

„Badanie dynamiki przejścia szklanego nanoukładów”

Słowa kluczowe: przejście szkliste, nanoograniczenie geometryczne, spektroskopia dielektryczna, nanoporowate matryce, cienkie warstwy

STRESZCZENIE

Wszegubecna miniaturyzacja sprawia, że nanoukłady są przedmiotem ciągłego zainteresowania. Głubnie z uwagi na ich wykorzystywanie w przemyśle i biomedycynie m.in. jako ogniwa słoneczne, tranzystory, baterie, bioczuJNIKI, 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 szklanego, 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 na dynamikę przejścia szklanego 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 szklanego 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 kompresje 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 kompresje 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 nanoporowatym 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.

„Study of the glass transition dynamics of nanosystems”

Keywords: glass transition, geometrical nanoconfinement, dielectric spectroscopy, nanopores, thin films

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.