen, N.P. Bailey, T.B. Schröder, J.C. Dyre, Strong Pressure-Energy Correlations in van der Waals Liquids, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100 (1), s. 015701.
- [30] C.M. Roland, S. Bair, R. Casalini, Thermodynamic scaling of the viscosity of van der Waals, H-bonded, and ionic liquids, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125 (12), s. 124508.
- [31] R. Casalini, U. Mohanty, C.M. Roland, Thermodynamic interpretation of the scaling of the dynamics of supercooled liquids, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125 (1), s. 014505.
- [32] P. Mausbach, H.O. May, Direct molecular simulation of the Grüneisen parameter and density scaling exponent in fluid systems, *Fluid Phase Equilib.*, 2014, 366 s. 108–116.
- [33] S. Pawlus, R. Casalini, C.M. Roland, M. Paluch, S.J. Rzoska, J. Ziolo, Temperature and volume effects on the change of dynamics in propylene carbonate, *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 2004, 70 (6), s. 4.
- [34] C.M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, R. Casalini, Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure, *Reports Prog. Phys.*, 2005, 68 (6), s. 1405–1478.
- [35] M. Paluch, S. Hensel-Bielowka, T. Psurek, Analysis of “equation of state” for supercooled liquid, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113 (10), s. 4374.
- [36] C.R. Martin, Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach, *Science*, 1994, 266 (5193), s. 1961–1966.

- [37] O. Azzaroni, K.H.A. Lau, Layer-by-layer assemblies in nanoporous templates: Nano-organized design and applications of soft nanotechnology, *Soft Matter*, 2011, 7 (19), s. 8709–8724.
- [38] S. Ghosh, N.A. Kouamé, L. Ramos, S. Remita, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, P. Beaunier, F. Goubard, P.-H. Aubert, H. Remita, Conducting polymer nanostructures for photocatalysis under visible light, *Nat. Mater.*, 2015, 14 (5), s. 505–511.
- [39] K.S. Soppimath, T.M. Aminabhavi, A.R. Kulkarni, W.E. Rudzinski, Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices, *J. Control. Release*, 2001, 70 (1–2), s. 1–20.
- [40] R. Richert, Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, 62 (1), s. 65–84.
- [41] F. Kremer, Dynamics in Geometrical Confinement, Springer, Cham, 2014.
- [42] M. Alcoutlabi, G.B. McKenna, Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale, *J. Phys. Condens. Matter*, 2005, 17 (15), s. R461–R524.
- [43] 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.*, 2000, 61 (10), s. 6667–6676.
- [44] 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, Switzerland, 2015.
- [45] N.A. Tokranova, S.W. Novak, J. Castracane, I.A. Levitsky, Deep infiltration of emissive polymers into mesoporous silicon microcavities: Nanoscale confinement and advanced vapor sensing, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117 (44), s. 22667–22676.
- [46] A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, N.H. Voelcker, Porous silicon biosensors on the advance, *Trends Biotechnol.*, 2009, 27 (4), s. 230–239.
- [47] F. Kremer, A. Schönhals, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, Berlin, 2003.

- [48] M. Wubbenhorst, C.A. Murray, J.A. Forrest, J.R. Dutcher, Dielectric relaxations in ultra-thin films of PMMA: assessing the length scale of cooperativity in the dynamic glass transition, *Proceedings. 11th Int. Symp. Electrets*, 2002, s. 401–406.
- [49] A. Beena Unni, K. Chat, D.M. Duarte, M. Wojtyniak, M. Geppert-Rybczyńska, J. Kubacki, R. Wrzalik, R. Richert, K. Adrjanowicz, Experimental evidence on the effect of substrate roughness on segmental dynamics of confined polymer films, *Polymer*, 2020, 199 s. 122501.
- [50] K. Adrjanowicz, K. Kaminski, M. Tarnacka, G. Szklarz, M. Paluch, Predicting Nanoscale Dynamics of a Glass-Forming Liquid from Its Macroscopic Bulk Behavior and Vice Versa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8 (3), s. 696–702.
- [51] 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*, 2015, 119 (25), s. 14366–14374.
- [52] K. Adrjanowicz, K. Kaminski, K. Koperwas, M. Paluch, Negative Pressure Vitrification of the Isochorically Confined Liquid in Nanopores, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115 (26), s. 265702.
- [53] D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson, Spin coating of thin and ultrathin polymer films, *Polym. Eng. Sci.*, 1998, 38 (12), s. 2039–2045.
- [54] C.J. Ellison, J.M. Torkelson, The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers, *Nat. Mater.*, 2003, 2 (10), s. 695–700.
- [55] J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory, Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films, *Faraday Discuss.*, 1994, 98 s. 219.
- [56] H. Yin, S. Napolitano, A. Schönhals, Molecular Mobility and Glass Transition of Thin Films of Poly(bisphenol A carbonate), *Macromolecules*, 2012, 45 (3), s. 1652–1662.
- [57] D. Labahn, R. Mix, A. Schönhals, Dielectric relaxation of ultrathin films of supported polysulfone, *Phys. Rev. E*, 2009, 79 (1), s. 11801.

- [58] A. Serghei, H. Huth, C. Schick, F. Kremer, Glassy dynamics in thin polymer layers having a free upper interface, *Macromolecules*, 2008, 41 (10), s. 3636–3639.
- [59] V.M. Boucher, D. Cangialosi, H. Yin, A. Schönhals, A. Alegría, J. Colmenero, Tg depression and invariant segmental dynamics in polystyrene thin films, *Soft Matter*, 2012, 8 (19), s. 5119.
- [60] M.D. Ediger, J.A. Forrest, Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future, *Macromolecules*, 2014, 47 (2), s. 471–478.
- [61] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, The glass transition in thin polymer films, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, 94 (1–3), s. 167–195.
- [62] R.D. Priestley, C.J. Ellison, L.J. Broadbelt, J.M. Torkelson, Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between, *Science*, 2005, 309 (5733), s. 456–459.
- [63] P.Z. Hanakata, J.F. Douglas, F.W. Starr, F.W. Hanakata, P. Z.; Douglas, J. F.; Starr, Interfacial mobility scale determines the scale of collective motion and relaxation rate in polymer films, *Nat. Commun.*, 2014, 5 (1), s. 4163.
- [64] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow, F. Kremer, Dielectric investigations of the dynamic glass transition in nanopores, *Phys. Rev. E*, 1996, 54 (5), s. 5377–5390.
- [65] P. Pissis, D. Daoukaki-Diamanti, L. Apekis, C. Christodoulides, The glass transition in confined liquids, *J. Phys. Condens. Matter*, 1994, 6 (21), s. L325–L328.
- [66] C.L. Jackson, G.B. McKenna, The melting behavior of organic materials confined in porous solids, *J. Chem. Phys.*, 1990, 93 (12), s. 9002–9011.
- [67] 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*, 2012, 226 (7–8), s. 797–805.

- [68] 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*, 2019, 123 (9), s. 5549–5556.
- [69] A. Talik, M. Tarnacka, A. Minecka, B. Hachula, J. Grelska, K. Jurkiewicz, K. Kaminski, M. Paluch, E. Kaminska, Anormal thermal history effect on the structural dynamics of probucol infiltrated into porous alumina, *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125 (7), s. 3901–3912.
- [70] M. Arndt, R. Stannarius, H. Groothues, E. Hempel, F. Kremer, Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79 (11), s. 2077–2080.
- [71] K. Adrjanowicz, R. Winkler, K. Chat, D.M. Duarte, W. Tu, A. Beena Unni, M. Paluch, 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), s. 3763–3774.
- [72] L. Li, J. Chen, W. Deng, C. Zhang, Y. Sha, Z. Cheng, G. Xue, D. Zhou, Glass transitions of poly(methyl methacrylate) confined in nanopores: Conversion of three- and two-layer models, *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119 (15), s. 5047–5054.
- [73] A. Talik, M. Tarnacka, M. Geppert-Rybczyńska, B. Hachuła, K. Kaminski, M. Paluch, Impact of Confinement on the Dynamics and H-Bonding Pattern in Low-Molecular Weight Poly(propylene glycols), *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124 (32), s. 17607–17621.
- [74] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak, Effects of confinement on freezing and melting, *J. Phys. Condens. Matter*, 2006, 18 (6), s. R15–R68.
- [75] W.K. Kipnusu, M.M. Elmahdy, E.U. Mapesa, J. Zhang, W. Böhlmann, D.-M. Smilgies, C.M. Papadakis, F. Kremer, Structure and Dynamics of Asymmetric Poly(styrene-*b*-1,4-isoprene) Diblock Copolymer under 1D and 2D Nanoconfinement, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (23), s. 12328–12338.

- [76] 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*, 2019, 52 (4), s. 1864–1873.
- [77] 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.*, 2015, 4 (2), s. 151–154.
- [78] A. Schönhal, H. Goering, C. Schick, B. Frick, R. Zorn, Glass transition of polymers confined to nanoporous glasses, *Colloid Polym. Sci.*, 2004, 282 (8), s. 882–891.
- [79] 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.*, 2015, 6 (18), s. 3708–3712.
- [80] A. Sergei, F. Kremer, Metastable states of glassy dynamics, possibly mimicking confinement-effects in thin polymer films, *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, 209 (8), s. 810–817.
- [81] A. Panagopoulou, S. Napolitano, Irreversible Adsorption Governs the Equilibration of Thin Polymer Films, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119 (9), s. 097801.
- [82] S. Napolitano, Non-equilibrium phenomena in confined soft matter: Irreversible adsorption, physical aging and glass transition at the nanoscale, Springer, Cham, 2015.
- [83] C. Rotella, S. Napolitano, S. Vandendriessche, V.K. Valev, T. Verbiest, M. Larkowska, S. Kucharski, M. Wübbenhorst, Adsorption kinetics of ultrathin polymer films in the melt probed by dielectric spectroscopy and second-harmonic generation, *Langmuir*, 2011, 27 (22), s. 13533–13538.
- [84] K. Adrjanowicz, M. Paluch, Discharge of the Nanopore Confinement Effect on the Glass Transition Dynamics via Viscous Flow, *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 122 (17), s. 176101.

- [85] 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*, 2018, 122 (49), s. 28033–28044.
- [86] S. Napolitano, C. Rotella, M. Wübbenhorst, Can Thickness and Interfacial Interactions Univocally Determine the Behavior of Polymers Confined at the Nanoscale?, *ACS Macro Lett.*, 2012, 1 (10), s. 1189–1193.
- [87] S. Napolitano, S. Capponi, B. Vanroy, 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 (6), s. 61.
- [88] S. Napolitano, M. Sferrazza, How irreversible adsorption affects interfacial properties of polymers, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017, 247 s. 172–177.
- [89] M. Tarnacka, O. Madejczyk, K. Kaminski, M. Paluch, Time and Temperature as Key Parameters Controlling Dynamics and Properties of Spatially Restricted Polymers, *Macromolecules*, 2017, 50 (13), s. 5188–5193.
- [90] S. Napolitano, M. Wübbenhorst, The lifetime of the deviations from bulk behaviour in polymers confined at the nanoscale, *Nat. Commun.*, 2011, 2 (1), s. 260.
- [91] 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*, 2016, 49 (17), s. 6678–6686.
- [92] 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*, 2016, 120 (13), s. 7373–7380.
- [93] 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), s. 304–309.

- [94] <https://www.inredox.com/>
- [95] R.K. Jain, Y.K. Gautam, V. Dave, A.K. Chawla, R. Chandra, A study on structural, optical and hydrophobic properties of oblique angle sputter deposited HfO₂ films, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 283 s. 332–338.
- [96] S. Zenkin, A. Belosludtsev, Š. Kos, R. Čerstvý, S. Haviar, M. Netrvalová, Thickness dependent wetting properties and surface free energy of HfO₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108 (23), s. 231602.
- [97] F. de P. Santos, E. de Campos, M. Costa, F.C.L. Melo, R.Y. Honda, R.P. Mota, Superficial modifications in TiO₂ and Al₂O₃ ceramics, *Mater. Res.*, 2003, 6 (3), s. 353–357.
- [98] L. Wang, Y. Han, K. Yang, M. Chen, H. Lin, C. Lin, Y. Hsu, Surface & Coatings Technology Hydrophilic/hydrophobic surface of Al₂O₃ thin films grown by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on plasticized polyvinyl chloride (PVC) T-ALD, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, 305 s. 158–164.
- [99] 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*, 2005, 109 (29), s. 14059–14063.
- [100] J. Janik, *Fizyka chemiczna*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1989.
- [101] A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979.
- [102] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, *Polymer.*, 1967, 8 (C), s. 161–210.
- [103] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *J. Chem. Phys.*, 2004, 9 (4), s. 341.
- [104] D.W. Davidson, R.H. Cole, Dielectric Relaxation in Glycerine, *J. Chem. Phys.*, 2004, 18 (10), s. 1417.

- [105] D.W. Davidson, R.H. Cole, Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol, *J. Chem. Phys.*, 2004, 19 (12), s. 1484.
- [106] R. Kohlrausch, Nachtrag über die elastische Nachwirkung beim Cocon und Glasfäden, *Pogg. Ann. Phys. (III)*, 1847, 12 (393), s. 393–399.
- [107] G. Williams, D.C. Watts, Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function, *Trans. Faraday Soc.*, 1970, 66 (0), s. 80–85.
- [108] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers, *J. Chem. Phys.*, 1993, 99 (5), s. 4201–4209.
- [109] N. Gao, M.J. Starink, T.G. Langdon, Using differential scanning calorimetry as an analytical tool for ultrafine grained metals processed by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Technol.*, 2009, 25 (6), s. 687–698.
- [110] M.E. Brown, Introduction to thermal analysis: techniques and applications, Springer, Dordrecht, 2001.
- [111] R. Casalini, C.M. Roland, Dielectric α -relaxation and ionic conductivity in propylene glycol and its oligomers measured at elevated pressure, *J. Chem. Phys.*, 2003, 119 (22), s. 11951–11956.
- [112] K. Grzybowska, S. Pawlus, M. Mierzwa, M. Paluch, K.L. Ngai, Changes of relaxation dynamics of a hydrogen-bonded glass former after removal of the hydrogen bonds, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125 (14), s. 144507.
- [113] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature, *Phys. Zeitschrift*, 1921, 22 s. 645–646.
- [114] G.S. Fulcher, Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, 8 s. 339–355.
- [115] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie*, 1926, 156 (1), s. 245–257.
- [116] S.P. Andersson, O. Andersson, Relaxation Studies of Poly(propylene glycol) under High Pressure, *Macromolecules*, 1998, 31 (9), s. 2999–3006.

- [117] P.G. Tait, *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger Volume 2 - Part IV*, HMSO, London, 1888.
- [118] I. Avramov, A. Grzybowski, M. Paluch, A new approach to description of the pressure dependence of viscosity, *J. Non. Cryst. Solids*, 2009, 355 (10–12), s. 733–736.
- [119] A. Delabie, S. Sioncke, J. Rip, S. Van Elshocht, G. Pourtois, M. Mueller, B. Beckhoff, K. Pierloot, Reaction mechanisms for atomic layer deposition of aluminum oxide on semiconductor substrates, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 2012, 30 (1), s. 01A127.
- [120] M. Tarnacka, A. Talik, E. Kamińska, M. Geppert-Rybczyńska, K. Kaminski, M. Paluch, The Impact of Molecular Weight on the Behavior of Poly(propylene glycol) Derivatives Confined within Alumina Templates, *Macromolecules*, 2019, 52 (9), s. 3516–3529.
- [121] K.L. Ngai, Relation between some secondary relaxations and the α relaxations in glass-forming materials according to the coupling model, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109 (16), s. 6982–6994.
- [122] K.L. Ngai, M. Paluch, Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamic properties, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120 (2), s. 857–873.
- [123] M. Paluch, S.J. Rzoska, P. Habdas, J. Ziolo, Isothermal and high-pressure studies of dielectric relaxation in supercooled glycerol, *J. Phys. Condens. Matter*, 1996, 8 (50), s. 10885–10890.
- [124] A. Beena Unni, K. Chat, K. Balin, K. Adrjanowicz, Connecting the density distribution and segmental dynamics of confined polymer films, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2020, 23 s. 100519.
- [125] D. Hudzinsky, A. V Lyulin, A.R.C. Baljon, N.K. Balabaev, M.A.J. Michels, Effects of Strong Confinement on the Glass-Transition Temperature in Simulated Atactic Polystyrene Films, *Macromolecules*, 2011, 44 (7), s. 2299–2310.
- [126] A. Serghei, M. Tress, F. Kremer, The glass transition of thin polymer films in relation to the interfacial dynamics, *J. Chem. Phys.*, 2009, 131 (15), s. 154904.

- [127] L. Hartmann, W. Gorbatschow, J. Hauwede, F. Kremer, Molecular dynamics in thin films of isotactic poly(methyl methacrylate), *Eur. Phys. J. E*, 2002, 8 (2), s. 145–154.
- [128] M. Wübbenhorst, C.A. Murray, J.R. Dutcher, Dielectric relaxations in ultrathin isotactic PMMA films and PS-PMMA-PS trilayer films, *Eur. Phys. J. E*, 2003, 12 (SUPPL. 1), s. 97–100.
- [129] K. Fukao, Y. Miyamoto, Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene, *Phys. Rev. E*, 2000, 61 (2), s. 1743–1754.
- [130] K. Geng, O.K.C. Tsui, Effects of Polymer Tacticity and Molecular Weight on the Glass Transition Temperature of Poly(methyl methacrylate) Films on Silica, *Macromolecules*, 2016, 49 (7), s. 2671–2678.
- [131] Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, A. Soldera, Y. Holl, Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films, *Eur. Phys. J. E*, 2002, 8 (2), s. 217–224.
- [132] R.D. Priestley, C.J. Ellison, L.J. Broadbelt, J.M. Torkelson, Materials Science: Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between, *Science*, 2005, 309 (5733), s. 456–459.
- [133] A. El Ouakili, G. Vignaud, E. Balnois, J.F. Bardeau, Y. Grohens, Multiple glass transition temperatures of polymer thin films as probed by multi-wavelength ellipsometry, *Thin Solid Films*, 2011, 519 (6), s. 2031–2036.