

# **Laterale Selbststrukturierung von Polyelektrolyt-Multischichten**

**I n a u g u r a l d i s s e r t a t i o n**

**zur**

**Erlangung des akademischen Grades eines**

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

**der**

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der**

**Universität Greifswald**

**vorgelegt von**

**Amir Azinfar**

**Greifswald, den 09.12.2022**

**Dekan\*in: Prof. Dr. Gerald Kerth**

**1. Gutachter\*in: Prof. Dr. Christiane A. Helm**

**2. Gutachter\*in: Prof. Dr. Georg Papastavrou**

**Tag der Promotion: 22.06.2023**

*Diese Arbeit widme ich meinen Eltern*



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Artikel 1: Einstellbarer Polyanion-Diffusionskoeffizient in LbL-Filmen: Die Rolle der molaren Masse des Polykations und der Polymerkonformation .....	3
1.2	Artikel 2: Selbststrukturierende Polyelektrolyt-Multischichtfilme: Einfluss von Depositionsschritten und Trocknung im Vakuum.....	6
1.3	Manuskript 1: Selbststrukturierung von Polyelektrolyt-Multischichtfilmen: die Rolle der molaren Masse von PSS, der obersten Schicht und der Nachbehandlung.	9
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>12</b>
2.1	Polyelektrolyte (PEs).....	12
2.1.1	Eigenschaften von linearen PEs in Lösung .....	12
2.2	Modell eines linearen Polyelektrolyts in Lösung .....	13
2.2.1	Die Debye-Länge .....	16
2.2.2	Diffusion der Polymerketten in Lösung.....	18
2.2.3	Adsorption von PEs an einer Oberfläche .....	20
2.2.3.1	Die Adsorptionsisotherme ( $\Gamma$ ) .....	21
2.2.3.2	Der polymergebundene Bruchteil .....	22
2.2.3.3	Die Dicke der adsorbierten Schicht .....	22
<b>3</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>Weiterführende Experimente und Ausblick.....</b>	<b>36</b>
5.1	Lineares Polyaminhydrochlorid als langzeitstabile Diffusionsbarriere zwischen Polyelektrolytschichten in PDADMA/PSS-Multischichtfilmen .....	37
5.2	Selbststrukturierung in PDADMA/PSS-Multischichtfilmen: Ein Schwellenwert für die molare Masse PSS: $3,9 \text{ kDa} \leq M_w (\text{PSS}) \leq 14,9 \text{ kDa}$ .....	47
5.3	Gedämpfte Oszillation der Oberflächenrauigkeit im exponentiellen Wachstumsregime von PDADMA/PSS-Multischichtfilmen .....	48
	Literaturverzeichnis .....	54
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....	65
<b>6</b>	<b>Autorenbeiträge.....</b>	<b>68</b>
6.1	Deutsche Fassung .....	68
6.2	English Version .....	69

<b>7</b>	<b>Veröffentlichungen.....</b>	<b>70</b>
7.1	Artikel 1.....	71
7.2	Artikel 2.....	80
7.3	Das eingereichte Manuskript 1.....	90
<b>8</b>	<b>Eigenständigkeitserklärung.....</b>	<b>133</b>
<b>9</b>	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>134</b>
9.1	Wissenschaftliche Beiträge.....	134

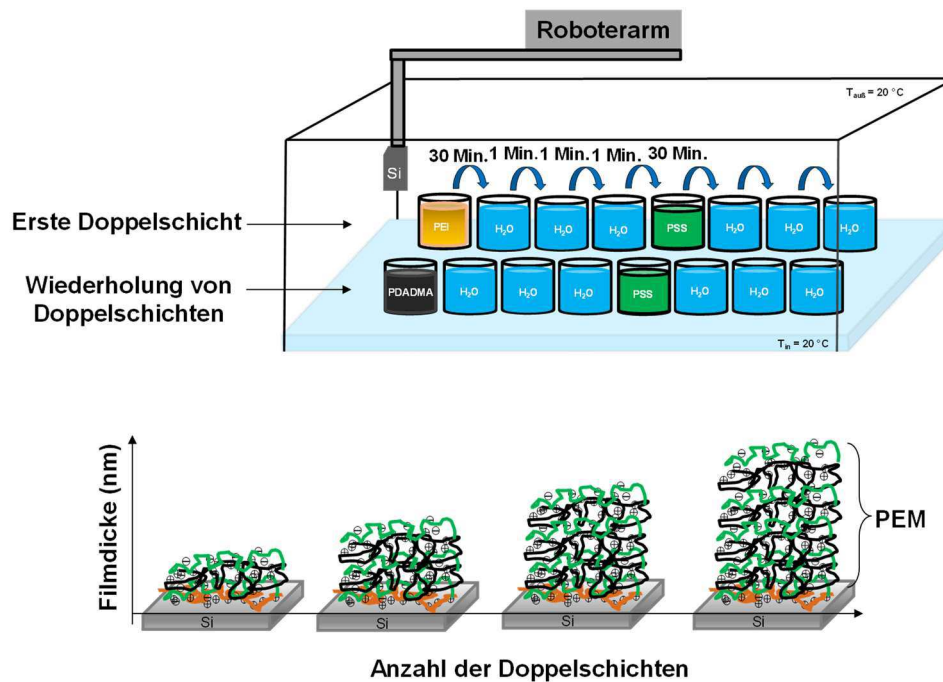
## 1 Einleitung

Organische Polymere und Biopolymere stehen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften seit Jahren im Fokus der wissenschaftlichen Forschung. Sie sind nicht nur für die Grundlagenforschung interessant, sondern insbesondere für den Einsatz im medizinischen und biologischen Bereich. Sie werden für den Aufbau von Multischichtfilmen auf einem geeigneten Substrat mit Hilfe der so genannten Schicht-für-Schicht (*eng. Layer by Layer, LbL*) Technik verwendet.<sup>1</sup> Mit dieser Technik lassen sich Oberflächen mit Mikro- und Nanostrukturen herstellen, die für Anwendungen in verschiedenen Bereichen wie optische Sensoren und Zelladsorption eine wichtige Rolle spielen.<sup>2-6</sup> Es ist immer noch eine Herausforderung, diese multischichtigen Nanofilme als Substrat für die Adsorption anderer Moleküle in verschiedenen Umgebungen anzupassen. Die Form und die äußere Oberfläche dieser Nanofilme sind dabei ein entscheidender Faktor für ihre Kompatibilität und Adsorptionsfähigkeit mit anderen Molekülen oder fremden Polymeren<sup>7, 8</sup>. Denn die adsorbierenden Moleküle wechselwirken zunächst mit der Oberfläche und erst dann mit dem gesamten Film. Daraus ergeben sich viele offene Fragen: Wie wird die Filmoberfläche auf der Nanometerskala strukturiert und wie kann das gezielt eingestellt werden und wie lässt sich ihre Form kontrollieren? Welche Parameter haben einen Einfluss auf die Filmoberfläche? Die Beantwortung dieser Fragen erfordert ein präzises Verständnis einiger wichtigen Mechanismen wie Diffusion, Adsorption und Desorption des Polymermoleküls während und nach dem Filmaufbau. Diese Mechanismen sind direkt mit der molaren Masse des Polymers verknüpft und können zusätzlich die Dicke und die Oberflächenrauigkeit des Films beeinflussen.<sup>9</sup> Auch stellt sich die weitere Frage, wie die molare Masse eines Polymers einen metastabilen Zustand während der Filmbildung auf der Oberfläche verursachen kann.

Um diese Fragen zu untersuchen, werden entgegengesetzt geladene Makromoleküle (Proteine, DNA, Polyelektrolyte) häufig verwendet. Polyelektrolyt-Multischichtfilme (*eng. PEMs: Polyelectrolyte Multilayer Films*) sind ein gutes Modell. Sie werden im Schicht-für-Schicht Verfahren<sup>10, 11</sup> hergestellt, d.h. sequentielle Adsorption von positiv oder negativ geladenen Polyelektrolyten aus der Lösung auf ein entgegengesetzt geladenes Substrat (Schema 1). Daher beruht die Filmbildung auf der Selbstorganisation von Polykationen und Polyanionen. Außerdem dienen PEM zur Modifizierung und Funktionalisierung einer Oberfläche. Ein besonderer Vorteil der Schicht-für-Schicht Technik ist die Möglichkeit, während der Herstellung des Films, die Anzahl der adsorbierten Schichten, die Adsorptionszeit und die Temperatur zu kontrollieren. Darüber hinaus kann die oberste Schicht der PEMs je nach elektrostatischer Ladung des Zielmoleküls selektiv mit positiv oder negativ geladenen Polyelektrolyten terminiert werden, um so die Adsorption weiterer Moleküle aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung einzustellen. Zum Beispiel bieten PEMs mit einer positiv

---

geladenen oberen Schicht eine bessere Plattform für die Adsorption von Bakterienzellen, die negativ geladen sind.<sup>12</sup>



**Schema 1:** Oben: LbL-Technik unter Einsatz der Tauchmethode für die Herstellung von Polyelektrolyt-Multischichtfilmen. Dargestellt ist der Herstellungsprozess von PEM auf einem Siliziumsubstrat. PEM hergestellt aus positiv geladenem Polyethylenimin (PEI) (gelb) und Polydiallyldimethylammonium (PDADMA) (schwarz) als Polykationen sowie negativ geladenem Polystyrolsulfonat (PSS) (grün) als Polyanion. Die erste Doppelschicht beginnt mit PEI/PSS. Die weiteren Doppelschichten bestehen aus mehreren Wiederholungen von PDADMA/PSS. Angezeigt sind die Adsorptionszeit in Polyelektrolytlösungen und die Waschzeit in reinem Wasser. Unten: Das Cartoon zeigt die Dicke der hergestellten PEMs aus Polyelektrolytketten in Abhängigkeit von der Anzahl der PDADMA/PSS-Doppelschichten.

Diese einzigartige Eigenschaft der Schicht-für-Schicht Technik eröffnet zahlreiche potenzielle Anwendungen zum Beispiel für eine einstellbare Freisetzung von Medikamenten und Beschichtungen für implantierbare Geräte.<sup>13-15</sup>

In dieser Dissertation habe ich Multischichtfilme aus Polyelektrolyten hergestellt, die wasserlöslich sind und vollständig in elektrisch geladene funktionelle Gruppen und Gegenionen dissoziieren können. Ihre Eigenschaften werden durch das Zusammenspiel von elektrostatischen Kräften und der Bewegung der Kette bestimmt, und ihr Verhalten kann in nicht-salzhaltigen und salzhaltigen Lösungen unterschiedlich sein. Eine Erhöhung der Viskosität der Polyelektrolytlösungen, z. B. durch Salz oder molare Masse des Polyelektrolyten, kann die Adsorption und Diffusion der Polyelektrolytkette beeinflussen. Ich habe den Einfluss der molaren Masse auf vertikale und laterale Bewegung innerhalb des Films bzw. auf der Filmoberfläche systematisch untersucht. Für die Herstellung der PEMs wurde



eines der am häufigsten verwendeten Polykation/Polyanion-Paare verwendet, das positiv geladene Polydiallyldimethylammonium (PDADMA) als Polykation und das negativ geladene Polystyrolsulfonat (PSS) als Polyanion.

PDADMA und PSS sind starke und flexible Polyelektrolyte. Diese Flexibilität der Ketten ermöglicht eine signifikante Adsorption weiterer nanoskopischer Objekte. So werden beispielsweise Proteine (Rinderserumalbumin / BSA (Bovines Serumalbumin)) auf PEM-Filmen aus flexiblen Polyelektrolytketten besser adsorbiert als aus halbflexiblen Polyelektrolytketten.<sup>16</sup> Eine der potenziellen Anwendungen von PEMs aus PDADMA/PSS ist die Bildung von Mikrokapseln als Medikamententräger. Dabei beeinflusst die molare Masse der Polyelektrolyte das temperaturabhängige Verhalten der Kapsel. Je geringer die molare Masse ist, desto weniger eingeschränkt sind die Ketten und desto leichter können sich die Polyelektrolyte neu anordnen.<sup>17</sup>

Die molare Masse der Polyelektrolyte bestimmt nicht nur die Struktur des Films und den Verschränkungsgrad des Polymernetzwerks, sondern verändert auch die Mobilität der Polyelektrolyte innerhalb des Films. Wie sich die molare Masse und die Polymerkonformation auf die Diffusion des Polyelektrolyten innerhalb des Films auswirken, wurde in Artikel 1 untersucht.

### **1.1 Artikel 1: Einstellbarer Polyanion-Diffusionskoeffizient in LbL-Filmen: Die Rolle der molaren Masse des Polykations und der Polymerkonformation**

In Artikel 1 untersuchten wir den Einfluss der molaren Masse von PDADMA und der Adsorptionsbedingungen auf den Diffusionskoeffizienten der PSS-Moleküle innerhalb der PDADMA/PSS-Mehrfachschicht.<sup>18</sup> Ziel dieser Arbeit war es, die Natur der Diffusion von Polyelektrolyten in verschränkten und nicht verschränkten Systemen besser zu verstehen und experimentelle Ergebnisse mit der Polymertheorie der Diffusion zu vergleichen.

Außerdem wurde die Abhängigkeit der inneren Filmstruktur von internen und externen Faktoren wie die molare Masse des Polykations und der Konzentration des NaCl der Polyelektrolytlösungen während der Filmherstellung untersucht. Inwieweit ist die innere Filmstruktur bei Einwirkung einer konzentrierten NaCl-Lösung über längere Zeit stabil? Die Beantwortung dieser Fragen würde uns sicher helfen, mehr Kontrolle über die innere Struktur des Films zu erlangen.

Bislang wurden diverse Parameter experimentell untersucht, die die Kettenmobilität in der PEM beeinflussen und die helfen können, die interne Diffusion gezielt zu kontrollieren, z. B. die Polyelektrolytstruktur<sup>19</sup>, die molare Masse<sup>20-22</sup>, die Ladungsdichte<sup>23</sup> und sowie die Salzkonzentration in der Adsorptionslösung<sup>24-26</sup>. Mit der Kenntnis dieser Parameter ist es

---

möglich, den Film optimal und bewusst als geeignete Plattform in verschiedenen Bereichen wie der Biomedizin und Pharmazie einzusetzen.

So wurden beispielsweise der laterale Diffusionskoeffizient von menschlichem Protein (menschliches Serumalbumin) auf oder in Polyelektrolyt-Multischichtfilmen aus PSS/PAH, Polystyrolsulfonat/Polyallylaminhydrochlorid, und der Diffusionskoeffizient von tierischem Protein (Rinderserumalbumin) auf PDADMA/PSS-Multischichten in der Größenordnung von  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt.<sup>27, 28</sup>

Wir wissen einiges über die innere Struktur von PEM-Filmen, die aus PDADMA und PSS hergestellt wurden. Zum Beispiel: Je nach molarer Masse des Polyanions PSS verändert sich die Diffusion der Polyelektrolyte während der Filmherstellung und führt zu einem deutlich unterschiedlichen Wachstumsverhalten.<sup>29</sup> Der Grund für dieses Verhalten ist, dass Polyanionen mit niedriger molaren Masse während der Adsorptionszeitraums vertikal durch den gesamten Film diffundieren können.<sup>29</sup> Dieser Interdiffusionseffekt spielt auch eine zentrale Rolle in der Pharmazie, zum Beispiel bei der Freisetzung von Wirkstoffen. Das Vorhandensein von Polyanionen mit niedriger molaren Masse im Film ermöglicht eine schnelle kontrollierte Wirkstofffreisetzung im Vergleich zu Filmen, die aus Polyanionen mit hoher molarer Masse präpariert wurden.<sup>30</sup> Worüber jedoch weniger bekannt ist, ist die Stabilität der inneren Struktur des Films und der Diffusionskoeffizient der Polyelektrolyte nach der Filmherstellung, wenn diese einer konzentrierten Salzlösung ausgesetzt wird. Wir haben die Diffusion des Polyanions in einem verschränkten und nicht verschränkten Netzwerk aus Polykationen untersucht. Mit zunehmender Kettenlänge des Polykations bildet sich ein verschränktes Polymernetzwerk, so dass die Bewegung einer langen Polyanion-Kette innerhalb eines solchen Netzwerks stärker eingeschränkt wird. Diese Verschränkung innerhalb des Polymernetzwerks hat einen starken Einfluss auf die Relaxationszeit und die Beweglichkeit der Ketten. Die Bewegung der Kette in einem konzentrierten System lässt sich theoretisch durch das Reptationsmodell beschreiben.<sup>31</sup>

Das Reptationsmodell beschreibt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der molaren Masse mit einem Potenzgesetz,  $D \sim M_w^\nu$ . Der Exponent,  $\nu$ , ändert sich von -1 zu -2 für den Übergang von einem unverschränkten Zustand zu einem verschränkten Zustand.<sup>31, 32</sup> Es werden außerdem die Relaxationszeit und die Kettenviskosität nach dem Reptationsmodell als Funktion des Polymerisationsgrades  $n$  angegeben,  $\tau_{\text{Reptation}} \sim n^3$  bzw.  $\eta_{\text{Reptation}} \sim n^3$ .

Für einen unverschränkten Zustand weichen sie jedoch nach der Theorie des Rouse-Modells stark ab,  $\tau_{\text{Rouse}} \sim n^2$  bzw.  $\eta_{\text{Rouse}} \sim n$ .<sup>31, 33, 34</sup>

Das andere Modell ist das Sticky-Reptation-Modell. Dieses Modell beschreibt, dass die Viskosität des verschränkten Netzwerks mit zunehmender Polymerkonzentration steigt und

---

folglich die Kettenbewegung eingeschränkt wird, da der Anteil der Zwischenkettenverbindungen (Ionen-Ionen-Bindungen) im Polymernetzwerk steigt.<sup>35, 36</sup>

Daher ist eine Methode erforderlich, um den Diffusionskoeffizienten des Polyelektrolyten innerhalb des Films zu bestimmen. Wir verwendeten die Neutronenreflektometrie, um das Neutronenstreulängendichteprofil (*eng. scattering length density SLD*) senkrecht zur Oberfläche zu messen. Durch die Verwendung von deuterierten PSS mit hoher Streulängendichte und undeuterierten (protonierten) PSS. Da benachbarte PSS-Adsorptionschichten bereits während Filmaufbaus ineinander diffundieren, ist es zweckmäßig jeweils Blöcke aus mehreren protonierten bzw. deuterierten Schichten zu bilden und die Grenzflächerauigkeit zwischen diesen zu untersuchen. So konnten wir die Diffusion des PSS-Moleküls innerhalb des Films in Abhängigkeit vom der Filmzusammensetzung und den Adsorptionsbedingungen untersuchen. Dazu variierten wir die molare Masse des Polykations PDADMA und die Salzkonzentration der Adsorptionslösung.

Es wurde experimentell gezeigt, dass sich die interne Rauigkeit an der Grenzfläche zwischen protoniertem und deuteriertem Block mit der Anzahl der Adsorptionsschritte linear zunimmt. Dieser Prozess setzt sich fort, bis die interne Diffusion einen metastabilen Zustand bzw. ein Gleichgewicht erreicht.<sup>22, 37</sup>

Eine Erhöhung Diffusion mit der Salzkonzentration in der Polyelektrolytlösung führt zunächst zu einer linearen Zunahme der Dicke der Doppelschichten<sup>38</sup> und dadurch zu einer linearen Zunahme der Filmdicke.<sup>39, 40</sup> Dies lässt sich durch eine Betrachtung der Molekulardynamik so erklären: Die Zugabe des Salzes führt zu einer Abschirmung der elektrostatischen Kraft zwischen Monomer und Monomer (intrinsische Bindung) und zu einer Zunahme der Bindungen zwischen Monomer und Gegenionen (extrinsische Bindung).<sup>41</sup> Die Polyelektrolytketten können sich umso mehr bewegen, je weniger intrinsische Bindungen vorliegen. Mit anderen Worten: Je dynamischer die Ketten sind, umso mehr nimmt die Diffusion innerhalb des Films zu. Nach der Filmbildung kann die Diffusion der Polyelektrolyte unterschiedlich ausfallen, je nachdem, ob die Filme in einer niedrigen oder hoch konzentrierten Salzlösung nachbehandelt werden. Dazu ist es zunächst hilfreich zu wissen, wie die Salzionen in der Adsorptionslösung die Konformation der Polyelektrolytketten und ihr Adsorptionsverhalten auf einem festen Substrat beeinflussen.

Starke Polyelektrolytketten weisen in salzfreien und salzarmen Lösungen eine gestreckte Konformation auf. Dies ist auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den geladenen Monomeren zurückzuführen, die dann auch zu einer flachen Adsorption der Ketten auf dem entgegengesetzt geladenen Substrat führt.<sup>42, 43</sup> Die Erhöhung der Salzkonzentration in der Polyelektrolytlösung führt zu einer Ladungsabschirmung und zu einer Verringerung der

---

elektrostatischen Abstoßung der Monomere. Daher nehmen die Polyelektrolytketten eher eine geknäulte Konformation an und adsorbieren in Schleifen und Zügen (*eng. loops and trains*) auf dem Substrat. Die adsorbierten Schichten sind dicker.<sup>42, 44</sup>

In Artikel 1 haben wir die vertikale Bewegung des Polyanions innerhalb eines PDADMA Netzwerkes untersucht. Wir variierten die Verschränkung innerhalb des Films, indem wir die molare Masse des Polykations variierten. Inwieweit jedoch die molare Masse des Polyanion eine laterale Bewegung verursacht, ob diese laterale Bewegung unter verschiedenen Umgebungen das gleiche Verhalten zeigt und wie die Filmoberfläche unter solchen lateralen Bewegungen verändert werden kann habe ich im zweiten Artikel untersucht.

## **1.2 Artikel 2: Selbststrukturierende Polyelektrolyt-Multischichtfilme: Einfluss von Depositionsschritten und Trocknung im Vakuum**

Im zweiten Artikel berichte ich über die Selbststrukturierung in PDADMA/PSS-Multischichtfilmen. In dieser Arbeit wurden die Kettenlänge und die Kettenbeweglichkeit als Schlüsselfaktoren für die Selbststrukturierung identifiziert. Dazu wurde der Einfluss zunehmender Anzahl der Adsorptionsschritte und die Wirkung von Vakuumumgebung auf den lateral strukturierten Multischichtfilm untersucht.<sup>9</sup> Die Bildung von Mikro- und Nanostrukturen ist eines der wichtigsten Themen in der Oberflächenwissenschaft. Sie bietet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Bereichen, wie z. B. in der Optik und Elektronik durch Nanoimprint-Lithographieverfahren<sup>45-47</sup>, in der Biomedizin zur Kontrolle und Funktionalisierung der Zelladhäsion<sup>7</sup>, zur Verbesserung von Implantaten<sup>48</sup>, zur Ermöglichung einer einfachen Zellaussaat für das Gewebe-engineering<sup>49</sup> und in der Membrantechnologie, als Nanoporöse Membran zur Filtration, Trennung und Isolierung von Viren.<sup>50</sup> Für die Bildung von strukturierten Oberflächen eignen sich Biomoleküle, Blockcopolymere und synthetische Polyelektrolyte. In den meisten Fällen werden die Mikro- und Nanostrukturen entweder von außen durch verschiedene lithografische Methoden oder spontan Selbstorganisation hergestellt.<sup>51-54</sup>

Die Oberfläche von PEM Nanofilmen lässt sich sowohl während als auch nach der Präparation leicht beeinflussen und verändern. Bei Selbststrukturierten Multischichtfilmen aus den Polyelektrolyten PDADMA und PSS verändert sich die Filmoberfläche durch die Zugabe von Salz in die Polyelektrolytlösung, so dass bei niedriger oder hoher Salzkonzentration eine flache bzw. raue Oberfläche entsteht.<sup>55-57</sup>

Eine körnige Oberflächenstruktur bei Multischichtfilmen aus schwachem Polyelektrolyten (Kapitel 2; 2.1) (PAA/PAH) und bei Filmen, die aus einem starken und einem schwachen Polyelektrolyt (PSS/PAH) präpariert wurden, wurde ebenfalls beobachtet.<sup>58</sup> Die Bildung von körnigen Strukturen hängt wahrscheinlich mit dem exponentiellen und linearen

---

Dickenwachstum dieser Systeme zusammen.<sup>58</sup> In anderen Studien wurde auch die Selbststrukturierung der Oberfläche bei Änderung der molaren Masse und des pH-Werts gezeigt.<sup>59-62</sup> Es wurde jedoch keine systematische Untersuchung durchgeführt, um den Mechanismus dieser spontanen Oberflächenstrukturierung besser zu verstehen. Es wurde weniger auf topografische Parameter wie die Periodizität des Musters, die Oberflächenrauigkeit, die Filmdicke und vor allem auf die Mobilität des Polymers innerhalb des Films bei spontaner Bildung des Musters auf der Oberfläche geachtet.

In dieser Arbeit war die Herausforderung, herauszufinden, wie sich aus dem PDADMA/PSS-Multischichtfilm durch Selbstorganisation ein Oberflächenmuster bilden lässt. Welcher Polyelektrolyt spielt die Hauptrolle und wie kann die strukturierte Oberfläche kontrolliert werden? Der Prozess der Selbststrukturierung auf dem Film wurde ohne externe Stimuli oder Änderung einiger Parameter wie Temperatur, Art der Salze und Salzkonzentration der Polyelektrolytlösungen während der Filmherstellung durchgeführt.

Die Rauigkeit einer Oberfläche spiegelt die vertikale Bewegung der Moleküle an der Grenzfläche zwischen Film und Luft wider, während der Abstand zwischen den Oberflächenmerkmalen ihre lateralen Bewegungen charakterisiert. Mich interessierte, ob diese beiden Bewegungen gleichermaßen auftreten und ob die vertikale Bewegung schneller ist, als die laterale Bewegung oder umgekehrt. Was beeinflusst diese Bewegungen? Sind diese Bewegungen der Grund für eine Verteilung der homogenen oder heterogenen Strukturen auf der Oberfläche? Natürlich spielt auch die Anzahl der Schichten eine wichtige Rolle für den Aufbau und die Morphologie des Musters. Doch wie verändert und verhält sich die Oberflächenstruktur und deren Periodizität mit zunehmender Filmdicke. Wann erreicht die Oberflächeninstabilität den Gleichgewichtszustand? Die Beantwortung dieser Fragen kann helfen, den Mechanismus der spontanen Strukturbildung besser zu verstehen und Oberflächenstrukturen gezielt einzustellen.

Spontane Strukturbildung auf der Oberfläche wurde auch bei Polymergelen beobachtet.<sup>63</sup> Diese Struktur bildet sich, wenn eine große Volumenänderung im Gel aufgrund eines Volumen-Phasenübergangs auftritt, z. B. bei der Schwellung des Gels beim Eintauchen in Wasser oder bei der Schrumpfung durch Trocknen bei Temperaturerhöhung. Das Gel bildet dann unterschiedliche Muster auf der Oberfläche.<sup>63, 64</sup>

Ein Polymergel, auch Hydrogel genannt, besteht aus einem Polymernetzwerk und vielen eingebetteten Wassermolekülen. Während des Trocknungsprozesses bewegen sich meist nur die Wassermoleküle als mobiles Element zwischen den Polymerketten und können das Polymergel verlassen, was zu einem geschrumpften Polymergel und der Bildung der Struktur auf der Oberfläche des Gels führt. Andererseits können die Muster auch entstehen, wenn die

---

Wassermoleküle in das Polymernetzwerk diffundieren und zu einem Anstieg des osmotischen Drucks an der Oberfläche des Gels führen.<sup>63</sup> Daher wird das Auftreten von Strukturen auf der Oberfläche des Polymergels auf asymmetrische Spannung und thermodynamische Instabilität während der Volumenänderung zurückgeführt. Diese Instabilität des Gels hängt von den elastischen Modulen des Gels und des Substrats und der Dicke des Gels ab, so dass eine lineare Beziehung zwischen der Filmdicke und der Wellenlänge (Periodizität) des Musters besteht.<sup>63</sup>

PEMs enthalten im Vergleich zu Polymergelen wenig Wasser, so dass die Polyelektrolyte der Hauptfaktor für Veränderungen der inneren Struktur des Films und wahrscheinlich auch für die Bildung von Strukturen auf der Filmoberfläche der PEM sind. Filme, die aus kurzem PSS (niedrige molare Masse) und langem PDADMA gebaut wurden, zeigen nacheinander drei Wachstumsregime unterscheiden: exponentielles, parabolisches und lineares Wachstum.<sup>29</sup> Bei längerkettigem PSS fehlt das anfängliche exponentielle-Wachstum. Der vertikale und laterale Diffusionskoeffizient von PSS nimmt mit der molaren Masse d.h. zunehmender Kettenlänge ab.<sup>18, 20 24</sup> Wichtig ist dabei, dass die lineare Ladungsdichte des PSS etwa zweimal größer ist als die von PDADMA,<sup>65</sup> und daher Monomer-Monomer Bindungen zwischen einem PSS/PDADMA-Kettenpaar nicht für alle PSS-Monomere möglich ist.

Ich wollte wissen, welches Polyelektrolyt (PDADMA oder PSS) mit welcher molaren Masse für die Bildung der Oberflächenstruktur des Films erforderlich ist. Um dies zu untersuchen, habe ich drei unterschiedliche PDADMA/PSS-Kettenlängenverhältnisse gewählt: (PDADMA<sub>lang</sub>/PSS<sub>kurz</sub>), (PDADMA<sub>kurz</sub>/PSS<sub>lang</sub>) und (PDADMA<sub>lang</sub>/PSS<sub>lang</sub>). Während der Präparation befinden sich die PEMs in einer Salzlösung. In dieser Umgebung sind die PEMs geschwollen, d.h. Wassermoleküle dringen zwischen die Polyelektrolytketten ein und verursachen eine Zunahme der Filmdicke und ein Anschwellen des Films.<sup>56, 66, 67</sup>

Sieben Wassermoleküle sind mit jedem PSS/PDADMA-Paar koordiniert.<sup>68</sup> Dieser Schwellungseffekt ist bei PEMs mit PDADMA-Terminierung besonders ausgeprägt, d.h. PDADMA-terminierte Filme nehmen mehr Wasser auf als PSS-terminierte Filme.<sup>69</sup> Dementsprechend sind Dicke und Oberflächenrauigkeit von PDADMA-terminierten Filmen größer als bei Filmen mit einer PSS-Deckschicht.<sup>69</sup>

Beim Trocknen bei Raumtemperatur nach der Herstellung der PEMs verlassen die Wassermoleküle den Film (bis auf zwei Wassermoleküle pro Monomerpaar).

Aus molekularer Sicht erleichtern Wassermoleküle die Relaxation der Polyelektrolytketten, indem es die Anziehungskraft zwischen entgegengesetzt geladenen inneren Ionenpaaren verringert.<sup>70</sup> Unklar ist, inwieweit die Abwesenheit von Wassermolekülen auf einem

---

strukturierten Film die Oberflächenspannung erhöhen oder sogar die seitliche Kettenbewegung beeinflussen kann.

Um den Einfluss der Trocknung auf die Strukturbildung zu untersuchen, wurde die Oberfläche der PEM vor und nach dem Trocknen bei Raumtemperatur mittels Rasterkraftmikroskopie (*eng.* Atomic force microscopy, AFM) aufgenommen. Zusätzlich wurden die PEMs in eine Hochvakuumkammer gelegt. So dass nicht nur schwach, sondern auch stark gebundene Wassermoleküle den Film verließen. Dies wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (*eng.* Scanning electron microscopy, SEM) untersucht. (**Artikel 2**)

Um den Mechanismus der Oberflächenstrukturbildung aufzuklären und um die damit zusammenhängenden Fragen zu beantworten, führte ich eine systematische Studie durch. **In Artikel 2** untersuchte ich die spontan gebildete Struktur auf der Filmoberfläche von PDADMA/PSS-Multischichten. Die Kettenlänge und die Kettenbeweglichkeit des PSS wurden in diesem Artikel als die einzigen Schlüsselfaktoren für die Selbststrukturierung identifiziert. Darauf aufbauend habe ich mich auf die PSS-Kettenlänge bei der Herstellung des multischichtigen Polyelektrolytfilms konzentriert und deren Einfluss auf die Strukturbildung detaillierter untersucht.

### **1.3 Manuskript 1: Selbststrukturierung von Polyelektrolyt-Multischichtfilmen: die Rolle der molaren Masse von PSS, der obersten Schicht und der Nachbehandlung**

Im Manuskript 1 berichte ich über die Selbststrukturierung der Oberfläche von PDADMA/PSS-Multischichtfilmen, mit kurzen, also sehr mobilen PSS-Polyelektrolyten mit geringer molarer Masse (kurzer Kettenlänge) aufgebaut ist.

Die Multischichtfilmen mit strukturierter Oberfläche bieten zahlreiche Anwendungen. Die Rauigkeit und Morphologie einer Oberfläche bestimmen maßgeblich, wie die sie mit ihrer Umgebung wechselwirkt. Sie können beispielsweise das Zellwachstum beeinflussen<sup>8, 71</sup> und die Art der Zellanhaftung an der Oberfläche diktieren.<sup>7, 72, 73</sup> Die Oberflächenrauigkeit ist ein wichtiger Faktor für die Optimierung der Zelladhäsion in medizinischen Implantaten: Osteoblasten bevorzugen eine raue Oberfläche, während Fibroblasten eine glattere Oberfläche bevorzugen.<sup>73</sup> Die Form und die Größe der Struktur kann eine wichtige Rolle in der Membrantechnologie spielen, zum Beispiel als nanoporöse Membran für die Filtration, Trennung und Isolierung von Viren.<sup>50</sup>

Die spontan entstehende Rauigkeit auf der Oberfläche eine PEMs resultiert aus Spannungen im Inneren des Films, die zu einer Destabilisierung führt.<sup>57</sup> Diese Destabilisierung tritt in der Regel während der Herstellung des Films bei der zunehmenden Filmdicke auf.<sup>57</sup> Die entstehende Rauigkeit hat meistens keine geordnete Struktur und kann lokal inhomogen sein. In einem anderen Fall kann auch eine spontane Struktur auf einer Oberfläche entstehen, wenn

---

aufgrund des Volumenphasenübergangs in einem Film eine große Volumenänderung auftritt. Eine solche spontane selbststrukturierende Oberfläche wurde in PEM-System aus PEI/PAA, ein verzweigtes Polyethylenimin/Polyacrylsäure, von Chen et al. und Fu et al. beobachtet.<sup>74, 75</sup> Die charakteristische Wellenlänge (Periodizität) der Oberflächenstruktur korreliert direkt mit der Filmdicke, diese Korrelation wurde von Tanaka theoretisch analysiert und beschrieben.<sup>57, 63</sup> Sui et al. zeigten, dass die molare Masse der Polymere, die die PEMs bilden, einen signifikanten Einfluss auf die PEMs Dicke hat.<sup>76</sup>

Soltwedel et al. zeigten mittels Neutronenreflektometrie, dass die vertikale Diffusion eines Polyanions (PSS) während der Filmbildung und nach der Präparation von der molaren Masse des Polykations (PDADMA) abhängt.<sup>22</sup> Xu et al. zeigten, dass die laterale Diffusion in den PEMs auch antiproportional zur molaren Masse der Polymerkette ist,  $D \sim M_w^{-1}$ .<sup>20</sup> Die meisten Studien konzentrierten sich auf die Auswirkungen der molaren Masse auf die innere Struktur von PEMs, die Zusammensetzung und den Aufbau von Multischichtfilmen, das Wachstum der PEMs und die Bewegung der Polyelektrolyte innerhalb der PEMs nach der Behandlung in konzentrierter NaCl-Lösung.<sup>18, 29, 76-81</sup> Über die Auswirkungen der molaren Masse auf die Oberflächenmorphologie von Multischichtfilmen ist jedoch wenig bekannt.

Kujawa et al. untersuchten die Auswirkungen der molaren Masse von zwei Polysacchariden auf die Filmdicke und die Oberflächenmorphologie von selbstorganisierten Multischichtfilmen, die aus dem Polyanion Hyaluronan (HA) und dem Polykation Chitosan (CH) hergestellt waren.<sup>82</sup> Sie konstruierten Multischichtfilme aus 12 Doppelschichten (HA/CH) aus Polysacchariden mit hoher und niedriger molaren Masse. Das Filmdickenwachstum zeigte ein exponentielles Verhalten. Dieser exponentielle Wachstumsmechanismus bezieht sich auf die Diffusion von Polykation (CH) "in" und "aus" dem gesamten Film.<sup>82, 83</sup> Sie beobachteten während des Filmwachstums eine insel- und wurmartig strukturierte Oberfläche.

Die Auswirkung der molaren Masse war ausgeprägter, wenn eine niedrige molare Masse von Chitosan verwendet wurde. Die Strukturbildung war wesentlich schneller und die Oberfläche war rauer.<sup>82, 83</sup>

Die Veränderung der Oberfläche unter dem Einfluss der molaren Masse wurde auch von Cini et al. und Witt et al. beobachtet.<sup>60, 62</sup> Sie zeigten, dass die Strukturen (auch Domänen genannt) mit zunehmenden Schichten größer werden. Die Oberflächenstrukturen vergrößern sich mit zunehmenden Schichtenzahl, solange die Mobilität der Polyelektrolyte an der Oberfläche nicht eingeschränkt ist. Wenn die Mobilität der Polyelektrolyte eingeschränkt ist, ist jede Domäne ein gefangener Zustand, der sich nur langsam bewegen kann und daher die Oberflächenmorphologie nur wenig verändern kann. Wir beobachten, dass mit zunehmender Anzahl der Schichten sowohl die laterale Ausdehnung der Domänen wie auch ihre vertikale

---



Größe d.h. die Oberflächentiefe zunehmen. Durch die Vergrößerung der Tiefe nimmt die Oberfläche, und damit die Oberflächenenergie ebenfalls zu. Dies kann zu einer Änderung der charakteristischen Wellenlänge der Domänen führen.

Diese Art der Veränderung kann also von der Dynamik des Polyelektrolyten auf der Oberfläche abhängen. Es ist jedoch wenig über die Dynamik des Polyelektrolyten auf der Oberfläche bekannt, um zu zeigen, welche Rolle sie bei der Bildung der Struktur spielt. Die Bildung der Strukturen könnte durch die Bewegung eines Polyelektrolyten oder durch eine kombinierte Bewegung von zwei Polyelektrolyten entstehen.

In Manuskript 1 habe ich herausgefunden, dass Multischichtfilme, die nur aus kurzen PSS-Polyelektrolyten (niedrige molare Masse,  $M_w(\text{PSS}) = 10,7 \text{ kDa}$ ) aufgebaut sind, Strukturen auf ihrer Oberfläche bilden können. Um die Auswirkungen der kurzen PSS-Polyelektrolyte (molare Masse,  $M_w(\text{PSS})$ ) im Detail zu verstehen, habe ich Multischichtfilme aus  $M_w(\text{PSS}) = 6,5 \text{ kDa}$  und  $M_w(\text{PSS}) = 3,9 \text{ kDa}$  hergestellt. Die Filmdicke wurde mittels Ellipsometrie und Vis-NIR-Spektroskopie bestimmt und die Oberfläche der PEMs mit einem Rasterkraftmikroskop abgetastet. Durch Behandlung der PEM in 1 mol/L NaCl und 2mol/L NaCl untersuchte ich systematisch die Stabilität der Oberflächendomänen.

Einige Grundkenntnisse sind erforderlich, um das Verhalten des Polyelektrolyten und die Auswirkungen der Lösungsumgebung auf die Polyelektrolytkette zu verstehen. Ich werde dies im nächsten Kapitel erläutern.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Polyelektrolyte (PEs)

In der makromolekularen Wissenschaft versteht man Polyelektrolyte als Polymere, die in polaren Lösungsmitteln wie Wasser leicht löslich sind und in positiv oder negativ geladene funktionelle Gruppen und Gegenionen dissoziieren können.<sup>84-88</sup> Die Dissoziation des Polymers in der Lösung kann vollständig oder teilweise erfolgen. Abhängig davon werden Polyelektrolyte in starke und schwache PEs unterteilt. Hängt der Dissoziationsgrad vom pH-Wert der Lösung ab, liegt ein schwaches PE vor. Beispiele für schwache PEs sind das Polyanion Polyacrylsäure (PAA) und das Polykation Polyethylenimin (PEI). Vom pH-Wert der Lösung unabhängig dissoziieren dagegen vollständig starke PEs, wie das Polyanion Polystyrolsulfonat (PSS) und das Polykation Polydiallyldimethylammonium (PDADMA). Die zuvor genannten Polyelektrolyte werden synthetisch hergestellt. Im Vergleich zu synthetisierten Polyelektrolyten zeigen natürliche Polyelektrolyte, auch Biopolymere genannt, vielseitige Anwendungen auf biologischem und medizinischem Gebiet. Dazu gehören beispielsweise Proteine, Polypeptide, Polysaccharide, Polyglucosamin (Chitosan) und DNA.<sup>89-91</sup>

#### 2.1.1 Eigenschaften von linearen PEs in Lösung

Ein lineares Homopolymer besteht aus der gleichen Wiederholungseinheit, dem sogenannten Monomer. Die Anzahl der Monomere bestimmt den Polymerisationsgrad  $n$  des linearen PEs. Der Polymerisationsgrad eines PEs wird bestimmt, indem die molare Masse  $M_w$  des PEs durch die molare Masse der Monomereinheit  $M_m$  geteilt wird. Die physikalischen Eigenschaften und die Konformation eines linearen Polymers können je nach Polymerisationsgrad in einer salzfreien Lösung oder einer konzentrierten einwertigen Salzlösung variieren. Dissoziiert ein lineares PE-Molekül in einer salzfreien Lösung, dann stoßen sich die geladenen Monomere an der Polyelektrolytkette gegenseitig ab, was zu einer gestreckten Konformation und einer Verringerung ihrer Flexibilität führt.<sup>92-95</sup> Darüber hinaus führt die Dissoziation von PEs mit einem hohen Polymerisationsgrad zur Freisetzung einer großen Anzahl von Gegenionen in Lösung. Dadurch wird nicht nur das Ionengleichgewicht der Lösung verändert, sondern auch dessen Ionenstärke so wie die Konformation der Polyelektrolytketten beeinflusst.<sup>96, 97</sup>

In einer einwertigen Salzlösung werden die Ladungen der Polyelektrolytkette durch die einwertigen Ionen in der Lösung abgeschirmt. Dies kann die strukturellen Eigenschaften der Polyelektrolytkette in der Lösung verändern und zur einer geknäulten Konformation führen.<sup>98</sup>

Bislang ist die Rolle der einwertigen Salzionen in der Polyelektrolytlösung einigermaßen verstanden. Für ein besseres Verständnis ist es notwendig ein Modell für die Polyelektrolytkette zu definieren. Dies hilft die Auswirkungen der Salzionen auf die Kette in Lösung

---

besser zu verstehen. Das Vorhandensein der Salzionen könnte sich auf das Verhalten der Kette in der Lösung auswirken, zum Beispiel auf die Mobilität der Kette, die Diffusion der Kette und sogar die Adsorption der Kette an einer Oberfläche. Daher wird im nächsten Abschnitt ein Modell für eine lineare Kette mit einigen Parametern beschrieben, die zu einem besseren Verständnis des Verhaltens der Polymerkette in salzfreier und NaCl-Lösung beitragen.

## 2.2 Modell eines linearen Polyelektrolyts in Lösung

Die Definition eines allgemeinen Modells für eine Simulation von Polyelektrolyten in Lösung ist ein komplexes Problem, da die PE-Moleküle nicht die gleiche Struktur besitzen. Man unterscheidet in lineare, verzweigte oder zyklische PEs. Eine Schwierigkeit besteht darin, dass die Monomere kovalent in der Hauptkette gebunden sind, was die Rotation der Bindung selbst einschränkt und letztlich zu einer großen Anzahl von Konformationsisomeren führt.<sup>99</sup> Weiterhin wird der ausgeschlossene Volumeneffekt (*eng. excluded volume*), nämlich die Wechselwirkungen zwischen den sich wiederholenden Einheiten, vernachlässigt, der einen signifikanten Einfluss auf die gesamte Konformation der Polymerkette hat.<sup>99</sup> Aus diesem Grund sollten einige Näherungen betrachtet werden, um ein möglichst einfaches, verständliches und ergebnisorientiertes Modell zu etablieren.

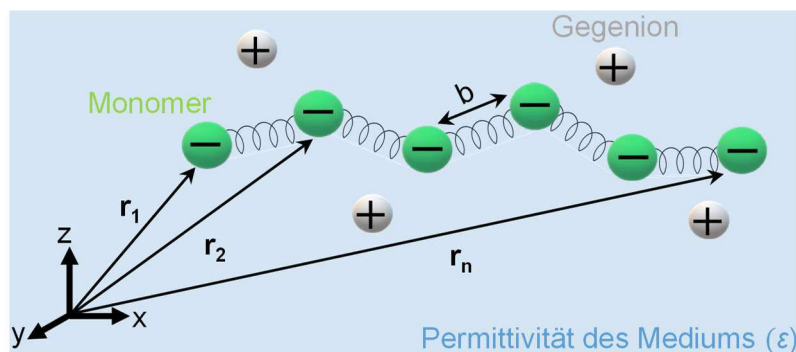
Das einfachste Modell für eine lineare flexible Polyelektrolytkette in einer Lösung wird im Allgemeinen ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Monomeren definiert. So können die Monomere frei rotieren und sich aufgrund der Brownschen Wärmebewegung um die benachbarten Monomere bewegen.<sup>100</sup> Dieses Modell wird als die frei bewegliche Kette (*eng. Freely jointed chain*) bezeichnet. In diesem Modell besteht die Polyelektrolytkette aus  $n$  harten Kugeln mit einem Durchmesser  $d$ , die durch  $N_{\text{bin}} = n-1$  Längsbindungen mit Länge  $b$  und vernachlässigbare Dicke verbunden sind. Die Wechselwirkungen zwischen den Monomeren werden vernachlässigt und die Ausrichtung eines Monomers ist völlig unabhängig von den Ausrichtungen und Positionen der benachbarten Monomere. Mit dieser Näherung lässt sich die Polyelektrolytkette mit der Monte Carlo Methode simulieren.<sup>101</sup> Darüber hinaus kann man mit dieser Methode ein ziemlich genaues Verhalten der Kette in Lösung simulieren, wenn die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung, die eine herausragende Rolle spielt, im Modell berücksichtigt wird.<sup>102</sup> Realistischer ist es, die Polyelektrolytkette in Lösung unter einem abgeschirmten Coulomb-Potential zu betrachten und die Wechselwirkungen zwischen allen Monomeren sowie zwischen Monomeren und Salzionen zu simulieren.

Eine der theoretischen Methoden, die für die Simulation und Untersuchung der Dynamik einer Polyelektrolytkette in Lösung entwickelt wurde, ist das sogenannte Perlen-Federn Modell (*eng. bead-spring model*).<sup>33, 103</sup> In diesem Modell werden die Perlen als geladene funktionelle Gruppen, nämlich Monomere, angenommen, die sich in Lösung befinden, deren Parameter wie die Dielektrizitätskonstante (Permittivität)  $\epsilon$  und die Lösungsmittelviskosität  $\eta_0$  bekannt

---

sind. Die Perlen sind im Modell durch Federn miteinander verbunden, so dass im einfachsten Fall nach dem Hookeschen Gesetz ein linear elastisches Verhalten zwischen den Perlen zu erwarten ist.<sup>104</sup> Leicht modifiziert kann das Modell und die Dynamik der Polyelektrolytkette etwas komplexer untersucht werden, indem ein nichtlineares elastisches Verhalten für eine unendlich ausgedehnte Feder zwischen den Perlen angenommen wird (*eng. nonlinear bead-spring chain models*).<sup>105</sup> Hierbei werden die Gegenionen und Salzionen als entscheidende Parameter zur Beeinflussung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Monomeren in das Modell einbezogen.

Im Folgenden wird ein linear elastisches Perlen-Federmodell verwendet, um eine mathematische Darstellung für ein lineares, wasserlösliches geladenes Homopolymer, das PSS-Molekül, in Lösung zu beschreiben. Abbildung 1 zeigt eine einzelne Polyelektrolytkette eines dissoziierten PSS-Moleküls in Wasser.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines einzelnen negativ geladenen Polyelektrolyten des PSS-Moleküls in reinem Wasser. Mit Hilfe eines linearen Perlen-Federmodells lässt sich ein lineares Homopolymer in wässriger Lösung mathematisch beschreiben. In diesem Modell sind die negativ geladenen Monomere (grüne Kugel) über eine Feder miteinander verbunden. Dabei ist  $b$  die Bindungslänge zwischen zwei Monomeren. Die Gegenionen (graue Kugeln) sind im Wasser beweglich und befinden sich in der Nähe der Hauptkette. Die Position der einzelnen Monomere wird durch den Vektor  $\mathbf{r}$  in einem kartesischen Koordinatensystem bestimmt.  $\epsilon$  ist die Permittivität des Mediums.

Einige Parameter für die Polyelektrolytkette wie der Polymerisationsgrad  $n$ , der Bruchteil  $f$  der geladenen Gruppen auf der Hauptkette und die Bindungslänge  $b$  sowie die Permittivität  $\epsilon$  des Mediums (reines Wasser) und die Viskosität des Lösungsmittels  $\eta_0$  sind bekannt.

Berücksichtigt man die lokalen Positionen der Monomere  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$  im kartesischen Koordinatensystem, so beträgt die potentielle Energie  $U(\{\mathbf{r}_i\})$  der Kette,<sup>106</sup>

$$U(\{\mathbf{r}_i\}) = k_F \sum_{i=1}^{n-1} (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{l_B z_i z_j k_B T}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \exp(-\kappa |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + U_{sh}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (2-1)$$

wobei  $k_B T$  die thermische Energie aus der Boltzmannschen Konstante  $k_B$  und der absoluten Temperatur  $T$  angibt. Die gesamte potentielle Energie in Gleichung (2-1) setzt sich aus 3 Beiträgen zusammen. Der erste Beitrag beschreibt eine harmonische potentielle Energie aus einer entropischen Elastizität zwischen den Monomeren in Position  $\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{r}_{i+1}$ .  $b^2$  ist der mittlere quadratische Abstand zwischen den Monomeren. Die Federkonstante  $k_F$  kann also in Bezug auf die thermische Energie  $k_B T$  und die Bindungslänge  $b$  interpretiert werden als:

$$k_F = \frac{3k_B T}{2b^2} \quad (2-2)$$

Der zweite Beitrag bezieht sich auf das abgeschirmte Coulomb-Potential zwischen zwei geladenen Monomeren, das aus dem Yukawa-Wechselwirkungspotential abgeleitet worden ist.<sup>107</sup> Unabhängig davon, ob die Monomere kationisch oder anionisch sind, trägt jedes Monomer an der Hauptkette eine Ladung  $Q = e \cdot z$ , wobei  $e$  die Elementarladung und  $z$  die Ladungszahl ist.  $l_B$  ist die Bjerrum-Länge,

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \quad (2-3)$$

die einen Abstand beschreibt, bei dem die Energie aus elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei Elementarladungen in einem Medium mit der Permittivität  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  gleich der thermischen Energie ist.  $\epsilon_0$  ist die Permittivität des Vakuums ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ ). Für Wasser bei einer Raumtemperatur von  $20^\circ \text{C}$  und einer relativen Permittivität  $\epsilon_r$  von  $80,1$ <sup>108</sup> beträgt die Bjerrum-Länge  $0,71 \text{ nm}$ . Ein weiterer wichtiger Parameter ist  $\kappa$ , der als inverse Abschirmlänge (Debye-Abschirmlänge,  $\lambda_D$ , nach Debye-Hückel zur Beschreibung von Ion-Ion Wechselwirkungen) bezeichnet wird,  $\kappa = \lambda_D^{-1}$ .<sup>109, 110</sup> Die ionische Abschirmwirkung in einer wässrigen Lösung wird durch die Debye-Abschirmlänge bestimmt. Diese Länge nimmt mit zunehmender Ionenkonzentration monoton ab. Eine detaillierte Erläuterung der Debye-Abschirmlänge für verschiedene Salzarten und deren Konzentrationen befindet sich in Abschnitt 2.2.1.

Der letzte Beitrag in Gleichung (2-1) beschreibt das Wechselwirkungspotential  $U_{sh}(\mathbf{r})$  jedes Monomers mit zwei benachbarten Monomeren innerhalb der gesamten Kette. Der sh-Index bezieht sich auf eine kurzreichweitige Wechselwirkung (*eng. short-range interaction*) zwischen den Monomeren. Für die Simulation dieser Wechselwirkung wird das Lennard-Jones Potentials,  $U_{LJ}(\mathbf{r})$ ,

$$U_{LJ}(\mathbf{r}) = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{d}{|\mathbf{r}|} \right)^{12} - \left( \frac{d}{|\mathbf{r}|} \right)^6 \right] \quad (2-4)$$

verwendet.<sup>111</sup> Dabei sind  $\epsilon_{LJ}$ ,  $d$  und  $\mathbf{r}$  die Potentialtiefe, der Durchmesser des Monomers bzw. der Abstand zwischen zwei Monomeren.

### 2.2.1 Die Debye-Länge

Die Debye-Länge, oder auch die Debye-Abschirmlänge genannt, beschreibt, wie die Ionenverteilung in Lösung von der Konzentration der Salzionen abhängt,

$$\lambda_D \text{ (nm)} = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2 \times 10^3 N_A e^2 I \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)}} \quad (2-5)$$

wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) und  $I$  die Ionenstärke des Salzes in mol/L ist. Die Ionenstärke ist definiert als<sup>112</sup>

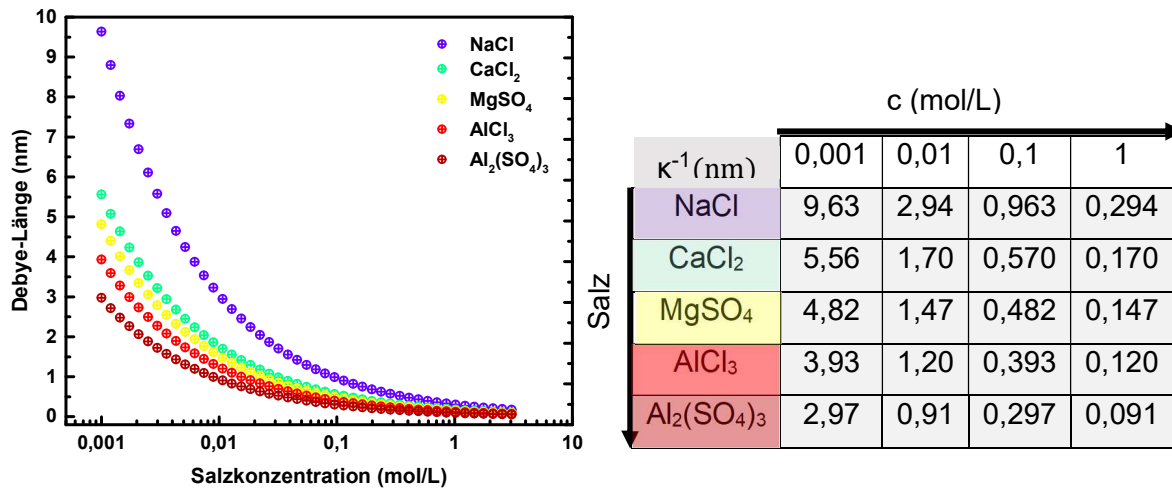
$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2-6)$$

Mit der Stoffmengenkonzentration  $c_i$  der Ionensorte  $i$  in mol/L und der Anzahl der Ladungen  $z_i$  der Ionensorte  $i$ . Für ein einwertiges Salz, z.B. NaCl, mit symmetrischer Anzahl Ladungen am Ion in wässriger Lösung entspricht die Ionenstärke gleich der Ionenkonzentration ( $I = c$ ). So ist die Debye-Länge von reinem Wasser bei einer Ionen-Konzentration von  $10^{-7} \text{ mol/L}$  bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) 963 nm. Diese Abschirmlänge ist deutlich größer als die Länge der Polyelektrolytkette selbst. Somit werden die Polyionen nicht mehr durch Salzionen abgeschirmt. Damit besteht nur die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Monomeren an der Hauptkette.<sup>106</sup> Mit zunehmender Konzentration von NaCl in der Lösung verringert sich die Abschirmlänge quadratisch, was zu einer Abschirmlänge von 9,63 nm bei einer Konzentration von 1 mmol/L, sowie 2,94 nm bei 0,01 mol/L und 0,963 nm bei 0,1 mol/L führt. Im Vergleich zu dem einwertigen NaCl hat ein asymmetrisches Salz (z.B.  $\text{CaCl}_2$ ) und ein symmetrisches zweiwertiges Salz ( $\text{MgSO}_4$ ) einen drastischen Einfluss auf die Größe der Debye-Länge in der Lösung, da die Ionenstärke von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgSO}_4$  das Zweieinhalbfache bzw. vierfache der Konzentration beträgt. Dementsprechend nimmt die Debye-Länge mit der Anwesenheit von zweiwertigen Kationen oder Anionen bei gleicher Konzentration ab.

Die Größen der Debye-Länge für verschiedene Salze mit den Konzentrationen von 0,001 mol/L, 0,01 mol/L sowie 0,1 mol/L und 1 mol/L, bei Raumtemperatur  $T = 20^\circ\text{C}$  und der relativen Permittivität von Wasser von  $\epsilon_r = 80,1$ , sind in Abbildung 2 verglichen. Um die Debye-Länge von den Salzen mit zweiwertiger symmetrischer oder asymmetrischer Anzahl der Ladungen sowie dreiwertiger asymmetrischer Anzahl der Ladungen zu bestimmen, wurde die Ionenstärke nach Gleichung (2-5) berechnet (Werte siehe Tabelle 1) und in der Gleichung (2-4) eingesetzt. Abbildung 2 zeigt die Debye-Abschirmlänge von den einwertigen, zweiwertigen und dreiwertigen Salzen bei einer Konzentration von 1 mmol/L bis 1 mol/L.

Name	Summenformel	Kation	Anion	Ionenstärke (mol/L)
Calciumchlorid	CaCl <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	3c
Magnesiumsulfat	MgSO <sub>4</sub>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4c
Aluminiumchlorid	AlCl <sub>3</sub>	Al <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	6c
Aluminiumsulfat	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10,5c

**Tabelle 1:** Ionenstärke der zweiwertigen und dreiwertigen wasserlöslichen Salze bei Raumtemperatur 20°C mit symmetrischer bzw. asymmetrischer Ladungszahl als Funktion der Konzentration c.



**Abbildung 2:** Berechnung der Debye-Länge in verschiedenen Salzlösungen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Mit steigender Salzkonzentration nimmt die Abschirmlänge nicht-linear ab. Bei einer Konzentration von 0,001mol/L ist die Abschirmlänge von einwertigem NaCl dreimal größer als die des dreiwertigen Salzes, Aluminiumsulfat Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, mit einer asymmetrischen Anzahl von Ionenladungen.

Nach dem Debye-Hückel-Modell verteilen sich die Salzionen wolkenartig um das Gegenion (das als Punktladung angenähert wird). Der Abstand zwischen den Ionen und dem Gegenion nimmt mit zunehmender Salzkonzentration ab. Bei einer hohen Konzentration gilt dies nur so lange, bis die Abschirmlänge (also der Radius der Ionenwolke um die Punktladung) so groß ist, wie der Durchmesser des Gegenions.<sup>113</sup>

Außerdem ist zu erwarten, dass mit zunehmender Salzkonzentration keine langreichweitigen Kräfte (*eng. long-range forces*) zwischen den Ionen auftreten können. Einige experimentelle Beobachtungen zeigen jedoch, dass die Debye-Länge in salzhaltigen Lösungen mit zunehmender Konzentration zunimmt und daher nicht dem Debye-Hückel-Modell folgen kann.<sup>114-116</sup> Die Debye-Länge wird experimentell ermittelt, indem die gemessene Wechselwirkungskraft zwischen zwei geladenen Oberflächen als Funktion des Oberflächenabstands angepasst wird.<sup>117, 118</sup> Die Abweichung einer experimentellen Debye-Länge vom theoretischen Debye-Hückel-Modell wird auf die Ionengröße und die veränderten dielektrischen Eigenschaften in einer konzentrierter Lösung zurückgeführt.<sup>115, 119, 120</sup>

### 2.2.2 Diffusion der Polymerketten in Lösung

Eine der grundlegenden Forschungen zum Verständnis der Dynamik von Polymerketten in wässrigen oder salzhaltigen Lösungen ist die Untersuchung des Selbstdiffusionskoeffizienten der einzelnen Ketten. Zur Messung des Polymer-Selbstdiffusionskoeffizienten wird meist die gepulste Feldgradienten-Kernspinresonanz-Methode (*eng. pulsed field gradient nuclear magnetic resonance, PFGNMR*) angewendet.<sup>121</sup> Durch diese Methode kann ein sehr kleiner Diffusionskoeffizient von bis zu etwa  $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  gemessen werden.<sup>122, 123</sup> Für eine mathematische Beschreibung der Dynamik von Polymerketten im gelösten Zustand verwendet man zunächst einige einfache Modelle, die die Diffusion von beweglichen Teilchen, z. B. Gold-Nanopartikeln, in einer Lösung beschreiben. Die Modelle werden dann auf Polymerketten erweitert. Die grundlegendsten Parameter sind: Ort und Zeit. So lässt sich die Diffusion von Teilchen quantitativ mit Hilfe der Einstein-Smoluchowski-Gleichung bestimmen

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle = 2\mathbf{d}iDt \quad (2-7)$$

Aus der Gleichung (2-7) erhält man die Diffusionskoeffizient des Teilchens ( $D$ ), indem man die mittlere quadratische Verschiebung des diffundierenden Teilchens berechnet, worin  $\vec{r}(0)$  der Ausgangsort des Teilchens ist und  $t$  die Zeitspanne, die das Teilchen benötigt hat und an den Ort  $\vec{r}(t)$  zu gelangen.  $\mathbf{d}i$  ist in der Gleichung die räumliche Dimension. Für drei Dimensionen ergibt sich der Diffusionskoeffizient aus Gleichung (2-8).

$$D = \frac{\langle (\Delta(x, y, z))^2 \rangle}{6t} \quad (2-8)$$

Die Einstein-Smoluchowski-Gleichung besagt, dass der Diffusionskoeffizient des Teilchens durch die thermische Energie  $k_B T$  und den Einfluss des umgebenden Mediums (welches die Mobilität des Teilchens verringert) verstanden werden kann. Der Einfluss des umgebenden Mediums ist hauptsächlich auf die Viskosität des Lösungsmittels sowie die Teilchengröße zurückzuführen. Dies führt zu einer Verringerung der Mobilität (Bewegung) der Teilchen und wird als Reibungskoeffizient  $f$  definiert. Diese schränkt die Mobilität ein. Der Diffusionskoeffizient kann unter der Annahme, dass das Teilchen kugelförmig ist, anhand der Stokes-Einstein-Gleichung (2-9) berechnet werden, wobei  $\eta_0$  die Viskosität des Lösungsmittels und  $r_h$  der hydrodynamische Radius des Teilchens ist

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 r_h} \quad (2-9)$$



Um die obige Gleichung auf Polymerketten anzuwenden, muss zunächst verdeutlicht werden, ob es sich um die Diffusion der gesamten Kette oder um die Diffusion der einzelnen Kettensegmente gegeneinander handelt. Die Bewegung einer Polymerkette und deren Flexibilität hängt mit der Bewegung der einzelnen Kettensegmente zusammen. Daher liegt eine komplexe Bewegung mit vielen möglichen freien Parametern vor, die bei der Berechnung berücksichtigt werden muss. Um komplexen Vorgang zu vereinfachen, kann die Mobilität der Polymerkette durch das Rouse-Modell beschrieben werden. Das Rouse-Modell ist ein fundamentales Modell zur Beschreibung der Dynamik einer verdünnten Polymerlösung mit lokalisierten Wechselwirkungen. In diesem Modell wird das Polymer als ideale Kette angenommen, welche durch  $n$  kugelförmigen Segmenten besteht und durch masselose Federn miteinander verbunden sind. Außerdem wird angenommen, dass eine Reibung nur zwischen den Kugeln und Lösungsmittelmolekülen besteht und diese Reibung für die Feder vernachlässigt wird. Ist der Reibungskoeffizienten für jedes Segment  $f_s$ , so kann der Gesamtreibungskoeffizient für  $n$  Segmente als  $f_{\text{total}} = n \cdot f_s$  angegeben werden. Der Diffusionskoeffizient für die Polyelektrolytkette kann somit unter Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung wie folgt umgeschrieben werden

$$D_{\text{Rouse}} = \frac{k_B T}{f_{\text{total}}} = \frac{k_B T}{n \cdot f_s} \sim n^{-1} = \left( \frac{M_w}{M_m} \right)^{-1} \propto M_w^{-1} \quad (2-10)$$

Gleichung (2-10) besagt, dass der Diffusionskoeffizient des Schwerpunkts der Polymerkette umgekehrt proportional zur Anzahl der Kettensegmente ist. Somit ist der Diffusionskoeffizient des Polymers in Lösung von seiner molaren Masse abhängig ist. Um die Relaxationszeit zu bestimmen, wird die Zeitspanne bestimmt, in der sich ein diffundierendes kugelförmiges Teilchen einmal um seine eigene Größe, den Abstand  $R$  (Ende-zu-Ende) verschiebt.

$R$  ist das Ende-zu-Ende-Vektor der Kette mit;

$$R = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (2-11)$$

mit  $\mathbf{r}_i$  den Bindungsvektoren der Kette. Aus (2-11) berechnet man den mittleren quadratischen Kettenendabstand  $\langle R^2 \rangle$ ;

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^n \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i>j} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = nb^2 \quad (2-12)$$

Für  $i \neq j$ ,  $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = \langle \mathbf{r}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_j \rangle = 0$ .

Aus den Gleichungen (2-7), (2-10) und (2-12) lässt sich die Zeitskala berechnen, die erforderlich ist, um das Polymerknäuel um seine eigene Größe zu verschieben:

$$\tau_{\text{Rouse}} = \frac{n^2 b^2 f_s}{2 \mathbf{d} \mathbf{i} k_B T} = \left( \frac{M_w}{M_m} \right)^2 \frac{b^2 f_s}{2 \mathbf{d} \mathbf{i} k_B T} \propto M_w^2 \quad (2-13)$$

Die aus Gleichung (2-13) erhaltene Relaxationszeit wird als Rouse-Zeit bezeichnet.<sup>31, 124</sup> Aus dem Rouse-Modell, wie es in den Gleichungen (2-10) und (2-12) dargestellt ist, resultiert, dass der Selbstdiffusionskoeffizient und die Relaxationszeit nicht nur von der molaren Masse abhängen, sondern vielmehr haben wir aus der Relaxationszeit ein Kriterium für die Mobilität des Polymerknäuels gefunden. Ist die Relaxationszeit eines Polymers länger als  $\tau_{\text{Rouse}}$ , dann kann sich das Polymerknäuel weiterhin frei in der Lösung bewegen. Folglich ist es auch denkbar, dass sich das Polymer nicht mehr bewegen kann, wenn die Zeitspanne kürzer als  $\tau_{\text{Rouse}}$  ist.

Diese Gleichung gilt für verdünnte Lösungen, in denen die einzelnen Polymermoleküle nicht miteinander wechselwirken.

Es stellt sich nun die Frage, wie sich die Zugabe von Salz auf die Relaxationszeit auswirken kann. Mit der Zugabe eines Salzes zu der Polymerlösung ändern sich die Eigenschaften des Mediums, z. B. die Viskosität. Außerdem kann man vermuten, dass sich der Reibungskoeffizient zwischen Polymer und Salzionen erhöhen kann. Die Relaxationszeit steht in direktem Zusammenhang mit dem Reibungskoeffizienten (siehe Gleichung (2-13)). Salzionen führen zu einem monotonen Anstieg des monomeren Reibungskoeffizienten, was kürzlich experimentell nachgewiesen wurde.<sup>125</sup>

Die Salzart und die Salzkonzentration in der Polyelektrolytlösung haben einen großen Einfluss darauf, wie das PE an die Oberfläche adsorbiert. Dies wird unter anderem im nächsten Abschnitt erläutert.

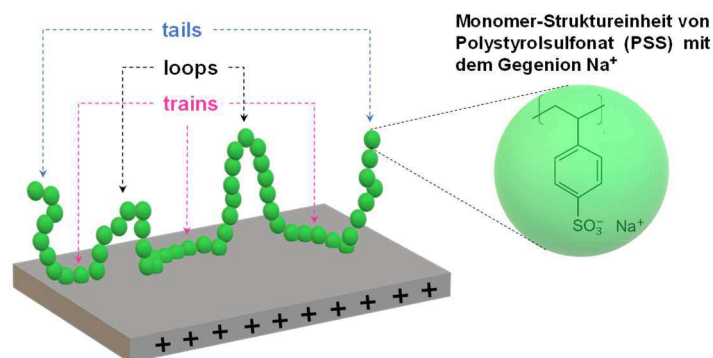
### 2.2.3 Adsorption von PEs an einer Oberfläche

Das Verständnis des Adsorptionsverhaltens von Polyelektrolyten auf einer Oberfläche hilft nicht nur dabei, die Oberfläche des Substrats gezielt zu optimieren und zu modifizieren, sondern öffnet auch die Tür zu potenziellen Anwendungen in der Medizin, Biologie und in der Nanotechnik. Das Adsorptionsverhalten von Polyelektrolyten hängt hauptsächlich von der Konformation der PE-Moleküle und deren molarer Masse ab. Die Adsorption von PEs auf Substratoberflächen erfolgt in einem flüssigen Medium. Dabei müssen drei Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Diese sind die Wechselwirkungen zwischen der Substratoberfläche und der PE-Kette (i), der Substratoberfläche und dem Lösungsmittel (ii) und der PE-Kette und dem Lösungsmittel (iii). Darüber hinaus müssen auch andere Stoffe, wie z. B. Salze, bei den

Wechselwirkungen berücksichtigt werden, sofern sie in der Lösung vorhanden sind. In den nächsten Unterabschnitten zeige ich die Parameter auf, die zur Charakterisierung der PE-Adsorption erforderlich sind, und ich erörtere, wie einige Faktoren die PE-Adsorption auf einer Oberfläche beeinflussen können.

### 2.2.3.1 Die Adsorptionsisotherme ( $\Gamma$ )

Die Adsorptionsisotherme dient zur quantitativen Bestimmung der Menge des adsorbierenden PEs pro Flächeneinheit einer Substratoberfläche ( $\Gamma$ , in  $\text{mg}/\text{m}^2$  oder  $\text{mol}/\text{m}^2$ ). Dabei kann es sich um eine feste, flüssige oder gasförmige Grenzfläche handeln. Um die Adsorptionsisotherme zu bestimmen, muss ermittelt werden, ob alle Segmente eines linearen PEs an der Oberfläche adsorbieren. Ist das nicht der Fall, dann führt die Adsorption zu einer Änderung der Konformationstopologie des PEs an der Grenzfläche. Daher wird in theoretischen Modellen die Struktur eines adsorbierenden PEs auf einer festen Substratoberfläche in drei verschiedenen Teilen berücksichtigt (Schema 2): Zügen, Schlaufen und freie Enden (*eng. trains, loops and tails*).<sup>126, 127</sup>



**Schema 2.** Es werden drei mögliche Konformationen eines Polymers bei der Adsorption an einer Oberfläche dargestellt: *trains*, *loops* und *tails*. Das Cartoon zeigt als Beispiel die Adsorption von negativ geladenem Polystyrolsulfonat (PSS) an einer positiv geladenen Oberfläche. Jede grüne Kugel stellt eine monomere Struktureinheit von PSS mit dem Gegenion  $\text{Na}^+$  dar.

Die Ergebnisse dieser Modelle zeigen, dass die Konformationsänderung und die Adsorption von PE-Segmenten von der PE-Konzentration, dem Lösungsmittel und der molaren Masse des PEs abhängen.<sup>126, 128, 129</sup> Anhand der Menge des adsorbierenden PEs kann man herausfinden, wie das PE an der Oberfläche adsorbiert wurde. Für die meisten PE-Systeme ist die Adsorptionsisotherme proportional zur molaren Masse definiert;

$$\Gamma \propto M_w^\alpha \quad (2-14)$$

wobei  $M_w$  die molare Masse des Polymers und  $\alpha$  eine konstante Zahlen zwischen 0,3 und 0,5 ist.<sup>130</sup> Ein Wert  $\alpha$  von 0 bedeutet, dass das PE in einer flachen/gestreckten Konformation auf der Oberfläche adsorbiert ist und seine Adsorption unabhängig von seiner molaren Masse ist,

während ein Wert von 0,5 angibt, dass das PE in einer geknäulten Konformation adsorbiert ist.

Lange PE sind flexibler als kurze und besitzen eine große Konformationsentropie. Aufgrund ihrer Zusammensetzung aus vielen Monomeren können lange PEs viele Konformationen auf der Oberfläche annehmen.<sup>131</sup> Neben der molaren Masse wirkt sich auch die PE-Konzentration auf die Adsorptionsisotherme aus. Diese steigt bei sehr niedrigen PE-Konzentrationen stark an, während bei höheren PE-Konzentrationen keine signifikanten Änderungen auftreten und sich ein plateauartiger (gesättigter Zustand) mit einem viel langsameren Anstieg von  $\Gamma$  ergibt.<sup>132, 133</sup> Ein weiterer wichtiger Parameter, der die Adsorptionsisotherme beeinflusst, ist die Löslichkeit des PEs. Dies kann durch die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Polymer erklärt werden. In guten Lösungsmitteln wie Wasser dehnen sich die PEs aus; daher ist die Fläche pro adsorbiertem Polyelektrolyt größer. Daher steigt die Adsorptionsisotherme. In einem schlechten Lösungsmittel ist die Fläche pro adsorbiertes PE an der Oberfläche viel geringer. Darüber hinaus kann die Zugabe von Salzen im Lösungsmittel die Löslichkeit der Lösung beeinflussen und die Adsorptionsisotherme der Polymere an die Oberfläche verändern. Eine experimentelle Untersuchung der Adsorptionsisotherme eines nichtionischen Polymers, Ethyl (hydroxyethyl) cellulose (EHEC), auf hydrophoben und hydrophilen Siliziumdioxid-Oberflächen ergab, dass die Zugabe von NaCl-Salz zu einer Verringerung der Löslichkeit der Lösung führt. Dies wiederum führt zu einer Erhöhung der Adsorption des Polymers.<sup>129</sup> In den nächsten Abschnitten wird kurz auf die üblichen Messmethoden zur Bestimmung der Polymersegmente, die mit der Substratoberfläche in Kontakt sind, und zur Bestimmung der Dicke der adsorbierten Schicht hingewiesen.

### 2.2.3.2 Der polymergebundene Bruchteil

Der polymergebundene Bruchteil ist das Verhältnis zwischen der Anzahl der an die Oberfläche gebundenen Segmente (Züge, *eng. trains*) zu den gesamten Polymersegmenten. Es gibt zahlreiche spektroskopische Methoden zur direkten Messung und quantitativen Unterscheidung der adsorbierten Segmente (Züge) von den freien Segmenten (Schlaufen und freie Enden). Eine dieser Methode ist die Kernmagnetische Resonanz Spektroskopie (NMR). Da die adsorbierten Polymersegmente in Zügen eine stark reduzierte Mobilität im Vergleich zu freien Segmenten aufweisen, wird die Relaxationszeit der Polymersegmente bei der NMR-Methode berücksichtigt.<sup>134</sup>

### 2.2.3.3 Die Dicke der adsorbierten Schicht

Eine sehr effiziente Methode zur Messung der Dicke der adsorbierten Schicht auf einer festen Oberfläche sowohl in Lösung als auch in Luft ist die Ellipsometrie. Bei dieser Methode wird ein elliptisch polarisierter Strahl an der Oberfläche des adsorbierten PEs auf dem Substrat reflektiert. Die Polarisations-eigenschaften des Strahls, wie Amplituden und Winkel, ändern

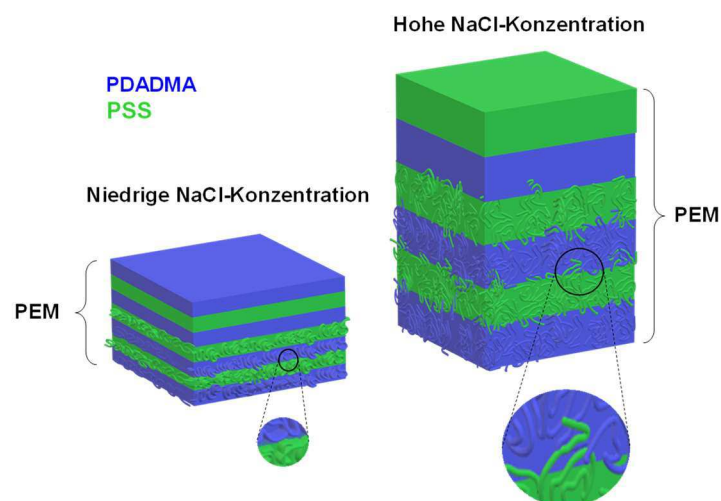
---

sich nach der Reflexion aufgrund des Brechungsindex des Polymers und der Substratoberfläche. Aus diesen Veränderungen lassen sich die Dicke der adsorbierten Schicht und die Adsorptionsisotherme bestimmen. Zusätzlich kann auch eine zeitaufgelöste Messung über eine kurze bzw. lange Adsorptionszeit durchgeführt werden. Die andere Methode ist die Quarzkristallmikrowaage (QCM), mit der die Dicke der adsorbierten Schicht untersucht werden kann.

### 3 Ergebnisse

#### Artikel 1: Einstellbarer Polyanion-Diffusionskoeffizient in LbL-Filmen: Die Rolle der molaren Masse des Polykations und der Polymerkonformation

Mittels Neutronenreflektometrie wurde der Diffusionskoeffizient des Polyaniones  $D_{\text{PSS}}$  innerhalb und senkrecht zur PEM in Abhängigkeit von der Filmzusammensetzung untersucht. Um diese Idee zu modellieren, wurden die PEMs aus einem positiv geladenen Polyelektrolyten, Polydimethyldiallylammonium (PDADMA), und einem negativ geladenen Polyelektrolyten, Polystyrolsulfonat (PSS), Schicht-für-Schicht durch Tauchverfahren (*eng. dipping method*) hergestellt. Außerdem wurde die Filmzusammensetzung ebenfalls durch zwei Parameter parallel eingestellt: die molare Masse des Polyelektrolyten PDADMA und die Salzkonzentration in den Polyelektrolytlösungen. Die molare Masse des Polykations PDADMA bestimmt den Vernetzungsgrad, während die Salzkonzentration der Adsorptionslösung die Konformation bei der Adsorption bestimmt.



**Schema 3.** Polyelektrolyt-Multischichtfilm (PEM) aus Polydiallyldimethylammonium (PDADMA) als Polykation und dem negativ geladenen Polystyrolsulfonat (PSS) als Polyanion. Die NaCl-Konzentration in der Abscheidungslösung bestimmt die Adsorption der Moleküle sowohl an der Oberfläche als auch an der internen Grenzfläche. Bei niedriger NaCl-Konzentration (10 mmol/L) adsorbieren die Moleküle flacher und die Filmdicke ist dünner (links), während bei höherer NaCl-Konzentration (100 mmol/L oder 200 mmol/L) die Moleküle eher verstrickt sind, was zu einem dickeren Film führt (rechts).

Bei PEMs, die aus Adsorptionslösungen mit einer Salzkonzentration von 10 mmol/L NaCl gebildet wurden, hatte PSS den höchsten Diffusionskoeffizienten. Der Grund für die Zunahme der PSS-Diffusion liegt darin, dass eine Verringerung der Salzkonzentration in der Adsorptionslösung dazu führt, dass die Ketten während der Filmbildung eine gestrecktere Konformation annehmen, wodurch die Ketten flacher adsorbieren und weniger verstrickt sein können (Schema 3).

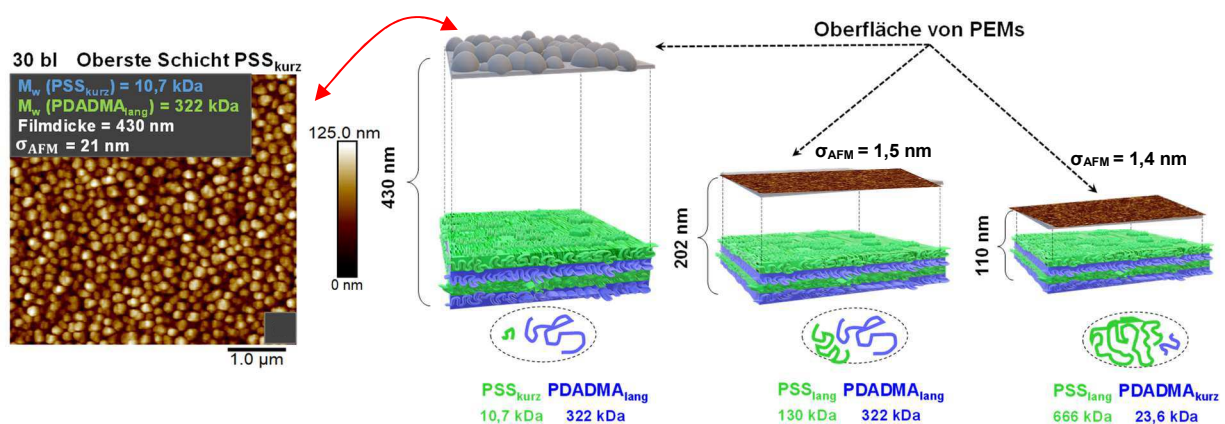
Aus diesem Grund ist die Filmdicke dünner und die innere Struktur des Films ermöglicht die Mobilität der PSS-Ketten im Film leichter. Interessanterweise wurde auch festgestellt, dass die molare Masse von PDADMA bei der PSS-Diffusion eine entscheidende Rolle spielt. Die Ergebnisse zeigten, dass die PSS-Diffusion mit zunehmender molarer Masse von PDADMA drastisch abnimmt. Dieser Effekt wurde bei allen PEMs beobachtet, unabhängig ob sie aus 10 mmol/L, 100 mmol/L oder 200 mmol/L Lösungen hergestellt wurden. Der Effekt war für die PEM aus 100mmol/L stärker, so sank  $D_{PSS}$  um 3 Größenordnungen. Wenn der Polymerisationsgrad von PDADMA gleich oder geringer als der von PSS war, spielte nur die Menge des Salzes in der Adsorptionslösung eine entscheidende Rolle für  $D_{PSS}$  in den Film. Im Gegensatz dazu wurde PSS weitgehend in der PEM immobilisiert, als der Polymerisationsgrad von PDADMA deutlich höher als der von PSS war. Bei Filmen aus 10 mmol/L und 200 mmol/L wurde festgestellt, dass der Diffusionskoeffizient mit Zunahme der molaren Masse von PDADMA exponentiell oder mit einem Potenzgesetz abnimmt. Bei Filmen aus 100 mmol/L wurde jedoch ein plötzliches Absinken der PSS-Diffusion ab einem Polymerisationsgrad von 288 beobachtet. Ab einem Polymerisationsgrad von  $\sim 400$  war  $D_{PSS}$  ziemlich konstant. Diese Abnahmen der  $D_{PSS}$  stimmen jedoch nicht mit dem vorhergesagten Reptationsmodell überein, in dem der Diffusionskoeffizient des Polyanions,  $D_{PSS}$ , mit der molaren Masse  $M_w$  des Polykations gemäß einem Potenzgesetz ( $D \propto M_w^{-m}$ ,  $m = 2$ ) abnimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Korrelation zwischen  $D_{PSS}$  und  $M_w$  (PDADMA) durch verschiedene Potenzgesetze beschrieben werden kann. Für Filme mit 10 mmol/L und 200 mmol/L war der Exponent  $m$  im Potenzgesetz,  $D_{PSS} \propto M_w(\text{PDADMA})^{-m}$ ,  $m = 1,4$  bzw.  $1,3$ . Dies stimmt gut mit dem Sticky-Reptation-Modell überein. Bei einem größeren  $M_w$  (PDADMA) oder einem Polymerisationsgrad von mehr als 288 war die Abnahme der  $D_{PSS}$  jedoch schneller. In diesem Fall wurde der Exponent  $m$  für Filme aus 10 mmol/L und 200 mmol/L mit  $m = 4,9$  bzw.  $m = 7,0$  ermittelt. Dies deutet darauf hin, dass das PSS in einem Polymernetzwerk gefangen ist, das aus vielen Polykationen mit größerer Konturlänge besteht. Aus diesem Grund ist die Mobilität des PSS stark eingeschränkt. Die Ergebnisse zeigen, dass und wie die Filmzusammensetzung den Diffusionskoeffizienten des Polyanions innerhalb des Films diktieren kann.

---

## Artikel 2: Selbststrukturierende Polyelektrolyt-Multischichtfilme: Einfluss von Depositionsschritten und Trocknung im Vakuum

Untersucht wurden Oberflächen von PEMs aus dem Polykation Polydiallyldimethylammonium (PDADMA) und dem Polyanion Polystyrolsulfonat (PSS), präpariert in 0,1 mol/L NaCl Lösung. Bei einer Filmzusammensetzung aus zwei langen Polyelektrolyten,  $M_w$  (PDADMA<sub>lang</sub>) = 322 kDa und  $M_w$  (PSS<sub>lang</sub>) = 130 kDa, oder langem  $M_w$  (PSS<sub>lang</sub>) = 666 kDa, und kurzem  $M_w$  (PDADMA<sub>kurz</sub>) = 23,6 kDa, wurden keine Strukturen auf der Oberfläche beobachtet (Schema 4). Die Filme waren glatt mit einer Oberflächenrauigkeit ( $\sigma_{AFM}$ ) von 1,5 bzw. 1,4 nm. Eine selbststrukturierte Oberfläche wird gebildet, bei langen PDADMA<sub>lang</sub>, 322 kDa, und einem kurzen und beweglichen PSS<sub>kurz</sub>, 10,7 kDa (Schema 4 (links)).



**Schema 4.** Schichtaufbau von Polyelektrolyt-Multischichtfilmen (PEMs) aus 30 PDADMA/PSS Doppelschichten. Variiert ist die molare Masse. Eine selbststrukturierte Oberfläche wurde nur bei Filmen aus langen PDADMA<sub>lang</sub>, 322 kDa, und einem kurzen PSS<sub>kurz</sub>, 10,7 kDa beobachtet (links, AFM-Bild). Bei langem PSS war die Oberfläche immer flach (Mitte und rechts). Die Filmdicke der aus langem PSS hergestellten PEM war dünner als die der aus kurzem PSS hergestellten PEM. Diese Unterschiede in der Filmdicke sind auf unterschiedliche Wachstumsregime zurückzuführen.

Die Oberflächenstrukturierung wurde nicht nur an getrockneten Filmen in Luft beobachtet, sondern auch wenn der Film ständig in Wasser gelagert wurde. Dann war die Oberflächenrauigkeit etwas kleiner. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Domänen von PDADMA<sub>lang</sub>/PSS<sub>kurz</sub>-Filmen während der Filmherstellung gebildet wurden.

Die Selbststrukturierung beginnt ab sieben abgelagerten PDADMA<sub>lang</sub>/PSS<sub>kurz</sub>-Doppelschichten. Mit zunehmender Anzahl von Doppelschichten ändert sich die Oberflächenstrukturierung zu Bändern, und schließlich werden kreisförmige Domänen im linearen Wachstumsregime beobachtet. Bei kurzem PSS, mit einer molaren Masse kleiner als die kritische molare Masse  $M_w(\text{PSS}) < M_w(\text{PSS}_k) = 25 \text{ kDa}$  treten drei Wachstumsregime auf: exponentielles, parabolisches und lineares Wachstum.<sup>29</sup>



Die Entwicklung der Rauigkeit verläuft parallel zu Wachstumsregimes. In exponentiellen und parabolischem Wachstumsregime nimmt die Oberflächenrauigkeit monoton von  $\sigma_{AFM} = 1,1\text{nm}$  (5 Doppelschichten) bis zu  $\sigma_{AFM} = 14,1\text{ nm}$  (25 Doppelschichten) zu. Im linearen Wachstumsregime war die Oberflächenrauigkeit im Wesentlichen unabhängig von der Anzahl der abgelagerten Doppelschichten,  $\sigma_{AFM} = 23,6 \pm 1,4\text{ nm}$ .

Der durchschnittliche Abstand zwischen den Domänen (Periodizität) steigt monoton mit der Filmdicke, von 70 nm bis 250 nm. Dieser Anstieg ist in drei Wachstumsregime unterschiedlich. Zunächst nimmt der durchschnittliche Abstand im exponentiellen Wachstumsregime steil zu, danach ist er ab dem parabolischen Wachstumsregime etwas flach. Schließlich ist im linearen Wachstumsregime die Zunahme des Domänenabstands gering. Diese Beobachtungen zeigen, dass es sich bei den Domänen nicht unbedingt um Gleichgewichtsstrukturen handelt, sondern dass sie während des PDADMA-Adsorptionsprozesses durch die seitliche Bewegung der PDADMA<sub>lang</sub>/PSS<sub>kurz</sub>-Komplexe entstehen.

Daher kommt es bei einem exponentiellen Wachstum der Filmdicke aufgrund der Mobilität eines kurzen PSS<sub>kurz</sub> in der Filmzusammensetzung zu mehr Spannung zwischen den Polyelektrolytketten und zu einer Destabilisierung während der Filmbildung im Inneren und an der Oberfläche des Films.

Mit der Kenntnis über den Domänenabstand und die Filmdicke soll man auch die mechanischen Eigenschaften des Films bestimmen können. Wie die Theorie von Tanaka et al.<sup>63</sup> vorhersagt, kann man den Elastizitätsmodul des Films berechnen, wenn man Parameter wie die Filmdicke, die Wellenlänge der Oberflächenmerkmale (Periodizität) und den Elastizitätsmodul des Substrats kennt. Die Vorhersagekraft der Theorie ist jedoch begrenzt. Wenn man im linearen Wachstumsregime das Elastizitätsmodul des Films aus dem Domänenabstand und der Filmdicke sowie dem Elastizitätsmodul des Substrats berechnet, erhält man Elastizitätsmodule in der Größenordnung von MPa. Zu Beginn des Filmaufbaus, im exponentiellen Wachstumsregime, liegt das berechnete Elastizitätsmodul jedoch in der Größenordnung von GPa, was unrealistisch ist. Für PEMs, die eine Selbststrukturierung aus langem PDADMA<sub>lang</sub> und kurzem PSS<sub>kurz</sub> bilden, muss das Modell ausgeweitet werden.

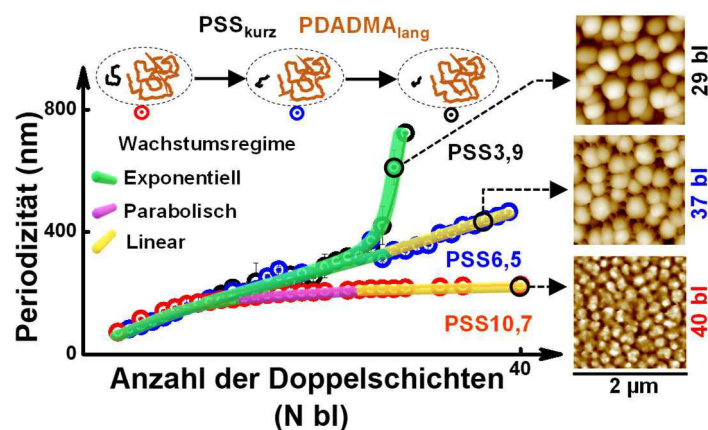
Um den Einfluss der Trocknung auf die Strukturen zu untersuchen, wurden die PEMs mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen. Die REM-Bilder von PDADMA-terminierten Filmen unterscheiden sich drastisch von den mit PSS terminierten Filmen. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Einwirkung des Vakuums eine Ausdünnung des Films und eine Vergrößerung des mittleren Abstands zwischen den Domänen bewirkt. Der Effekt ist bei PSS<sub>kurz</sub>-terminierten Filmen schwächer als bei PDADMA<sub>lang</sub>-terminierten Filmen.

---

Die Ergebnisse zeigen, dass die Selbststrukturierung der Filme und das Auftreten kreisförmiger Domänen durch die Länge der Polymerkette und die Polymermobilität ermöglicht wurden. Ihre Form und ihr durchschnittlicher Abstand können durch die Anzahl der Ablagerungsschritte eingestellt werden. Die Selbststrukturierung ändert sich weiter, wenn die Filme einem Vakuum ausgesetzt werden.

### Manuskript 1: Selbststrukturierung von Polyelektrolyt-Multischichtfilmen: die Rolle der molaren Masse von PSS, der obersten Schicht und der Nachbehandlung

In Manuskript 1 wurden PEMs aus langem PDADMA ( $M_w$  (PDADMA) = 322 kDa) und kürzerem PSS ( $M_w$  (PSS) = 6,5 kDa und  $M_w$  (PSS) = 3,9 kDa) konstruiert. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (*eng.* AFM) wurde die Oberflächentopografie der PEMs untersucht. Die Filmdicke der PEMs wurde mit Hilfe der Ellipsometrie und der Vis-NIR-Spektroskopie bestimmt.



**Schema 5.** Polyelektrolyt-Multischichtfilme (PEM) aus PDADMA/PSS. Die molare Masse von PSS wird variiert. Die molare Masse von PDADMA war konstant,  $M_w$  (PDADMA) = 322 kDa. Mit der Abnahme der molaren Masse von PSS nimmt der mittlere Abstand zwischen den Domänen (Periodizität) sowie die Domänengröße und die Filmdicke mit höherer Anzahl an Doppelschichten zu. Alle Filme beginnen ihr Wachstum exponentiell. Ein exponentielles Wachstum tritt auf, wenn PSS beweglich und kurz ist. Daher kann man sich vorstellen, dass die Periodizität proportional zur Diffusion und zur molaren Masse des PSS ist, wie oben gezeigt.

Die Strukturen treten auf, wenn die PEM mit PSS oder PDADMA terminiert ist. Die Strukturbildung erfolgt während der Abscheidungsschritte der Filmherstellung in Lösung. Nach dem Trocknen des PEMs an der Luft kommt es an der Oberfläche zu einer kleinen Veränderung, die auf das Fehlen von Wassermolekülen zwischen den Ketten und an der PEM/Luft-Grenzfläche zurückzuführen ist.

Die Wachstumsregime der PEMs, hergestellt aus drei verschiedenen molaren Massen von PSS (10,7 kDa, 6,5 kDa und 3,9 kDa), wurden charakterisiert und miteinander verglichen. Wie

in Artikel 2 gezeigt wurde, haben die aus PSS mit einer molaren Masse von 10,7 kDa hergestellten PEMs drei Wachstumsregime: exponentiell, parabolisch und linear.

Die aus PSS mit einer molaren Masse von 6,5 kDa präparierten PEMs wiesen nur ein exponentielles und ein lineares Wachstumsregime auf. Der Übergang vom exponentiellen zum linearen Wachstum war bei 28 Doppelschichten (*eng.* bilayers, bl). Im linearen Wachstumsregime lag die Dickenzunahme in Abhängigkeit von der Anzahl der abgelagerten Schichtpaare bei 48 nm/bl, was doppelt so hoch war wie bei einer PEM aus PSS mit einer molaren Masse von 10,7 kDa (24 nm/bl). Bei den aus PSS mit einer molaren Masse von 3,9 kDa hergestellten PEMs wurde jedoch nur ein exponentielles Wachstum beobachtet. Das Fehlen des parabolischen Wachstums bei PEMs aus 6,5 kDa PSS und des parabolischen und linearen Wachstums bei PEMs aus 3,9 kDa PSS ist auf die Verringerung der Kettenlänge (bzw. der molaren Masse) von PSS zurückzuführen. Mit abnehmender PSS-Kettenlänge steigt die Diffusion von PSS. Daher wird durch die Verringerung der molaren Masse von PSS das exponentielle Wachstum auf eine größere Anzahl von abgeschiedenen Doppelschichten ausgedehnt.

Reduziert man die molare Masse von PSS um 60 % (von 6,5 kDa auf 3,9 kDa), ist die PEM viel dünner. Die Filmdicke einer PEM aus 3,9 kDa PSS betrug 36 nm bei 17 Doppelschichten. Bei PEMs aus 6,5 kDa PSS und 10,7 kDa PSS betrug sie 87 nm bzw. 92 nm bei der gleichen Anzahl abgeschiedener Schichtpaare (17 bl).

Dies deutet darauf hin, dass bei der Herstellung des Films aus kürzeren PSS Molekülen ( $M_w$  (PSS) = 3,9 kDa) mehr PDADMA/PSS-Komplexe pro Abscheidungsschritt desorbiert werden können. Infolgedessen nimmt die Dicke des Films bis zu 25 Doppelschichten sehr langsam zu. Danach beginnt die Filmdicke schneller zu wachsen. Dies ist auf die Verminderung der Desorption der PDADMA/PSS-Komplexe und die Schaffung eines relativen Gleichgewichtszustandes beim Wachstum während der Filmbildung zurückzuführen.

Je nach verwendetem PSS wurden säulenförmige Domänen und Filamente zwischen den Domänen (ca. 100 nm lang und 50 nm breit (in Luft), bestehend aus PDADMA/PSS-Komplexen) beobachtet: Bei der Herstellung von PEMs aus 10,7 kDa PSS wurden säulenförmige Domänen und Filamente im linearen Wachstumsregime beobachtet. Die Domänen und Filamente erschienen sowohl im exponentiellen als auch im linearen Wachstumsregime, wenn die PEM aus 6,5 kDa PSS präpariert wurde. Bei den PEMs, die aus dem kürzesten PSS ( $M_w$  (PSS) = 3,9 kDa) hergestellt wurden, wurden die Domänen und Filamente auch im exponentiellen Wachstumsregime beobachtet.

Je nach verwendetem PSS in PEM und der Anzahl der abgeschiedenen Schichten schwankt der durchschnittliche Abstand der Domänen zwischen 70 nm und 750 nm. Dies Abstand wird

---

durch die molare Masse des PSS und die Anzahl der aufgetragenen Doppelschichten eingestellt. Mit abnehmender PSS-Kettenlänge nahmen der durchschnittliche Abstand der Domänen, die Oberflächenrauigkeit und der Domänendurchmesser zu. Die Oberflächenrauigkeit und der Domänendurchmesser der aus 6,5 kDa PSS hergestellten PEM waren im Vergleich zu der aus 10,7 kDa PSS hergestellten PEM um einen Faktor 2,3 bzw. 1,2 größer. Diese Werte waren etwa um den Faktor 1,8 höher für einen präparierten Film aus 3,9 kDa PSS im Vergleich zu einem Film aus 6,5 kDa PSS. Der durchschnittliche Abstand nahm monoton mit der Anzahl der abgelagerten PDADMA/PSS Doppelschichten zu.

Eine lineare Beziehung zwischen dem durchschnittlichen Abstand und der Anzahl der abgelagerten PDADMA/PSS Doppelschichten zeigte sich nur bei den aus 6,5 kDa PSS hergestellten PEM. Bei den PEMs, die aus 10,7 kDa PSS und 3,9 kDa PSS hergestellt wurden, war dieser Zusammenhang nicht linear.

Der durchschnittliche Abstand der Oberflächenmerkmale für PEMs aus 10,7 kDa PSS stieg von 72,5 nm (5 Doppelschichten) auf 168 nm (12 Doppelschichten) um 15 nm/bl an. Danach nimmt die Steigung um 27 % von 168 nm (12 Doppelschichten) auf 200 nm (20 Doppelschichten) ab. Nach 20 Doppelschichten nimmt der durchschnittliche Abstand der Oberflächenmerkmale nur noch sehr leicht zu. Bei PEMs, die aus 6,5 kDa PSS hergestellt wurden, stieg der durchschnittliche Abstand der Oberflächenmerkmale linear von 82,6 nm (6 Doppelschichten) bis 465,6 nm (39 Doppelschichten) um 11 nm/bl an. Bei der Herstellung der Filme aus den kürzesten PSS-Polyelektrolytketten ( $M_w$  (PSS) = 3,9 kDa) zeigte der durchschnittliche Abstand der Oberflächenmerkmale mit zunehmender Anzahl der Doppelschichten zwei Verhaltensweisen. Anfangs, von 13 Doppelschichten (176,6 nm) bis 25 Doppelschichten (319 nm), betrug der Anstieg des durchschnittlichen Abstands 9 nm/bl, was etwas weniger ist als bei Filmen aus 6,5 kDa PSS. Danach stieg der durchschnittliche Abstand steil an (130 nm/bl).

Für alle aus 6,5 kDa und 3,9 kDa PSS konstruierten PEMs gilt: Mit zunehmender Anzahl der abgelagerten Doppelschichten waren der durchschnittliche Abstand für die PDADMA-terminierten Filme größer als für die PSS-terminierten PEMs. Bei PSS-terminierten Filmen war der durchschnittliche Domänenabstand in Wasser und nach dem Trocknen gleich. Bei den PDADMA-terminierten Filmen war der mittlere Abstand nach dem Trocknen jedoch größer und signifikanter. Dies liegt daran, dass PSS im Vergleich zu PDADMA stärker an den Film gebunden ist. Das Kraftfeld, das durch die erhöhte Oberflächenspannung beim Trocknen entsteht, ist nur bei PDADMA-terminierten Filmen stark genug, um die Oberflächenmorphologie zu verändern und die Gesamtoberfläche zu verringern.

---

Die weiteren Ergebnisse zeigten, dass eine erhöhte Diffusion der PSS-Moleküle das vertikale Wachstum der Oberflächendomänen beeinflusst. Die Verteilung der Oberflächenhöhe war bei den aus 10,7 kDa PSS hergestellten PEMs immer symmetrisch. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Oberflächenstrukturen homogen und gleichmäßig in der Richtung senkrecht zum Film während der Filmherstellung wachsen. Im Vergleich dazu war bei PEMs aus 6,5 kDa und 3,9 kDa PSS die Oberflächenhöhenverteilung bis zu 15 Doppelschichten bzw. 20 Doppelschichten symmetrisch. Danach wurde eine Gaußsche Verteilung mit positiver Schiefe und eine bimodale Verteilung beobachtet.

Die Höhe der Oberflächenstrukturen von PEMs aus 3,9 kDa PSS nahm monoton mit der Anzahl der PDADMA/PSS Doppelschichten zu. Wenn die PEM mit PSS terminiert war, war die Oberflächenhöhe größer. Dies ist auf die Filmdicke zurückzuführen. Der mit PSS terminierte Film war dicker als der mit PDADMA terminierte Film. Bei PEM aus 6,5 kDa PSS nahm die Oberflächenhöhe von 5 bis 15 Doppelschichten langsam zu. Danach nahm die Oberflächenhöhe stärker bis auf 23 Doppelschichten zu. Schließlich war die Oberflächenhöhe von 23 Doppelschichten bis 39 Doppelschichten, d.h. am Ende des exponentiellen Wachstums und im linearen Wachstumsregime, etwa konstant bei 250 nm.

Schließlich wurden die PEMs in konzentrierter NaCl-Salzlösung ausgeheilt, um die Stabilität der strukturierten Oberfläche zu untersuchen. Nach einer zweistündigen Ausheilung der PEMs in einer Salzlösung mit einer Konzentration von 1 mol/L NaCl war die Oberflächenmorphologie stabil und verschwand nicht. Nach einer zweistündigen Ausheilung bei einer Konzentration von 2 mol/L vergrößerte sich der durchschnittliche Abstand der Domänen, und die Oberflächenrauigkeit nahm ab. Die Strukturen waren jedoch noch vorhanden.

Während des zweistündigen Ausheilens in 2 mol/L nahmen sowohl die lateralen als auch die vertikalen Bewegungen an der Oberfläche zu. Die vertikale Diffusion von PSS/PDADMA-Komplexen war etwa um den Faktor zwei schneller als die laterale.

---

## 4 Zusammenfassung

Polyelektrolyt-Multischichtfilme (PEMs) werden durch schichtweise (*eng. Layer by Layer, LbL*) sequentielle Ablagerung von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten auf einer geladenen Oberfläche hergestellt.<sup>11</sup> Die LbL Methode kann auf verschiedene Weise zur Herstellung von PEM eingesetzt werden, z.B. durch Tauchen, Rotation, Sprühen oder Beschichten mit elektromagnetischen und fluidischen Methoden.<sup>135</sup> In allen Artikeln dieser Dissertation wurde die Tauchmethode verwendet. Durch zyklische Wiederholung der Abscheidungsschritte kann die Dicke der PEM leicht gesteuert werden. Die Oberflächen und Grenzflächen des Films können mit der LbL Technik auch durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiv und negativ geladenen Polyelektrolyten modifiziert werden. Auf diese Weise lassen sich einige Eigenschaften des Films optimieren, beispielsweise Oberflächenadhäsion und Biokompatibilität, z. B. in der Gewebezüchtung<sup>136-138</sup> oder es kann eine Monoschicht als Barriere an der Grenzfläche des Films adsorbiert werden, um die Diffusion von Molekülen im Film zu begrenzen z.B. bei Aufnahme oder Freisetzen von Medikamenten.<sup>19, 139-142</sup>

Daher wurde die Rolle einiger Faktoren, wie die molare Masse der Polyelektrolyte und das Vorhandensein von Salzionen in der Präparationslösung auf die interne Struktur sowie die Oberfläche der PEMs untersucht.

Für alle Untersuchungen dieser Dissertation wurde das häufig verwendete Modell-System aus dem positiv geladenen Polyelektrolyten Polydimethyldiallylammonium (PDADMA), und dem negativ geladenen Polyelektrolyten Polystyrolsulfonat (PSS), verwendet. Die Dicke der Filme wurde mit Röntgenreflektometrie, Ellipsometrie, UV-Vis-NIR-Spektrometrie bestimmt die interne Struktur mit Neutronenreflektometrie und die Oberflächentopografie mit Rasterkraftmikroskopie (*eng. AFM*) und Rasterelektronenmikroskopie (*eng. SEM*).

**In Artikel 1** wurde mit Hilfe der Neutronenreflektometrie die Struktur des Filmes und die Diffusion des Polyanions PSS ( $D_{PSS}$ ) senkrecht zur PEM Oberfläche untersucht. Variiert wurde die molare Masse des Polykations PDADMA und die Salzkonzentration der Präparationslösung. PEMs wurden aus drei verschiedenen NaCl-Konzentrationen in der Abscheidelösung hergestellt: 10 mmol/L, 100 mmol/L und 200 mmol/L. Die Salzkonzentration in der Polyelektrolytlösung bestimmt die Konformation der Polyelektrolyte während der Adsorption. Die Ketten werden weniger flach adsorbiert, wenn mehr Salzionen in der Adsorptionslösung vorhanden sind und die Filme werden dicker.

Die Diffusion nahm mit zunehmender molarer Masse von PDADMA in Filmen, die aus 10 mmol/L, 100 mmol/L und 200 mmol/L hergestellt wurden, um mindestens drei Größenordnungen ab, denn die Zunahme der Kettenlänge, erhöht den Vernetzungsgrad im Film.

---

Dabei zeigten Filme aus 10 mmol/L (NaCl) mit einer niedrigen molaren Masse von PDADMA die größte Diffusion ( $D_{\text{PSS}} = 4.9 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{PSS}}$  als Funktion des Polymerisationsgrades folgt zwei Potenzgesetzen mit einem Übergang bei einem Polymerisationsgrad von 288. Bei kürzeren Ketten stimmt der Exponent des Potenzgesetzes gut mit dem Modell der Sticky Reptation überein. Bei längeren Ketten war der Exponent viel größer, was vermuten lässt, dass die PSS-Ketten in einem zunehmend komplexen Polymernetzwerk gefangen sind. Wir verstehen den Übergang als Verschränkungsgrenze für das untersuchte System.

Bei PEMs, die aus 100 mmol/L hergestellt wurden, konnte kein Potenzgesetz festgestellt werden.  $D_{\text{PSS}}$  nahm sprunghaft um drei Größenordnungen ab, wenn die molare Masse von PDADMA von 45 kDa auf 72 kDa erhöht wurde.

**In Artikel 2** wurden die Oberfläche von PEMs aus Polyelektrolyten unterschiedlicher molarer Massen untersucht. Die Oberflächenrauigkeit und die Dicke des Films wurden mit Röntgenreflektometrie und Ellipsometrie bestimmt. Die Oberflächentopografie wurde mit AFM und SEM aufgenommen. Alle PEMs wurden aus PE-Lösungen mit 0,1 mol/L NaCl hergestellt.

Die Oberfläche der PEM, präpariert aus langem PSS und kurzem PDADMA oder langem PSS und langem PDADMA, war immer flach. Bei einer Filmzusammensetzung aus langen Polykationen ( $M_w(\text{PDADMA}_{\text{lang}}) = 322 \text{ kDa}$ ) und kurzen PSS Molekülen ( $M_w(\text{PSS}_{\text{kurz}}) = 10,7 \text{ kDa}$ ) wurden drei Wachstumsregime identifiziert: exponentiell, parabolisch und linear. Im exponentiellen Wachstumsregime bildet sich nach etwa sieben Beschichtungsschritten von PDADMA/PSS (*eng.* bilayers, bl) eine granulare Oberflächenstruktur aus mit einer Oberflächenrauigkeit von 1,6 nm und einer lateralen Periodizität von 70 nm. Mit zunehmender Schichtzahl nimmt die Oberflächenrauigkeit sowie die laterale Periodizität zu. Im parabolischen Wachstumsbereich aggregieren die Strukturen zu Säulen, mit einer Oberflächenrauigkeit bis zu 23 nm und einer lateralen Periodizität bis zu 210 nm. Im linearen Wachstumsregime sind die säulenförmigen Domänen vollständig ausgebildet und die Oberflächenstruktur ändert sich nicht mehr. Diese Strukturen wurden schon während der Präparation, bereits vor dem Trocknen beobachtet. Dies zeigt, dass sich die Strukturen während der Abscheidung von PDADMA/PSS bilden.

Bei Beobachtungen im Vakuum (SEM) war im linearen Bereich die Säulenstruktur bei der PDADMA terminierten PEM ausgeprägter als bei der PSS terminierten.

Diese Strukturen bilden sich nur im Film mit anfänglichem exponentiellem Wachstum, d.h. wenn kurzen Ketten durch den ganzen Film diffundieren können. Das legt nahe, dass es für die Strukturbildung nicht ausreicht, dass der Polyelektrolyt kurz ist, sondern dass es auch beweglich sein muss.

---

Um dies näher zu untersuchen wurde **in Manuskript 1** die molare Masse des PSS variiert. Es wurden PEMs aus langem 322 kDa PDADMA und kurzem 6,5 kDa und 3,9 kDa PSS hergestellt und mit den Messungen von PEMs aus 10,7 kDa PSS verglichen.

Die Verkürzung von PSS hat subtile Auswirkungen auf den Filmaufbau und die Selbststrukturierung. Für PEM aus PSS mit einer molaren Masse von 6,5 kDa konnten nur zwei Wachstumsregime ermittelt werden: ein exponentielles und ein lineares Wachstumsregime. Der Übergang vom exponentiellen zum linearen Wachstum erfolgte bei 28 Doppelschichten. Bei PEMs, die aus 3,9 kDa PSS hergestellt wurden, wurde bis zu 29 bl nur ein exponentielles Wachstum beobachtet. Dies zeigt, dass eine Verringerung der molaren Masse von PSS das exponentielle Wachstum auf eine größere Anzahl von abgeschiedenen Doppelschichten ausdehnt. Dies ist auf die zunehmende PSS-Diffusion zurückzuführen.

In allen Filmen wurden Selbststrukturierungen beobachtet. Der Abstand und die Höhe der säulenartigen Domänen nehmen mit jeder abgeschiedenen PDADMA/PSS-Doppelschicht deutlich zu. Der durchschnittliche Domänenabstand ändert sich weniger und korreliert mit den vertikalen Wachstumsregimen. Der Domänenabstand schwankt zwischen 70 nm und 750 nm. Die größten lateralen Abstände und ein längeres exponentielles Wachstumsregime wurden mit dem kürzesten PSS (3,9 kDa) erreicht, was auf die hohe Mobilität des PSS zurückgeführt wird. Die Domänenhöhe ist immer kleiner als der Domänenabstand. Wenn die PEM mit PDADMA terminiert ist, sind die Oberflächenrauigkeit und der durchschnittliche Abstand größer als bei PSS terminierten Filme in Wasser und nach dem Trocknen.

Darüber hinaus wurden zwischen den Domänen Filamente beobachtet. Die Filamente bestehen aus PDADMA/PSS-Komplexen. Eine mögliche Vermutung ist, dass diese Komplexe zwischen den Domänen diffundieren und ihren Abstand anpassen.

Die Oberflächenstruktur des Films aus PSS 10,7 kDa zeigt eine symmetrische gaußförmige Höhenverteilung in allen drei Wachstumsregimen von 5 bis 40 bl. Für die kurze PSS war eine solche Verteilung nur bis 15 bl (6,5 kDa) bzw. 20 bl (3,9 kDa) zu beobachten. Danach wurde für 6,5 kDa schiefe Verteilung mit Ausläufern zu größeren Höhen beobachtet. 3,9 kDa PSS zeigte dann sogar eine bimodale Höhenverteilung.

Die lineare Ladungsdichte von PDADMA ist etwa halb so groß wie die von PSS. Folglich adsorbiert PDADMA in einer büstenartigen Konformation. Wenn die oberste Schicht PDADMA ist, dann ist das PDADMA-Molekül nicht fest an die Oberfläche gebunden. Daher ist die durch die Oberflächenspannung erzeugte Kraft für PDADMA groß genug, um zu einer Veränderung der Oberflächenmorphologie und folglich zu einer kleineren Gesamtoberfläche zu führen.

---



Außerdem sind die Domänen in 1 M NaCl-Lösung stabil, schrumpfen aber in 2 M NaCl enorm, während ihr Abstand leicht zunimmt.

Diese Untersuchungen zeigten, dass die Mobilität des Polyelektrolyten PSS die Voraussetzung für den Aufbau einer strukturierten Oberfläche in einem PEM-System aus PDADMA/PSS ist. Diese Ergebnisse zeigten auch, dass die Verkürzung der Kette der PSS-Moleküle die Herstellung von Filmen erleichtert, deren Dicke und Selbststrukturierung je nach dem gewünschten Zweck angepasst werden kann. Solche Filme können in der Medizin und Biologie als geeignetes Substrat zur Optimierung der Adsorption von Zellen und anderen Molekülen oder als Nanofilter effektiv eingesetzt werden.

In dieser Dissertation konnte ich zeigen, wie die Verkürzung der Kette der PSS-Moleküle zur Bildung einer lateralen selbststrukturierten Oberfläche führt und wie die zunehmende Mobilität der PSS-Moleküle die Oberflächenmorphologie signifikant beeinflusst.

---

## 5 Weiterführende Experimente und Ausblick

In diesem Abschnitt befasste ich mich mit weiteren Ideen und Experimenten, die zur Entwicklung der vorgestellten Artikel führen und eine neue Perspektive für Untersuchungen auf dem Gebiet der hergestellten Polyelektrolyt-Multischichtfilme aus PDADMA/PSS eröffnen.

In weiteren Untersuchungen zum Thema Diffusion in PEM konnte ich experimentell zeigen, dass die Diffusion linearer PSS-Moleküle mittels einer einzelnen Schicht aus linearem PAH (Polyaminhydrochlorid) in dem Multischichtfilm blockiert werden kann. Die PAH-Schicht dient als eine Barriere. Die Vorteile dieser Barriere liegen zum einen darin, dass die Diffusion der PSS-Moleküle innerhalb des Films unabhängig von der molaren Masse blockiert werden kann. Die PAH-Schicht kann während der Abscheidungsschritte an beliebiger Stelle eingefügt werden, um die Diffusion zwischen bestimmten Schichten zu blockieren. Diese Idee kann in der Anwendung in der pharmazeutischen Industrie eine große Rolle spielen, indem es z.B. einen bestimmten Teil des Films vor der Einwirkung einer konzentrierten NaCl-Lösung schützt und nur die verbleibenden Teile des Films modifizieren lässt. Die Ergebnisse und Mechanismen dieser Barriere sind im Unterabschnitt **5-1** dargestellt und diskutiert.

In weiteren Experimenten untersuchte ich die Selbststrukturierung in PEM genauer. In Zusammenhang mit **Artikel 2** und **Manuskript 1** konnte ich zeigen, dass Selbststrukturierung in einem PEM-System aus PDADMA/PSS-Doppelschichten auftreten kann, wenn die molare Masse des verwendeten PSS-Moleküls zwischen 3,9 kDa und 14,9 kDa liegt. In diesem System wurde die molare Masse von PDADMA als konstant bei 322 kDa gehalten und die zusätzliche NaCl-Konzentration in Polyelektrolytlösungen betrug 0,1 mol/L. Die Ergebnisse sind im Unterabschnitt **5-2** präsentiert.

Ferner untersuchte ich das Verhalten der Oberflächenrauigkeit und des durchschnittlichen Abstands der Oberflächenmerkmale in aus PDADMA/PSS hergestellten Filmen nach dem Ausheilen in NaCl-Lösung. Überraschenderweise nahm die Oberflächenrauigkeit im exponentiellen Wachstumsregime nicht monoton ab, sondern in Form einer gedämpften Oszillation. Erst mit zunehmender Anzahl der abgeschiedenen PDADMA/PSS-Paare geht die Abnahme der Oberflächenrauigkeit von einer gedämpften Oszillation zu einem exponentiellen Verlauf über. Die Oberflächenrauigkeit und der durchschnittliche Abstand der Oberflächenmerkmale wurden in Abhängigkeit von der Ausheilzeit mit einer Auflösung von 30 Sekunden verglichen. Die Ergebnisse sind im Unterabschnitt **5-3** diskutiert.

---

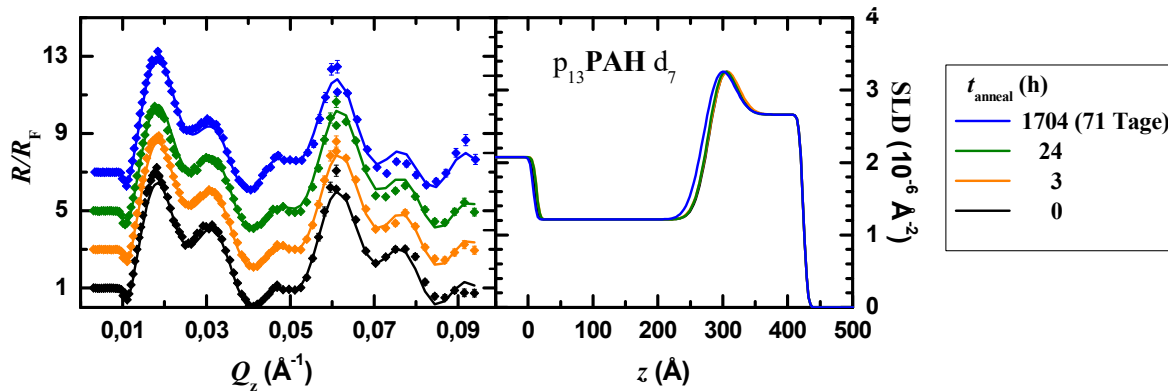
### 5.1 Lineares Polyaminhydrochlorid als langzeitstabile Diffusionsbarriere zwischen Polyelektrolytschichten in PDADMA/PSS-Multischichtfilmen\*

Das Ziel dieses Experiments ist es, die interne Struktur des Films mittels der Neutronenreflexionsmethode zu untersuchen. Die Filme wurden aus Polyethylenimin (PEI) ( $M_w = 75$  kDa), Polydiallyldimethylammonium (PDADMA) ( $M_w = 45$  kDa), Polyaminhydrochlorid (PAH) (mit  $M_w = 56$  kDa) und Polystyrolsulfonat (PSS oder deuteriertem PSS-d) ( $M_w = 76$  kDa) mit Hilfe der Tauchmethode hergestellt. Alle verwendeten Polyelektrolytlösungen wurden aus einer Konzentration von 1 mmol/L (bezogen auf die Monomerkonzentration) und 0,1 mol/L NaCl angefertigt. Jeder Film besteht aus einem Block protonierten (p) und einem Block deuteriertem (d). Die Abscheidungsschritte wurden in der folgenden Reihenfolge durchgeführt: Die erste Doppelschichtadsorption beginnt mit PEI/PSS, die Ablagerung setzt sich mit einem aus 12 protonierten (PDADMA/PSS) Block fort, dann wird eine einzelne deuterierten Doppelschicht (PAH/PSS-d) adsorbiert und schließlich endet die Abscheidungsprozess mit Adsorption eines aus 6 deuterierten (PDADMA/PSS-d) Block.

Nach der Präparation wird der Film in 1 mol/L NaCl-Lösung mit unterschiedlichen Ausheilungszeiten (*eng.* Annealing time,  $t_{anneal}$ ) ausgeheilt. Durch die Ausheilung in NaCl-Lösung werden die elektrostatischen intrinsischen Bindungen durch extrinsische Bindungen ersetzt.<sup>24</sup> Dies führt dazu, dass die Polyelektrolytketten beweglicher werden und innerhalb des Filmes diffundieren. Diese Bewegung kann nun mit Hilfe der Neutronenreflexion vor und nach der Ausheilung untersucht werden, genauer aus dem Profil der Streulängendichte. Der Übergang zwischen den protonierten und deuterierten Blöcken wird durch die Breite interne Grenzfläche ( $\sigma_{int}$ ) beschrieben. Wenn die Breite der internen Grenzfläche zwischen den beiden Blöcken nach der Ausheilung aufgrund von Interdiffusion zunimmt, deutet dies darauf hin, dass eine Vermischung von protonierten und deuterierten Polyelektrolyten im Film stattfindet. Daraus wird der Diffusionskoeffizient von PSS ( $D_{PSS}$ ) innerhalb von PEMs bestimmt.

Nestler et al. untersuchten dasselbe System unter Verwendung eines verzweigten PEI in der Mitte der PEM.<sup>19</sup> Sie zeigten, dass die PEI-Schicht die interne Grenzfläche nach 3 Stunden Ausheilung in 1M NaCl immer noch undurchlässig hält und daher als Sperrschicht eingestuft werden kann. Denn die Monomerbindungen zwischen PEI/PSS sind bei einem neutralen pH-Wert stärker als die von PDADMA/PSS. Erst nach einer Ausheilungszeit von mehr als 3 Stunden wurde eine Zunahme der Breite der inneren Grenzfläche festgestellt. So war nach einer Ausheilungszeit von 72 Stunden die interne Grenzfläche doppelt so breit wie im ursprünglichen Zustand.<sup>19</sup>

\*Amir Azinfar (A.A) und Christiane A. Helm (C.A.H.) konzipierten und gestalteten die Experimente. A.A. präparierte die Proben. A.A. führte Neutronen-messungen und Rasterkraftmikroskopie sowie Datenauswertungen durch. C.A.H. beantragte die Neutronenmesszeiten. A.A. und C.A.H. diskutierten und optimierten die Daten, um sie für eine Veröffentlichung vorzubereiten. Ich danke dem HZB Berlin, Deutschland, für die Neutronenstrahlungszeit und die exzellente Unterstützung sowie meinen Kollegen Dr. Annetrin Sill und Sven Neuber für ihre Hilfe an der HZB-Neutronenanlage.



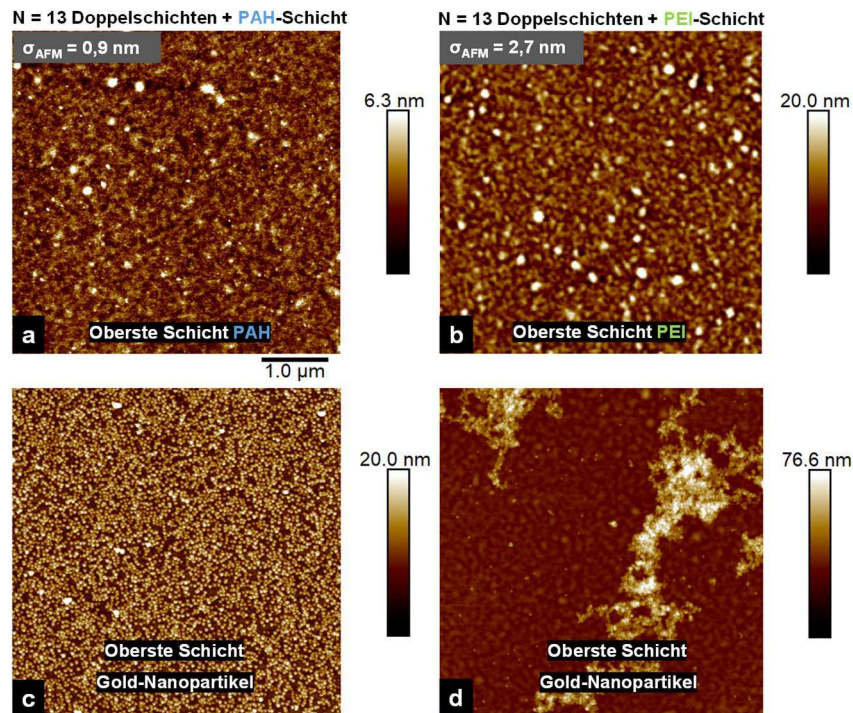
**Abb. 3.** Normalisierte Neutronenreflexionskurven (links) und entsprechende SLD-Profile (rechts) von PEM, hergestellt aus 13 protonierten Doppelschichten, eine innere Doppelschicht aus linearen PAH und PSS und 6 deuterierten Doppelschichten (PDADMA/PSS-d). Angegeben sind die Messung direkt nach der Präparation (schwarz) und die Ausheilung in 1 mol/L NaCl-Lösung mit Ausheilzeiten ( $t_{anneal}$ ) von 3 Stunden (orange), 1 Tag (grün) und 71 Tagen (blau). Zur Verdeutlichung wurden die Reflexionskurven vor und nach der Ausheilung voneinander verschoben.

Im Vergleich zu PEI konnte ich zeigen, dass die Adsorption einer linearen PAH-Schicht in der Mitte der PEM eine langfristig stabile Barriere schaffen kann. Abbildung 3 zeigt die Neutronenreflexionskurven (links) und die zugehörigen SLD-Profile vor ( $t_{anneal} = 0$ ) und nach der Ausheilung in 1 mol/L NaCl-Lösung bei unterschiedlichen Ausheilungszeiten für PEMs mit einer adsorbierten einzelnen PAH-Schicht in der Mitte ( $p_{13}PAHd_7$ ). Aus dem Streulängendichteprofil im deuterierten Block tritt ein Peak ( $SLD = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) in der Nähe der internen Grenzfläche hervor, weil die das Volumen eines PSSd/PAH Monomerpaars kleiner und seine SLD daher größer als die eines PSS-d/PDADMA Paares ist. Die Halbwertsbreite (*eng.* Full Width at Half Maximum, FWHM) dieses Peaks war  $36 \text{ \AA}$ , welche auf die Dicke der PAH/PSS-d Doppelschicht beziehen lässt. Ein ähnlicher Peak im deuterierten Teil des SLD-Profils wurde von Nestler auch für Filme mit der PEI/PSS d-Doppelschicht beobachtet.<sup>19</sup>

Die Breite der internen Grenzfläche war vor der Ausheilung ( $t_{anneal} = 0$ , schwarze Kurve)  $\sigma_{int} = 35 \text{ \AA}$ . Nach der Ausheilung sollte die Breite der internen Grenzfläche zunehmen. Diese Veränderung muss sich auch in einer Verringerung der Amplitude des Interferenzmusters der Neutronenreflexionskurve zeigen. Beispielsweise nimmt die Höhe der ersten Kiessig-Oszillation bei  $0,017 \text{ \AA}^{-1}$  nach einer langen Ausheilzeit ab.

Nach 71 Tagen Ausheilung (Abb. 3, blaue Kurve) wurde jedoch keine Amplitudenänderung des Interferenzmusters und keine Verbreiterung des Streulängendichteprofiles zwischen protonierte und deuterierten Blöcke beobachtet. Dies zeigt, dass die interne PAH-Schicht eine langzeitstabile, undurchdringliche Barriere gegen die Diffusion von Polyelektrolyten bilden kann.

Um den Mechanismus des Verhaltens der PAH-Schicht als Barriere an der Grenzfläche besser zu verstehen, habe ich die Oberflächentopographie der mit PAH terminierten PEM mittels AFM untersucht. Um außerdem Aussagen über den Ladungszustand der Oberfläche zu treffen, wurden in einem weiteren Schritt geladene Gold-Nanopartikel (AuNp) adsorbiert. Die Ergebnisse wurden dann mit einem mit PEI terminierten PEM verglichen.



**Abb. 4.** AFM-Bilder ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) von zwei Filmen mit verschiedener oberster Schicht. Jeder Film besteht aus 13 Doppelschichten und einer einzigen Schicht:  $(\text{PEI}/\text{PSS})_1 (\text{PDADMA}/\text{PSS})_{12}$  (PAH oder PEI). Die oberste Schicht des Films in (a) ist mit einer PAH-Schicht terminiert, während der Film in (b) mit einer PEI-Schicht terminiert ist.  $\sigma_{AFM}$  (*eng.* root mean square, rms) ist die Oberflächenrauigkeit, die für die Filme in a und b angegeben sind. Beide Filme wurden danach 30 Minuten lang in eine Abscheidungslösung mit 1 mM konzentrierten Goldnanopartikeln getaucht. Anschließend wurden die Filme dreimal mit reinem Wasser gewaschen und langsam mit  $\text{N}_2$  getrocknet. Im Anschluss daran wurde die Oberfläche jedes Films an der Luft abgebildet (c und d). Alle AFM-Messungen wurden unter Umgebungsbedingungen durchgeführt (r.F. = 40%) und im Tapping-Modus durchgeführt. Beachten Sie die unterschiedlichen Höhenskalen in den Bildern.

Um zu untersuchen, warum ist eine lineare PAH-Schicht als eine Barriere wirksamer als eine verzweigte PEI-Schicht, um die Diffusion der Polyelektrolyte an der internen Grenzfläche und auch innerhalb des Films zu verhindern, habe ich zwei verschiedene PEMs hergestellt. Die PEMs bestehen aus 13 identischen protonierten Doppelschichten aus  $(\text{PEI}/\text{PSS})_1 (\text{PDADMA}/\text{PSS})_{12}$  und der obersten Schicht aus einer Polykation. Der Unterschied zwischen den Filmen ist in der obersten Schicht. Ein PEM ist mit PAH terminiert (Abb.4. a), während der

andere mit PEI terminiert ist (Abb.4.b). Die Oberfläche der beiden Filme wurde mittels AFM gescannt (Abb.4. a und b). Es wurde keine signifikante Oberflächenmorphologie beobachtet.

Die Oberflächenrauigkeit war jedoch unterschiedlich. Die PEM mit PEI-Schicht war dreimal rauer als die PEM mit PAH-Schicht. Dies deutet darauf hin, dass die Adsorption zwischen den PAH-Monomeren und den PSS-Monomeren eine flachere Konformation als bei den PEI-PSS-Monomeren bilden kann. Dies hängt damit zusammen, dass die Polyelektrolytketten von PSS und PAH beide eine lineare Struktur aufweisen.

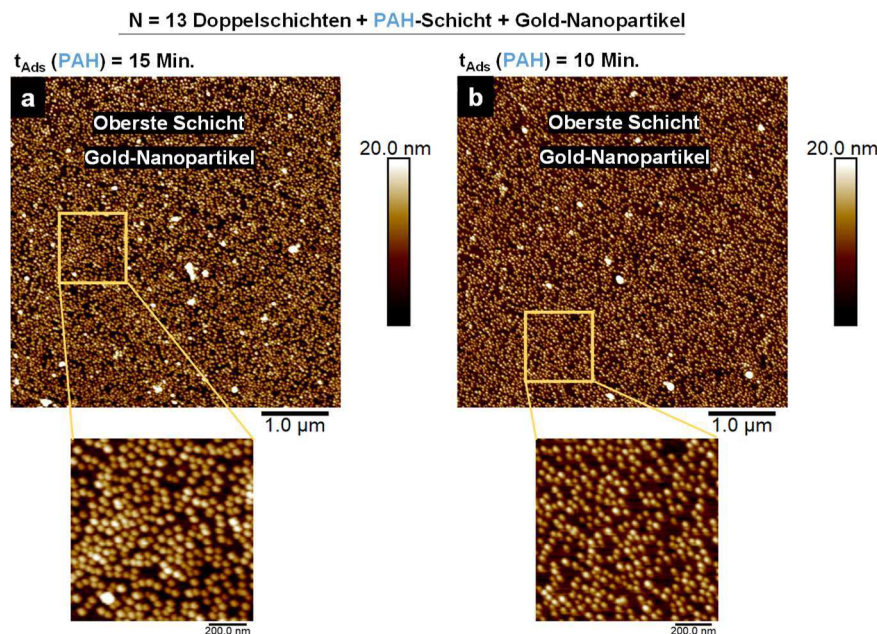
Um die Verteilung von PAH und PEI als oberste Schicht auf der PEM zu bestimmen, habe ich beide Filme 30 Minuten lang in Gold-Nanopartikel-Lösung (AuNp-Lösung) getaucht. Die Konzentration der AuNp-Lösung war 2,4 nmol/L. Die Gold-Nanopartikel (AuNp) sind elektrostatisch negativ geladen. Daher können sie von PAH und PEI aufgrund einer elektrostatischen Anziehungskraft adsorbiert werden. Dies bedeutet, dass die Gold-Nanopartikel die Rolle der PSS-Moleküle übernehmen werden. Die Idee war, dass man durch die Ablagerung der Gold-Nanopartikel auf der PAH- und PEI-Schicht die monomeren Bindungen sowie die Konformationen zwischen PAH/PSS und PEI/PSS so gut wie möglich visualisieren kann.

Abbildung 4c zeigt die Oberflächentopografie von Film in Abb.4a nach der Adsorption der Gold-Nanopartikel. Wie man es sieht, die Gold-Nanopartikel wurden in eine einzelne Schicht adsorbiert und sich homogen verteilt. Außerdem füllten sie die Filmfläche ( $25 \mu\text{m}^2$ ) aus. Dies deutet darauf hin, dass die PAH-Ketten gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche abgelagert und flach adsorbiert werden. Wenn man nun die Konturlänge (die maximale Länge des Moleküls in seiner gestreckten Form:  $L_c = n \cdot b$ ) des PAH-Moleküls kennt, kann man ungefähr berechnen, wie viele Gold-Nanopartikel an eine PAH-Polyelektrolytkette gebunden sind. Teilt man die molare Masse des PAH-Moleküls durch die molare Masse seines Monomers, erhält man den Polymerisationsgrad ( $n = 599$ ). Für die Bindungslänge ( $b$ )  $0,25 \text{ nm}$ ,<sup>143</sup> so dann ergibt sich eine Konturlänge  $149,7 \text{ nm}$ . Der Durchmesser ( $d$ ) der Gold-Nanopartikel war  $14 \text{ nm}$ . Diese kann aus der durch Röntgenreflektometrie gemessenen oszillierenden Kurve mit der Gleichung  $d = 2\pi/\Delta Q_z$  berechnet werden. Den Durchmesser lässt sich aber auch aus der unterschiedlichen Höhenskalen in den AFM Bildern a und c bestimmen ( $d \sim 14 \text{ nm}$ ). Folglich ist zu erwarten, dass an jede PAH-Kette etwa 11 Gold-Nanopartikel gebunden sind.

Abbildung 4d veranschaulicht die Oberflächentopografie des Films in Abb. 4b (der mit PEI abgeschlossen wurde) nach der Ablagerung von Gold-Nanopartikeln. Die Filmoberfläche in Abb. 4d war signifikant unterschiedlich zu Abb. 4c. Die Goldnanopartikel waren inhomogen auf der Oberfläche verteilt. Die Gold-Nanopartikel waren größtenteils aggregiert. Die Aggregation der Gold-Nanopartikel war an einer Stelle stärker ausgeprägt als an einer anderen. Anhand

der Höhenskala des AFM-Bildes in Abb. 4d kann man abschätzen, dass diese Aggregation aus maximal 5 Gold-Nanopartikeln besteht.

Die Beobachtung in Abb. 4d lässt vermuten, dass die PEI-Polyelektrolytketten in der Tat nicht flach adsorbieren können, was möglicherweise auf ihre verzweigte Struktur zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist die Ablagerungsdichte von Goldnanopartikeln auf der linearen PAH-Schicht höher als auf der verzweigten PEI-Schicht. Die Anzahl der deponierten Gold-Nanopartikel wurde mit dem ImageJ Programm bestimmt. Diese Zahl betrug ungefähr bei einer Scangröße von  $25 \mu\text{m}^2 \sim 5500$ . Diese Art der Ablagerungsdichte verhindert, dass die Polyelektrolyte durch die Schicht diffundieren, wodurch eine langfristige Barriere entsteht. Im Vergleich dazu können PEI/PSS zwar starke Monomer-Monomer-Bindungen bilden, diese sind jedoch ungleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, so dass sie nach langer Ausheilungszeit ( $t_{\text{anneal}} > 3 \text{ h}$ )<sup>19</sup> in NaCl-Lösung nicht als Barrierschicht stabil bleiben können.

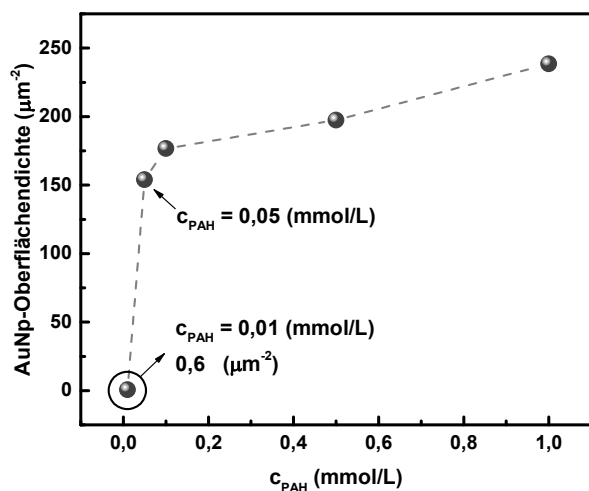


**Abb. 5.** AFM-Bilder ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) der Oberflächenmorphologie von zwei Filmen. Jeder Film besteht aus 13 Doppelschichten und einer PAH-Schicht sowie Gold-Nanopartikeln als oberste Schicht. Die Adsorptionszeit von PAH ( $t_{\text{Ads}}(\text{PAH})$ ) in (a) betrug 15 Minuten, während die in (b) 10 Minuten dauerte. Die Adsorptionszeit der Goldnanopartikel war 30 Minuten. Die Anzahl von Goldnanopartikeln war in beiden Filmen ziemlich gleich: Dieser Betrag in a  $\sim 6110$  und b  $\sim 5960$ . Zur Verdeutlichung der Gold-Nanopartikel, ist eine Vergrößerung von  $1 \mu\text{m}^2$  ( $\sim 270$  Gold-Nanopartikel) angezeigt. Alle AFM-Messungen wurden in Luft und im Tapping-Modus durchgeführt.

Nun bleibt die Frage, wie man die Diffusion von Polyelektrolyten gegen die PAH-Barriere ermöglichen oder regulieren kann. Um diese Frage zu beantworten, habe ich zwei Parameter untersucht. Die Adsorptionszeit von PAH ( $t_{\text{Ads}}(\text{PAH})$ ) und die Konzentration der PAH-Lösung ( $c_{\text{PAH}}$ ) unter zwei Zuständen: (1) Wenn die Konzentration der PAH-Lösung konstant ist, aber

die Adsorptionszeit der PAH-Lösung variiert. (2), wenn die Konzentration der PAH-Lösung variiert, aber die Adsorptionszeit der PAH-Lösung und die Adsorptionszeit der Goldnanopartikel ( $t_{\text{Ads}}(\text{AuNp})$ ) konstant ist.

Zu (1): Zunächst wurde die Adsorptionszeit der PAH-Lösung von 30 Minuten auf die Hälfte und ein Drittel reduziert. Abb. 5 zeigt die Oberflächentopografie des Films nach 30 Minuten Adsorption der Goldnanopartikel. Die Adsorptionszeit der PAH-Schicht für die Filme in den Abbildungen 5a und 5b betrug 15 Minuten bzw. 10 Minuten. Die Verteilung der Goldnanopartikel war wiederum homogen, unabhängig von den PAH-Adsorptionszeit. Es wurde kein aggregierter Zustand der Goldnanopartikel beobachtet, und die Ablagerung der Goldnanopartikel erfolgte in Form einer Monoschicht. Die Anzahl von Gold-Nanopartikeln blieb außerdem in beide Filmen ungefähr gleich mit circa 6000 Partikel. Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Adsorptionszeit von 10 Minuten für PAH ausreicht, um die PAH-Ablagerung auf der Oberfläche zu sättigen. Aus diesem Grund belasse ich die Adsorptionszeit der PAH-Lösung für weitere Untersuchungen im zweiten Zustand (2) bei 10 Minuten. Die Adsorptionszeit der Goldnanopartikel bleibt wie zuvor konstant bei 30 Minuten. Das Einzige, was variiert, ist die Konzentration der PAH-Lösung.



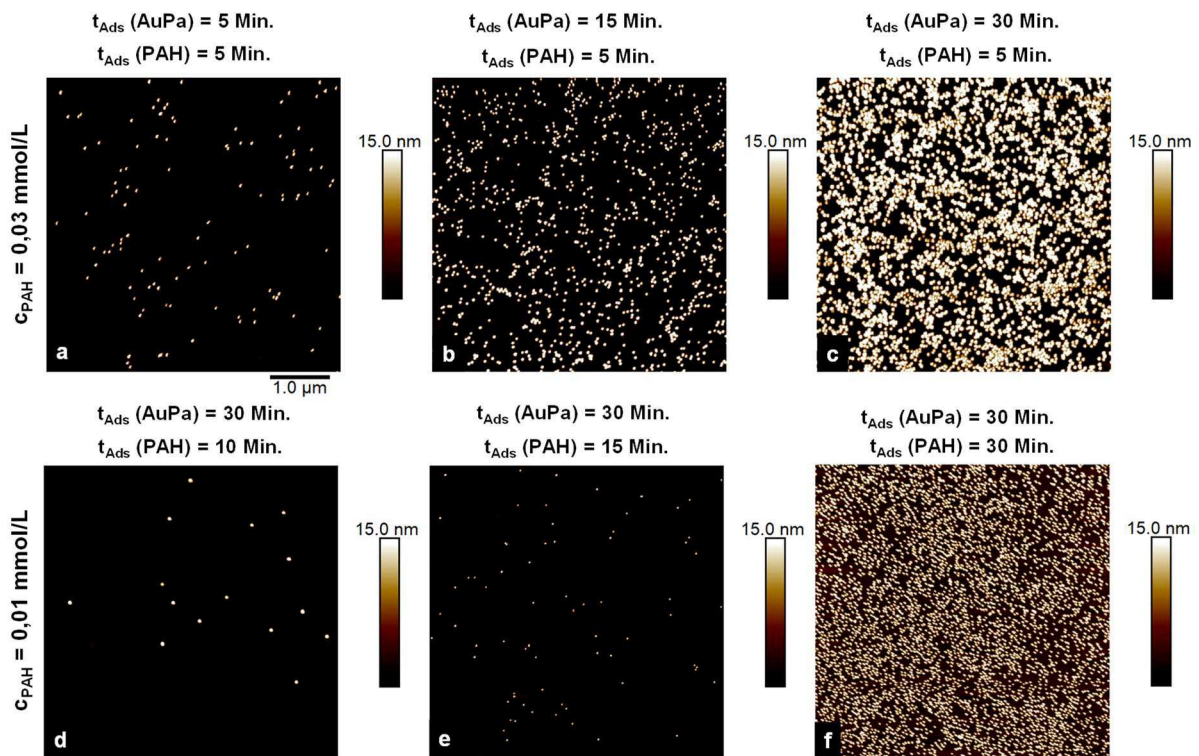
**Abb. 6.** AuNp-Oberflächendichte als Funktion der Konzentration der PAH-Lösung. Die Oberflächendichte wurde aus AFM-Bildern ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) berechnet. Jeder Film besteht aus 13 Doppelschichten und einer PAH-Schicht und Goldnanopartikeln als oberste Schicht. Die Konzentration der PAH-Lösung variierte von 0,01 mmol/L bis 1 mmol/L. Die Adsorptionszeit der PAH-Lösung und der Goldnanopartikel blieb konstant bei 10 Minuten bzw. 30 Minuten.

Abb. 6 stellt die Oberflächendichte (*eng.* Surface density,  $N_s$ ) von AuPa auf PAH-Schicht in Abhängigkeit von der Konzentration der PAH-Lösung dar. Jeder Film wurde aus einer PAH-Schicht hergestellt. Die Konzentration der Ablagerungslösung von PAH wurde von 0,01 mmol/l bis 1 mmol/l variiert. Mit abnehmender Konzentration der PAH-Lösung nahm die Anzahl der abgelagerten AuNp pro  $\mu\text{m}^2$  monoton ab. Die Oberflächendichte der Goldpartikel nahm bei einer Änderung der PAH Konzentration von 1mmol/L auf 0,1 mmol/L um ein Drittel ab. Beim Übergang zu 0,01 mmol/L PAH sank die Oberflächendichte fast auf null  $\mu\text{m}^{-2}$ . D.h. durch eine Verringerung der PAH Konzentration die Menge des adsorbierten PAH verringert und damit die Barrierenwirkung abgeschwächt.



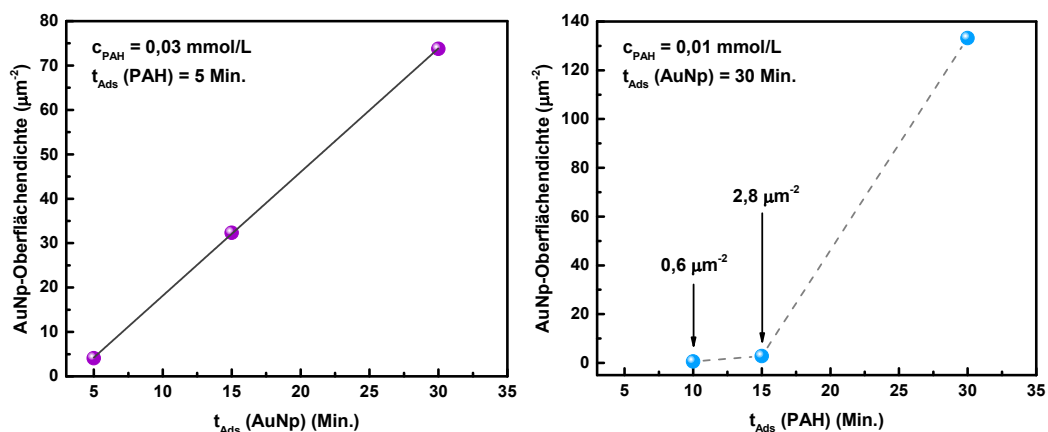
Deshalb betrachtete ich in weiteren Untersuchungen die Ablagerung der PAH-Schichten, deren Konzentration geringer als 0,05 mmol/L war. Interessant ist nun auch, wie sich die Adsorptionszeit von PAH und die Immersionszeit in die AuPa-Lösung auswirken könnten.

Anmerkung: Auf die Ablagerung von 13 PDADMA/PSS-Doppelschichten wurde hier verzichtet. Der Grund dafür war, dass die Rauigkeit des Siliziumsubstrats und die Rauigkeit der 13 PDADMA/PSS-Doppelschichten ungefähr gleich waren. Außerdem wollte ich nur das Adsorptionsverhalten von Gold-Nanopartikeln auf einer PAH-Schicht untersuchen. So sparte ich Material und Beschichtungszeit. Daher wurde das Siliziumsubstrat (Si) direkt in die PAH-Lösung getaucht und dann dreimal mit reinem Wasser gespült. Nach der Präparation der PAH-Schicht wurde Substrat/PAH in die AuNp-Lösung getaucht und dann dreimal in reinem Wasser gewaschen, leicht mit Stickstoff getrocknet und schließlich die Oberflächentopografie an der Luft mit AFM untersucht.



**Abb. 7.** AFM-Bilder ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) einer AuPa-Schicht auf Silizium/PAH mit unterschiedlichen Bedeckungen. Oben: Die PAH-Monoschicht in a, b und c wurde mit einer Konzentration von 0,03 mmol/l hergestellt. Die Adsorptionszeit von PAH wurde konstant auf 5 Minuten gehalten, während die Adsorptionszeit von AuPa 5 Minuten (a), 15 Minuten (b) und 30 Minuten (c) betrug. Unten: Die PAH-Monoschicht in d, e und f wurde aus einer Konzentration von 0,01 mmol/L präpariert. Die Adsorptionszeit von PAH betrug 10 Minuten (d), 15 Minuten (e) und 30 Minuten (f), während die Adsorptionszeit von AuPa bei 30 Minuten konstant gehalten wurde. Die Messung wurde im Tapping-Modus durchgeführt. Alle AFM-Messungen wurden an der Luft und unter Umgebungsbedingungen ( $r.F. = 40 \%$ ) durchgeführt.

Abb. 7 zeigt die AuPa-Bedeckung auf der PAH Monoschicht in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit der PAH  $t_{\text{Ads}}(\text{PAH})$  und der Adsorptionszeit der AuPa  $t_{\text{Ads}}(\text{AuNp})$ . Das Siliziumsubstrat wurde mit dem Polykation PAH in einer Konzentration von  $c_{\text{PAH}} 0,03 \text{ mmol/L}$  (oben: a, b, und c) und  $0,01 \text{ mmol/L}$  (unten: d, e, und f) funktionalisiert. Die Adsorptionszeit für die Funktionalisierung war unterschiedlich. In a, b und c war sie konstant (5 Minuten), während sie in d, e und f 10, 15 bzw. 30 Minuten betrug. Die Si/PAH wurde dann in die AuPa-Lösung getaucht. Die Eintauchzeit in die kolloidale Goldlösung war 5, 15 und 30 Minuten (a, b und c) bzw. konstant 30 Minuten in d, e und f. Die AFM-Bilder in Abb. 7a, b und c zeigen, dass die AuPa-Bedeckung mit zunehmender Abscheidungszeit von AuPa monoton zunimmt. Darüber hinaus wurde auch eine lineare Beziehung zwischen  $N_s$  und  $t_{\text{Ads}}(\text{AuNp})$  ermittelt (Abb. 8 links). Außerdem wurde auch eine Zunahme in der AuPa-Bedeckung beobachtet, wenn  $t_{\text{Ads}}(\text{AuNp})$  konstant und  $t_{\text{Ads}}(\text{PAH})$  variierte (Abb. 7d, e und f). Diese Zunahme war monoton jedoch nicht linear (Abb. 8 rechts). Die maximale AuPa-Bedeckung wurde in Abb. 7f beobachtet, wo die  $t_{\text{Ads}}(\text{AuNp})$  und  $t_{\text{Ads}}(\text{PAH}) = 30 \text{ Minuten}$  betragen. Die Anzahl der abgelagerten AuPa in Abb. 7f war  $\sim 3330$ , was eine Oberflächendichte  $133,2 \mu\text{m}^{-2}$  entspricht. Die geringste AuNp-Bedeckung wurde in Abb. 7d beobachtet, wo  $c_{\text{PAH}}$  und  $t_{\text{Ads}}(\text{PAH}) 0,01 \text{ mmol/L}$  bzw. 10 Minuten betragen. Die Oberflächendichte beträgt  $0,6 \mu\text{m}^{-2}$  ( $\sim$  null AuNp).

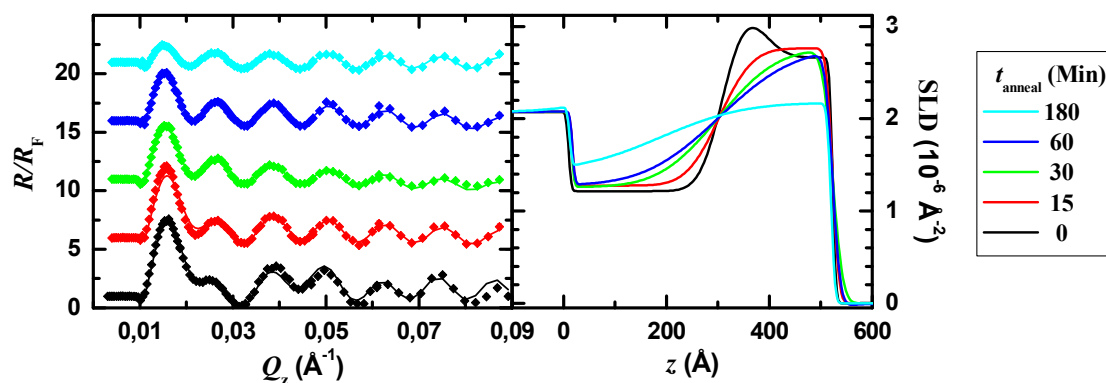


**Abb. 8** Die berechnete Oberflächendichte der AuNp-Bedeckung auf Si/PAH aus AFM-Bildern in Abb. 7. Links: Die Oberflächendichte steigt linear mit zunehmender Adsorptionszeit von AuNp innerhalb 30 Minuten. Die Steigung betrug  $2,7 (1 / \mu\text{m}^2 \cdot \text{Minuten})$ . Rechts: Die Erhöhung der Adsorptionszeit von PAH auf bis zu 15 Minuten veränderte die Oberflächendichte nur wenig. Die maximale Oberflächendichte wurde bei einer Adsorptionszeit von 30 min beobachtet. Der Anstieg der Oberflächendichte war nicht linear.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Adsorptionszeiten sowohl von PAH als auch von AuNp die Oberflächendichte sogar bei einer niedrigen PAH-Konzentration beeinflussen können. Die Oberflächendichte in Abb. 7f ist etwa halb so hoch wie die Oberflächendichte des AuNp in Abb. 5a, obwohl sich die Konzentrationen der beiden PAH-Lösungen um zwei Größenordnungen unterscheiden. Dies legt nahe, dass die PAH-Schicht, wie sie in Abb. 7c

und 7f mit der AuNp-Bedeckung zu sehen ist, immer noch dicht ist und die Polyelektrolyte die PAH Barriere nicht überwinden können. Aus den AuNp-Bedeckungen in Abb. 7a, b, d und e kann man jedoch schließen, dass die Polyelektrolyte vielleicht besser in die PAH-Schicht diffundieren können.

Um dies zu untersuchen, habe ich PEM aus p<sub>13</sub> PAH d<sub>7</sub> hergestellt, wie zuvor in Abb. 3 gezeigt. Der einzige Unterschied war, dass die Konzentration und die Adsorptionszeit von PAH 0,01 mmol/L bzw. 15 Minuten betragen (wie in Abb. 7e). Die interne Grenzfläche der Filme wurde mit der Neutronenreflexionsmethode (Abb. 9) untersucht und die PSS-Diffusion wurde bestimmt (Abb.10).



**Abb.9** Normalisierte Neutronenreflexionskurven (links) und entsprechende SLD-Profile (rechts) von PEM, hergestellt aus 13 protonierten Doppelschichten, eine innere Doppelschicht aus linearen PAH und PSS-d und 6 deuterierten Doppelschichten. Anmerkung: Die Konzentration von PAH ( $c_{PAH}$ ) und die Adsorptionszeit von PAH ( $t_{Ads}$  (PAH)) betragen 0,01 mmol/L bzw.15 Minuten. Angegeben sind die Messung direkt nach der Präparation (schwarz) und nach der Ausheilung in 1 mol/L NaCl-Lösung mit unterschiedlichen Ausheilzeiten ( $t_{anneal}$ ). Zur Verdeutlichung wurden die Reflexionskurven vor und nach der Ausheilung voneinander verschoben.

Abb.9 zeigt die Neutronenreflexionskurven (links) und dazugehörige SLD-Profile (rechts) von PEM präpariert aus linearen Polyelektrolyten mit Schichtfolgen p<sub>13</sub> PAH d<sub>7</sub>. Die PAH Schicht wurde aus einer Konzentration von 0,01 mmol/L und mit einer Adsorptionszeit von 15 Minuten präpariert. Eine Verringerung der PAH-Konzentration führt zu einer Abnahme der Streulängendichte für PAH/PSS-d an der internen Grenzfläche. Daher war die in Abb. 9 ermittelte maximale Streulängendichte für PAH/PSS-d ( $SLD = 2,96 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) niedriger als die maximale Streulängendichte ( $SLD = 3,25 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) in Abb. 3.

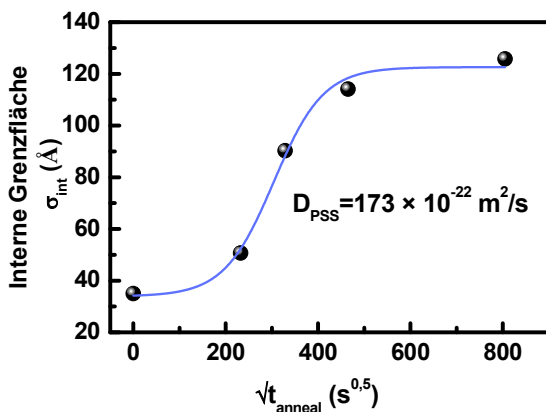
Die Breite der internen Grenzfläche der Probe war gleich nach der Präparation 35 Å. Nach der Ausheilung in 1 mol/L NaCl-Lösung für  $t_{anneal} = 15$  Minuten nahm die Breite der inneren Grenzfläche auf 50,6 Å zu. Nach 60 Minuten Ausheilung vergrößerte sich die Breite der inneren Grenzfläche etwa um das Dreifache (114,1 Å). Die Höhe der ersten Kiessig-Oszillation bei  $Q_z = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$  nahm deutlich ab. Nach 3 Stunden Ausheilung erfolgte die vollständige

Durchmischung zwischen protonierten und deuterierten Block. Die Beziehung zwischen der Breite der inneren Grenzfläche und der Ausheilungszeit lässt sich aus der Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes ableiten  $\sigma_{\text{int}} = (2D_{\text{PSS}}t_{\text{anneal}})^{0,5}$ , wobei D der Diffusionskoeffizient der PSS-Polyelektrolyte ist.

Die Gleichung zeigt, dass eine Zunahme der Grenzflächenbreite mit der Wurzel von Ausheilungszeit verbunden ist. Betrachtet man die Grenzflächenbreite der präparierten Probe vor dem Ausheilen  $\sigma_0$ , so kann die Gleichung modifiziert werden.<sup>19</sup>

$$\sigma_{\text{int}} = \sqrt{2D_{\text{PSS}}t_{\text{anneal}} + \sigma_0^2}$$

Der Diffusionskoeffizient der PSS-Polyelektrolyte senkrecht zum Film wurde dann aus Abb. 10 berechnet,  $D_{\text{PSS}} = 173 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ . Beim Vergleich mit der von Nestler et.al.<sup>19</sup> berechneten Diffusionskoeffizient der PSS-Polyelektrolyte für den gleichen Film ohne Barriere (als Referenz  $D_{\text{PSS}} = 160 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ ) zeigt einen minimalen Unterschied. Dies bedeutet, dass eine PAH-Schicht aus einer Konzentration 0,01 mmol/L sowie 15 minutigen Ablagerungszeit keine Barriere mehr gegen Diffusion der Polyelektrolyte darstellt. Denn es gibt zu wenige monomere Bindungen zwischen PAH und dem benachbarten PSS-d. Darüber hinaus kann man aus den AFM-Bildern in Abb. 9a, b, c und d schließen, dass der durchschnittliche Abstand zwischen PAH/PSS-d zu groß ist, was eine Ursache für die Diffusion der Polyelektrolyte sein könnte.

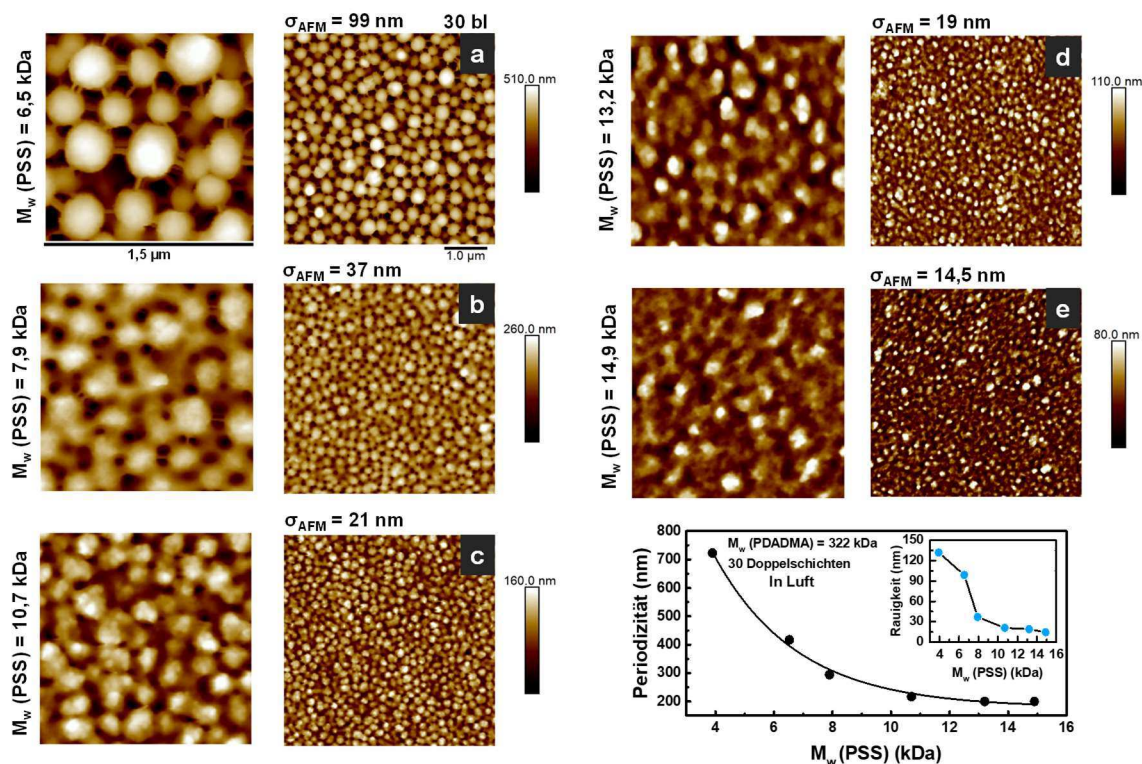


**Abb.10** Dargestellt ist die Breite der internen Grenzfläche als Funktion der Wurzel der Ausheilungszeit.  $\sigma_{\text{int}}$  wurde aus den Daten der gemessenen Neutronenreflexion vor und nach der Ausheilung in 1 mol/L NaCl-Lösung berechnet. Ermittelt wurde der Diffusionskoeffizient der PSS-Polyelektrolyte.

Diese Ergebnisse konnten zeigen, dass die lineare PAH-Monoschicht innerhalb der Polyelektrolyt-Multischichtfilme aus PDADMA/PSS als eine langzeitstabile Barriere dienen, wenn die PAH-Schicht ab einer Konzentration von  $c_{\text{PAH}} = 1 \text{ mmol/L}$  hergestellt wurde. Sinkt die  $c_{\text{PAH}}$ -Konzentration, können die Polyelektrolyte die Barriere überwinden. Bei einer niedrigen PAH-Konzentration unter 0,05 mmol/L beeinträchtigt auch die Adsorptionszeit von PAH die Stabilität der Barriere.

## 5.2 Selbststrukturierung in PDADMA/PSS-Multischichtfilmen: Ein Schwellenwert für die molare Masse PSS: $3,9 \text{ kDa} \leq M_w(\text{PSS}) \leq 14,9 \text{ kDa}$

Bisher wurde die Selbststrukturierung in PDADMA/PSS-Multischichtfilmen aus PSS mit einer molaren Masse von 10,7 kDa, 6,5 kDa und 3,9 kDa beobachtet. Eine kurze PSS-Polyelektrolytkette wird aufgrund ihrer Beweglichkeit als entscheidender Faktor für die Selbststrukturierung angesehen (siehe Artikel 2 und 3). Eine Zunahme der molaren Masse des Makromoleküls führt zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten des Makromoleküls. Daher interessierte mich, wo die Obergrenze für die molare Masse von PSS liegt, bei der die Selbststrukturierung in PDADMA/PSS-Systemen noch auftreten kann.



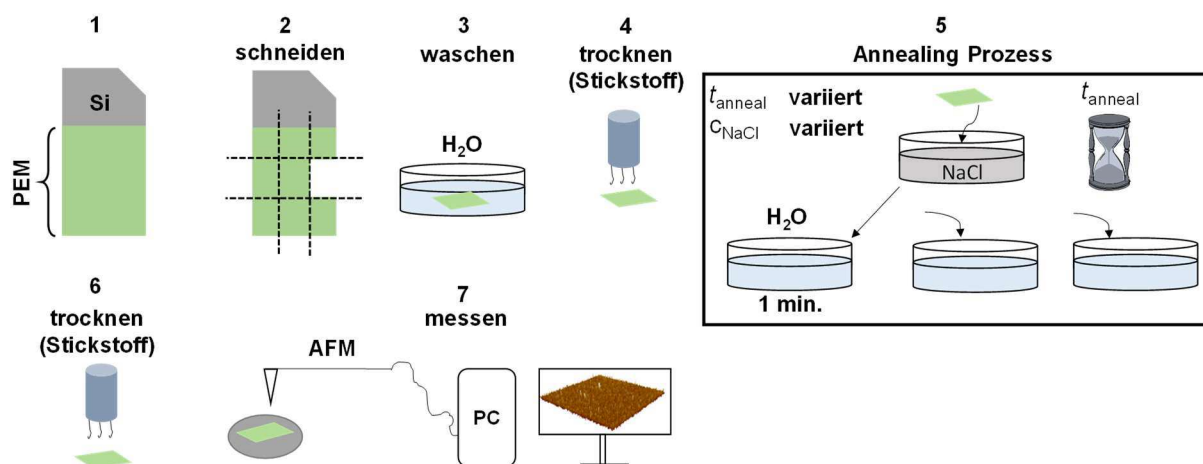
**Abb.11** AFM Bilder ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) der strukturierten Oberfläche von PEM präpariert aus PSS 6,5 kDa (a), 7,9 kDa (b), 10,7 kDa (c), 13,2 kDa (d) und 14,9 kDa (e). Jeder PEM wurde aus 30 Doppelschichten (b) präpariert. Der mittlere Abstand der Oberflächenmerkmale sowie die Oberflächenrauigkeit nehmen mit zunehmender molarer Masse von PSS ab.

In den vorherigen Kapiteln habe ich gezeigt, dass der mittlere Abstand zwischen den Oberflächenmerkmalen mit der Filmdicke monoton zunimmt. Deshalb habe ich die Untersuchung mit dicken Filmen begonnen. PSS-terminierte Filme, bestehend aus 30 PDADMA/PSS-Doppelschichten, wurden mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Bei der PEM aus PSS 14,9 kDa wurde weiterhin eine Selbststrukturierung beobachtet. Bei einer molaren Masse größer als 14,9 kDa war die Oberfläche flach. Abb. 11 zeigt die Oberflächentopographie der strukturierten PEMs und den mittleren Abstand (Periodizität) in Abhängigkeit von der molaren Masse von PSS.

### 5.3 Gedämpfte Oszillation der Oberflächenrauigkeit im exponentiellen Wachstumsregime von PDADMA/PSS-Multischichtfilmen

Wir haben beobachtet, dass sich die Oberflächenrauigkeit eines PDADMA/PSS Multischichtfilms in konzentrierten NaCl-Lösungen ändert. Mit zunehmender Ausheilungszeit nimmt die Oberflächenrauigkeit monoton ab. Die Daten zur Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Ausheilungszeit können leicht mit einer reziproken Funktion angepasst werden.<sup>55</sup>

In diesem Abschnitt zeige ich zum ersten Mal, dass die Salzausheilung des PDADMA/PSS-Multischichtfilms auch die Form einer gedämpften Oszillation haben kann. Das ist der Fall, wenn der Film sich noch im exponentiellen Wachstumsregime befindet. Daher wurde ein System untersucht, dessen Wachstum aus drei Regimen bestand: exponentiell, parabolisch und linear. PEMs wurden aus einem langen PDADMA,  $M_w$  (PDADMA) = 322 kDa, und einem kurzen PSS,  $M_w$  (PSS) = 10,7 kDa, präpariert. Alle verwendeten Polyelektrolytlösungen wurden aus einer Konzentration von 1 mmol/L (bezogen auf die Monomerkonzentration) und zusätzlich 0,1 mol/L NaCl angefertigt.

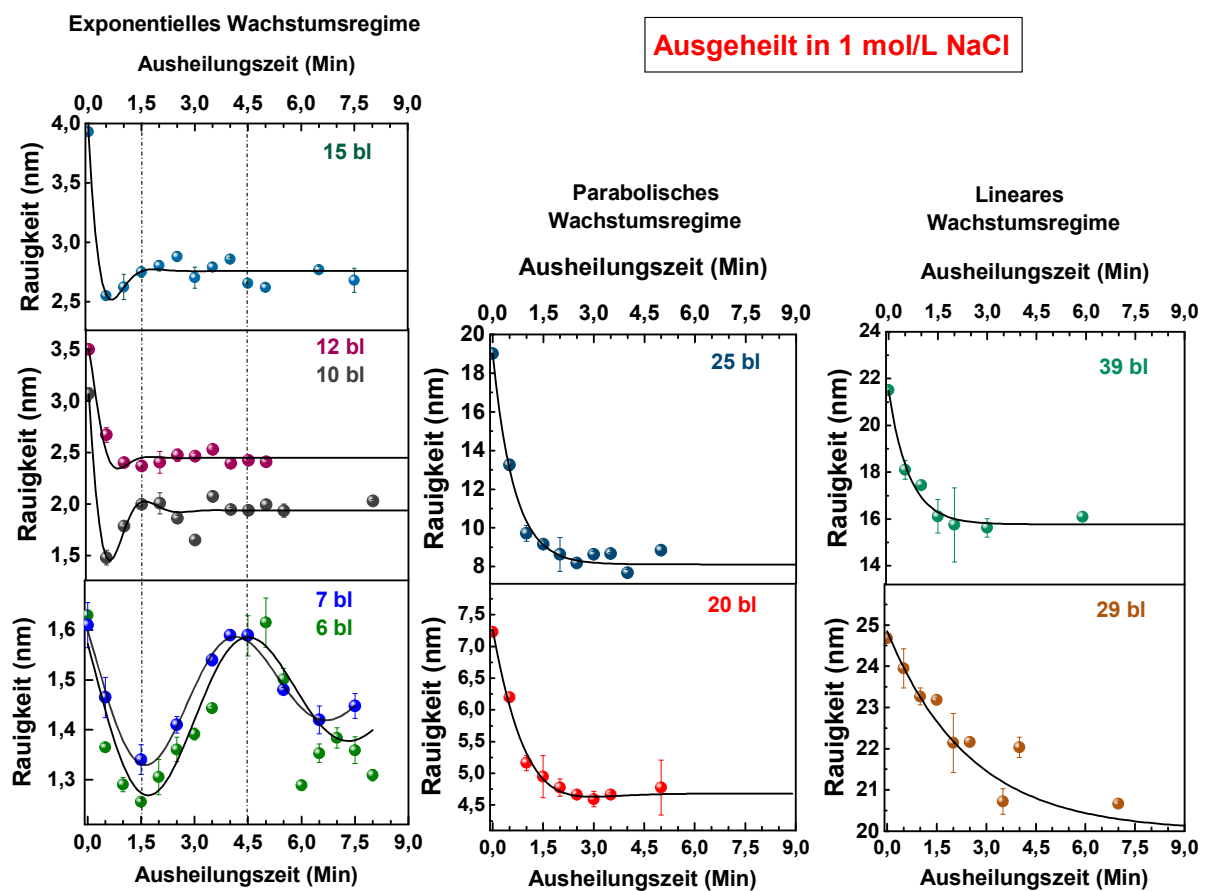


**Schema 6.** Übersicht über den Ausheilungsprozess (Annealing) und den experimentellen Aufbau. Die frisch präparierten PEMs (1) wurden in mehrere kleinen Stücke geschnitten (2). Jedes Stück wurde gewaschen (3), in einem leichten Stickstoffstrom getrocknet (4) und für verschiedene Zeiten in NaCl-Lösung eingetaucht (5), dann dreimal in Wasser gewaschen (5), in einem leichten Stickstoffstrom getrocknet (6) und mit dem AFM im Tapping-Modus (7) bei Raumtemperatur gemessen.

Schema 6 zeigt den Ausheilungsprozess (Annealing) und den experimentellen Aufbau. Der frisch präparierte Film wurde in mehrere kleine Stücke geschnitten, in reinem Wasser gewaschen und in einem leichten Stickstoffstrom getrocknet. Jedes Stück wurde dann in NaCl-Lösung bei den verschiedenen Salzkonzentrationen und Ausheilungszeiten ausgeheilt, erneut in reinem Wasser gewaschen und in einem leichten Stickstoffstrom getrocknet. Jedes Stück wurde dabei nur ein einziges Mal ausgeheilt. Für weitere Ausheilungszeiten und Salz-

konzentrationen wurde ein neues Stück ausgewählt. Dann wurde die Filmoberfläche mittels AFM im Tapping-Modus bei Raumtemperatur aufgenommen.

Zunächst wurden die Filme in 1 mol/L NaCl-Lösung ausgeheilt. Die Ausheilungszeit bei null ( $t_{\text{anneal}} = 0$ ) beschreibt die Oberflächenrauigkeit des frisch präparierten Films. Die minimale Ausheilungszeit betrug 30 Sekunden. Um die Ausheilung zeitlich auflösen, wurde die weitere Ausheilungszeit schrittweise um 30 Sekunden erhöht. Abb.12 zeigt die Oberflächenrauigkeit des Films als Funktion der Ausheilungszeit in drei Wachstumsregimen. Im exponentiellen Wachstumsregime wurde eine gedämpfte Oszillation beobachtet.



**Abb.12** Ausheilung von PEMs in 1mol/L NaCl-Lösung zu unterschiedlichen Zeiten. PEMs wurden aus PDADMA 322 kDa und PSS 10,7 kDa hergestellt. Die Wachstumsregime der PEM sind in der Abbildung dargestellt: exponentiell (links), parabolisch (Mitte) und linear (rechts). Die Oberflächenrauigkeit (root mean square RMS) wurde aus AFM-Bildern ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) ermittelt. Jede Probe wurde an drei verschiedenen Positionen gemessen. Im exponentiellen Wachstumsregime wurde ein gedämpftes Oszillieren der Oberflächenrauigkeit beobachtet. Im parabolischen und linearen Wachstumsregime wurden keine Oszillationen, sondern nur eine starke Dämpfung beobachtet. Die durchgezogene Linie ist ein Anpassungsmodell, das ein oszillierendes System mit Dämpfung beschreibt. Die Anzahl der Doppelschichten (bl) sind für jedes Wachstumsregime angegeben.

Die Amplitude der Schwingungen nahm mit zunehmender Anzahl der PDADMA/PSS-Doppelschichten ab. Bei dünneren Filmen, die aus 6 (Dicke = 9,2 nm) und 7 (Dicke = 12 nm)

PDADMA/PSS-Doppelschichten hergestellt wurden (Abb.12 links), wurde die minimale Oberflächenrauigkeit bei 1,5 Minuten erreicht. Danach nahm die Oberflächenrauigkeit wieder zu. Bei 4,5 Minuten war die Oberflächenrauigkeit fast auf dem ursprünglichen Wert. Bei 7 Minuten wurde das zweite Oberflächenrauigkeitsminimum beobachtet. Bei Filmen, die aus 10 (Dicke = 24,6 nm), 12 (Dicke = 38,3 nm) und 15 (Dicke = 63,4 nm) Doppelschichten hergestellt wurden, trat das Minimum der Oberflächenrauigkeit etwa früher bei  $t_{\text{anneal}} = 30$  Sekunden auf. Danach wurden keine zweiten Minima mehr beobachtet. Die Oberflächenrauigkeit blieb dann bis zu einer Ausheilungszeit von 9 Minuten konstant.

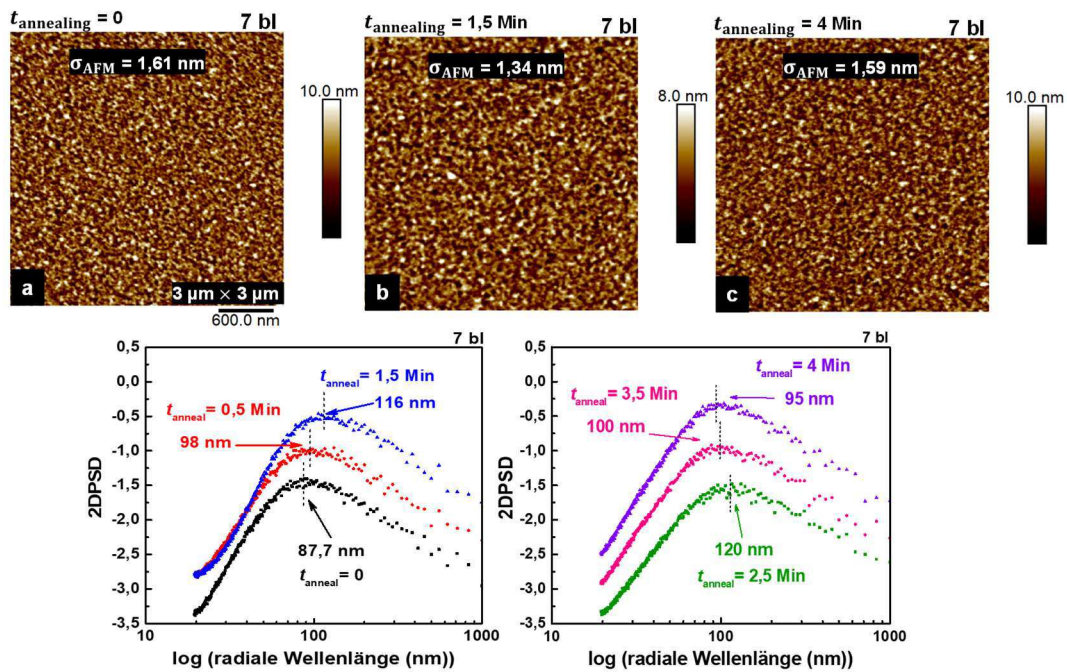
Im parabolischen und linearen Wachstumsregime wurden keine Oszillationen, sondern nur eine starke Dämpfung beobachtet.

Durch Eintauchen des Films in NaCl-Lösung wird Bindung zwischen Polyelektrolyt-Polyelektrolyt gelöst und die Polyelektrolyte werden beweglicher, jedoch ohne den Film verlassen zu können.<sup>57</sup> Stattdessen können sie neue Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Kontakte herstellen und folglich eine neue Morphologie bilden.<sup>55</sup> Deshalb wurde als nächstes untersucht, wie sich die mittleren lateralen Abstände zwischen den Oberflächenmerkmalen nach dem Eintauchen in 1 mol/L NaCl verändern.

Wie in Artikel 1 erwähnt, bilden sich in dem PEM-System aus PDADMA 322 kDa und PSS 10,7 kDa im exponentiellen Wachstumsregime Strukturen aus. Daher wurden Filme aus sieben abgedruckten PDADMA/PSS-Doppelschichten untersucht.

Abb. 13 zeigt die Oberflächenmorphologie der PEM vor der Ausheilung (a) und nach einer Ausheilung von 1,5 Minuten (b) sowie 4 Minuten (c) in 1 mol/l NaCl. Auf den ersten Blick ist es nicht leicht, einen großen Unterschied zwischen den AFM-Bildern vor und nach der Ausheilung zu erkennen. Auf der Höhenskala in Abb. 13b ist nur eine geringe Abnahme von 2 nm zu erkennen. Da die Filmdicke mit 12 nm sehr dünn ist, ist auch die Oberflächenrauigkeit sehr gering. Daher ist es wichtig, das Verhalten quantitativ besser zu verstehen.

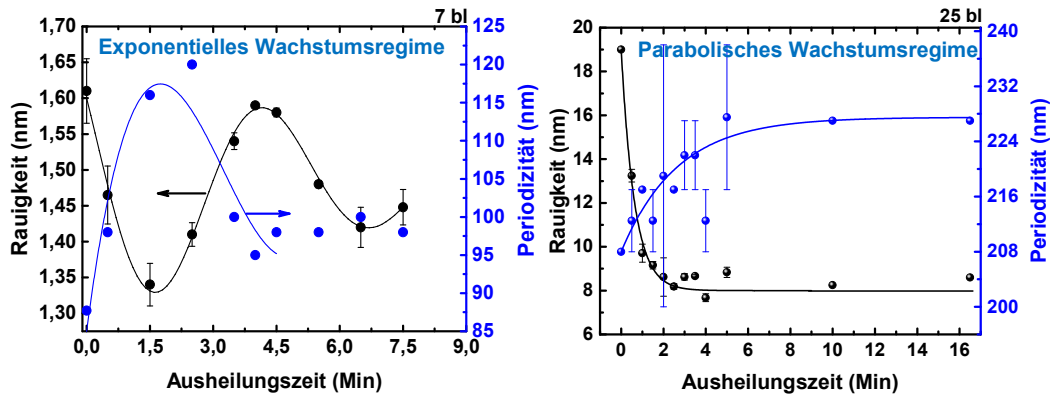




**Abb.13** Oben: AFM-Bilder (3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$ ) von Filmen, die aus 7 Doppelschichten bei einer Ausheilungszeit von null (frisch präparierter Film) (a), 1,5 Minuten (b) und 4 Minuten (c) hergestellt wurden. Die Oberflächenrauigkeit ist für jedes Bild angezeigt. Unten: Zweidimensionale Leistungsspektraldichte (2DPSD) aus AFM Bilder in Abhängigkeit von der radialen Wellenlänge bei verschiedenen Ausheilungszeiten. Es wurde nur ein Peak beobachtet, der den durchschnittlichen Abstand zwischen den Oberflächenmerkmalen (Periodizität) definiert und für jede Ausheilungszeit angegeben ist. Von  $t_{\text{anneal}} = 0$  bis  $t_{\text{anneal}} = 1,5$  Minuten nahm die Periodizität zu (unten links), während sie von  $t_{\text{anneal}} = 2,5$  Minuten bis  $t_{\text{anneal}} = 4$  Minuten kleiner wurde (unten rechts). Die AFM-Messungen wurden im Tapping-Modus und bei Raumtemperatur durchgeführt.

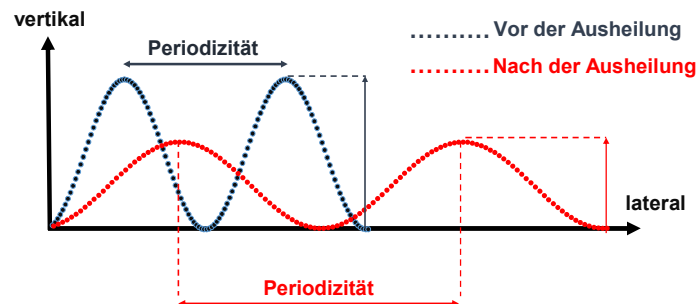
Der durchschnittliche Abstand zwischen den Oberflächenmerkmalen wurde in zwei Dimensionen durch schnelle Fourier-Transformation (FFT) bestimmt. Es wird nur ein Peak beobachtet, der einen gut definierten durchschnittlichen Abstand zwischen den Domänen anzeigt. Wie Abbildung 13 unten zeigt, betrug der durchschnittliche Abstand des frisch hergestellten Films 87,7 nm. Nach einer Ausheilung von 1,5 Minuten erhöhte sich der durchschnittliche Abstand auf 116 nm (Abb. 13 unten links). Bei einer weiteren Erhöhung der Ausheilungszeit bis zu 4 Minuten sank der durchschnittliche Abstand auf 95 nm und änderte sich dann mit zunehmender Ausheilungszeit nicht mehr.

Stellt man nun den mittleren Abstand in Abhängigkeit von der Ausheilungszeit dar, zeigt sich erneut eine gedämpfte Schwingung. Interessant ist, dass der mittlere Abstand und die Oberflächenrauigkeit in entgegengesetzten Phasen oszillieren (Abb.14 links). Und nach 7 Minuten Ausheilungszeit erreichen die Amplituden der Schwingungen ihren niedrigsten Wert, und die Oberfläche ändert sich nicht mehr.



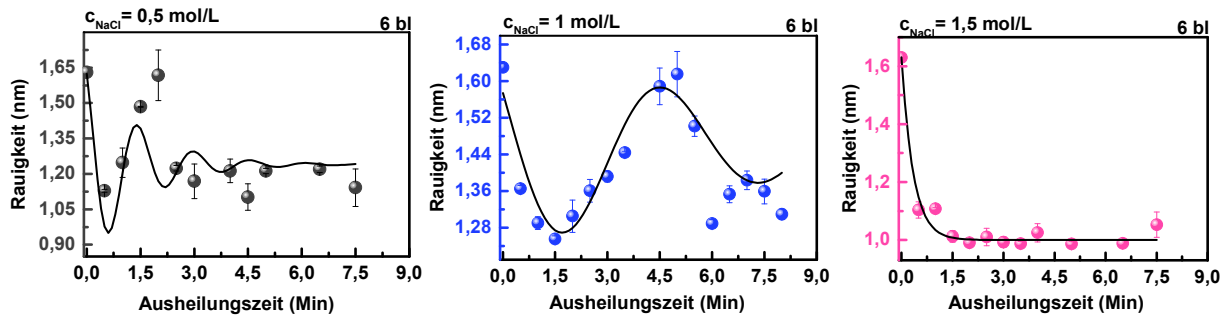
**Abb.14** Die Oberflächenrauigkeit (schwarz) und der durchschnittliche Abstand der PDADMA/PSS-Oberflächenstrukturen (Periodizität, blau), die aus AFM-Bildern ermittelt wurden, sind als Funktion der Ausheilungszeit dargestellt. Im exponentiellen Wachstumsregime: der durchschnittliche Abstand und die Oberflächenrauigkeit oszillieren mit entgegengesetzten Phasen (links). Im parabolischen Wachstumsregime: Die Oberflächenrauigkeit nimmt mit zunehmender Ausheilungszeit ab, während der mittlere Abstand zunimmt (rechts).

Im parabolischen Wachstumsregime (Abb. 14 rechts) wurden keine Oszillationen beobachtet, vielmehr nahm die Oberflächenrauigkeit bis zu einer Ausheilungszeit von 3 Minuten stark ab; gleichzeitig nahm die Periodizität zu. Wenn man die Veränderung der Oberflächenrauigkeit als kumulative vertikale Bewegung und die Veränderung des durchschnittlichen Abstands zwischen den Domänen als kumulative laterale Bewegung auf der Oberfläche betrachtet, kann man sich die Bewegungen der PDADMA/PSS-Domänen auf der Oberfläche während des Annealing-Prozesses wie in Schema 7 dargestellt vorstellen.



**Schema 7.** Eindimensionale Darstellung der kumulativen PDADMA/PSS-Bewegung während der Ausheilung. Die dunkelblaue Kurve zeigt die Höhe und den Abstand zwischen zwei Domänen (Periodizität) vor dem Ausheilungsprozess. Während der Ausheilung nimmt die Höhe der Domänen ab und die Periodizität gleichzeitig zu (rot).

Um nun besser zu verstehen, warum eine gedämpfte Oszillation der Oberflächenrauigkeit bei exponentiellem Wachstum auftritt, wurde die Konzentration der NaCl-Lösung variiert und der Ausheilungsvorgang wiederholt. Es wurden zwei Konzentrationen von NaCl betrachtet. Eine



**Abb.15** Die Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Ausheilungszeiten in 0,5 mol/L (links), 1 mol/L (mittel) und 1,5 mol/L (rechts). PEM wurde aus 6 Doppelschichten hergestellt und befindet sich im exponentiellen Wachstumsregime. Eine gedämpfte Oszillation wurde auch bei der Ausheilung in 0,5 mol/L beobachtet. Keine Schwingungen wurde bei einer Ausheilung in 1,5 mol/L beobachtet.

unter 1 mol/L und eine darüber. Diese Auswahl wird uns zeigen, ob die Menge der Salzionen die Oszillationen beeinflusst.

Abb.15 zeigt die Oberflächenrauigkeit des PEM hergestellt aus 6 Doppelschichten in Abhängigkeit der Ausheilungszeiten. Eine gedämpfte Oszillation mit hoher Frequenz wurde bei der Ausheilung in 0,5 mol/L beobachtet. Die Oberflächenschwingung erreicht erst etwa ab 3,5 Minuten seine minimale Amplitude und ändert sich nicht mehr. Die Schwingungsfrequenz nimmt mit zunehmender Salzkonzentration ab. Bei der Ausheilung in 1,5 mol/L erreicht die Oberfläche ihre minimale Rauigkeit nach 1,5 Minuten Ausheilungszeit.

Warum die Oberflächenrauigkeit oszilliert ist bisher noch nicht klar. Es kann sich nicht um mechanische Oberflächenwellen handeln, denn deren Frequenzen ist bei Wellenlängen im submikrometer-Bereich zu groß. Die Zeitskalen sind eher typisch für Polyelektrolytdiffusion. Dagegen spricht die zunächst abnehmender Periodendauer mit Salzkonzentration, d.h. besserer Polyelektrolytdiffusion. Die schnelleren Schwingungen bei dickeren Filmen lässt vermuten, dass es sich nicht um reines Oberflächenphänomen handelt, sondern auch die Tiefe des Films (Filmvolumen) beteiligt ist.

In diesem Abschnitt konnte ich zeigen, dass die Ausheilung der Oberfläche von PDADMA/PSS-Filmen im exponentiell Wachstumsregime in NaCl-Lösung zu einer gedämpften Oszillation bei der Oberflächenrauigkeit sowie dem mittleren Abstand zwischen den Domänen führt. Mit zunehmender Filmdicke steigen Frequenz und Dämpfung dieser Oszillation. Mit zunehmender Salzkonzentration nimmt dagegen die Frequenz ab.

**Literaturverzeichnis**

1. Decher, G.; Eckle, M.; Schmitt, J.; Struth, B., Layer-by-layer assembled multicomposite films. *Current opinion in colloid & interface science* **1998**, *3* (1), 32-39.
  2. Harsányi, G., *Polymer films in sensor applications: technology, materials, devices and their characteristics*. Routledge: **2017**.
  3. Harsányi, G., Polymeric sensing films: new horizons in sensorics? *Materials chemistry and physics* **1996**, *43* (3), 199-203.
  4. Volodkin, D.; Skirtach, A.; Möhwald, H., Bioapplications of light-sensitive polymer films and capsules assembled using the layer-by-layer technique. *Polymer international* **2012**, *61* (5), 673-679.
  5. Zhao, S.; Caruso, F.; Dähne, L.; Decher, G.; De Geest, B. G.; Fan, J.; Feliu, N.; Gogotsi, Y.; Hammond, P. T.; Hersam, M. C., The future of layer-by-layer assembly: a tribute to ACS nano associate editor Helmuth Mohwald. *ACS nano* **2019**, *13* (6), 6151-6169.
  6. Borges, J.; Rodrigues, L. C.; Reis, R. L.; Mano, J. F., Layer-by-layer assembly of light-responsive polymeric multilayer systems. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (36), 5624-5648.
  7. Chen, L.; Yan, C.; Zheng, Z., Functional polymer surfaces for controlling cell behaviors. *Materials Today* **2018**, *21* (1), 38-59.
  8. Rebl, H.; Finke, B.; Schmidt, J.; Mohamad, H. S.; Ihrke, R.; Helm, C. A.; Nebe, J. B., Accelerated cell-surface interlocking on plasma polymer-modified porous ceramics. *Materials Science and Engineering: C* **2016**, *69*, 1116-1124.
  9. Azinfar, A.; Neuber, S.; Vancova, M.; Sterba, J.; Stranak, V.; Helm, C. A., Self-Patterning Polyelectrolyte Multilayer Films: Influence of Deposition Steps and Drying in a Vacuum. *Langmuir* **2021**, *37* (35), 10490-10498.
  10. Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin solid films* **1992**, *210*, 831-835.
  11. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *science* **1997**, *277* (5330), 1232-1237.
  12. Hartmann, H.; Krastev, R., Biofunctionalization of surfaces using polyelectrolyte multilayers. *BioNanoMaterials* **2017**, *18* (1-2).
  13. Delcea, M.; Möhwald, H.; Skirtach, A. G., Stimuli-responsive LbL capsules and nanoshells for drug delivery. *Advanced drug delivery reviews* **2011**, *63* (9), 730-747.
  14. Hetrick, E. M.; Schoenfisch, M. H., Reducing implant-related infections: active release strategies. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35* (9), 780-789.
-

15. Costa, R. R.; Mano, J. F., Polyelectrolyte multilayered assemblies in biomedical technologies. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (10), 3453-3479.
  16. Wu, B.; Liu, G.; Zhang, G.; Craig, V. S., Stiff chains inhibit and flexible chains promote protein adsorption to polyelectrolyte multilayers. *Soft Matter* **2014**, *10* (21), 3806-3816.
  17. Köhler, K.; Möhwald, H.; Sukhorukov, G. B., Thermal behavior of polyelectrolyte multilayer microcapsules: 2. Insight into molecular mechanisms for the PDADMAC/PSS system. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (47), 24002-24010.
  18. Sill, A.; Nestler, P.; Azinfar, A.; Helm, C. A., Tailorable polyanion diffusion coefficient in LbL films: The role of polycation molecular weight and polymer conformation. *Macromolecules* **2019**, *52* (22), 9045-9052.
  19. Nestler, P.; Paßvogel, M.; Ahrens, H.; Soltwedel, O.; Köhler, R.; Helm, C. A., Branched poly (ethylenimine) as barrier layer for polyelectrolyte diffusion in multilayer films. *Macromolecules* **2015**, *48* (23), 8546-8556.
  20. Xu, L.; Selin, V.; Zhuk, A.; Ankner, J. F.; Sukhishvili, S. A., Molecular weight dependence of polymer chain mobility within multilayer films. *ACS Macro Letters* **2013**, *2* (10), 865-868.
  21. Kozlovskaya, V.; Zavgorodnya, O.; Ankner, J. F.; Kharlampieva, E., Controlling internal organization of multilayer poly (methacrylic acid) hydrogels with polymer molecular weight. *Macromolecules* **2015**, *48* (23), 8585-8593.
  22. Soltwedel, O.; Nestler, P.; Neumann, H.-G.; Paßvogel, M.; Köhler, R.; Helm, C. A., Influence of Polycation (PDADMAC) weight on vertical diffusion within polyelectrolyte multilayers during film formation and postpreparation treatment. *Macromolecules* **2012**, *45* (19), 7995-8004.
  23. Nazaran, P.; Bosio, V.; Jaeger, W.; Anghel, D.; v. Klitzing, R., Lateral mobility of polyelectrolyte chains in multilayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (29), 8572-8581.
  24. Selin, V.; Ankner, J. F.; Sukhishvili, S. A., Diffusional response of layer-by-layer assembled polyelectrolyte chains to salt annealing. *Macromolecules* **2015**, *48* (12), 3983-3990.
  25. Wong, J. E.; Zastrow, H.; Jaeger, W.; von Klitzing, R., Specific ion versus electrostatic effects on the construction of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2009**, *25* (24), 14061-14070.
  26. Abbett, R. L.; Chen, Y.; Schlenoff, J. B., Self-Exchange of Polyelectrolyte in Multilayers: Diffusion as a Function of Salt Concentration and Temperature. *Macromolecules* **2021**, *54* (20), 9522-9531.
  27. Szyk, L.; Schaaf, P.; Gergely, C.; Voegel, J.; Tinland, B., Lateral mobility of proteins adsorbed on or embedded in polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2001**, *17* (20), 6248-6253.
-

28. Salloum, D. S.; Schlenoff, J. B., Protein adsorption modalities on polyelectrolyte multilayers. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (3), 1089-1096.
  29. Nestler, P.; Paßvogel, M.; Helm, C. A., Influence of polymer molecular weight on the parabolic and linear growth regime of PDADMAC/PSS multilayers. *Macromolecules* **2013**, *46* (14), 5622-5629.
  30. Choi, D.; Hong, J., Layer-by-layer assembly of multilayer films for controlled drug release. *Archives of pharmacal research* **2014**, *37* (1), 79-87.
  31. Doi, M.; Edwards, S. F.; Edwards, S. F., *The theory of polymer dynamics*. oxford university press: 1988; Vol. 73.
  32. Strobl, G. R.; Strobl, G. R., *The physics of polymers*. Springer: 1997; Vol. 2.
  33. Rouse Jr, P. E., A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21* (7), 1272-1280.
  34. De Gennes, P.-G.; Gennes, P.-G., *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press: 1979.
  35. Rubinstein, M.; Semenov, A. N., Dynamics of entangled solutions of associating polymers. *Macromolecules* **2001**, *34* (4), 1058-1068.
  36. Lalwani, S. M.; Eneh, C. I.; Lutkenhaus, J. L., Emerging trends in the dynamics of polyelectrolyte complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (42), 24157-24177.
  37. Soltwedel, O.; Ivanova, O.; Nestler, P.; Müller, M.; Köhler, R.; Helm, C. A., Interdiffusion in polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **2010**, *43* (17), 7288-7293.
  38. Steitz, R.; Leiner, V.; Siebrecht, R.; Klitzing, R. v., Influence of the ionic strength on the structure of polyelectrolyte films at the solid/liquid interface. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects* **2000**, *163* (1), 63-70.
  39. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **1999**, *32* (24), 8153-8160.
  40. Tang, K.; Besseling, N. A., Formation of polyelectrolyte multilayers: Ionic strengths and growth regimes. *Soft Matter* **2016**, *12* (4), 1032-1040.
  41. Qiao, B.; Cerda, J. J.; Holm, C., Poly (styrenesulfonate)- Poly (diallyldimethylammonium) Mixtures: Toward the Understanding of Polyelectrolyte Complexes and Multilayers via Atomistic Simulations. *Macromolecules* **2010**, *43* (18), 7828-7838.
  42. Claesson, P. M.; Poptoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A., Polyelectrolyte-mediated surface interactions. *Advances in colloid and interface science* **2005**, *114*, 173-187.
  43. Kong, C.; Muthukumar, M., Monte Carlo study of adsorption of a polyelectrolyte onto charged surfaces. *The Journal of chemical physics* **1998**, *109* (4), 1522-1527.
-

44. Haynie, D. T., Physics of polypeptide multilayer films. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* **2006**, *78* (2), 243-252.
  45. Li, M.; Wang, J.; Zhuang, L.; Chou, S. Y., Fabrication of circular optical structures with a 20 nm minimum feature size using nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters* **2000**, *76* (6), 673-675.
  46. Behl, M.; Seekamp, J.; Zankovych, S.; Sotomayor Torres, C. M.; Zentel, R.; Ahopelto, J., Towards plastic electronics: patterning semiconducting polymers by nanoimprint lithography. *Advanced Materials* **2002**, *14* (8), 588-591.
  47. Nie, Z.; Kumacheva, E., Patterning surfaces with functional polymers. *Nature materials* **2008**, *7* (4), 277-290.
  48. Mörke, C.; Rebl, H.; Finke, B.; Dubs, M.; Nestler, P.; Airoudj, A.; Roucoules, V.; Schnabelrauch, M.; Körtge, A.; Anselme, K., Abrogated cell contact guidance on amino-functionalized microgrooves. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (12), 10461-10471.
  49. Chen, G.; Ushida, T.; Tateishi, T., Scaffold design for tissue engineering. *Macromolecular Bioscience* **2002**, *2* (2), 67-77.
  50. Yang, S. Y.; Ryu, I.; Kim, H. Y.; Kim, J. K.; Jang, S. K.; Russell, T. P., Nanoporous membranes with ultrahigh selectivity and flux for the filtration of viruses. *Advanced materials* **2006**, *18* (6), 709-712.
  51. Hoff, J. D.; Cheng, L.-J.; Meyhöfer, E.; Guo, L. J.; Hunt, A. J., Nanoscale protein patterning by imprint lithography. *Nano letters* **2004**, *4* (5), 853-857.
  52. Li, H.-W.; Huck, W. T., Ordered block-copolymer assembly using nanoimprint lithography. *Nano Letters* **2004**, *4* (9), 1633-1636.
  53. Segalman, R. A., Patterning with block copolymer thin films. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2005**, *48* (6), 191-226.
  54. Hammond, P. T., Form and function in multilayer assembly: New applications at the nanoscale. *Advanced Materials* **2004**, *16* (15), 1271-1293.
  55. McAloney, R. A.; Dudnik, V.; Goh, M. C., Kinetics of salt-induced annealing of a polyelectrolyte multilayer film morphology. *Langmuir* **2003**, *19* (9), 3947-3952.
  56. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., Swelling and smoothing of polyelectrolyte multilayers by salt. *Langmuir* **2001**, *17* (25), 7725-7727.
  57. Ghostine, R. A.; Jisr, R. M.; Leahaf, A.; Schlenoff, J. B., Roughness and salt annealing in a polyelectrolyte multilayer. *Langmuir* **2013**, *29* (37), 11742-11750.
  58. Tristan, F.; Menchaca, J.-L.; Cuisinier, F.; Pérez, E. a., Granular structure of self-assembled PAA/PAH and PSS/PAH nascent films imaged in situ by LC-AFM. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (20), 6322-6330.
-

59. Kolarik, L.; Furlong, D. N.; Joy, H.; Struijk, C.; Rowe, R., Building assemblies from high molecular weight polyelectrolytes. *Langmuir* **1999**, *15* (23), 8265-8275.
60. Cini, N.; Tulun, T. I.; Decher, G.; Ball, V., Step-by-step assembly of self-patterning polyelectrolyte films violating (almost) all rules of layer-by-layer deposition. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (24), 8264-8265.
61. Ball, V.; Laachachi, A.; Toniazzo, V.; Ruch, D., Influence of the nature of the polycation on the adsorption kinetics and on exchange processes in polyelectrolyte multilayer films. *Journal of colloid and interface science* **2012**, *366* (1), 96-104.
62. Witt, M. A.; Valenga, F.; Blell, R.; Dotto, M. E.; Bechtold, I. H.; Felix, O.; Pires, A. T.; Decher, G., Layer-by-layer assembled films composed of "charge matched" and "length matched" polysaccharides: self-patterning and unexpected effects of the degree of polymerization. *Biointerphases* **2012**, *7* (1), 64.
63. Tanaka, T.; Sun, S.-T.; Hirokawa, Y.; Katayama, S.; Kucera, J.; Hirose, Y.; Amiya, T., Mechanical instability of gels at the phase transition. *Nature* **1987**, *325* (6107), 796-798.
64. Sato Matsuo, E.; Tanaka, T., Kinetics of discontinuous volume-phase transition of gels. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89* (3), 1695-1703.
65. Ghostine, R. A.; Markarian, M. Z.; Schlenoff, J. B., Asymmetric growth in polyelectrolyte multilayers. *Journal of the american chemical society* **2013**, *135* (20), 7636-7646.
66. Wong, J. E.; Rehfeldt, F.; Hänni, P.; Tanaka, M.; Klitzing, R. v., Swelling behavior of polyelectrolyte multilayers in saturated water vapor. *Macromolecules* **2004**, *37* (19), 7285-7289.
67. Schönhoff, M.; Ball, V.; Bausch, A. R.; Dejughnat, C.; Delorme, N.; Glinel, K.; Klitzing, R. v.; Steitz, R., Hydration and internal properties of polyelectrolyte multilayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *303* (1-2), 14-29.
68. Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B., Counterions and water in polyelectrolyte multilayers: a tale of two polycations. *Langmuir* **2007**, *23* (2), 896-901.
69. Zerball, M.; Laschewsky, A.; von Klitzing, R., Swelling of polyelectrolyte multilayers: the relation between, surface and bulk characteristics. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (35), 11879-11886.
70. Zhang, Y.; Batys, P.; O'Neal, J. T.; Li, F.; Sammalkorpi, M.; Lutkenhaus, J. L., Molecular origin of the glass transition in polyelectrolyte assemblies. *ACS central science* **2018**, *4* (5), 638-644.
71. Boudou, T.; Crouzier, T.; Ren, K.; Blin, G.; Picart, C., Multiple functionalities of polyelectrolyte multilayer films: new biomedical applications. *Advanced materials* **2010**, *22* (4), 441-467.
-



72. Ding, I.; Walz, J. A.; Mace, C. R.; Peterson, A. M., Early hMSC morphology and proliferation on model polyelectrolyte multilayers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2019**, *178*, 276-284.
73. Kunzler, T. P.; Drobek, T.; Schuler, M.; Spencer, N. D., Systematic study of osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients. *Biomaterials* **2007**, *28* (13), 2175-2182.
74. Chen, X.-c.; Ren, K.-f.; Chen, J.-y.; Wang, J.; Zhang, H.; Ji, J., Self-wrinkling polyelectrolyte multilayers: construction, smoothing and the underlying mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (45), 31168-31174.
75. Fu, J.; Ji, J.; Shen, L.; Küller, A.; Rosenhahn, A.; Shen, J.; Grunze, M., pH-amplified exponential growth multilayers: a facile method to develop hierarchical micro-and nanostructured surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (2), 672-675.
76. Sui, Z.; Salloum, D.; Schlenoff, J. B., Effect of molecular weight on the construction of polyelectrolyte multilayers: stripping versus sticking. *Langmuir* **2003**, *19* (6), 2491-2495.
77. Micciulla, S.; Dodoo, S.; Chevigny, C.; Laschewsky, A.; von Klitzing, R., Short versus long chain polyelectrolyte multilayers: a direct comparison of self-assembly and structural properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (40), 21988-21998.
78. Neuber, S.; Sill, A.; Efthimiopoulos, I.; Nestler, P.; Fricke, K.; Helm, C. A., Influence of molecular weight of polycation polydimethyldiallylammonium and carbon nanotube content on electric conductivity of layer-by-layer films. *Thin Solid Films* **2022**, *745*, 139103.
79. Sill, A.; Nestler, P.; Weltmeyer, A.; Paßvogel, M.; Neuber, S.; Helm, C. A., Polyelectrolyte Multilayer Films from Mixtures of Polyanions: Different Compositions in Films and Deposition Solutions. *Macromolecules* **2020**, *53* (16), 7107-7118.
80. Lavallo, P.; Picart, C.; Mutterer, J.; Gergely, C.; Reiss, H.; Voegel, J.-C.; Senger, B.; Schaaf, P., Modeling the buildup of polyelectrolyte multilayer films having exponential growth. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (2), 635-648.
81. Porcel, C.; Lavallo, P.; Decher, G.; Senger, B.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P., Influence of the polyelectrolyte molecular weight on exponentially growing multilayer films in the linear regime. *Langmuir* **2007**, *23* (4), 1898-1904.
82. Kujawa, P.; Moraille, P.; Sanchez, J.; Badia, A.; Winnik, F. M., Effect of molecular weight on the exponential growth and morphology of hyaluronan/chitosan multilayers: A surface plasmon resonance spectroscopy and atomic force microscopy investigation. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (25), 9224-9234.
83. Richert, L.; Lavallo, P.; Payan, E.; Shu, X. Z.; Prestwich, G. D.; Stoltz, J.-F.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Picart, C., Layer by layer buildup of polysaccharide films:
-

- physical chemistry and cellular adhesion aspects. *Langmuir* **2004**, *20* (2), 448-458.
84. Manning, G. S., Polyelectrolytes. *Annual review of physical chemistry* **1972**, *23* (1), 117-140.
85. Barrat, J.; Joanny, J., Theory of polyelectrolyte solutions. *Advances in chemical physics* **1996**, *94*, 1-66.
86. Förster, S.; Schmidt, M., Polyelectrolytes in solution. *Physical Properties of Polymers* **1995**, 51-133.
87. Hara, M., *Polyelectrolytes: science and technology*. CRC Press: 1992.
88. Oosawa, F., Characterization of polyelectrolytes. *Polyelectrolytes*, "Marcel Dekker, NY **1971**.
89. Bhawani, S. A.; Moheman, A.; Yakout, A. A.; Ibrahim, M. N. M., Nanostructured Biopolymers for Application as Drug-Delivery Vehicles. In *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications*, Elsevier: 2019; pp 189-210.
90. Rodríguez, G. R.; Patrício, T.; López, J. D., Natural polymers for bone repair. In *Bone Repair Biomaterials*, Elsevier: 2019; pp 199-232.
91. Chuan, D.; Jin, T.; Fan, R.; Zhou, L.; Guo, G., Chitosan for gene delivery: Methods for improvement and applications. *Advances in colloid and interface science* **2019**, *268*, 25-38.
92. Stevens, M. J.; Kremer, K., Structure of salt-free linear polyelectrolytes. *Physical review letters* **1993**, *71* (14), 2228.
93. Stevens, M. J.; Kremer, K., Form factor of salt-free linear polyelectrolytes. *Macromolecules* **1993**, *26* (17), 4717-4719.
94. Stevens, M. J.; Kremer, K., The nature of flexible linear polyelectrolytes in salt free solution: A molecular dynamics study. *The Journal of chemical physics* **1995**, *103* (4), 1669-1690.
95. Winkler, R. G. In *Structure of polyelectrolyte solutions: influence of salt and chain flexibility*, Macromolecular Symposia, Wiley Online Library: 2004; pp 55-70.
96. Winkler, R. G.; Gold, M.; Reineker, P., Collapse of polyelectrolyte macromolecules by counterion condensation and ion pair formation: a molecular dynamics simulation study. *Physical review letters* **1998**, *80* (17), 3731.
97. Kramarenko, E. Y.; Khokhlov, A. R.; Yoshikawa, K., A three-state model for counterions in a dilute solution of weakly charged polyelectrolytes. *Macromolecular theory and simulations* **2000**, *9* (5), 249-256.
98. Wang, L.; Yu, H., Chain conformation of linear polyelectrolyte in salt solutions: sodium poly (styrenesulfonate) in potassium chloride and sodium chloride. *Macromolecules* **1988**, *21* (12), 3498-3501.
99. Mark, J. E., *Physical properties of polymers handbook*. Springer: 2007; Vol. 1076.
-

100. Rice, S. A.; Dinner, A. R., MOLECULAR CONFORMATION OF LINEAR POLYELECTROLYTES. *PHYSICAL CHEMISTRY OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS* **2015**, *158*, 115-152.
  101. Baumgärtner, A.; Binder, K., Monte Carlo studies on the freely jointed polymer chain with excluded volume interaction. *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71* (6), 2541-2545.
  102. Shew, C.-Y.; Yethiraj, A., Monte Carlo simulations and self-consistent integral equation theory for polyelectrolyte solutions. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110* (11), 5437-5443.
  103. Zimm, B. H., Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *The journal of chemical physics* **1956**, *24* (2), 269-278.
  104. Liu, B.; Wang, J.; Fan, X.; Kong, Y.; Gao, H., An effective bead–spring model for polymer simulation. *Journal of Computational Physics* **2008**, *227* (5), 2794-2807.
  105. Somasi, M.; Khomami, B.; Woo, N. J.; Hur, J. S.; Shaqfeh, E. S., Brownian dynamics simulations of bead-rod and bead-spring chains: numerical algorithms and coarse-graining issues. *Journal of non-newtonian fluid mechanics* **2002**, *108* (1-3), 227-255.
  106. Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M., Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Progress in Polymer Science* **2005**, *30* (11), 1049-1118.
  107. Yukawa, H., On the interaction of elementary particles. I. *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan. 3rd Series* **1935**, *17*, 48-57.
  108. Lide, D. R., CRC handbook of chemistry and physics, internet version 2005. CRC Press, Boca Raton, FL: 2005.
  109. Debye, P. v.; Hückel, E., Zur Theorie der Elektrolyte: I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen; II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit (On the theory of electrolytes: I. Lowering of the freezing point and related phenomena; II. The limiting laws for the electrical conductivity). *Phys. Z* **1923**, *24*, 185.
  110. Debye, P.; Hückel, E., On the theory of electrolytes. I. Freezing point depression and related phenomena. *Phys. Z* **1923**, *24*, 185-206.
  111. Cieśla, M.; Pawłowicz, J.; Longa, L., Molecular dynamics simulation of the lennard-jones polymers in a good solvent. *Acta Physica Polonica. B* **2007**, *38* (5).
  112. Solomon, T., The definition and unit of ionic strength. *Journal of Chemical Education* **2001**, *78* (12), 1691.
  113. Bockris, J., *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area Volume 1*. Springer Science & Business Media: 2012; Vol. 1.
-

114. Smith, A. M.; Lee, A. A.; Perkin, S., The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7* (12), 2157-2163.
115. Perez-Martinez, C. S.; Smith, A. M.; Perkin, S., Scaling analysis of the screening length in concentrated electrolytes. *Physical review letters* **2017**, *119* (2), 026002.
116. Gaddam, P.; Ducker, W., Electrostatic screening length in concentrated salt solutions. *Langmuir* **2019**, *35* (17), 5719-5727.
117. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and surface forces*. Academic press: 2011.
118. Mohamad, H. S.; Neuber, S.; Helm, C. A., Surface forces of asymmetrically grown polyelectrolyte multilayers: searching for the charges. *Langmuir* **2019**, *35* (48), 15491-15499.
119. Buchner, R.; Hefter, G. T.; May, P. M., Dielectric relaxation of aqueous NaCl solutions. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (1), 1-9.
120. Gebbie, M. A.; Smith, A. M.; Dobbs, H. A.; Warr, G. G.; Banquy, X.; Valtiner, M.; Rutland, M. W.; Israelachvili, J. N.; Perkin, S.; Atkin, R., Long range electrostatic forces in ionic liquids. *Chemical communications* **2017**, *53* (7), 1214-1224.
121. Stilbs, P., Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy* **1987**, *19* (1), 1-45.
122. Callaghan, P.; Pinder, D., Influence of polydispersity on polymer self-diffusion measurements by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance. *Macromolecules* **1985**, *18* (3), 373-379.
123. Håkansson, B.; Nydén, M.; Söderman, O., The influence of polymer molecular-weight distributions on pulsed field gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion experiments. *Colloid and Polymer Science* **2000**, *278* (5), 399-405.
124. Seiffert, S.; Kummerlöwe, C.; Vennemann, N., Lechner, Gehrke, Nordmeier-Makromolekulare Chemie. Springer: 2020.
125. Mongcopa, K. I. S.; Gribble, D. A.; Loo, W. S.; Tyagi, M.; Mullin, S. A.; Balsara, N. P., Segmental Dynamics Measured by Quasi-Elastic Neutron Scattering and Ion Transport in Chemically Distinct Polymer Electrolytes. *Macromolecules* **2020**, *53* (7), 2406-2411.
126. Silberberg, A., Adsorption of flexible macromolecules. IV. Effect of solvent–solute interactions, solute concentration, and molecular weight. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *48* (7), 2835-2851.
127. Hoeve, C. In *Theory of polymer adsorption at interfaces*, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, Wiley Online Library: 1971; pp 1-10.
-

128. Xu, W.; Mihhels, K.; Kotov, N.; Lepikko, S.; Ras, R. H.; Johnson, C. M.; Pettersson, T.; Kontturi, E., Solid-state polymer adsorption for surface modification: The role of molecular weight. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, *605*, 441-450.
129. Malmsten, M.; Lindman, B., Ellipsometry studies of the adsorption of cellulose ethers. *Langmuir* **1990**, *6* (2), 357-364.
130. Holmberg, K.; Lindman, B.; Kronberg, B., *Surface chemistry of surfactants and polymers*. John Wiley & Sons: 2014.
131. Chakraborty, A. K.; Tirrell, M., Polymer adsorption. *MRS Bulletin* **1996**, *21* (1), 28-32.
132. Tadros, T. F.; Vandamme, A.; Leveck, B.; Booten, K.; Stevens, C., Stabilization of emulsions using polymeric surfactants based on inulin. *Advances in colloid and interface science* **2004**, *108*, 207-226.
133. Bouchaud, E.; Daoud, M., Polymer adsorption: concentration effects. *Journal de Physique* **1987**, *48* (11), 1991-2000.
134. Barnett, K.; Cosgrove, T.; Vincent, B.; Cohen-Stuart, M.; Sissons, D., The measurement of the polymer-bound fraction at the solid-liquid interface by pulsed nuclear magnetic resonance. *Macromolecules* **1981**, *14* (4), 1018-1020.
135. Richardson, J. J.; Björnmalm, M.; Caruso, F., Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science* **2015**, *348* (6233).
136. Jiang, B.; Barnett, J. B.; Li, B., Advances in polyelectrolyte multilayer nanofilms as tunable drug delivery systems. *Nanotechnology, science and applications* **2009**, *2*, 21.
137. Potaś, J.; Winnicka, K., The Potential of Polyelectrolyte Multilayer Films as Drug Delivery Materials. *International Journal of Molecular Sciences* **2022**, *23* (7), 3496.
138. Detzel, C. J.; Larkin, A. L.; Rajagopalan, P., Polyelectrolyte multilayers in tissue engineering. *Tissue Engineering Part B: Reviews* **2011**, *17* (2), 101-113.
139. Jaffar, S.; Nam, K. T.; Khademhosseini, A.; Xing, J.; Langer, R. S.; Belcher, A. M., Layer-by-layer surface modification and patterned electrostatic deposition of quantum dots. *Nano letters* **2004**, *4* (8), 1421-1425.
140. Gao, F.; Hu, Y.; Li, G.; Liu, S.; Quan, L.; Yang, Z.; Wei, Y.; Pan, C., Layer-by-layer deposition of bioactive layers on magnesium alloy stent materials to improve corrosion resistance and biocompatibility. *Bioactive materials* **2020**, *5* (3), 611-623.
141. Ai, H.; Meng, H.; Ichinose, I.; Jones, S. A.; Mills, D. K.; Lvov, Y. M.; Qiao, X., Biocompatibility of layer-by-layer self-assembled nanofilm on silicone rubber for neurons. *Journal of Neuroscience Methods* **2003**, *128* (1-2), 1-8.
142. Muzzio, N. E.; Pasquale, M. A.; Rios, X.; Azzaroni, O.; Llop, J.; Moya, S. E., Adsorption and exchangeability of fibronectin and serum albumin protein
-

corona on annealed polyelectrolyte multilayers and their consequences on cell adhesion. *Advanced Materials Interfaces* **2019**, 6 (8), 1900008.

143. Jachimska, B.; Jasiński, T.; Warszyński, P.; Adamczyk, Z., Conformations of poly (allylamine hydrochloride) in electrolyte solutions: Experimental measurements and theoretical modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 355 (1-3), 7-15.

---

**Abkürzungs- und Symbolverzeichnis**

LbL	Schicht-für-Schicht ( <i>eng. Layer by Layer</i> )
PEM	Polyelektrolyt-Multischichtfilm ( <i>eng. Polyelectrolyte Multilayer Film</i> )
PDADMA	Polydiallyldimethylammonium
PSS	Polystyrolsulfonat
PSS-d	Deuteriertes PSS-Molekül
PEI	Polyethylenimin
PAH	Polyallylaminhydrochlorid
SLD	Streulängendichte ( <i>eng. scattering length density</i> )
AuNp	Gold-Nanopartikel
D	Diffusionskoeffizient
$D_{\text{Rouse}}$	Diffusionskoeffizient nach dem Rouse-modell
$D_{\text{PSS}}$	Diffusionskoeffizient von PSS
$\tau_{\text{Reptation}}, \eta_{\text{Reptation}}$	Relaxationszeit und Kettenviskosität nach dem Reptationsmodell
$\tau_{\text{Rouse}}, \eta_{\text{Rouse}}$	Relaxationszeit und Kettenviskosität nach dem Rouse-modell
n	Polymerisationsgrad
$M_w$	Molare Masse des Polymers
$M_w(\text{PSSk})$	Kritische molare Masse von PSS
$M_m$	Molare Masse des Monomers
$L_c$	Konturlänge
d	Durchmesser
$N_{\text{bin}}$	Anzahl der Segmentkette
b	Länge der Segmentkette
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante (Permittivität)
$\epsilon_r$	Relative Permittivität
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ )

---

$\eta_0$	Lösungsmittelviskosität
$\mathbf{r}_n$	Position des n-ten Monomers
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$T$	Absolute Temperatur
$k_B T$	Thermische Energie
$k_F$	Federkonstante im Feder-Perlen Modell
$Q$	Ladung
$\kappa$	Inverse Abschirmlänge
$\lambda_D$	Debye-Länge
$l_B$	Bjerrum-Länge
$N_A$	Avogadro-Konstante
$I$	Ionenstärke
$c$	Konzentration
$z$	Anzahl der Ladungen
$e$	Elementarladung
$\mathbf{r}$	Abstand zwischen zwei Monomeren
$U_{sh}(\mathbf{r})$	Kurzreichweitige Wechselwirkungspotential
$U_{LJ}(\mathbf{r})$	Lennard - Jones Potentials
$\epsilon_{LJ}$	Lennard - Jones Potentialtiefe
$\mathbf{d}_i$	Dimension
$\vec{r}(t)$	Ort des Teilchens zum Zeitpunkt $t$
$r_h$	Hydrodynamischer Radius des Teilchens
$f$	Reibungskoeffizient
$f_s$	Reibungskoeffizient jedes Segment
$f_{total}$	Gesamtreibungskoeffizient
$R$	End-zu-End Vektor der Kette

---



---

$\langle R^2 \rangle$	Mittlerer quadratischer Kettenendabstand
$\Gamma$	Adsorptionsisotherme
$\sigma_{AFM}$	Oberflächenrauigkeit (rms: root mean square)
$t_{anneal}$	Ausheilungszeit ( <i>eng.</i> Annealing time)
$t_{Ads}$	Adsorptionszeit
$\sigma_{int}$	Interne Grenzflächenbreite nach der Ausheilung
$\sigma_0$	Interne Grenzflächenbreite vor der Ausheilung
$N_s$	Oberflächendichte
$Q_z$	Impulsübertragungsvektor in z-Richtung

---

## 6 Autorenbeiträge

### 6.1 Deutsche Fassung

**Artikel 1:** Sill, A., Nestler, P., **Azinfar, A.**, & Helm, C. A. (2019). Tailorable Polyanion Diffusion Coefficient in LbL Films: The Role of Polycation Molecular Weight and Polymer Conformation. *Macromolecules*, 52(22), 9045-9052. (DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01761)

CAH, AS und PN konzipierten und planten die Experimente. PN bereitete die aus 100 mM NaCl hergestellten Proben vor, heilte sie aus und analysierte sie. AS und AA bereiteten die aus 10 und 200 mM NaCl hergestellten Proben vor, heilte sie aus und analysierten sie. AS, PN und AA führten die Neutronenreflexionsmessungen durch. CAH, PN und AS verfassten die Arbeit. Alle Autoren waren an der Durchsicht und Bearbeitung des Manuskripts beteiligt. Alle Autoren haben die veröffentlichte Version des Manuskripts gelesen und ihr zugestimmt.

**Artikel 2:** **Azinfar, A.**, Neuber, S., Vancova, M., Sterba, J., Stranak, V., & Helm, C. A. (2021). Self-Patterning Polyelectrolyte Multilayer Films: Influence of Deposition Steps and Drying in a Vacuum. *Langmuir* 2021, 37, 35, 10490–10498. (DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01409)

CAH und AA konzipierten und planten die Experimente. AA und SN bereiteten die Proben vor. AA und SN führten AFM- und Röntgenreflektometrie-Experimente durch und analysierten sie. AA führte die Ellipsometriemessungen durch und analysierte sie. AA, SN, MV, JS, VS und CAH planten, führten und analysierten die REM-Experimente. CAH und AA verfassten die Arbeit. Alle Autoren waren an der Durchsicht und Bearbeitung des Manuskripts beteiligt. Alle Autoren haben die veröffentlichte Version des Manuskripts gelesen und ihr zugestimmt.

**Manuskript 1:** **Azinfar, A.** and Helm, C. A. (2022). Self-patterning of polyelectrolyte multilayer films: the role of PSS molecular weight, the top layer, and post-preparation treatment. Submitted to *Macromolecules* 2022, Manuskript-ID: ma-2022-02476k

CAH und AA konzipierten und planten die Experimente. AA bereitete die Proben vor und heilte sie aus. AA führte die AFM-, Ellipsometrie- und Vis-NIR-Messungen durch und analysierte sie. AA und CAH analysierten und finalisierten gemeinsam die Abbildungen. AA schrieb den ersten Entwurf des Manuskripts, CAH optimierte ihn und vervollständigte die Diskussion. AA und CAH waren an der Durchsicht und Überarbeitung des Manuskripts beteiligt. Alle Autoren haben die eingereichte Version des Manuskripts gelesen und ihr zugestimmt.

Greifswald,

Prof. Dr. Christiane A. Helm

Amir Azinfar

## 6.2 English Version

**Article 1:** Sill, A., Nestler, P., **Azinfar, A.**, & Helm, C. A. (2019). Tailorable Polyanion Diffusion Coefficient in LbL Films: The Role of Polycation Molecular Weight and Polymer Conformation. *Macromolecules*, 52(22), 9045-9052. (DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01761)

CAH, AS and PN conceived and designed the experiments. PN prepared, annealed, and analyzed the samples built from 100 mM NaCl. AS and AA prepared, annealed, and analyzed the samples built from 10 and 200 mM NaCl. AS, PN and AA performed the neutron reflectivity measurements. CAH, PN, and AS wrote the paper. All authors were involved in reviewing and editing the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Article 2:** **Azinfar, A.**, Neuber, S., Vancova, M., Sterba, J., Stranak, V., & Helm, C. A. (2021). Self-Patterning Polyelectrolyte Multilayer Films: Influence of Deposition Steps and Drying in a Vacuum. *Langmuir* 2021, 37, 35, 10490–10498. (DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01409)

CAH and AA conceived and designed the experiments. AA and SN prepared the samples. AA and SN performed and analyzed AFM and X-ray reflectometry experiments. AA performed and analyzed the ellipsometry measurements. AA, SN, MV, JS, VS, and CAH designed, performed, and analyzed SEM experiments. CAH and AA wrote the paper. All authors were involved in reviewing and editing the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Manuscript 1:** **Azinfar, A.** and Helm, C. A. (2022). Self-patterning of polyelectrolyte multilayer films: the role of PSS molecular weight, the top layer, and post-preparation treatment. Submitted to *Macromolecules* 2022, Manuscript-ID: ma-2022-02476k

CAH and AA conceived and designed the experiments. AA prepared and annealed the samples. AA performed and analyzed the AFM, ellipsometry, and Vis-NIR measurements. AA and CAH jointly analyzed and finalized the figures. AA wrote the first draft of the manuscript, CAH optimized it and completed the discussion. AA and CAH participated in the review and editing of the manuscript. All authors have read and agreed to the submitted version of the manuscript.

Greifswald,

Prof. Dr. Christiane A. Helm

Amir Azinfar

---

## 7 Veröffentlichungen

Aus den folgenden Artikeln wurden zwei referierten Publikationen<sup>1, 4</sup> und ein eingereichtes Manuskript<sup>5</sup> für die Erstellung der Dissertation ausgewählt.

### Referierte Veröffentlichungen (Peer-Reviewed-Articles)

Co-Autor von zwei Publikationen<sup>1, 2</sup>:

- 1) Sill, A.; Nestler, P.; **Azinfar, A.**; Helm, C. A., Tailorable polyanion diffusion coefficient in LbL films: The role of polycation molecular weight and polymer conformation. *Macromolecules* **2019**, 52 (22), 9045-9052.
- 2) Ravandeh, M.; Coliva, G.; Kahlert, H.; **Azinfar, A.**; Helm, C. A.; Fedorova, M.; Wende, K., Protective role of sphingomyelin in eye lens cell membrane model against oxidative stress. *Biomolecules* **2021**, 11 (2), 276.

Eine geteilte Autorschaft besteht bei folgender Publikation<sup>3</sup>:

- 3) Karanth, S.; **Azinfar, A.**; Helm, C. A.; Delcea, M., Identification of a critical lipid ratio in raft-like phases exposed to nitric oxide: An AFM study. *Biophysical Journal* **2021**, 120 (15), 3103-3111.

Erstautor für die folgende Publikation<sup>4</sup> und das eingereichte Manuskript<sup>1 5</sup>:

- 4) **Azinfar, A.**; Neuber, S.; Vancova, M.; Sterba, J.; Stranak, V.; Helm, C. A., Self-Patterning Polyelectrolyte Multilayer Films: Influence of Deposition Steps and Drying in a Vacuum. *Langmuir* **2021**, 37 (35), 10490-10498.

### Das eingereichte Manuskript 1

- 5) **Azinfar, A.**; Helm, C. A., Self-patterning of polyelectrolyte multilayer films: the role of PSS molecular weight, the top layer, and post-preparation treatment. Submitted to *Macromolecules* **2022**, Manuscript-ID: ma-2022-02476k

## 7.1 Artikel 1

**Tailorable polyanion diffusion coefficient in LbL films: The role of polycation  
molecular weight and polymer conformation**

Sill, A.; Nestler, P.; **Azinfar, A.**; Helm, C. A.

*Macromolecules* 2019, 52 (22), 9045-9052

Publication Date: November 14, 2019

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01761>

The Supporting Information of the article is available at DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01761

This article was originally published in *Macromolecules*.

© Reprinted (adapted) with permission from {*Macromolecules* 2019, 52, 9045–9052} v.

Copyright {2019} American Chemical Society.

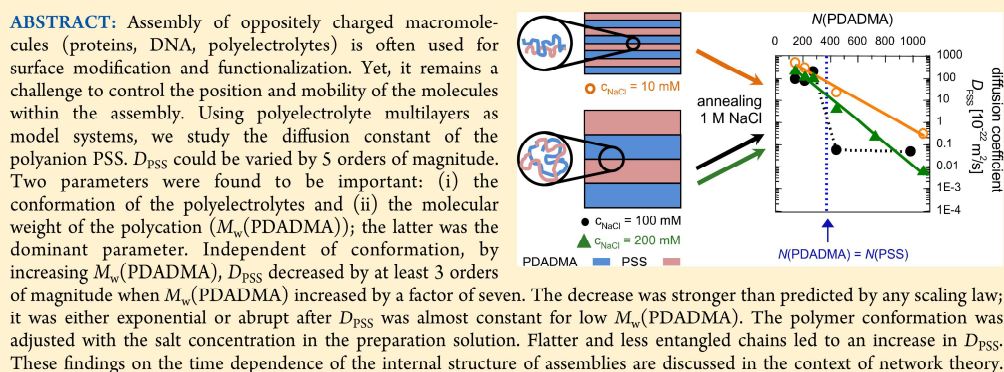
---

## Tailorable Polyanion Diffusion Coefficient in LbL Films: The Role of Polycation Molecular Weight and Polymer Conformation

Annekatriin Sill, Peter Nestler, Amir Azinfar, and Christiane A. Helm\*

Institute of Physics, University of Greifswald, Felix-Hausdorff-Straße 6, D-17489 Greifswald, Germany

### Supporting Information



### INTRODUCTION

The layer-by-layer (LbL) coating technique is a well-established method to functionalize surfaces. The sequential deposition of polymers with charged or ionizable monomeric units allows to assemble tailored multilayer films with dedicated properties. Barrier layers, photonic devices, and biocompatible coatings have been realized using polyelectrolyte multilayer (PEM) films and are investigated intensively.<sup>1–6</sup> PEMs have also been investigated for directed drug delivery and incorporating proteins and DNA.<sup>7,8</sup> Many of these applications originate in the unique control over the layer sequence, which enables to incorporate functional macromolecules during the film build-up.<sup>9–12</sup> However, some applications (e.g., photonic devices) require the functional layers to be constrained with nm precision within the PEM. Other applications, like stimuli-responsive drug release, utilize the change in molecular mobility upon postpreparation treatment. Understanding the mobility of polyelectrolytes (PEs) within a PEM is essential for truly functional multilayer films. In the last few years, mobility was well described on the level of monovalent ions and water molecules: abundance of water facilitates PE relaxation as was shown for both pH-sensitive and salt-sensitive PE assemblies for which the glass transition temperature scales with the number of water molecules per polyanion/polycation pair.<sup>13</sup> Moreover, the glass transition temperature of hydrated polyelectrolyte complexes (PECs) is interrelated with the deformation rate (time/temperature superposition) but also with salt concentration within the PE assembly.<sup>14</sup> These phenomena depend

on the mobility of various components, namely, the water molecules, the monovalent ions, and also the binding sites.

Yet, for the stabilization of the layer structure in the film, the diffusion of the macromolecules is relevant. That is why we want to record their center-of-mass movement. A broad variety of PE diffusion coefficients within PEMs has been reported depending on the kind of PEM and postpreparation treatment.<sup>15–20</sup> Fares and Schlenoff<sup>21</sup> compiled the available values which varied by 7 orders of magnitude (between  $10^{-23}$  and  $5 \times 10^{-16}$   $\text{m}^2/\text{s}$ ). However, it is a purely empirical compilation. We want to find out which parameters influence the diffusion constant of poly(styrene sulfonate) (PSS).

PEMs that grow nonexponential with a number of deposition steps exhibit stratified layers because freshly adsorbed PEs are trapped within close vicinity to the PEM surface.<sup>11,18,22</sup> This is the case when strong PEs adsorb from a low concentration salt solution or salt-free water. The molecules are forced in a stretched conformation by intramolecular electrostatic repulsion and form a flat layer.<sup>23,24</sup> Increase of salt concentration allows PEs to adopt an entropically more favorable, coiled conformation.<sup>25</sup> PEMs can be considered a layered analogue to solid PECs. Both, adsorption and complexation of PEs into a solid film are accompanied by many ion-pairing contacts forming complex networks. The defined geometry and the smooth surface of

Received: August 21, 2019

Revised: November 1, 2019

Published: November 14, 2019

PEMs make them a suitable model system to understand internal transport mechanisms by applying a depth-resolved technique like neutron reflectometry.

Exposure to high concentration salt solution weakens electrostatic bonding between PEs by replacing ionic monomer/monomer bonds temporarily with monomer/counter ion bonds.<sup>26</sup> Thus, annealing PEMs in a high concentration salt solution increases interdiffusion between stratified PE layers.<sup>17,18,27–30</sup> Similar effects can be achieved by altering pH of the ambient solution provided the PEM consists of at least one weak PE.<sup>8,31,32</sup>

One widely used pair of strong PEs that is applied for both, PEM and PEC formation, is PSS and poly-(diallyldimethylammonium) (PDADMA). PDADMA and PSS are both strong PEs but PDADMA has a larger chain length per monomeric unit (0.54 nm for PDADMA compared to 0.25 nm for PSS).<sup>33</sup> Thus, PSS possesses about twice the linear charge density of PDADMA. In a previous study, we could show that the PSS diffusion coefficient during annealing in salt solution depends on PDADMA molecular weight.<sup>34</sup> However, it needs to be explored in detail what the nature of the diffusion is and how favoring coiled conformations and thus promoting entanglement influences polymer diffusion. Another open question is how PSS mobility is affected when the degree of polymerization of the polycations exceeds the one of PSS by a factor of two or three.

Our approach to shed some light on this question is to compare the internal polyanion distribution before and after exposure to 1 M NaCl annealing solution using neutron reflectometry. Ionic strengths of the preparation solutions and PDADMA molecular weight were varied while PSS molecular weight was kept constant (cf. Table 1). Deuterated PSSd is

Table 1. PSS and PDADMA Polymers Used<sup>a</sup>

polymer	$M_w$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$N$	$M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_p$ [g mol <sup>-1</sup> ]	PDI [ $M_w/M_n$ ]
PSS76	75 600	367		78 400	<1.20
PSSd81	80 800	379		82 300	<1.20
PDADMA24	23 600	147	12 600		1.88
PDADMA35	34 800	217	16 700		2.08
PDADMA45	44 800	277	30 500		1.47
PDADMA72	72 100	447	39 500		1.83
PDADMA117	117 000	725	53 800		2.17
PDADMA159	159 000	985	82 900		1.91
PDADMA174	174 000	1078	85 400		2.04

<sup>a</sup> Given are weight average molecular weights ( $M_w$ ), degree of polymerization ( $N$ ), number average molecular weights ( $M_n$ ), molar masses at the peak maximum ( $M_p$ ), and PDIs according to the supplier.

used to achieve neutron scattering length density (SLD) contrast within the multilayer film. The block deuteration architecture ( $x$  solely protonated layer pairs followed by  $y$  layer pairs containing deuterated PSSd—abbreviated p<sub>x</sub>d<sub>y</sub>) allows to investigate an internal interface localized roughly midway between the substrate/PEM and PEM/air interface. We focused on vertical diffusion (normal to the sample surface) to elucidate the influence of chain conformation and performed “snapshots” of the diffusion process by (i) annealing for a time  $t_{\text{anneal}}$ , then (ii) washing out excess monovalent ions in pure water, and (iii) drying the samples in order to preserve the PEs in their respective distribution. We will show that for

each salt concentration selected for the film build-up, the diffusion constant of PSS can be varied by at least 3 orders of magnitude, depending on the molecular weight of PDADMA. By adjusting both the salt concentration during film preparation and the molecular weight of PDADMA, the diffusion constant of PSS can be varied by 5 orders of magnitude. In general,  $D_{\text{PSS}}$  decreases on the increase of  $M_w(\text{PDADMA})$ , however the mathematical description of this decrease depends on the conformation of the adsorbed PEs.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Branched poly(ethylenimine) (PEI;  $M_w = 750$  kDa) was purchased from Sigma-Aldrich (Munich, Germany). PSS sodium salt with the polymer weight  $M_w(\text{PSS76}) = 75.6$  kDa and deuterated PSSd ( $M_w(\text{PSSd81}) = 80.8$  kDa) are used as polyanions. The polycation is PDADMA chloride with different polymer weights, as shown in Table 1. Also, corresponding polydispersity indices (PDIs) and degrees of polymerization ( $N$ ) can be found in Table 1, additional details in Table S1 in Supporting Information. PSS, PSSd, and PDADMA were purchased from Polymer Standard Service, Mainz, Germany. Sodium Chloride (NaCl; for analysis) was obtained from Merck (Darmstadt, Germany).

All solutions were prepared with ultrapure water using a reverse osmosis system (Sartorius arium advance, Göttingen, Germany) followed by a Millipore purification system (Millipore, Milli-Q synthesis, Molsheim, France, nominal conductivity 0.054  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Each PE deposition solution has a concentration of 1 mmol/L with respect to the monomer unit. The used substrates are single side polished silica (100) wafers (Silicon Materials, Kaufering, Germany; Siliciumbearbeitung Andrea Holm GmbH, Tann, Germany). Prior to sample preparation, the silicon wafers were cleaned according to the RCA-1 cleaning protocol, which is immersing the wafers for 15 min in a mixture of 32% ammonia solution (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Germany), 30% hydrogen peroxide (Carl Roth), and ultrapure water in a ratio of 1:1:5, heated to 75 °C. Subsequently, silicon substrates are washed thoroughly in ultra-pure water.

**Sample Preparation.** Films were prepared from PE solutions containing 10, 100, or 200 mM NaCl. The salt concentration in the deposition solution is kept constant during multilayer preparation. The films have a block architecture,  $x$  protonated layer pairs are followed by  $y$  layer pairs containing deuterated PSSd (abbreviated p<sub>x</sub>d<sub>y</sub>). For each PDADMA molecular weight, the total number of layer pairs  $x + y$  was adjusted in order to obtain approximately the same film thickness (600–800 Å total film thickness, with 300–400 Å per block). We have shown that the mean thickness per PDADMA/PSS layer pair increases with  $M_w(\text{PDADMA})$  and levels off once a molecular weight of 80 kDa is exceeded.<sup>34</sup> Therefore, the total number of layer pairs  $x + y$  was progressively decreased (from 22 to 18 layer pairs) with increasing  $M_w(\text{PDADMA})$ .

PEMs were prepared by dip coating with a dipping robot (Riegler & Kirstein, Berlin, Germany) for 30 min per each adsorption step, followed by three washing steps in salt-free water for 1 min each. The first layer is a branched PEI which reverses the surface charge of the silicon wafers and serves as a substrate anchoring layer. During the absorption process, all solutions are kept at 20 °C by using a thermostat (Thermo Scientific, Haake A25, Haake AC200). In a postpreparation step, each sample is exposed to a 1 M NaCl annealing solution for the time  $t_{\text{anneal}}$ , washed three times in pure water for 1 min each, and dried in a weak stream of dry nitrogen for several minutes. Each sample is investigated by X-ray reflectivity (Seifert XRD 3003 TT diffractometer, Seifert, Germany) under room-temperature conditions to quantify the roughness of the PEM/Si ( $\sigma_{\text{Si}}$ ) as well as the air/PEM interface ( $\sigma_{\text{air}}$ ) independently.

**Neutron Reflectivity.** Specular neutron reflectivity measurements were carried out at the neutron scattering facility of Helmholtz Zentrum Berlin, Germany (instrument V6). Using a home built gastight enclosure, the samples were investigated with neutron reflectometry at nominal 2% relative humidity (rh). The low humidity

## Macromolecules

## Article

in the chamber was achieved by the introduction of a small dish with  $P_2O_5$  (Merck, Darmstadt, Germany) as a drying agent and flooding the chamber with a dry stream of nitrogen for 30 min. The rh varied slightly (2–5%) during one measurement which took 7–9 h.

Neutron reflectivity  $R$  of the sample is measured as a function of  $Q_z = 4\pi/\lambda \sin(\alpha_{inc})$ , with  $\alpha_{inc}$  the angle of incidence, and  $\lambda = 4.66$  Å, the neutron wavelength.  $Q_z$  is varied between 0.0028 and 0.0941 or 0.1082 Å<sup>-1</sup> (corresponding to  $\alpha_{inc}$  between 0.06 and 2 or 2.3°).

The reflected intensity is normalized with respect to the Fresnel reflectivity,  $R_F$ , of an ideally smooth air/Si interface and further analyzed by a least mean-square fitting procedure. Details concerning neutron reflectivity and the fitting procedure are described elsewhere.<sup>22,35</sup>

**Theoretical Background.** The advantage of PEMs with block architecture is the small number of parameters needed to determine the SLD profile of a sample. There are only seven fit parameters: the thickness and SLD of the protonated and deuterated block, the interfacial width between both blocks  $\sigma_{int}$  and the roughness of the PEM/Si as well as the air/PEM interface. The parameters can be determined independently of each other, as they are identified from different characteristics of the  $Q_z$ -dependent neutron reflectivity. Thus, the transition of the beat pattern to a single harmonic oscillation with increasing  $Q_z$  is a measure of the interfacial width  $\sigma_{int}$ . Each sample was first measured as prepared. From these data, the initial internal roughness  $\sigma_0$  was obtained. The interfacial width increases with increasing annealing time  $t_{anneal}$  in 1 M NaCl. The diffusion of PSS follows Fick's second law with the time dependency given by<sup>22,36</sup>

$$\sigma_{int} = \sqrt{2D_{PSS}t_{anneal} + \sigma_0^2} \quad (1)$$

This results in the diffusion coefficient

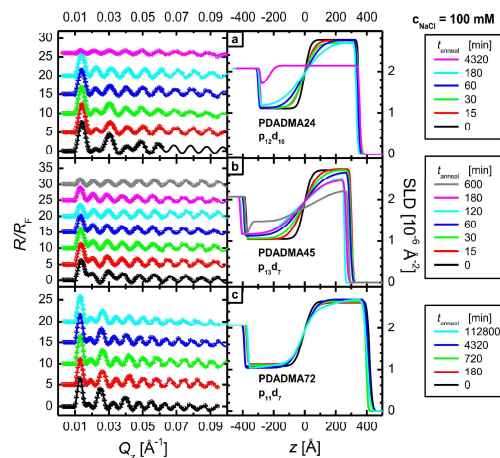
$$D_{PSS} = \frac{1}{2} \frac{\Delta(\sigma_{int}^2)}{\Delta t_{anneal}} \quad (2)$$

where the fraction  $\Delta(\sigma_{int}^2)/\Delta t_{anneal}$  denotes the increase of  $\sigma_{int}^2$  with  $t_{anneal}$ .

Thus, the time dependency of  $\sigma_{int}$  deviates from a simple  $t_{anneal}^{0.5}$  proportionality for two reasons: (i) there is always an offset, given by the initial internal roughness. (ii) Eventually, each trajectory flattens out and reaches a saturation level as  $t_{anneal}$  approaches infinity. Details on mathematical modeling of one-dimensional intermixing under geometrical constraints can be found elsewhere<sup>28</sup> and is used here when necessary.

## RESULTS

Figure 1 shows normalized neutron reflectivity  $R(Q_z)/R_F$  of PEMs containing PDADMA with molecular weight as indicated. Before annealing ( $t_{anneal} = 0$ ), neutron reflectivity at low  $Q_z$  ( $Q_z < 0.05$  Å<sup>-1</sup>) is characterized by a pronounced beat pattern comprised of high and low amplitudes in an alternating sequence (cf. Figure 1, left panel, black points and curves). These amplitude modulations diminish with increasing  $Q_z$  leaving behind a single harmonic oscillation with continuously decaying amplitude at large  $Q_z$  ( $Q_z > 0.05$  Å<sup>-1</sup>). In fact, the reflectivity  $R(Q_z)/R_F$  is a superposition of three contributions each with its respective amplitude and periodicity: interferences due to neutron reflection at (i) the boundaries of the protonated block (boundaries are Si/film and internal interface), the deuterated block (internal and film/air interface) as well as the total multilayer film (Si/film and film/air interface). Yet, there is no such thing as a perfectly sharp boundary—all interfaces possess a finite fuzziness. Therefore, neutron reflection occurs within a particular vicinity around the nominal position of each interface, limiting the aptitude for interference with increasing  $Q_z$ . One major benefit of the block deuteration architecture is the hierarchical order



**Figure 1.** Normalized neutron reflectivity curves (left) and corresponding SLD profiles (right) of PDADMA/PSS multilayers built from 100 mM NaCl solution and (a) PDADMA24, (b) PDADMA45, and (c) PDADMA72. As polyanions PSS76 and PSSd81 are used. PEMs are measured as prepared and after annealing in 1 M NaCl solution for the time indicated in the column on the right. Measurements are performed at dry air (nominal 2% rh). Layer sequence is denominated by  $p_x d_x$ , which stands for (PEI/PSS)<sub>1</sub>/(PDADMA/PSS)<sub>x-1</sub>/(PDADMA/PSSd)<sub>x</sub>. For the SLD profiles,  $z = 0$  is set at the interface between the protonated and deuterated block. For clarity, the reflectivity curves are shifted vertically. The colors indicate black (as prepared), and with increasing annealing time: red, green, blue, cyan, magenta, and gray. Additional reflectivity curves and corresponding SLD profiles are shown in the Supporting Information.

of the involved interfaces:  $\sigma_{int} > \sigma_{air} > \sigma_{Si}$ . Here,  $\sigma_{Si}$  denotes the roughness of the Si wafer substrate,  $\sigma_{air}$  the film/air roughness, and  $\sigma_{int}$  the width of the internal interface. Consequently, the dampening effect of  $\sigma_{air}$  and  $\sigma_{Si}$  can be identified in the whole accessible  $Q_z$  range, whereas the neutron reflection at large  $Q_z$  is independent of  $\sigma_{int}$ . In other words: the higher the  $Q_z$  value at which an amplitude modulation can still be observed, the narrower is the internal interface. Quantitative analysis provides internal width  $\sigma_{int}$  of PEMs freshly prepared from 100 mM NaCl solution ( $t_{anneal} = 0$ ) which is found to be independent of polycation molecular weight  $M_w$ (PDADMA). Average value  $\sigma_{int} = 34 \pm 8$  Å (cf. Figure S5 in Supporting Information) is a factor three larger compared to PEM-air roughness of the same set of samples ( $\sigma_{air} = 10 \pm 2$  Å).

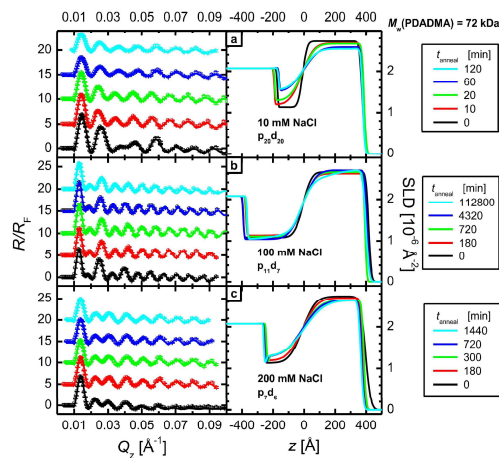
Next, we report exemplarily in detail on PEMs containing the lightest polycation investigated  $M_w$ (PDADMA) = 23.6 kDa. After annealing for  $t_{anneal} = 15$  min in 1 mol/L NaCl annealing solution (cf. Figure 1a, red points and curves), the beat pattern at low  $Q_z$  is slightly less distinct. Already from  $Q_z = 0.04$  Å<sup>-1</sup> on, amplitude modulations are barely noticeable. The decrement of amplitude modulations continues as annealing time is progressively increased. For instance, before annealing the third interference maximum (at  $Q_z = 0.03$  Å<sup>-1</sup>) exceeds the second interference maximum ( $Q_z = 0.022$  Å<sup>-1</sup>) by a factor four. Though, the amplitude aspect ratio of third to second maxima reduces to 2 after 15 min annealing (correspondingly to 1.8 and 1.2 after 30 and 60 min annealing, respectively). After 180 min annealing, the conditions have



reversed: Now the second maximum peaks slightly above the third maximum. Thus, the neutron data give evidence for a broadening of the internal interface during annealing. After 4320 min (3 days) annealing, an equilibrium state is achieved: the internal interface has vanished and the film is distinguished by an almost uniform PSS/PSSd distribution. Yet, a noticeable dip in SLD profile can be identified in close vicinity to the Si substrate (cf. Figure 1a, pink line). As reported previously, the first adsorbed PEI layer does not diffuse during annealing because of its branched molecular structure.<sup>18,28</sup> Being electrostatically bound to PEI also, the first adsorbed PSS layer is partly immobilized. However, please note that both, the total film thickness and the film-air roughness  $\sigma_{\text{air}}$ , remain unaffected by annealing indicating that PEMs are stable against the desorption of PEs into annealing salt solution.

Doubling the polycation molecular weight (PDADMA45, cf. Figure 1b) leads to a similar picture, both qualitatively and quantitatively: initially, the width of the internal interface ( $\sigma_{\text{int}} = 37 \text{ \AA}$ ) is small compared to the total film thickness (670 Å), broadens during annealing, and stretches out over the extent of the whole PEM after 600 min in 1 M NaCl solution. At this point, the SLD contrast between protonated and deuterated block starts to equalize: while SLD of the protonated block has increased from  $1.0 \times 10^{-6}$  to  $1.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  the corresponding SLD of the deuterated block has decreased from  $2.7 \times 10^{-6}$  to  $2.2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (cf. Figure 1b, right panel, grey curve). For both blocks, the change in SLD amounts to  $0.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  in absolute value. Thus, both blocks approach the equilibrium state SLD symmetrically because the internal interface is located in the film center and diffusion is nondirectional. To illustrate the effect of polycation molecular weight, we examine the intermixing after 180 min annealing. Samples consisting of PDADMA24 and PDADMA45 show virtually the same interfacial broadening ( $\sigma_{\text{int}} = 117 \text{ \AA}$  for PDADMA24 and  $\sigma_{\text{int}} = 121 \text{ \AA}$  for PDADMA45, respectively). In both cases,  $\sigma_{\text{int}}$  has increased at least by a factor three compared to the initial state of freshly prepared samples (cf. Figure 1a,b, light blue curves). Surprisingly, on further increase of PDADMA molecular weight polymer mobility slows down drastically. For PEMs containing PDADMA72, the width of the internal interface broadens to  $\sigma_{\text{int}} = 59 \text{ \AA}$  within the first 180 min annealing (cf. Figure 1c). This is a 30% increase compared to the initial value (cf. Figure S4 in Supporting Information). Strikingly, even after continuous annealing for 78 days (112 800 min) in 1 M NaCl solution,  $\sigma_{\text{int}}$  has increased to merely 101 Å, which is still less than the thickness of both the deuterated and protonated block (cf. Figure 1c, cyan curve). This result is remarkable for two reasons: (i) It has to be emphasized that we monitor polyanion (PSS and PSSd) mobility, while varying polycation PDADMA molecular weight. Thus, the findings suggest mutual mobility of adsorbed polyanions and polycations. (ii) The data demonstrate a strongly nonlinear dependency between PDADMA molecular weight and PSS mobility, which gives rise to the question how intermolecular coupling dictates PE mobility.

To shed some light on this question, we altered the NaCl concentration of PE deposition solutions  $c(\text{NaCl})$ . On the one hand, increasing salt concentration during sample preparation causes the PEs to adsorb in a rather coiled molecular conformation. Lower salt concentrations, on the other hand, leave the PE chains in a more stretched conformation and PEs adsorb flatly. Thus,  $c(\text{NaCl})$  allows to tune intermolecular entanglement of the freshly prepared samples. Figure 2 shows



**Figure 2.** Normalized neutron reflectivity curves (left) and corresponding SLD profiles (right) of PDADMA/PSS multilayers built from PDADMA72 and (a) 10, (b) 100, and (c) 200 mM NaCl solution. As polyanions PSS76 and PSSd81 are used. PEMs are measured as prepared and after annealing in 1 M NaCl solution for the time indicated in the column on the right. Measurements are performed at dry air (nominal 2% rh). Layer sequence is denominated by  $p_i, d_j$ , which stands for  $(\text{PEI}/\text{PSS})_i / (\text{PDADMA}/\text{PSS})_{j-1} / (\text{PDADMA}/\text{PSSd})_j$ . For the SLD profiles,  $z = 0$  is set to the interface between the protonated and deuterated block. For clarity, the reflectivity curves are shifted vertically. Additional reflectivity curves and corresponding SLD profiles are shown in the Supporting Information.

neutron reflectivity data of PEMs prepared in the block architecture from PE solutions with different NaCl concentrations. Polycation molecular weight is fixed ( $M_w(\text{PDADMA}) = 72 \text{ kDa}$ ). The internal width before annealing ( $t_{\text{anneal}} = 0$ ) measures the internal polyanion distribution of freshly prepared samples. In fact, the initial internal width increases monotonically with  $c(\text{NaCl})$ , suggesting a tendency of polyanions to adsorb in a more coiled conformation. The corresponding values are  $\sigma_{\text{int}} = 26, 46, \text{ and } 68 \text{ \AA}$  for multilayer films prepared from 10, 100, and 200 mM NaCl, respectively (Figure 2, black curves and Figure S5 in Supporting Information). Similarly, samples prepared from the highest salt concentration  $c(\text{NaCl}) = 200 \text{ mM}$  show barely any neutron interference oscillations at large  $Q_z$  ( $Q_z > 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ ) due to increased PEM surface roughness  $\sigma_{\text{air}} = 27 \text{ \AA}$ . Yet, interference oscillations at large  $Q_z$  reappear upon contact with 1 M NaCl annealing solution and  $\sigma_{\text{air}}$  decreases to  $12 \text{ \AA}$  (cf. Figure 2c, red curve). Hence, as previously observed,<sup>37</sup> the data reveal evidence for PEM surface smoothing as a consequence of annealing.

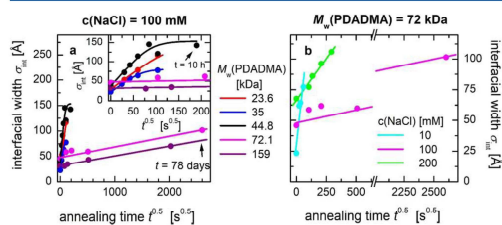
Next, we contemplate on the influence of  $c(\text{NaCl})$  on internal PSS and PSSd intermixing. For films prepared from the lowest salt concentration  $c(\text{NaCl}) = 10 \text{ mM}$  internal SLD gradient reaches the Si substrate after 10 min annealing (cf. Figure 2a, red curve). On further annealing, the SLD contrast between protonated and deuterated block diminished continuously. After 120 min annealing, SLD next to the Si substrate has climbed by 33% compared to pristine samples (from  $1.16 \times 10^{-6}$  to  $1.54 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), while SLD next to the film-air interface has shrunk by 8% (from  $2.75 \times 10^{-6}$  to  $2.55$

## Macromolecules

## Article

$\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). Here, the effect of SLD equalization is somewhat more pronounced in the protonated block (next to Si substrate) because the internal interface under investigation is located closer to the Si interface than to the film/air interface. Again, for comparison, samples prepared from  $c(\text{NaCl}) = 100 \text{ mM}$  are shown (Figure 2b). Because of the low PE mobility, annealing times of 78 days (112 800 min) are required to achieve a noteworthy intermixing. Finally, the internal SLD gradient of films prepared from the highest salt concentration  $c(\text{NaCl}) = 200 \text{ mM}$  extends over the multilayer after 1 day (1440 min) annealing (cf. Figure 2c). Remarkably, depending on preparation salt concentration, the timescale necessary for the PEs to traverse a substantial portion of the multilayer film differs by several orders of magnitude. In short, intermixing takes place either within hours, days or, months and can be controlled by  $M_w(\text{PDADMA})$  and preparation salt concentration.

To quantify the diffusion dynamic and highlight the role of  $M_w(\text{PDADMA})$ , Figure 3 depicts internal width  $\sigma_{\text{int}}$



**Figure 3.** Width of the internal interface  $\sigma_{\text{int}}$  vs square root of annealing time for PDADMA/PSS films build from (a) 100 mM NaCl and different molecular weights of PDADMA and (b) PDADMA72 and varied salt concentration in the deposition solution. Corresponding neutron reflectivity data are shown in Figures 1, 2, and S1, S2 and S3 in Supporting Information. The solid lines are fits to eq 1 and its extension described in ref 28.

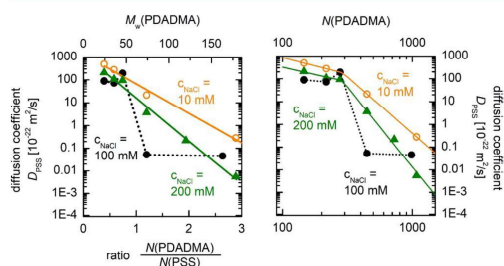
determined by quantitative analysis of all neutron reflectivity data. Starting at the initial value of freshly prepared films,  $\sigma_{\text{int}}$  increases roughly linearly with the square root of annealing time  $t_{\text{anneal}}^{0.5}$  as predicted by eq 1. Thus, time trajectory of  $\sigma_{\text{int}}$  allows for determination of polyanion diffusion coefficient  $D_{\text{PSS}}$  according to eq 2.

PEMs prepared from 100 mM NaCl can be classified into two groups, depending on the PDADMA molecular weight. Films containing polycations with  $M_w(\text{PDADMA}) \leq 45 \text{ kDa}$  show a substantial steeper slope compared to films containing PDADMA molecular weight above the 45 kDa threshold (cf. Figure 3a). If, on the other hand,  $c(\text{NaCl})$  is varied while the PDADMA molecular weight is kept constant at 72 kDa (i.e., above the 45 kDa threshold) the resulting picture is less clear (cf. Figure 3b). Each set of data obeys the time dependency given by eq 1 but the slopes, and thus the corresponding diffusion coefficients, depend nonmonotonically on preparation salt concentration (cf. Table 2). The lowest slope is observed for films prepared from the intermediate salt concentration  $c(\text{NaCl}) = 100 \text{ mM}$ . In comparison, both decrease and increase in  $c(\text{NaCl})$  lead to a considerably steeper slope with the highest diffusion coefficient  $D_{\text{PSS}}$  observed in PEMs prepared from the lowest salt concentration  $c(\text{NaCl})$ .

To get the complete picture of polyanion intermixing, Figure 4 shows all diffusion coefficients determined. Both a decrease

**Table 2.** Polyanion Diffusion Coefficient  $D_{\text{PSS}}$  for Different Combinations of Polycation Molecular Weight and Preparation Salt Concentration  $c(\text{NaCl})$

polycation	$c(\text{NaCl})$ 10 mM	$c(\text{NaCl})$ 100 mM	$c(\text{NaCl})$ 200 mM
	polyanion diffusion coefficient $D_{\text{PSS}}$ [ $10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ ]		
PDADMA24	487	89	207
PDADMA35	276	73	106
PDADMA45		193	93
PDADMA72	21.6	0.053	3.68
PDADMA117			0.216
PDADMA159		0.046	
PDADMA174	0.29		<0.006



**Figure 4.** Influence of the molecular weight of PDADMA on  $D_{\text{PSS}}$  for films built from different NaCl concentrations as indicated. The dashed lines are a guide to the eye. Left: Straight lines are fits to  $D_{\text{PSS}} \propto \exp(-M_w(\text{PDADMA})/k)$ . Right: The same data in a log-log plot. Straight lines are fits to  $D_{\text{PSS}} \propto N(\text{PDADMA})^{-m} \propto M_w(\text{PDADMA})^{-m}$ , with different exponents above and below the intersection at  $N(\text{PDADMA}) = 288$ .

in  $c(\text{NaCl})$  to 10 mM as well as an increase to 200 mM lead to an exponential polycation molecular weight dependency.  $D_{\text{PSS}}$  is well described by an exponential decay  $D_{\text{PSS}} \propto e^{-M_w(\text{PDADMA})/k}$ , with the decline parameter  $k$  given by the absolute value of the inverse slope in a semilogarithmical plot (Figure 4 left, green triangles and red open circles). For PEMs prepared from 10 mM NaCl, we found the best fit for  $k(10 \text{ mM}) = 20 \text{ kDa}$ , which is equivalent to a half-value molecular weight of 14 kDa or 87 PDADMA monomers.  $D_{\text{PSS}}$  is halved each time  $M_w(\text{PDADMA})$  is increased by 14 kDa. Likewise, PEMs prepared from  $c(\text{NaCl}) = 200 \text{ mM}$  are characterized by a decline parameter  $k(200 \text{ mM}) = 14 \text{ kDa}$  and half-value molecular weight of 10 kDa (or 61 PDADMA monomers), respectively. Note that the lowest value  $D_{\text{PSS}}$  occurs for PEMs prepared from the highest salt concentration and longest polycation chains ( $c(\text{NaCl}) = 200 \text{ mM}$  and PDADMA174). However, in this particular case  $D_{\text{PSS}}$  can only be understood as an upper limit because even after 35 days of continuous annealing in 1 M NaCl solution the internal interface has merely broadened (cf. Figure S3 in Supporting Information). In contrast, the threshold-like behavior of the samples prepared from  $c(\text{NaCl}) = 100 \text{ mM}$  is reflected in  $D_{\text{PSS}}$  falling steeply by 3 orders of magnitude once  $M_w(\text{PDADMA})$  exceeds 45 kDa (Figure 4, black full circles). In summary, adjusting PE entanglement by means of preparation salt concentration as well as polycation molecular weight gives control over 5 orders of magnitude in polyanion diffusion coefficient  $D_{\text{PSS}}$ .

## DISCUSSION

**Implications of Exponential Decrease of Diffusion Coefficient with Polycation Molecular Weight.** We found that for PEMs prepared from 10 and 200 mM NaCl solution  $D_{\text{PSS}}$  decreases exponentially with increasing PDADMA molecular weight. According to the reptation model, the diffusive motion of a long polymer chain embedded in a polymer network is restricted along a tube-like region within the network.<sup>38–40</sup> As a consequence, the diffusion coefficient  $D$  is predicted to decrease with polymer molecular weight following a power law (theoretically  $D \propto M_w^{-2}$ , experimentally  $D \propto M_w^{-2.3}$ ).<sup>41</sup>

However,  $D_{\text{PSS}}$  does not obey one power law dependency on PDADMA molecular weight, which can be seen from the nonlinear relation between  $D_{\text{PSS}}$  and  $M_w(\text{PDADMA})$  in a log–log plot (cf. Figure 4, right and Figure S6 in Supporting Information). In fact, log–log display of  $D_{\text{PSS}}$  vs  $M_w(\text{PDADMA})$  and fits to two power laws ( $D_{\text{PSS}} \propto N(\text{PDADMA})^{-m} \propto M_w(\text{PDADMA})^{-m}$ ) reveals for films built from 10 or 200 mM NaCl a kink where the films built from 100 mM show a threshold (cf. Figure 4, right). The kink takes place when the degree of polymerization of PDADMA is somewhat below the one of PSS ( $N(\text{PSS}) = 367$  and 379, and interpolated  $N_{\text{kink}}(\text{PDADMA}) = 288$ ), yet its contour length is slightly larger than the one of PSS ( $L_c(\text{PSS}) = 92$  and 95 nm and interpolated  $L_c(\text{PDADMA}) = 118$  nm for  $N_{\text{kink}}(\text{PDADMA}) = 288$ ; the monomer lengths are in Table S1 in Supporting Information). If pure electrostatics were to determine this transition, then the kink would occur if the charges are balanced, and PDADMA and PSS would have the same degree of polymerization (expected  $N(\text{PDADMA}) = 373$ ). If only steric conditions were relevant, then the transition would happen if PDADMA and PSS had the same contour length (expected  $N(\text{PDADMA}) = 227$ ). Now the kink happens between these two constraints ( $N_{\text{kink}}(\text{PDADMA}) = 288$ ), at a PSS contour length corresponding to 1.19  $L_c(\text{PDADMA})$ .

Below and above the kink, the dependence of  $D_{\text{PSS}}$  on  $M_w(\text{PDADMA})$  can be described by different power laws, the exponents are  $-1.3$  and  $-7.0$ , respectively, for the films formed at 200 mM (for films built at 10 mM, the exponents are  $-1.4$  and  $-4.9$ , respectively). For  $N(\text{PDADMA}) < N_{\text{kink}}(\text{PDADMA}) = 288$ , the exponents are consistent with the predictions of the sticky reptation model. The sticky reptation model predicts a strong dependence of network viscosity, and hence diffusivity, with concentration of polyanion–polycation bonds.<sup>42</sup> The recurring process of establishing and breaking bonds increases the effective coupling lifetime between polyanion and polycation chains, and thereby slows down PE mobility. However, for larger  $M_w(\text{PDADMA})$ , the decrease of  $D_{\text{PSS}}$  is faster than any reptation model predicts. For large  $M_w(\text{PDADMA})$ , sticky reptation model needs to be extended. We observe PSS mobility within a polymer network consisting of polyanions trapped by polycations with larger contour length.

Furthermore, a recent study on lateral single-molecule diffusion using total internal reflection fluorescence microscopy demonstrated that PE chains get trapped temporarily within a PEM.<sup>43</sup> The result is diffusion that is interrupted by heavy-tailed waiting times, leading to a sub-diffusive random walk instead of a classical Brownian motion. We conclude that the exponential decrease of  $D_{\text{PSS}}$  with  $M_w(\text{PDADMA})$  reflects PSS chains getting trapped in a polymer network of increasing complexity.

**Dependence of Polyanion Diffusion on PE Entanglement.** Interdiffusion of PSS during annealing is tuned by adjusting preparation salt concentration,  $c(\text{NaCl})$ , and PDADMA molecular weight. The highest value,  $D_{\text{PSS}} = 487 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ , found in this work arises for PEMs prepared from the lowest salt concentration and lowest polycation molecular weight (cf. Table 2,  $c(\text{NaCl}) = 10$  mM and PDADMA24). This can be understood by considering that shorter PDADMA chains entail less geometrical constraint on the mobility of neighboring PSS chains. Furthermore, low ionic strength in preparation solution forces the PE chains to adopt a stretched conformation during film build-up and adsorb rather flatly to the PEM surface. Thus, orientation of freshly adsorbed PEs is roughly parallel to the sample surface with less layer interdigitation and thus less entanglement as compared to PEMs prepared from a higher salt concentration. In turn, lower PE entanglement increases PSS mobility. This picture leads to the expectation of  $D_{\text{PSS}}$  decreasing monotonically with preparation salt concentration. In fact, this is the case in the limit of long polycation chains (PDADMA159 and PDADMA174, respectively). In particular, when the PDADMA degree of polymerization outweighs the PSS degree of polymerization by almost a factor 3 (cf. Table 1,  $N(\text{PDADMA159}) = 985$ ,  $N(\text{PDADMA174}) = 1078$  and  $N(\text{PSS76}) = 367$ ). Note the steep drop in PSS mobility that characterizes PEMs prepared from  $c(\text{NaCl}) = 100$  mM occurs when the PDADMA degree of polymerization approaches and exceeds the PSS degree of polymerization. It is interesting to observe that the threshold for  $c(\text{NaCl}) = 100$  mM can also be observed for films prepared from other ion concentrations when  $D_{\text{PSS}}$  is plotted as a function of  $M_w(\text{PDADMA})$  in a log–log plot (cf. Figure 4, right and Figure S6 in Supporting Information). For films prepared from  $c(\text{NaCl}) = 10$ , 200 mM, it is not so much a threshold but a kink. One may speculate that up to  $M_w(\text{PDADMA}) = 45$  kDa, the diffusion of PSS may be described partly as (sticky) reptation; on further increase of  $M_w(\text{PDADMA})$ , the polyanion PSS gets more and more trapped and  $D(\text{PSS})$  decreases dramatically.

Polycation molecular weight determines the degree of networking while preparation salt concentration defines polymer entanglement. Together both parameters dictate polyanion–polycation coupling and thus PSS mobility within the network. The influence of  $c(\text{NaCl})$  on polymer entanglement is reflected in a lower decay exponent  $k$  for PEMs prepared from  $c(\text{NaCl}) = 200$  mM.  $D_{\text{PSS}}$  is halved if PDADMA chain length is increased by either 61 monomers ( $c(\text{NaCl}) = 200$  mM) or 87 monomers ( $c(\text{NaCl}) = 10$  mM). PEMs prepared from  $c(\text{NaCl}) = 200$  mM are more subjected to PDADMA molecular weight (compared to  $c(\text{NaCl}) = 10$  mM) because increasing  $c(\text{NaCl})$  leads to PE adsorption in a strongly coiled conformation and thus to a pronounced polycation–polyanion entanglement. Accordingly, the total range of observed  $D_{\text{PSS}}$  values stretches out over 4.5 orders of magnitude for PEMs adsorbed from 200 mM NaCl, compared to 3 orders of magnitude for lower deposition salt concentrations (cf. Table 1). Interestingly, the highly coiled PE conformation resembles conditions distinctive for solid PECs. Thus, the findings suggest that for solid PECs, polycation molecular weight is an essential parameter to understand polyanion mobility (and vice versa).

PSS linear charge density is about twice the PDADMA value (0.54 nm monomer length for PDADMA vs 0.25 nm for PSS).<sup>33</sup> Consequently, PDADMA adsorbs in a higher surface

## Macromolecules

## Article

coverage. PDADMA adsorbing from  $c(\text{NaCl}) = 100 \text{ mM}$  is known to form a brush-like PEM surface to which PSS binds.<sup>44</sup> The combination of partly vertically oriented PDADMA chains and flatly bound PSS leads to PSS being sterically constrained in the PDADMA/PSS network.

This electrostatic asymmetry is also a key factor in the formation of PEMs and solid PECs consisting of weak PEs. For instance, the degree of dissociation of the weak polyanion poly(acrylic acid) (PAA) at neutral pH is 0.6, while the weak polycation poly(allyl amine hydrochloride) (PAH) is fully charged ( $\text{p}K_a$  values of adsorbed PAA and PAH are  $\approx 4.5$  and  $\approx 10$ , respectively).<sup>32,45</sup> Hence, PE complexes of PAA/PAH at neutral pH show a similar asymmetry in linear charge density as PSS/PDADMA. Net charge neutrality is either intrinsic (polyanion/polycation stoichiometry is shifted toward the lower charge density PE) or extrinsic, for example, monovalent counter ions play a role in compensating the PE with higher charge density. We hypothesize that PEs with a distinct higher linear charge density get trapped in the network formed by the oppositely charged PE with lower charge density. Within this model, the diffusion coefficients of polyanion and polycation are expected to differ substantially, even if both possess the same degree of polymerization.

### CONCLUSIONS AND OUTLOOK

PEMs are a suitable model system to study PE diffusion because they enable to observe the influence of the degree of polymerization and entanglement of the constituent PEs. Together, PDADMA molecular weight and polyanion/polycation entanglement, allow to vary PSS diffusion coefficient by 5 orders of magnitude. Moreover, the findings provide indications to the underlying mechanism. The lower polyanion/polycation entanglement mediated by preparation salt concentration, the faster is the PSS diffusion. Besides that, the molecular weight of the oppositely charged polycation is a key factor. PEMs prepared from  $c(\text{NaCl}) = 10$  or  $200 \text{ mM}$  deposition solutions are characterized by an exponential decrease of  $D_{\text{PSS}}$  with increasing PDADMA molecular weight. The exponential decline parameter  $k$  is the lowest for  $c(\text{NaCl}) = 200 \text{ mM}$  suggesting that PSS mobility is hindered by PE entanglement ( $k(10 \text{ mM}) = 20 \text{ kDa}$  and  $k(200 \text{ mM}) = 14 \text{ kDa}$ ). When the polycation degree of polymerization is much larger than the polyanion degree of polymerization, PSS becomes largely immobilized within the multilayer film. For instance, the slowest polyanion intermixing observed occurs if PSS is accompanied by the heaviest PDADMA and is most entangled (prepared from highest salt concentration). In this case,  $D_{\text{PSS}}$  is at most  $6 \times 10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$ . The most mobile PSS molecules ( $D_{\text{PSS}} = 4.9 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ ) were found when the films were prepared with low molecular weight PDADMA prepared from  $c(\text{NaCl}) = 10 \text{ mM}$ . Unexpectedly, multilayer films prepared from  $c(\text{NaCl}) = 100 \text{ mM}$  are best described by a threshold-like polycation weight dependency.  $D_{\text{PSS}}$  drops steeply by 3 orders of magnitude when the PDADMA degree of polymerization exceeds the PSS degree of polymerization. It is not yet clear why this particular ionic strength is linked to a threshold-like behavior while either a lower or a higher ionic strength leads to an exponential polycation weight dependency. However, we suspect that the asymmetric linear charge density between PSS and PDADMA is an important condition.

The findings show that polyanion/polycation networks govern the diffusion coefficient of the polyanion. Yet, it still needs to be explored if this conclusion holds valid for systems

with different asymmetric charge densities. Moreover, the underlying mechanism may potentially allow to tune the mobility of embedded macromolecules with fixed molecular weight like proteins and DNA.

### ASSOCIATED CONTENT

#### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01761.

Additional specular neutron reflectivity measurements of PEMs prepared at 10, 100, and 200 mM, width of the internal interface for PEMs during annealing (prepared from 10 to 200 mM), dependence of the internal roughness of freshly prepared PEMs on PDADMA molecular weight, log–log plot of polycation molecular weight dependence of polyanion diffusion coefficient together with fits  $D_{\text{PSS}} \propto \exp(-M_w(\text{PDADMA})/k)$ , and additional parameters characterizing the polymers involved (PDF)

### AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Author

\*E-mail: helm@uni-greifswald.de. Phone: +49 3834 420 4710. Fax: +49 3834 420 4712.

#### ORCID

Christiane A. Helm: 0000-0001-5181-1688

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

We thank Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) for neutron beamtime and support. The authors gratefully acknowledge intriguing discussions with Burkhard Dünweg from MPI for polymer research (Mainz). Financial support of the German Research Foundation (DFG) Collaborative Research Centre (CRC) ELAINE 1270 is gratefully acknowledged. We also acknowledge Sven Neuber, Beatrix-Kamelia Seidlhofer, Luca Silvi and Marcus Trapp for assistance at the HZB Neutron facility.

### REFERENCES

- Muzzio, N. E.; Pasquale, M. A.; Rios, X.; Azzaroni, O.; Llop, J.; Moya, S. E. Adsorption and Exchangeability of Fibronectin and Serum Albumin Protein Corona on Annealed Polyelectrolyte Multilayers and Their Consequences on Cell Adhesion. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, 1900008.
- Pomerantseva, E.; Gogotsi, Y. Two-Dimensional Heterostructures for Energy Storage. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17089.
- Decher, G.; Schlenoff, J. B. *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*; Wiley, 2006.
- Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. Layer-by-Layer Assembly as a Versatile Bottom-up Nanofabrication Technique for Exploratory Research and Realistic Application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319–2340.
- Costa, R. R.; Mano, J. F. Polyelectrolyte Multilayered Assemblies in Biomedical Technologies. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3453–3479.
- Semenov, O. V.; Malek, A.; Bittermann, A. G.; Vörös, J.; Zisch, A. H. Engineered Polyelectrolyte Multilayer Substrates for Adhesion, Proliferation, and Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells. *Tissue Eng., Part A* **2009**, *15*, 2977–2990.
- Sukhorukov, G. B.; Rogach, A. L.; Zebli, B.; Liedl, T.; Skirtach, A. G.; Köhler, K.; Antipov, A. A.; Gaponik, N.; Susa, A. S.; Winterhalter, M. Nanoengineered Polymer Capsules: Tools for

## Macromolecules

## Article

- Detection, Controlled Delivery, and Site-Specific Manipulation. *Small* **2005**, *1*, 194–200.
- (8) Delcea, M.; Möhwald, H.; Skirtach, A. G. Stimuli-Responsive LbL Capsules and Nanoshells for Drug Delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2011**, *63*, 730–747.
- (9) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, *210-211*, 831–835.
- (10) Decher, G.; Hong, J.-D.; Lowack, K.; Lvov, Y.; Schmitt, J. *Self-Production of Supramolecular Structures: From Synthetic Structures to Models of Minimal Living Systems*; Fleischaker, G. R., Colonna, S., Luisi, P. L., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1994; pp 267–272.
- (11) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- (12) Ferreira, M.; Cheung, J. H.; Rubner, M. F. Molecular Self-Assembly of Conjugated Polyions: A New Process for Fabricating Multilayer Thin Film Heterostructures. *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 806–809.
- (13) Zhang, Y.; Batys, P.; O'Neal, J. T.; Li, F.; Sasmalkorpi, M.; Lutkenhaus, J. L. Molecular Origin of the Glass Transition in Polyelectrolyte Assemblies. *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 638–644.
- (14) Shamoun, R. F.; Harii, H. H.; Ghostine, R. A.; Schlenoff, J. B. Thermal Transformations in Extruded Saloplastic Polyelectrolyte Complexes. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9759–9767.
- (15) Selin, V.; Ankner, J. F.; Sukhishvili, S. A. Diffusional Response of Layer-by-Layer Assembled Polyelectrolyte Chains to Salt Annealing. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3983–3990.
- (16) Nazaran, P.; Bosio, V.; Jaeger, W.; Anghel, D. F.; Klitzing, R. v. Lateral Mobility of Polyelectrolyte Chains in Multilayers. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8572–8581.
- (17) Jomaa, H. W.; Schlenoff, J. B. Salt-Induced Polyelectrolyte Interdiffusion in Multilayered Films: A Neutron Reflectivity Study. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8473–8480.
- (18) Soltwedel, O.; Nestler, P.; Neumann, H.-G.; Paßvogel, M.; Köhler, R.; Helm, C. A. Influence of Polycation (PDADMAC) Weight on Vertical Diffusion within Polyelectrolyte Multilayers during Film Formation and Postpreparation Treatment. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7995–8004.
- (19) Zan, X.; Peng, B.; Hoagland, D. A.; Su, Z. Polyelectrolyte Uptake by PEMs: Impact of Salt Concentration. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2581–2589.
- (20) Zan, X.; Hoagland, D. A.; Wang, T.; Peng, B.; Su, Z. Polyelectrolyte Uptake by PEMs: Impacts of Molecular Weight and Counterion. *Polymer* **2012**, *53*, 5109–5115.
- (21) Fares, H. M.; Schlenoff, J. B. Diffusion of Sites versus Polymers in Polyelectrolyte Complexes and Multilayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14656–14667.
- (22) Soltwedel, O.; Ivanova, O.; Nestler, P.; Müller, M.; Köhler, R.; Helm, C. A. Interdiffusion in Polyelectrolyte Multilayers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7288–7293.
- (23) Berndt, P.; Kurihara, K.; Kunitake, T. Adsorption of Poly(styrenesulfonate) onto an Ammonium Monolayer on Mica: A Surface Forces Study. *Langmuir* **1992**, *8*, 2486–2490.
- (24) Claesson, P. M.; Poptoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A. Polyelectrolyte-Mediated Surface Interactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *114-115*, 173–187.
- (25) Lowack, K.; Helm, C. A. Molecular Mechanisms Controlling the Self-Assembly Process of Polyelectrolyte Multilayers. *Macromolecules* **1998**, *31*, 823–833.
- (26) Fleer, G. J.; Scheutjens, J.; Cohen-Stuart, M. A.; Vincent, B.; Cosgrove, T. *Polymers at Interfaces*; Chapman Hall: London, Glasgow, New York, 1993.
- (27) Qiao, B.; Cerdà, J. J.; Holm, C. Poly(styrenesulfonate)–Poly(diallyldimethylammonium) Mixtures: Toward the Understanding of Polyelectrolyte Complexes and Multilayers via Atomistic Simulations. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7828–7838.
- (28) Nestler, P.; Paßvogel, M.; Ahrens, H.; Soltwedel, O.; Köhler, R.; Helm, C. A. Branched Poly(Ethylenimine) as Barrier Layer for Polyelectrolyte Diffusion in Multilayer Films. *Macromolecules* **2015**, *48*, 8546–8556.
- (29) Krebs, T.; Tan, H. L.; Andersson, G.; Morgner, H.; Gregory Van Patten, P. Increased Layer Interdiffusion in Polyelectrolyte Films upon Annealing in Water and Aqueous Salt Solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5462–5468.
- (30) Xu, L.; Ankner, J. F.; Sukhishvili, S. A. Steric Effects in Ionic Pairing and Polyelectrolyte Interdiffusion within Multilayered Films: A Neutron Reflectometry Study. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6518–6524.
- (31) Xu, L.; Selin, V.; Zhuk, A.; Ankner, J. F.; Sukhishvili, S. A. Molecular Weight Dependence of Polymer Chain Mobility within Multilayer Films. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 865–868.
- (32) Hammond, P. T. Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1271–1293.
- (33) Bieker, P.; Schönhoff, M. Linear and Exponential Growth Regimes of Multilayers of Weak Polyelectrolytes in Dependence on pH. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5052–5059.
- (34) Nestler, P.; Paßvogel, M.; Helm, C. A. Influence of Polymer Molecular Weight on the Parabolic and Linear Growth Regime of PDADMAC/PSS Multilayers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5622–5629.
- (35) Parratt, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 359–369.
- (36) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Oxford University Press, 1979.
- (37) Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B. Swelling and Smoothing of Polyelectrolyte Multilayers by Salt. *Langmuir* **2001**, *17*, 7725–7727.
- (38) de Gennes, P. G. *Phys. Phys. Fizika* **1967**, *3*, 37; *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 572.
- (39) Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979.
- (40) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press, 1988.
- (41) Lodge, T. P. Reconciliation of the Molecular Weight Dependence of Diffusion and Viscosity in Entangled Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3218–3221.
- (42) Rubinstein, M.; Semenov, A. N. Dynamics of Entangled Solutions of Associating Polymers. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058–1068.
- (43) Kienle, D. F.; Schwartz, D. K. Complex Salt Dependence of Polymer Diffusion in Polyelectrolyte Multilayers. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 987–992.
- (44) Mohamad, H.; Neuber, S.; Helm, C. A. Surface Forces of PDADMA/PSS Multilayers: Influence of Layer Number and Salt Concentration. *Langmuir* **2019**, DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01787.
- (45) Burke, S. E.; Barrett, C. J. Acid–Base Equilibria of Weak Polyelectrolytes in Multilayer Thin Films. *Langmuir* **2003**, *19*, 3297–3303.

## 7.2 Artikel 2

**Self-Patterning Polyelectrolyte Multilayer Films: Influence of Deposition Steps and Drying in a Vacuum**

**Amir Azinfar**, Sven Neuber, Marie Vancova, Jan Sterba, Vitezslav Stranak, and Christiane A. Helm

*Langmuir* 2021, 37, 35, 10490–10498

Publication Date August 26, 2021

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01409>

The Supporting Information of the article is available at  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.1c01409>

This article was originally published in *Langmuir* as open access article and is licensed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License.

© 2021. This article is licensed under a CC BY-NC-ND 4.0 license.

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

---

## LANGMUIR



pubs.acs.org/Langmuir

Article

## Self-Patterning Polyelectrolyte Multilayer Films: Influence of Deposition Steps and Drying in a Vacuum

Amir Azinfar, Sven Neuber, Marie Vancova, Jan Sterba, Vitezslav Stranak, and Christiane A. Helm\*

Cite This: *Langmuir* 2021, 37, 10490–10498

Read Online

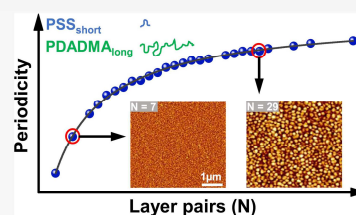
ACCESS |

Metrics &amp; More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Typically, laterally patterned films are fabricated by lithographic techniques, external fields, or di-block copolymer self-assembly. We investigate the self-patterning of polyelectrolyte multilayers, poly(diallyldimethylammonium) (PDADMA)/poly(styrenesulfonate) (PSS)<sub>short</sub>. The low PSS molecular weight ( $M_w(\text{PSS}_{\text{short}}) = 10.7$  kDa) is necessary because PSS<sub>short</sub> is somewhat mobile within a PDADMA/PSS<sub>short</sub> film, as demonstrated by the exponential growth regime at the beginning of the PDADMA/PSS<sub>short</sub> multilayer build-up. No self-patterning was observed when the PDADMA/PSS film consisted of only immobile polyelectrolytes. Atomic force microscopy images show that self-patterning begins when the film consists of seven deposited PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers. When more bilayers are added, the surface ribbing evolved into bands, and circular domains were finally observed. The mean distance between the surface structures increased monotonously with the film thickness, from 70 to 250 nm. Scanning electron microscopy images showed that exposure to vacuum resulted in thinning of the film and an increase in the mean distance between domains. The effect is weaker for PSS<sub>short</sub>-terminated films than for PDADMA-terminated films. The mechanism leading to domain formation during film build-up and the effect of post-preparation treatment are discussed.



## INTRODUCTION

Layer-by-layer films (LbL films) are prepared by sequential deposition of alternating layers of oppositely charged polyelectrolytes (PEs) (synthetic PEs, proteins, DNA, or nanoparticles).<sup>2–4</sup> The targeted integration of suitable building blocks enables many technological and biomedical applications.<sup>5,6</sup> The vertical structures of LbL films have been studied in detail, especially the respective influence of the layer sequence and interdiffusion.<sup>7–9</sup> Their lateral structure is poorly understood; the focus has been on the film/air roughness because that limits their usefulness for applications. In some cases, scanning electron microscopy has been used to demonstrate the formation of surface domains.<sup>10</sup> Understanding self-assembly during layer-by-layer growth allows controlled fabrication of nano-patterned films.

Micro- or nano-patterned films are used in applications such as nanolithography,<sup>11,12</sup> nanotemplating, nanoporous membranes,<sup>13</sup> or surface functionalization to improve cell growth.<sup>14,15</sup> For surface patterning, one can modify the polymer films by external fields,<sup>16</sup> or one can use self-assembly.<sup>17–19</sup> Ten years after the discovery of LbL films, it was recognized that the film surface could be rough.<sup>10</sup> The increasing roughness could have two reasons: film destabilization or pattern formation.<sup>10,20,21</sup> In the first case, only films with limited thickness can be formed because increasing roughness limits the number of deposition steps which can be achieved. We investigate the second case, increased roughness due to pattern formation during film build-up.

Spontaneous pattern formation was also observed in PEMs before,<sup>22,23</sup> but it was never investigated systematically. More work on pattern formation has been done with gel films adhering to a surface. The freshly prepared gel film was homogeneous, and the pattern formed only during drying. The decrease in film volume due to drying caused asymmetric stresses, since the film could only shrink vertically, but not laterally.<sup>24</sup> This observation was explained by calculations considering the film thickness, and the elastic moduli of the film and the substrate. These calculations predict that the average distance between domains increases linearly with the film thickness. The formation of the surface pattern of drying gels was enabled by the movement of water molecules.<sup>24</sup> In LbL films, the asymmetric stress is dictated by the conformation of the adsorbed PEs. Just like a drying gel film, a LbL film can only expand in the direction perpendicular to the substrate during its fabrication. The PEs adsorb in a non-equilibrium conformation: If the PEs have a low diffusion coefficient, the original conformation is further immobilized as subsequent layers adsorb.<sup>25–27</sup> The water content is much

Received: May 26, 2021

Revised: July 27, 2021

Published: August 26, 2021



ACS Publications

© 2021 The Authors. Published by American Chemical Society

10490

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01409>  
*Langmuir* 2021, 37, 10490–10498

lower than in gels, it stands to reason that the mobile species must also be a polyelectrolyte.

To obtain mobility within the film that is necessary for surface patterning, a mobile PE species is required. The diffusion coefficient increases as the polymer length (i.e., molecular weight) is reduced.<sup>28,29</sup> As the domains form, PE movement occurs not only within the film but also on the surface and the sides of the domains. As the average distance between domains increases when additional layers are deposited, not only mobile PEs in the bulk, but also PEs with an adsorption/desorption equilibrium at the surface may be involved.<sup>27,30</sup>

Additional stresses are applied to the LbL film post-preparation when the film is exposed to vacuum. Then, not only the weakly bound water leaves the film, but also the tightly bound water.<sup>31,32</sup> The absence of water molecules between the PEs and at the film/vacuum interface allows the chains to rearrange themselves to produce an energetically more favorable conformation. It was often observed that flat films deswell when moved from water to air as the weakly bound water evaporates. When the film is placed in a vacuum, tightly bound water leaves the film and changes the interaction between PE chains.<sup>31,32</sup> We will show that the additional stress caused by exposure to vacuum changes the surface pattern.

The polycation poly(diallyldimethylammonium) chloride (PDADMA), and polyanion poly(styrenesulfonate) sodium salt (PSS) were used to prepare the LbL films. This system was chosen because it is a well characterized system<sup>1,3,4</sup> with a wide range of biomedical applications.<sup>33–35</sup> The linear charge density of PSS is twice that of PDADMA, therefore, the system grows asymmetrically.<sup>3</sup> To reverse the surface charge, the PDADMA coverage must be larger than the PSS coverage at each deposition step. Therefore, the film growth is nonlinear, i.e., the film thickness increases nonlinearly with the number of PDADMA/PSS bilayers deposited. After PDADMA adsorption, the film is positively charged, and subsequent PSS adsorption leads to charge neutralization.

Finally, after the deposition of  $N_{\text{trans}}$  bilayers, the film growth changes from nonlinear to linear, i.e., the film thickness increase per deposited PDADMA/PSS bilayer is constant. In the linear growth regime, PSS adsorption no longer leads to charge compensation within the film. As a result, there are more positive than negative monomers in the film<sup>3,36</sup> and electroneutrality within the film is achieved by the incorporation of monovalent anions from the deposition solution.

The exact nature of the nonlinear growth regime at the beginning of the LbL film build-up depends on the mobility of the PSS molecules. After  $N_{\text{trans}}$  deposited PDADMA/PSS bilayers, a transition from a nonlinear towards a linear growth regime always occurs. However, for PSS with a molecular weight below  $M_w(\text{PSS}_{\text{short}}) < M_w^{\text{threshold}}(\text{PSS})$ ,<sup>1,27</sup> film growth starts with an exponential growth regime, followed by a parabolic one. Neutron reflectivity measurements show that in the exponential growth regime,  $\text{PSS}_{\text{short}}$  is freely mobile within the film bulk, in a direction perpendicular to the film surface,<sup>37</sup> as expected for an exponential growth regime.<sup>38</sup> In situ monitoring of multilayer build-up indicated that fast adsorption of short PSS is followed by slow desorption of the PDADMA/PSS complexes.<sup>27</sup> In contrast to PSS, in all studies with low molecular weight PDADMA, the polycation was immobile within the film, even though the film thickness increase in the linear growth region was significantly decreased due to the low molecular weight of PDADMA.<sup>37</sup>

The picture is simpler for  $\text{PSS}_{\text{long}}$  with  $M_w(\text{PSS}_{\text{long}}) > M_w^{\text{threshold}}(\text{PSS}) \approx 25$  kDa. The smaller diffusion constant of  $\text{PSS}_{\text{long}}$  hinders the exponential growth. The remaining nonlinear growth regime is parabolic. Furthermore, no desorption of  $\text{PSS}_{\text{long}}$ /PDADMA complexes was observed. Although the mobility of  $\text{PSS}_{\text{long}}$  and  $\text{PSS}_{\text{short}}$  is dramatically different, the elastic modulus of the LbL film is assumed to be independent of the PSS molecular weight.<sup>28</sup>

We hypothesize that mobile PSS molecules are necessary for pattern formation. To evaluate this idea,  $\text{PSS}_{\text{short}}$  and  $\text{PSS}_{\text{long}}$  were used in the current study, with  $M_w(\text{PSS}_{\text{short}}) = 10.7$  kDa and  $M_w(\text{PSS}_{\text{long}}) = 130$  kDa. The other parameters characterizing film growth were kept constant: the molecular weight of the positively charged polyelectrolyte ( $M_w(\text{PDADMA}) = 322$  kDa) and the ion concentration in the adsorption solution (0.1 M). To demonstrate that the chains must not only be short but also mobile, the surface structure of a film of PDADMA<sub>short</sub> (23.6 kDa) and  $\text{PSS}_{\text{long}}$  was examined. PDADMA<sub>short</sub> is found to be immobile by neutron reflectometry.<sup>37</sup> The film thickness was determined by X-ray reflectivity and ellipsometry. The evolution of surface patterning as a function of film thickness was followed by atomic force microscopy (AFM) images in air and in pure water. Surface domains in a vacuum were studied from different tilt angles using scanning electron microscopy (SEM).

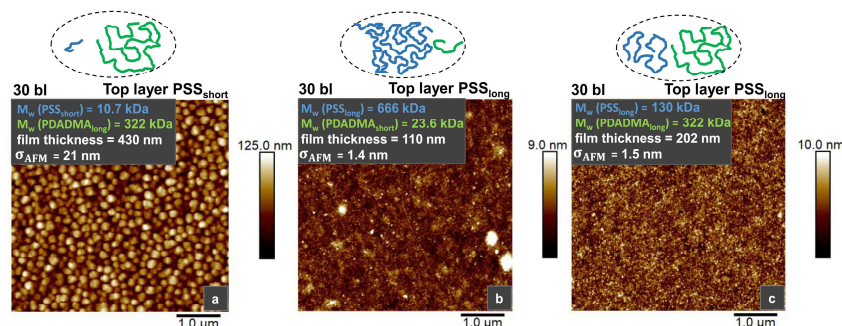
## MATERIALS AND METHODS

**Materials.** Branched poly(ethylenimine) (PEI;  $M_w = 750$  kDa) was purchased from Sigma-Aldrich (Munich, Germany). Poly(styrenesulfonate) sodium salt (PSS) with two different molecular weights was used as the polyanion,  $\text{PSS}_{\text{short}}$  with the polymer weight  $M_w(\text{PSS}_{\text{short}}) = 10.7$  kDa and  $\text{PSS}_{\text{long}}$  with  $M_w(\text{PSS}_{\text{long}}) = 130$  kDa and 666 kDa (all PSS polymers with a PDI < 1.20). The polycation was poly(diallyldimethylammonium) chloride (PDADMA) with the polymer weight  $M_w(\text{PDADMA}_{\text{long}}) = 322$  kDa and a PDI of 2.19 and  $M_w(\text{PDADMA}_{\text{short}}) = 23.6$  kDa (PDI  $\approx 2$ ). PSS and PDADMA polymers were purchased from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany). Sodium chloride (NaCl) was obtained from Merck KGaA (Darmstadt, Germany). All solutions were prepared with ultrapure water, using a reverse osmosis system (Sartorius Arium Advance, Göttingen, Germany) which was followed by a millipore purification system (Millipore, Milli-Q synthesis, Molsheim, France, nominal conductivity 0.054  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Each polyelectrolyte (PE) deposition solution was prepared at a concentration of 1 mmol/L with respect to the monomer unit. The NaCl concentration of the deposition solution was 100 mM. Single side polished silica wafers were used as substrates ((100), Silicon Materials, Kaufering, Germany and Andrea Holm GmbH, Tann, Germany). Prior to sample preparation, silicon wafers were cleaned according to the RCA cleaning protocol.<sup>39</sup>

**Preparation of Multilayer Films.** Polyelectrolyte multilayers were fabricated via a dipping self-assembly technique<sup>40</sup> using a dipping robot (Riegler & Kirstein, Berlin, Germany). Each adsorption step lasted 30 min, followed by three washing steps in salt free ultrapure water for 1 min each. Branched PEI was always used as the first layer, which reverses the surface charge of the silicon wafers and serves as substrate anchoring layer. All adsorption solutions contained 0.1 M NaCl and 1 mM polyelectrolyte with respect to the monomer concentration. During the adsorption process, all solutions were maintained at 20 °C using a thermostat (Thermo Fisher Scientific, Haake A25, Haake AC200).

**X-Ray Reflectometry.** The X-ray measurements were performed with a Seifert XRD 3003 TT diffractometer (GE Sensing and Instrument Technology, Ahrensburg, Germany) using Cu K $\alpha$  radiation (wavelength  $\lambda = 1.54$  Å). This technique measures the interference between the light reflected from the nanometer-thick surface layer and the light reflected from the substrate/layer interface.





**Figure 1.** AFM images ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) of three different PEI/PSS/(PDADMA/PSS)<sub>29</sub> films in air (in water cf. Figure S1). The polyelectrolyte molecular weight is varied as indicated. (a): PSS<sub>short</sub> (10.7 kDa) and PDADMA<sub>long</sub> (322 kDa); (b): PSS<sub>long</sub> (666 kDa) and PDADMA<sub>short</sub> (23.6 kDa); (c): PSS<sub>long</sub> (130 kDa) and PDADMA<sub>long</sub> (322 kDa). All AFM measurements were performed under ambient conditions (r.h. = 40%). Note the different height scales of the images.

With this small wavelength, the index of refraction  $n = 1 - \delta$  depends linearly on the electron density of the constituting molecules. Since  $n$  deviates a little from 1 ( $\delta \leq 3 \times 10^{-5}$ ), approximations are possible, and the measured reflectivity  $R$  can be normalized with respect to the Fresnel reflectivity  $R_F$  of an infinitely sharp interface modulated by interference effects from the surface layer. Above about two critical angles of total external reflection ( $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ ) the reflectivity is given by the kinematic approximation<sup>50</sup>

$$\frac{R(Q_z)}{R_F(Q_z)} = \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int dz \frac{d\rho(z)}{dz} \exp(-iQ_z z) \right|^2$$

where  $\rho_\infty$  is the electron density of the substrate,  $\frac{d\rho(z)}{dz}$  is the gradient of the electron density along the surface normal, and  $Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha$  is the wave vector transfer normal to the surface ( $\alpha$  is the incident angle that is equal to the exit angle in a specular scattering geometry),  $R_F(Q_z)$  is the Fresnel reflectivity of an ideally smooth surface. To quantify the molecular parameters, the exact, optical matrix formalism (dynamical approach) is used. The surface layer is parametrized as consisting of different slabs (each with a density and a thickness parameter, as well as a roughness parameter). In all cases, the simulated reflectivity is convoluted with the angular divergence of the respective spectrometer ( $0.012^\circ$ ).

The structure of the sample perpendicular to the surface is represented by a stack of three slabs, each with a constant refractive index (Si substrate with electron density  $0.7 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , PEM, and air with electron density  $0 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ). The parameters to be determined are thickness  $d_{\text{PEM}}$  and electron density  $\rho_{\text{e,PEM}}$  of the PEM. In a good approximation,  $d_{\text{PEM}}$  can be determined from the separation of two interference minima of the X-ray reflectivity curve (cf. Figure S3) according to

$$d_{\text{PEM}} = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$$

The relative humidity varied slightly (3–5%) during one measurement. The low humidity in the chamber was achieved by inserting a small dish with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Merck KGaG, Darmstadt, Germany).

**Ellipsometry.** For thicker films ( $\geq 130 \text{ nm}$ ), the thickness was determined by null-ellipsometry. The measurements are performed with an ellipsometer (Multiskop; Optrel GbR, Sinzing, Germany) in the PCSA configuration (polarizer-compensator-sample-analyzer). A He–Ne laser (power = 4 mW; wavelength  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) is used as the light source. The measured quantities were the ellipsometric angles  $\Psi$  and  $\Delta$ , which correspond to the ratio of amplitude and phase shift of light due to reflection at the sample, respectively.

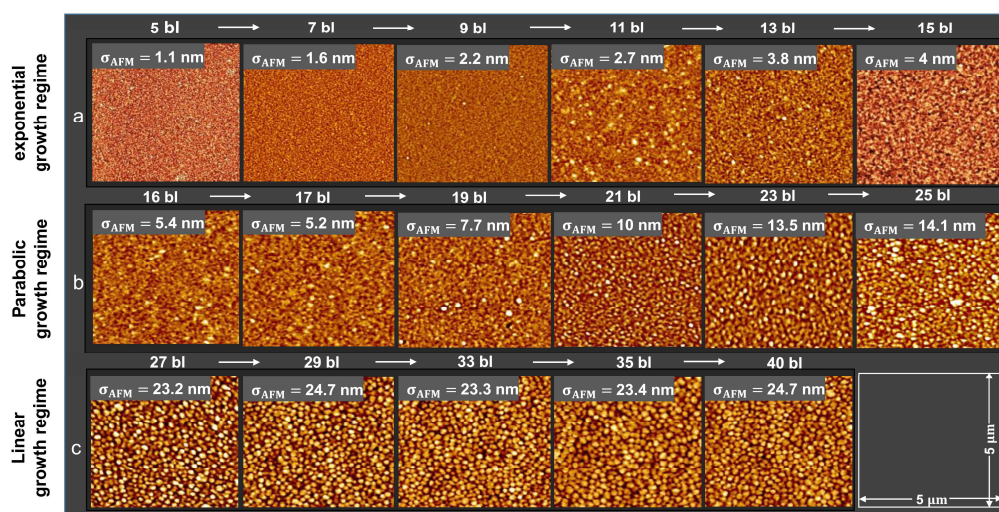
The ellipsometric angles are related to the ratio of the Fresnel reflection coefficients by  $r_p/r_s = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$ , where  $r_p$  and  $r_s$  are the reflection coefficients of the parallel and normal components of the electric vector  $\vec{E}$  (with respect to the plane of incidence). The relative humidity within the laboratory averaged around 18% during the measurements.

The structure of the sample perpendicular to the surface is represented by a stack of four slabs, each with a constant refractive index (Si substrate, SiO<sub>2</sub> layer, PEM, and air). The roughnesses between different slabs are set to zero. In this model the refractive indices of the Si wafer and the SiO<sub>2</sub> layer are fixed to  $3.882 - 0.02i$  and  $1.457$ .<sup>41</sup> The index of refraction of air is 1. Before the preparation of a PEM, the thickness of the native oxide layer was determined, it was usually about 1 nm. The only remaining unknown sample parameters are the PEM film thickness and refractive index ( $d$ ,  $n_{\text{PEM}}$ ).

The angle of incidence traverses during the measurement, the range from  $66$  to  $72^\circ$  (with respect to the surface normal) in  $1^\circ$  steps. In each position the corresponding ellipsometric angles of the sample are measured. The resulting angles  $\Psi$  and  $\Delta$  are particularly sensitive to changes caused by the PEM film.  $d$  and  $n_{\text{PEM}}$  are determined by a least mean square algorithm.

**Atomic Force Microscopy (AFM).** AFM imaging in air was performed using a Multimode microscope (Veeco/Digital Instruments, Santa Barbara, CA) equipped with a Nanoscope IIIa controller. For measurements in liquids, a Bioscope Resolve microscope (Bruker, Karlsruhe, Germany) was used. The images were recorded using AFM tapping-mode in air with standard cantilevers (OMCL-AC160TS,  $k \approx 40 \text{ N/m}$ ,  $f \approx 320 \text{ kHz}$ , tip curvature radius  $< 10 \text{ nm}$  as specified by the manufacturer; Olympus Inc., Hamburg, Germany), while for imaging in pure water, FESP-V2 rectangular cantilevers ( $k \approx 1\text{--}5 \text{ N/m}$ ,  $f \approx 50\text{--}100 \text{ kHz}$ , tip curvature radius  $\approx 8 \text{ nm}$  as specified by the manufacturer; Bruker AFM Probes, Palaiseau, France) were used. AFM images were processed using Bruker NanoScope Analysis 1.9; with this program also the surface roughness  $\sigma_{\text{AFM}} \triangleq \sigma_{\text{RMS}}$ , root-mean-square roughness was determined. To determine the average domain separation, two-dimensional fast Fourier transform (2D FFT) of the images was performed, leading to a 2D power spectrum. In the case of images that exhibit a coarse structure, the 2D power spectrum shows radial symmetry with a preferred spatial wavelength. The directional information on the 2D power spectrum was removed by radial averaging.<sup>42</sup>

**Scanning Electron Microscopy (SEM).** SEM was performed using a field emission scanning electron microscope (FESEM, JSM-7401F, JEOL, Japan) incorporating a cold cathode field emission gun, ultra-high vacuum, and sophisticated digital technologies for high resolution, high-quality imaging of micro structures. Using SEM, high-quality imaging depends on the film conductivity. Therefore, all PEMs



**Figure 2.** AFM images ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) in air of the topography development of PEI/PSS<sub>short</sub> / (PDADMA/PSS<sub>short</sub>)<sub>N-1</sub> films from  $N = 5$  up to  $N = 40$  bl. Shown is the surface structure and roughness ( $\sigma_{AFM}$ ) as the films progress through the three different growth regimes: (a) exponential, (b) parabolic and (c) linear. The height scales are also constantly increasing with increasing number of deposited bilayers. Therefore, only nine representative examples for the height scale are given: 8 nm for 5 bl, 20 nm for 9 bl, 27.7 nm for 13 bl, 41.6 nm for 16 bl, 63.4 nm for 19 bl, 99.0 nm for 23 bl, 152 nm for 27 bl, 175 nm for 33 bl and 167 nm for 40 bl (at r.h. = 40%).

had to be coated (30 s) with a thin gold layer ( $\sim 6$  nm) via plasma sputtering using a SCD 050 sputter coater (Bal-Tec, Los Angeles, CA). Measurements from three selected tilt angles ( $0, 45, 90^\circ$ ) were taken to acquire a highly and detailed demonstration of the PEM surfaces. The PEM micrographs were taken at selected options: Voltage 1–8 kV, working distance (WD) 8.0 mm. To determine the mean domain distance, a 2D FFT was performed using the Gwyddion 2.56 program.

## RESULTS AND DISCUSSION

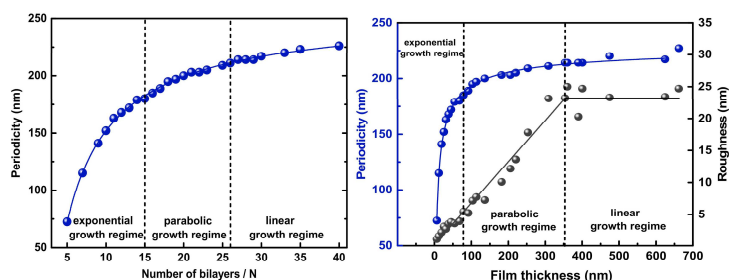
The theories about pattern formation predict that the separation of the surface domains increases with film thickness.<sup>24,43</sup> Experimentally, large patterns are easier to resolve than small ones. Therefore, we started the investigation with thick films. PSS-terminated films consisting of 30 polycation/polyanion bilayers (bl) were imaged with atomic force microscopy (cf. Figure 1). The film consisting of PSS<sub>long</sub> was flat. The same surface roughness ( $\sigma_{AFM} = 1.5$  nm) was obtained as that with X-ray and neutron reflectometry.<sup>27,44</sup> In contrast, the film consisting of PSS<sub>short</sub> shows domains with an average distance exceeding 100 nm. The surface roughness was almost an order of magnitude larger ( $\sigma_{AFM} = 21$  nm). The domains were also observed in pure water (cf. Figure S1). However, in pure water, the surface roughness was smaller. These results indicate that the domains of PDADMA/PSS<sub>short</sub> films were formed during the LbL film self-assembly.

To demonstrate that it is not sufficient to use a long and a short polyelectrolyte, films made of PDADMA<sub>short</sub>/PSS<sub>long</sub> were also investigated (cf. Figure 1b). As expected,<sup>1</sup> these films are only half as thick as the films from PDADMA<sub>long</sub> and PSS<sub>long</sub>. Furthermore, they are flat and show the same film/air roughness as the PDADMA/PSS<sub>long</sub> films. It is not sufficient that the polyelectrolyte is short, it has also to be mobile.

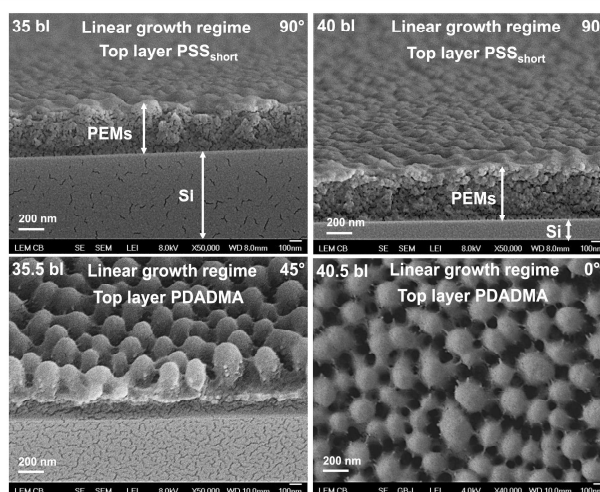
The forces which led to the domain formation are mechanical stresses within the film, similar to those which led to wrinkling in gel films.<sup>24,43</sup> However, only the films consisting of PSS<sub>short</sub> show a surface pattern. Therefore, while the stresses are probably similar, domain formation is made possible by the increased mobility of PDADMA/PSS<sub>short</sub> complexes.<sup>27</sup>

To monitor the formation of domains during film growth, the surface topology of different LbL films was imaged in dependence on the number of deposited PDADMA/PSS<sub>short</sub> bl. The obtained AFM images are shown in Figure 2. When the first polyelectrolyte layers are deposited, the film thickness increases exponentially with the number of deposited layers, i.e., the film is in the exponential growth regime. PDADMA/PSS<sub>short</sub> films consisting of up to five bl appear smooth. However, films consisting of seven bl start to show corrugations on the surface. Eventually, when the film consists of 15 bl, the corrugations turn into ribbons. Concomitantly, the surface roughness increases from 1.1 nm up to  $\approx 4$  nm. Now, at 15 bl, the transition from the exponential to the parabolic growth regime occurs. In the beginning of the parabolic growth regime, a similar trend was observed as in the exponential growth regime: the ribbons get more distinct and their separation increases (from 72.5 to 209 nm according to FFT), simultaneously the roughness increases further. Eventually, the ribbons change into small circular domains. At the end of the parabolic growth regime the film consists of 25 bl, and the surface shows circular domains only.

During the subsequent linear growth regime, the circular domains persist. Their separation increases further on the addition of PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers (from 209 to 226 nm when the number of bl is increased from 25 to 40). However,



**Figure 3.** Average distance of PDADMA/PSS<sub>short</sub> surface patterns as calculated by the FFT power spectrum from AFM images in Figure 2. The average distance of domains is shown in dependence of the number of PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers deposited (left) and of film thickness (right). Additionally, the film/air roughness ( $\sigma_{\text{AFM}}$ ) is shown (right). Film thickness was measured with X-ray reflectivity up to thicknesses of 125 nm, then ellipsometry was used. Different growth regimes of the LbL film are indicated.



**Figure 4.** Scanning electron microscopy images of PEMs made from PSS<sub>short</sub> (10.7 kDa) at different tilt angles and magnifications. PSS-terminated (top) and PDADMA-terminated (bottom) films are shown. The number of PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers (bl) and the tilt angle (0, 45, 90°) are indicated in each panel.

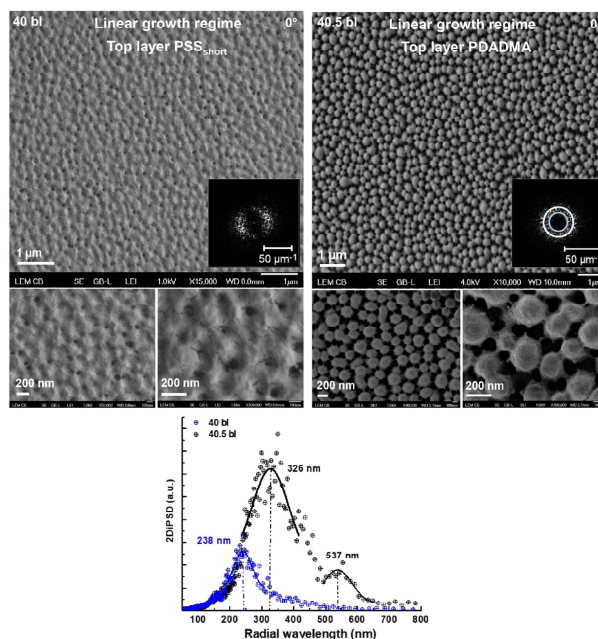
the roughness is basically independent of the number of deposited bilayers ( $\sigma_{\text{AFM}} = 23.6 \pm 1.4$  nm).

The average distance between the surface corrugations was determined by fast Fourier transform (FFT) in two-dimensions. Only one peak is observed, showing a well-defined average distance between domains (cf. Figure S2), but no crystalline order. As Figure 3 shows, the average distance increases monotonously with the number of deposited bilayers. First the average distance increases steeply, and then it gets flatter. The influence of different growth regimes on domain formation can be better discerned when the average distance is plotted against the film thickness (cf. Figure 3, right; X-ray reflectivity measurements of the film thickness are shown in Figure S3 and the film thickness vs the number of PDADMA/PSS<sub>short</sub> bl in Figures S4). When the domains (or rather the corrugations) form, the initial very pronounced growth of the average domain distance can be discerned. With each deposited bilayer, the average distance increases by a smaller amount. Eventually, in the linear growth regime, the increase in

domain separation is small. In other words, as predicted theoretically,<sup>24</sup> the domain separation increases linearly with the film thickness.

The surface area of the domains could be determined when the film consisted of 20 bl (i.e., is in the middle of the parabolic growth regime) or more. Both the diameter of domain area and the mean separation of the domains increase monotonically. However, the diameter of the domain area is always smaller (cf. Figure S7).

The predictive power of the theory is limited if one calculates in the linear growth regime the elastic modulus of the film from the domain separation, one gets elastic moduli on the order of MPa as was found experimentally.<sup>45</sup> However, at the beginning of the film build-up the calculated elastic modulus is on the order of GPa, which is unrealistic. These observations illustrate that the domains are not necessarily equilibrium structures but formed during the PDADMA adsorption process due to the lateral movement of the PDADMA/PSS<sub>short</sub> complexes. The surface roughness  $\sigma_{\text{AFM}}$



**Figure 5.** Top: Scanning electron microscopy images of PSS<sub>short</sub> (left) and PDADMA (right)-terminated multilayers consisting of 40 or 40.5 bilayers (top view). Different magnifications are shown. Insets: FFT power spectrum of the images. For the 40 bil film, the angle-averaged peak position is  $26.38 \mu\text{m}^{-1}$  (white ring) and for the 40.5 bil film  $11.69 \mu\text{m}^{-1}$  (blue ring) and  $19.2 \mu\text{m}^{-1}$  (white ring). Bottom: Radially averaged power spectral density spectra obtained from the PSS<sub>short</sub>-terminated (blue symbols) and the PDADMA-terminated film (black symbols). The lines are fits to Gaussian functions.

as determined by AFM can be taken as a measure of the height of the surface structures. It increases linearly in the exponential and parabolic growth regimes with the film thickness, and it is constant in the linear growth regime, suggesting that the domain height is constant in this growth regime. Since the domains are so tunable and well-defined, we examine the domains in the linear growth regime in more detail.

The films were investigated by scanning electron microscopy (SEM). For investigation with an electron microscope, the films were placed in a vacuum chamber, and water within the LbL film was extracted using a vacuum pump system (all water molecules), not only the weakly bound ones which desorb when the film is brought from aqueous solution into air.<sup>31</sup> Scanning electron microscopy images of PDADMA/PSS<sub>short</sub> films under different angles of PSS<sub>short</sub><sup>-</sup> and PDADMA-terminated films are shown in Figure 4, top views with different magnifications are shown in Figure 5. In the side view, the films do not look homogeneous, but grainy. The grainy structure is attributed to polyelectrolyte clustering during drying. PSS<sub>short</sub> terminated films have corrugations which are separated by shallow trenches. For films consisting of 35 bil, these trenches are about 83 nm deep, with a film thickness of about  $336 \pm 27$  nm. The SEM images of PDADMA-terminated films differ dramatically from those of PSS<sub>short</sub>-terminated films. Instead of corrugations with shallow trenches, pillars surrounded by deep trenches are found. The side view shows that the pillars are homogeneous with similar heights ( $341 \pm 22$  nm). Some pillars are connected by thin and short

filaments. These thin filaments are attributed to PDADMA/PSS<sub>short</sub> complexes which shuttled between the domains during PDADMA adsorption and adjusted the domain separation.<sup>27</sup>

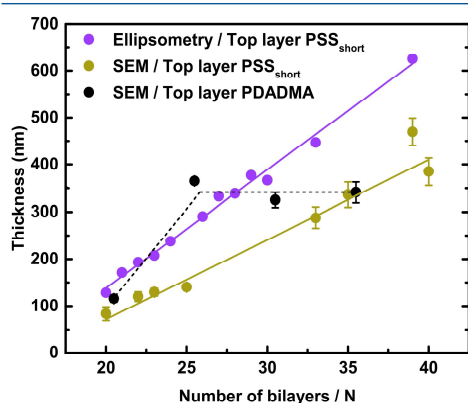
The very different lateral structure of PDADMA and PSS<sub>short</sub> terminated films is attributed to the different configuration of PSS and PDADMA on PDADMA/PSS films: PSS with its large linear charge density adsorbs flatly, it compensates positive charges at the film surface. One PSS chain can adsorb on adjacent domains. Earlier experiments showed that upon a decrease in the ion concentration of the surrounding solution, PSS remains flatly adsorbed.<sup>36</sup> This flat adsorption is due to many electrostatic bonds between the monomers of PSS<sub>short</sub> and the film surface.<sup>36</sup>

PDADMA adsorbs in a coiled structure since PDADMA has a low linear charge density. To overcompensate or balance the charges at the film surface, a flat adsorption is sterically not possible. This leads to fewer electrostatic monomer/monomer bonds between the PDADMA chain and the substrate. If a PDADMA-terminated film is immersed in a solution containing a low salt concentration, one finds that PDADMA chains protrude into the solution and form pseudo-brushes, which scale with the ion concentration as is known for polyelectrolyte brushes.<sup>36,46,47</sup> The occurrence of pseudo-brushes shows that a substantial part of the PDADMA chain is not bound to the surface of the film. If a PDADMA-terminated film forms three-dimensional domains, then it is to be expected that not only the top but also the sides of the domains are covered by polyelectrolyte pseudo-brushes. Two opposing

surfaces covered with polyelectrolyte brushes repel each other.<sup>48</sup> Therefore, a PDADMA-terminated film shrinks vertically and laterally on drying. We suggest that this is the reason why SEM images of PDADMA-terminated films are very different from those of PSS<sub>short</sub>-terminated films.

To further analyze the SEM images, the mean distance between the domains is determined by a two-dimensional fast Fourier transform (FFT) just as that for the AFM images. As representative examples, the analysis of films consisting of 40 and 40.5 PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers are shown (cf. Figure 5). The average distance between the domains of a PSS<sub>short</sub> terminated film (40 bl) was 238 nm. If an additional PDADMA layer is added (40.5 bl) the average distance between pillars increased to 326 nm. For the PDADMA-terminated film a second, weaker peak can be discerned at 537 nm, which is a factor of  $\sim\sqrt{3}$  larger than the first peak. This factor is consistent with the pair correlation function of a fluid, provided each atom in the fluid has about 6 nearest neighbors.<sup>49</sup> The difference between PSS<sub>short</sub>- and PDADMA-terminated films is substantial, and is attributed to polymer movement during drying, and exposure to vacuum.

To better describe the changes that the films undergo under exposure to vacuum, Figure 6 shows the film thickness



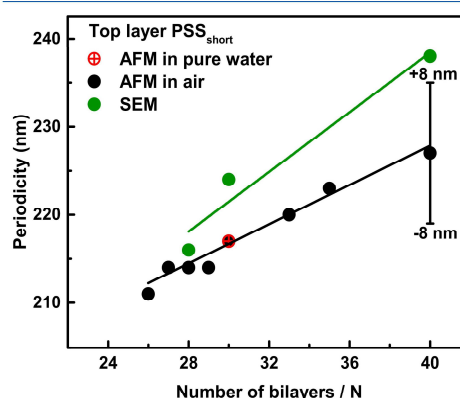
**Figure 6.** Film thickness (in linear growth regime) depending on the number of deposited PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers. Values obtained by ellipsometry in air (18% r.h.) and from tilted SEM images are shown (original data in Figures S4–S6). The lines are least-square fits assuming a linear thickness increase (slopes are 25 and 17 nm/bl, respectively). The dotted line connects the SEM data obtained from PDADMA-terminated films and is a guide to the eye.

obtained from SEM images (original data are shown in Figure 4 at a tilt angle of 90° and Figure S5) together with the results of ellipsometric measurements in air. As expected for the linear growth regime and confirmed with ellipsometry, the thickness of PSS<sub>short</sub>-terminated films in a vacuum increases linearly with the number of deposited PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers. At 18% relative humidity (r.h.) the film is 32% thicker than in a vacuum. Shrinkage by  $\approx 6\%$  is expected when r.h. is changed from 18 to 0% r.h. Additional shrinking is not found when a non-structured film is brought from 0% r.h. to vacuum.<sup>32</sup>

Removal of tightly bound water molecules (8 vol % as deduced from the change in the refractive index) leads to voids within the film. For PDADMA/PSS<sub>short</sub> films with surface

domains, lateral and vertical movement of polymer molecules lead to additional thinning when tightly bound water molecules are removed. The thickness of the PDADMA-terminated films as measured with SEM does not increase linearly but in steps (cf. Figure 6), a finding which is attributed to the inhomogeneous shrinking of the films when exposed to vacuum. Apparently, not only the trenches which separate the domains broaden and deepen, but also the pillars shrink. Note that even when the roughness is two times bigger for PSS<sub>short</sub>-terminated films measured by AFM ( $\sim 24$  nm), it is much less than the depth of trenches observed with SEM ( $\sim 150$  nm). Note that PDADMA-terminated films swell more,<sup>32</sup> therefore it is not unexpected that these films change drastically.

To further quantify the changes in PSS<sub>short</sub>-terminated during exposure to vacuum, the average distance between domains is compared for films in a vacuum, in air, and in pure water (cf. Figure 7). The data obtained in air and in pure water



**Figure 7.** Mean distance of domains of PSS<sub>short</sub>-terminated films in the linear growth regime as a function of the number of PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers deposited. The average distance was determined from AFM images in air, in water, and from SEM experiments (original data in Figures 4, 5, and S1, respectively). A representative error bar for the AFM measurements in air is shown; it results from the imaging of various films at different locations.

coincide and the inter-domain distance under these conditions is smaller than that in a vacuum. It is noteworthy that the average distance increases more in a vacuum than in air, 1.7 and 1.1 nm/bl, respectively. Dehydration in a vacuum increases the elastic modulus of the film which should lead according to theory to an increased distance.<sup>24</sup> Finally, the simultaneous extraction of tightly bound water molecules and the increase in elastic modulus allows for an increased polymer mobility leading not only to film shrinking but also to an increase in the mean distance between the domains which is in qualitative agreement with theoretical predictions.

## CONCLUSIONS

The morphology of PDADMA/PSS multilayers was studied by AFM in air and in pure water as a function of the number of PDADMA/PSS bilayers deposited. Films made from PSS<sub>short</sub> showed a patterned surface, the pattern changed during film growth. As the number of deposited PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers increased, surface grooves, then stripes, and finally

circular domains were observed. The morphology of the surface patterns correlated with the growth regime of the PDADMA/PSS<sub>short</sub> film (exponential, parabolic, linear). The average distance between adjacent patterns increased with the number of deposited PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayers. The pattern formation was attributed to vertical and lateral mechanical stress in the film<sup>24</sup> and the ability of PSS<sub>short</sub> and/or PDADMA/PSS<sub>short</sub> complexes to move laterally to release the stress. In the linear growth regime, a linear relationship was observed between the mean distance of circular domains and the film thickness.

PSS<sub>short</sub> has a high diffusion constant, which resulted in an exponential growth regime at the beginning of the multilayer build-up. In this process, the adsorbing PSS<sub>short</sub> molecules diffuse through the entire multilayer, and the thickness of the top PDADMA/PSS<sub>short</sub> bilayer is proportional to the film thickness. Films made from PSS<sub>long</sub> do not show an exponential growth regime which is attributed to the small diffusion constant of PSS<sub>long</sub>. Furthermore, films made from PSS<sub>long</sub> did not show any surface pattern and were always flat. Similarly, films built with immobile PDADMA<sub>short</sub> do not show self-patterning. We conclude that self-patterning films with tunable inter-domain spacing require at least one mobile polyelectrolyte.

Scanning electron microscopy was used to image the films and to see whether and how the morphology changed when placed in a vacuum. The images were very different depending on whether the films were PSS<sub>short</sub>- or PDADMA-terminated. PSS<sub>short</sub>-terminated films were vertically shrunk and the average distance between domains was slightly increased, which was attributed to the adaptation to the increased elastic modulus caused by dehydration. PDADMA-terminated films showed tall pillars (the pillar height exceeded the roughness determined by AFM by a factor of 10) and the average distance between domains was increased by a factor 1.4.

In summary, the self-patterning of the films and the appearance of circular domains were enabled by polymer mobility. Their average spacing can be adjusted by the number of deposition steps. The self-patterning changes further when the films are exposed to vacuum. We assume that the changes of the film in vacuum depend on whether many (as in PSS<sub>short</sub>-terminated films) or not so many (as in PDADMA-terminated films) electrostatic monomer–monomer bonds are present in the film. Furthermore, the conformation of the top polyelectrolyte layer may have an influence.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.1c01409>.

AFM images of the self-patterned and flat films measured in water (Figure S1); power spectral-density profiles obtained by the FFT analysis of the images shown in Figure 2 (Figure S2); X-ray reflectivity curves and deduced electron density profiles of different films (Figure S3); the film thickness and surface roughness in dependence of the number of deposited polycation/polyanion bilayers (Figure S4); vertical profiles of various films imaged by electron microscopy, both PSS<sub>short</sub>- and PDADMA-terminated (Figures S5 and S6, respectively); and the diameter of the cross-sectional area of the domains (Figure S7) (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Christiane A. Helm – Institute of Physics, University of Greifswald, D-17489 Greifswald, Germany; [orcid.org/0000-0001-5181-1688](https://orcid.org/0000-0001-5181-1688); Phone: +49 3834 420 4710; Email: [helm@uni-greifswald.de](mailto:helm@uni-greifswald.de); Fax: +49 3834 420 4712

### Authors

Amir Azinfar – Institute of Physics, University of Greifswald, D-17489 Greifswald, Germany

Sven Neuber – Institute of Physics, University of Greifswald, D-17489 Greifswald, Germany

Marie Vancova – Institute of Parasitology, Biology Centre of the Czech Academy of Sciences, 37005 Ceske Budejovice, Czech Republic; Faculty of Science, University of South Bohemia, 37005 Ceske Budejovice, Czech Republic

Jan Sterba – Faculty of Science, University of South Bohemia, 37005 Ceske Budejovice, Czech Republic

Vitezslav Stranak – Faculty of Science, University of South Bohemia, 37005 Ceske Budejovice, Czech Republic

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.langmuir.1c01409>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful for the financial support from the German Research Foundation (DFG) Collaborative Research Centre (CRC) ELAINE 1270 (SFB 1270/1 - 299150580) and support from the Czech Science Foundation Agency through the project GACR 19-20168S. Furthermore, we acknowledge the Laboratory of Electron Microscopy (LEM) of the Biology Centre of the Czech Academy of Sciences (CAS) supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LM2018129, Czech-BioImaging). Thanks to Dr. Heiko Ahrens, Dr. Peter Nestler, Dr. Heba Mohamad, Dr. Oliver Otto, Prof. Dr. Mihaela Delcea and Prof. Dr. Thomas Ihle for fruitful discussions.

## ■ REFERENCES

- (1) Nestler, P.; Pafsvogel, M.; Helm, C. A. Influence of polymer molecular weight on the parabolic and linear growth regime of PDADMAC/PSS multilayers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5622–5629.
- (2) Hong, J. D.; Lowack, K.; Schmitt, J.; Decher, G. Layer-by-layer deposited multilayer assemblies of polyelectrolytes and proteins: from ultrathin films to protein arrays. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1993**, *93*, 98–102.
- (3) Ghostine, R. A.; Markarian, M. Z.; Schlenoff, J. B. Asymmetric growth in polyelectrolyte multilayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7636–7646.
- (4) Fu, J.; Schlenoff, J. B. Driving forces for oppositely charged polyion association in aqueous solutions: enthalpic, entropic, but not electrostatic. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 980–990.
- (5) Costa, R. R.; Mano, J. F. Polyelectrolyte multilayered assemblies in biomedical technologies. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3453–3479.
- (6) Richardson, J. J.; Björmalm, M.; Caruso, F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science* **2015**, *348*, No. aaa2491.
- (7) Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwich, G.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Lavalle, P. Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers. *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* **2002**, *99*, 12531–12535.

- (8) Schönhoff, M. Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, R1781–R1808.
- (9) Gopinadhan, M.; Ivanova, O.; Ahrens, H.; Günther, J.-U.; Steitz, R.; Helm, C. A. The influence of secondary interactions during the formation of polyelectrolyte multilayers: Layer thickness, bound water and layer interpenetration. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8426–8434.
- (10) Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B. Swelling and smoothing of polyelectrolyte multilayers by salt. *Langmuir* **2001**, *17*, 7725–7727.
- (11) Ginger, D. S.; Zhang, H.; Mirkin, C. A. The evolution of dipen nanolithography. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 30–45.
- (12) Acikgoz, C.; Hempenius, M. A.; Huskens, J.; Vancso, G. J. Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 2033–2052.
- (13) Jackson, E. A.; Hillmyer, M. A. Nanoporous membranes derived from block copolymers: from drug delivery to water filtration. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3548–3553.
- (14) Mörke, C.; Rebl, H.; Finke, B.; Dubs, M.; Nestler, P.; Airoudj, A.; Roucoules, V.; Schnabelrauch, M.; Körtge, A.; Anselme, K.; Helm, C. A.; Nebe, J. B. Abrogated cell contact guidance on amino-functionalized microgrooves. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10461–10471.
- (15) Chen, L.; Yan, C.; Zheng, Z. Functional polymer surfaces for controlling cell behaviors. *Mater. Today* **2018**, *21*, 38–59.
- (16) Rodríguez-Hernández, J. Wrinkled interfaces: Taking advantage of surface instabilities to pattern polymer surfaces. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *42*, 1–41.
- (17) Bates, F. S. Polymer-polymer phase behavior. *Science* **1991**, *251*, 898–905.
- (18) Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T. Tethered Chains in Polymer Microstructures. In *Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties*; Springer, 1992; pp 31–71.
- (19) Luo, M.; Epps, T. H., III Directed block copolymer thin film self-assembly: emerging trends in nanopattern fabrication. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7567–7579.
- (20) Cini, N.; Tulun, T.; Decher, G.; Ball, V. Step-by-step assembly of self-patterning polyelectrolyte films violating (almost) all rules of layer-by-layer deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8264–8265.
- (21) Chen, X.-c.; Ren, K.-f.; Chen, J.-y.; Wang, J.; Zhang, H.; Ji, J. Self-wrinkling polyelectrolyte multilayers: construction, smoothing and the underlying mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31168–31174.
- (22) Ghostine, R. A.; Jisr, R. M.; Lehaf, A.; Schlenoff, J. B. Roughness and salt annealing in a polyelectrolyte multilayer. *Langmuir* **2013**, *29*, 11742–11750.
- (23) Witt, M. A.; Valenga, F.; Blell, R.; Dotto, M. E.; Bechtold, I. H.; Felix, O.; Pires, A. T.; Decher, G. Layer-by-layer assembled films composed of “charge matched” and “length matched” polysaccharides: self-patterning and unexpected effects of the degree of polymerization. *Biointerphases* **2012**, *7*, 64.
- (24) Tanaka, T.; Sun, S.-T.; Hirokawa, Y.; Katayama, S.; Kucera, J.; Hirose, Y.; Amiya, T. Mechanical instability of gels at the phase transition. *Nature* **1987**, *325*, 796–798.
- (25) Rubinstein, M.; Semenov, A. N. Dynamics of entangled solutions of associating polymers. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058–1068.
- (26) Seo, J.; Lutkenhaus, J. L.; Kim, J.; Hammond, P. T.; Char, K. Effect of the layer-by-layer (LbL) deposition method on the surface morphology and wetting behavior of hydrophobically modified PEO and PAA LbL films. *Langmuir* **2008**, *24*, 7995–8000.
- (27) Sill, A.; Nestler, P.; Weltmeyer, A.; Paßvogel, M.; Neuber, S.; Helm, C. A. Polyelectrolyte Multilayer Films from Mixtures of Polyions: Different Compositions in Films and Deposition Solutions. *Macromolecules* **2020**, *53*, 7107–7118.
- (28) Akkaoui, K.; Yang, M.; Digby, Z. A.; Schlenoff, J. B. Ultraviscosity in entangled polyelectrolyte complexes and coacervates. *Macromolecules* **2020**, *53*, 4234–4246.
- (29) Sill, A.; Nestler, P.; Azinfar, A.; Helm, C. A. Tailorable Polyion Diffusion Coefficient in LbL Films: The Role of Polycation Molecular Weight and Polymer Conformation. *Macromolecules* **2019**, *52*, 9045–9052.
- (30) Hoogeveen, N.; Stuart, M. C.; Fleer, G.; Böhmer, M. Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir* **1996**, *12*, 3675–3681.
- (31) Dodoo, S.; Steitz, R.; Laschewsky, A.; von Klitzing, R. Effect of ionic strength and type of ions on the structure of water swollen polyelectrolyte multilayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10318–10325.
- (32) Zerball, M.; Laschewsky, A.; von Klitzing, R. Swelling of polyelectrolyte multilayers: The relation between, surface and bulk characteristics. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 11879–11886.
- (33) de Groot, J.; Oborny, R.; Potreck, J.; Nijmeijer, K.; de Vos, W. M. The role of ionic strength and odd–even effects on the properties of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2015**, *475*, 311–319.
- (34) Han, L.; Mao, Z.; Wu, J.; Zhang, Y.; Gao, C. Influences of surface chemistry and swelling of salt-treated polyelectrolyte multilayers on migration of smooth muscle cells. *J. R. Soc., Interface* **2012**, *9*, 3455–3468.
- (35) Kim, B. J.; Choi, I. S.; Yang, S. H. Cytocompatible Coating of Yeast Cells with Antimicrobial Chitosan through Layer-by-Layer Assembly. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2016**, *37*, 1850–1853.
- (36) Mohamad, H. S.; Neuber, S.; Helm, C. A. Surface Forces of Asymmetrically Grown Polyelectrolyte Multilayers: Searching for the Charges. *Langmuir* **2019**, *35*, 15491–15499.
- (37) Paßvogel, M.; Nestler, P.; Köhler, R.; Soltwedel, O.; Helm, C. A. Influence of Binary Polymer Mixtures on the Nonlinear Growth Regimes of Polyelectrolyte Multilayer Films. *Macromolecules* **2016**, *49*, 935–949.
- (38) Lavalle, P.; Picart, C.; Mutterer, J.; Gergely, C.; Reiss, H.; Voegel, J.-C.; Senger, B.; Schaaf, P. Modeling the buildup of polyelectrolyte multilayer films having exponential growth. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 635–648.
- (39) Kern, W. The evolution of silicon wafer cleaning technology. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1887–1892.
- (40) Decher, G.; Eckle, M.; Schmitt, J.; Struth, B. Layer-by-layer assembled multicomposite films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, *3*, 32–39.
- (41) Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press, 1998; Vol. 3.
- (42) Cornelsen, M.; Helm, C. A.; Block, S. Destabilization of polyelectrolyte multilayers formed at different temperatures and ion concentrations. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4300–4309.
- (43) Wu, Z.; Bouklas, N.; Huang, R. Swell-induced surface instability of hydrogel layers with material properties varying in thickness direction. *Int. J. Solids Struct.* **2013**, *50*, 578–587.
- (44) Soltwedel, O.; Ivanova, O.; Nestler, P.; Müller, M.; Köhler, R.; Helm, C. A. Interdiffusion in polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7288–7293.
- (45) Collin, D.; Lavalle, P.; Garza, J. M.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P.; Martinoty, P. Mechanical properties of cross-linked hyaluronic acid/poly(L-lysine) multilayer films. *Macromolecules* **2004**, *37*, 10195–10198.
- (46) Ahrens, H.; Orster, S. F.; Helm, C. A. Charged polymer brushes: counterion incorporation and scaling relations. *Phys. Rev. Lett* **1998**, *81*, 4172–4175.
- (47) Ballauff, M.; Borisov, O. Polyelectrolyte brushes. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 316–323.
- (48) Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Goly, J.-F.; Jérôme, R.; Klein, J. Lubrication by charged polymers. *Nature* **2003**, *425*, 163–165.
- (49) Gorelik, T. E. *Electron Pair-Distribution Function (ePDF) Analysis*. [https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website\\_uni\\_ulm/hrem/Outreach/ePDF\\_lecture\\_notes.pdf](https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/hrem/Outreach/ePDF_lecture_notes.pdf).
- (50) Als-Nielsen, J.; Jacquemain, D.; Kjaer, K.; Leveiller, F.; Lahav, M.; Leiserowitz, L. Principles and applications of grazing incidence x-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air-water interface. *Phys. Rep.* **1994**, *246* (5), 251–313.

### 7.3 Das eingereichte Manuskript 1

**Self-patterning of polyelectrolyte multilayer films: the roles of PSS molecular weight, the top layer, and post-preparation treatment.**

**Amir Azinfar** and Christiane A. Helm

**Submitted to Macromolecules 2022**

**Manuscript ID: ma-2022-02476k**

This manuscript may be published in the Journal ACS (Macromolecules). Reuse all or part of the Submitted Work in a dissertation is permitted subject to the ACS' "Ethical Guidelines to Publication of Chemical Research".

---



Submitted to Macromolecules

This document is confidential and is proprietary to the American Chemical Society and its authors. Do not copy or disclose without written permission. If you have received this item in error, notify the sender and delete all copies.

**Self-patterning of polyelectrolyte multilayer films: the roles of PSS molecular weight, the top layer, and post-preparation treatment**

Journal:	<i>Macromolecules</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Azinfar, Amir; Universität Greifswald Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Physik Helm, Christiane; University of Greifswald, Institut für Physik

SCHOLARONE™  
Manuscripts

## Self-patterning of polyelectrolyte multilayer films: the roles of PSS molecular weight, the top layer, and post-preparation treatment

Amir Azinfar<sup>1\*</sup> and Christiane A. Helm<sup>1\*</sup>

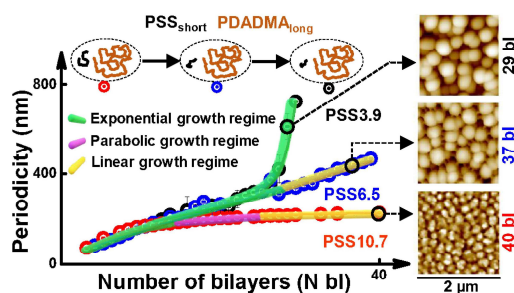
<sup>1</sup>*Institute of Physics, University of Greifswald, Felix-Hausdorff-Straße 6, D-17489 Greifswald, Germany*

**Abstract.** The self-patterning of thin films is relevant both for fundamental research and applications. We investigate polyelectrolyte multilayer films made from poly(diallyldimethylammonium) and poly(styrene sulfonate) (PDADMA/PSS). Various PSS with low molecular weight were used. Invariably, the film thickness increases exponentially with the number of deposited PDADMA/PSS bilayers. The separation and height of the pillar-like domains increase significantly with each deposited PDADMA/PSS bilayer, as AFM images show. At the end of the exponential growth regime, either a parabolic (and then a linear) or a linear growth regime follows, depending on the selected PSS molecular weight. The domain separation changes less and correlates with the vertical growth regimes. The domain separation varies between 70 nm and 750 nm. The domain height is always smaller than the domain separation.

PSS is more strongly bound to the film than PDADMA. PSS-terminated films show the same domain distance in water and air. However, when PDADMA-terminated films are dried, the domain distance in the air increases while the domain height decreases, causing a reduction in total area. In the air, the surface energy is greater than in water, and a highly textured surface costs a lot of energy. We propose the changed surface pattern is attributable to energy minimization.

Furthermore, the domains are stable when exposed to 1 M NaCl solution but shrink enormously in 2 M NaCl, while their separation increases slightly. Under certain conditions 50 nm broad filaments consisting of PDADMA/PSS complexes are observed. We suggest that these complexes diffuse between the domains and adjust their separation.

### TOC Graphic



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

### Introduction

Polyelectrolyte multilayer films (PEMs) are prepared by the consecutive adsorption of oppositely charged polyelectrolytes (PEs) (e.g., synthetic PEs, proteins, DNA, and nanoparticles).<sup>1-3</sup> The layer-by-layer (LbL) preparation technique allows to adjust the film properties for specific biological or medical applications.<sup>4, 5</sup> PEMs with patterned surfaces have various applications. In the field of biomedicine, they influence cell attachment and proliferation.<sup>6-10</sup> Thus, in medical implants, rough surfaces are an excellent platform to adsorb Osteoblasts. Control of the surface patterning is desirable.<sup>11, 12</sup>

The design of micro- and nanostructures with tunable surfaces is one of the important issues in surface nanotechnology. Patterned surfaces can be built by external stimuli defined in the form of external fields.<sup>13</sup> or by self-patterning. In the latter, pattern formation has been investigated under the influence of parameters such as pH values,<sup>13, 14</sup> salt concentration in PE solutions,<sup>15-17</sup> the number of adsorbed layers,<sup>17-19</sup> the temperature of PE solutions,<sup>20</sup> and polyelectrolyte molecular weight.<sup>19, 21-23</sup>

Self-patterning is attributed to asymmetric mechanical stresses within the film.<sup>24</sup> A LbL film can only expand in the direction perpendicular to the substrate during its fabrication. The PEs adsorb in a non-equilibrium conformation: If the PEs have a low diffusion coefficient, the original conformation is further immobilized as subsequent layers adsorb. Self-patterning releases stress but requires lateral movement.

We want to prepare films that do self-patterning and adjust the average spacing between the domains during film growth. For this purpose, we modify the polyelectrolytes' molecular weight to influence their vertical mobility. The polycation poly(diallyldimethylammonium) chloride (PDADMA), and polyanion poly(styrene sulfonate) sodium salt (PSS) were used to prepare the LbL films. This system was chosen because it is a well-characterized system<sup>3, 25, 26</sup> with a wide range of biomedical applications.<sup>27, 28</sup> We know that self-patterning of PDADMA and PSS occurs only when film formation starts with an exponential growth regime.<sup>18</sup> The vertical diffusion of PSS through the whole film during adsorption enables exponential growth. Therefore we use short PSS. Shorter PSS means (i) a higher diffusion coefficient of PSS and (ii) exponential growth extends for more PDADMA/PSS bilayers.<sup>29</sup> We observed that the average domain distance depends on the film thickness.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

The film thickness grows with the adsorption of each PDADMA/PSS bilayer. The thickness increments per adsorbed bilayer as a function of the number of bilayers characterize the growth regimes. First, the thickness increment grows exponentially, then linearly, and finally reaches a constant maximum value.<sup>25</sup> In the exponential growth regime, an adsorbing PSS diffuses throughout the film. The parabolic growth region is characteristic of the system PDADMA; PSS has twice the linear charge density than PDADMA. Parabolic and linear growth differ in the ratio of positive to negative monomers. This ratio is constant in the linear growth regime, with more positive than negative monomers adsorbed. This ratio (more positive than negative monomers, even for PSS-terminated films) is forming in the parabolic growth regime.<sup>3</sup> The open question is whether and how this vertical growth behavior affects diffusion during self-patterning. If one imagines that the polymers adsorb onto the shell of a domain, this would be obvious. Then the domain growth and the lateral distance of the domains should evolve quite differently when films with different growth regimes are studied. We choose three different PSS molecular weights; we will show how the sequence of growth regimes depends on the molecular weight: exclusively exponential (until film building becomes impossible), exponential-linear, and exponential-parabolic-linear. We will show that for film thicknesses above  $\approx 50$  nm, the distance between domains increases linearly with film thickness, strongly in the first case, more weakly in the second, and almost not at all in the third.

When we investigated the kinetics of PDADMA adsorption during the formation of PDADMA/PSS<sub>short</sub> films, we found that the adsorption of a PDADMA layer in the exponential growth regime was characterized by a fast thickness increase followed by a slow thickness decrease. This was attributed to the formation of PDADMA/PSS<sub>short</sub> complexes, which desorbed.<sup>30</sup> We suggest that PDADMA/PSS complexes<sup>31, 32</sup> or aggregates diffuse laterally between the domains, and adjust the size of self-patterning. Therefore, the study of these complexes is one of our interests: we will show AFM images and estimate the size and composition of the diffusing aggregates.

When studying self-patterning, the height of the domains is also essential. We will show that the domain height is always smaller than the mean spacing of the domains, i.e., the film is stable. An open question is the height distribution histogram, whether and to what extent the laterally structured films show an equilibrium distribution of heights. Therefore, we will investigate if and when the height distribution is Gaussian. If it is not, this indicates local imbalances and kinetically trapped states.

For applications, the stability of the surface structure is essential. The films are formed in an aqueous solution, and we study them in the air. In water, the surface energy is zero,<sup>33, 34</sup> in the air

1  
2  
3 it is higher (20 mN/m - 30 mN/m).<sup>35,36</sup> A surface with a large total area has high energy. Reduction  
4 of the total area is energetically more favorable. That is why we study lateral structuring before and  
5 after drying. Again, it is essential to note that PSS has twice the linear charge density of PDADMA.  
6 That is why PDADMA and PSS have quite different conformations as the top layers: PSS adsorbs flat  
7 and forms electrostatic bonds to the film for each monomer. In contrast, in PDADMA, only some  
8 monomers adsorb electrostatically, and some chain fragments lie flat on the surface.<sup>34</sup> Also,  
9 PDADMA-terminated films are softer<sup>37</sup> which makes rearrangement easier.

10  
11 To further investigate the stability of the self-patterning, post-preparation we undertook annealing  
12 experiments. Annealing in salt solution unlocks the electrostatic bonds between oppositely charged  
13 monomers and replaces them with monomer-ion bonds.<sup>16</sup> The weakly bonded polyelectrolytes  
14 move within the films, they can create a new polyelectrolyte-polyelectrolyte contact forming a new  
15 PEM morphology.<sup>38</sup> We found films built from 0.1 M NaCl were stable in 1 M NaCl, conditions at  
16 which we measured the high vertical mobility of PSS.<sup>39</sup> Initial experiments of a film in 2 M NaCl show  
17 that the height of the domains falls, suggesting greater vertical mobility in agreement with the  
18 literature.<sup>38</sup>

19 We explore the effect of PSS molecular weight on self-patterning and stability. We use PSS polymers  
20 with the molecular weights of  $M_w(\text{PSS}) = 10.7$  kDa, 6.5 kDa, and 3.9 kDa and fixed the molecular  
21 weight of the positively charged polyelectrolyte PDADMA ( $M_w(\text{PDADMA}) = 322$  kDa) and the ion  
22 concentration in the adsorption solution ( $c_{\text{NaCl}} = 0.1$  M). The thicknesses of the fabricated films were  
23 determined by visible near-infrared (VIS-NIR) spectrometry and ellipsometry. In the air, pure water,  
24 and salt solution, patterned surfaces were investigated by atomic force microscopy (AFM).

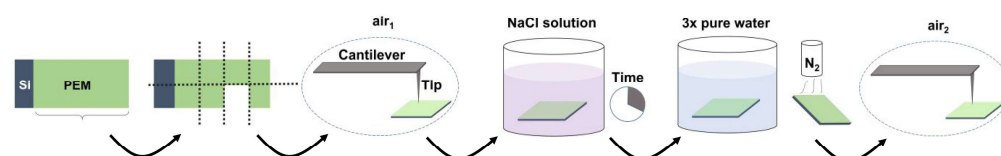
### 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 **Materials and Methods**

39 **Materials.** Branched poly(ethylenimine) (PEI;  $M_w = 750$  kDa) was purchased from Sigma-Aldrich  
40 (Munich, Germany). Linear poly(styrene sulfonate) sodium salt (PSS) was the polyanion; three  
41 different polyanion weights were used: 10.7 kDa, 6.5 kDa, and 3.9 kDa (always PDI < 1.20). The  
42 linear polycation was poly(diallyldimethyl ammonium) chloride (PDADMA) with the polymer weight  
43  $M_w(\text{PDADMA}) = 322$  kDa and a PDI of 2.19. PSS and PDADMA were purchased from Polymer  
44 Standard Service (PSS), Mainz, Germany. Sodium chloride (NaCl) was obtained from Merck KGaA  
45 (Darmstadt, Germany). All solutions were prepared with ultrapure water using a reverse osmosis  
46 system (Sartorius Arium Advance, Göttingen, Germany) which was followed by a millipore  
47 purification system (Millipore, Milli-Q synthesis, Molsheim, France, nominal conductivity 0.054  
48  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Each polyelectrolyte (PE) deposition solution was prepared at a concentration of 100 mM  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3 NaCl and 1 mM polyelectrolyte with respect to the monomer unit. The weight of the different  
4 components was determined by a precision laboratory balance (Atilon 124-V, Sartorius AG,  
5 Göttingen, Germany, with an accuracy of  $\Delta m = \pm 0.1\text{mg}$ ). Single-side polished silica wafers were  
6 used as substrates ( $\langle 100 \rangle$ , Silicon Materials, Kaufering, Germany and Andrea Holm GmbH, Tann,  
7 Germany). Prior to sample preparation, silicon wafers were cleaned according to the RCA  
8 protocol.<sup>40</sup>

9  
10  
11  
12 **Preparation and Post-preparation Treatment of Polyelectrolyte Multilayer Films.** Polyelectrolyte  
13 multilayers (PEM) were fabricated via a dipping self-assembly technique<sup>5</sup> using a dipping robot  
14 (Riegler & Kirstein, Berlin, Germany). Each adsorption step lasted 30 min, followed by three washing  
15 steps in salt-free ultrapure water for 1 min each. Branched PEI was always used as the first layer,  
16 which reverses the surface charge of the silicon wafers and serves as a substrate anchoring layer.  
17 All adsorption solutions contained 0.1 M NaCl and 1 mM polyelectrolyte with respect to the  
18 monomer concentration. During the adsorption process, all solutions were maintained at 20 °C  
19 using a thermostat (Thermo Fisher Scientific, Haake A25, Haake AC200).

20 For annealing, the PEM on the Si substrate was cut into small pieces (cf. Scheme 1). First, one piece  
21 was selected, and its surface was characterized by AFM in the air. Then the same piece was  
22 immersed in NaCl solution for a defined time interval for annealing. After annealing, the sample  
23 was rinsed three times one minute in pure water and slowly dried with a gentle flow of nitrogen.  
24 After drying, the piece was measured again in air. All AFM measurements took place at room  
25 temperature. Note that each piece was immersed in the solution only once for post-preparation  
26 treatment. For further treatment, a new piece was selected.



**Scheme 1:** Overview of the annealing process and their experimental setup (not to scale). The PEM film was dried in the air after fabrication. Then, a piece was selected and characterized by AFM (indicated  $\text{air}_1$ ). In the next step, the piece was immersed in a NaCl solution for a defined time interval, rinsed three times in pure water for 1 min each, dried in a gentle flow of nitrogen, and imaged again with AFM ( $\text{air}_2$ ).

**Vis-NIR Reflectance Spectroscopy:** Vis-NIR Reflection experiments were performed with a Lambda 900 UV/VIS/NIR spectrometer (Perkin-Elmer, U.S.A). To obtain the thickness  $d_{\text{PEM}}$  of PEMs, we used the fixed angle ( $6^\circ$ , angle of incidence) specular reflectance accessory and installed it in the Lambda 900 spectrometer. First, the reflection of a plane standard mirror was acquired as a reference, then

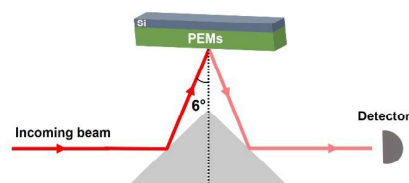
the reflection of PEMs relative to the standard mirror was measured. All measurements were performed under ambient conditions (room temperature and relative humidity of about 40%). The incident angle was kept constant, while the wavelength was varied between 400 and 2000 nm. We calculated the reflectance with the help of the Fresnel formula. We approximated that the incident angle is  $0^\circ$ . The incident beam is in the air, and is partially reflected at the film/air interface and partially at the film/silicon interface. Thus, an interference pattern forms (cf. Scheme 2). The index of refraction of air ( $n_{\text{air}}$ ) and of the PEM ( $n_{\text{PEM}}$ ) is real, while the one of Si is complex ( $n_{\text{Si}} + \kappa_{\text{Si}}$ ). The air and silicon are assumed to be infinite, and the polyelectrolyte multilayer has the thickness  $d_{\text{PEM}}$ .  $\lambda$  is the wavelength of the incident beam

$$R_T = \left| \frac{P^2 + Q^2 + 2Q \cdot P \cdot \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} d_{\text{PEM}} n_{\text{PEM}}\right)}{1 + Q^2 P^2 + 2Q \cdot P \cdot \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} d_{\text{PEM}} n_{\text{PEM}}\right)} \right|$$

with

$$P = \frac{1 - n_{\text{PEM}}}{1 + n_{\text{PEM}}} \quad \text{and} \quad Q = \frac{(n_{\text{PEM}} - n_{\text{Si}}) + i \cdot \kappa_{\text{Si}}}{(n_{\text{PEM}} + n_{\text{Si}}) + i \cdot \kappa_{\text{Si}}}$$

The refractive index and extinction coefficient of silicon substrates are taken from the literature (cf. Supporting Information, table S1;<sup>41</sup>). The refractive index of the film ( $n_{\text{PEM}}$ ) was obtained by the Envelope method.<sup>42</sup> Data analysis showed that  $n_{\text{PEM}}$  varied between 1.52 and 1.53. (cf. Supporting Information, Figure S1) The film thickness,  $d_{\text{PEM}}$ , was determined by least-square fits.



**Scheme 2:** Schematics of the reflectance spectroscopy (not to scale).

**Ellipsometry.** We performed null-ellipsometry experiments to measure the film thickness of thin films (below 400 nm), while Vis-NIR reflectance measurements can be used for very thick films. We verified for films with an intermediate thickness that both methods yield the same results (cf. Supporting Information, Figure S2)

The ellipsometer (Multiskop; Optrel GbR, Sinzing, Germany) was used in the PCSA configuration (polarizer-compensator-sample-analyzer). A He-Ne laser (power: 4 mW; wavelength  $\lambda = 632.8$

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

nm) was the light source. The measured quantities were the ellipsometric angles  $\Psi$  and  $\Delta$ , which correspond to the ratio of amplitude and phase shift of light due to reflection at the sample, respectively.

The ellipsometric angles are related to the ratio of the Fresnel reflection coefficients by

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$

where  $r_p$  and  $r_s$  are the reflection coefficients of the parallel and normal components of the electric vector  $\vec{E}$  (with respect to the plane of incidence). The structure of the sample perpendicular to the surface is represented by a stack of four slabs, each with a constant refractive index (Si substrate, SiO<sub>2</sub> layer, PEM, and air). The roughnesses between different slabs are set to zero. In this model, the refractive indices of the Si wafer and the SiO<sub>2</sub> layer are fixed to 3.882 – 0.02i and 1.457, respectively.<sup>43</sup> The index of refraction of air is 1. Before the preparation of a PEM, the thickness of the native oxide layer was determined, it was usually  $\approx 1$  nm. The only remaining unknown sample parameters are the PEM film thickness and refractive index ( $d_{\text{PEM}}$ ,  $n_{\text{PEM}}$ ). The angle of incidence was varied during the measurement; we changed it from 66° to 72° (with respect to the surface normal) in 1° steps. In each position, the corresponding ellipsometric angles of the sample are measured. The resulting angles  $\Psi$  and  $\Delta$  are particularly sensitive to changes caused by the PEM film.  $d_{\text{PEM}}$  and  $n_{\text{PEM}}$  were determined by a least mean square algorithm.

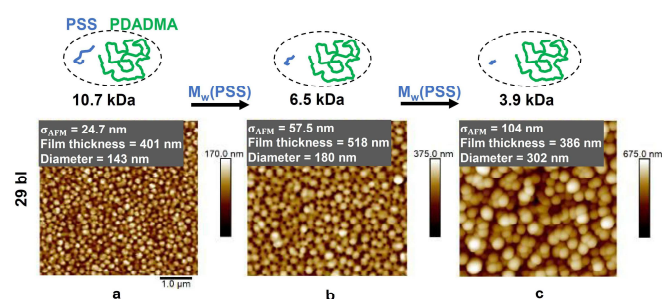
**Atomic Force Microscopy (AFM).** AFM imaging in air and in liquids was performed using a Bioscope Resolve microscope (Bruker, Karlsruhe, Germany). The images were recorded using AFM tapping mode in air with standard cantilevers (OMCL-AC160TS,  $k \approx 40$  N/m,  $f \approx 320$  kHz, tip curvature radius  $< 10$  nm as specified by the manufacturer; Olympus Inc., Hamburg, Germany), while for imaging in pure water, FESP-V2 rectangular cantilevers ( $k \approx 1 - 5$  N/m,  $f \approx 50 - 100$  kHz, tip curvature radius  $\approx 8$  nm as specified by the manufacturer; Bruker AFM Probes, Palaiseau, France) were used. AFM images were processed using Bruker NanoScope Analysis 1.9. To determine the average domain separation, a two-dimensional fast Fourier transform (2D FFT) of the images was performed, leading to a 2D power spectrum. In the case of images that exhibit a coarse structure, the 2D power spectrum shows radial symmetry with a preferred spatial wavelength. The directional information on the 2D power spectrum was removed by radial averaging.<sup>20</sup>



## Results and Discussion

### PSS-terminated polyelectrolyte multilayers.

**Influence of PSS molecular weight on the average distance between surface domains.** Films were prepared with different PSS molecular weights (PSS10.7 with 10.7 kDa, PSS6.5 with 6.5 kDa, and PSS3.9 with 3.9 kDa), all of them below a threshold value of  $\approx 25$  kDa.<sup>25</sup> Film build-up starts with an exponential growth regime at this low molecular weight. The process of domain formation and the distance between domains increase with increasing film thickness, as was shown theoretically and experimentally by Tanaka et al.<sup>24</sup> Therefore, we started our work with the investigation of thick films. Figure 1 shows polyelectrolyte multilayer films (PEMs) composed of 29 polycation/polyanion bilayers (29 bl) recorded by AFM in the air. In all three films, one observes circular domains. Furthermore, with decreasing PSS molecular weight, the diameter of the domains increases, as does the surface roughness (24.7 nm, 57.5 nm, and 104 nm, respectively).

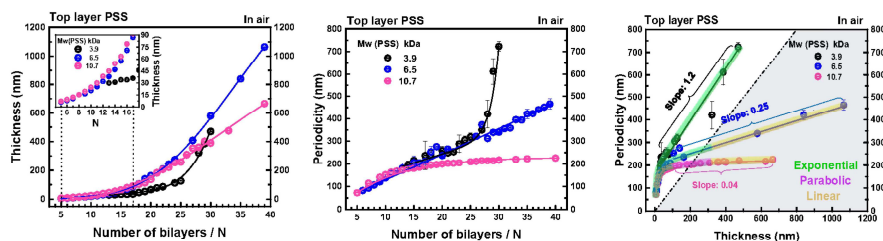


**Figure 1.** AFM images of three  $(\text{PEI}/\text{PSS})_1/(\text{PDADMA}/\text{PSS})_{29-1}$  films in dependence of the molecular weight of PSS: (a) PSS10.7, (b) PSS6.5, and (c) PSS3.9. The molecular weight of PDADMA was constant, 322 kDa. All AFM measurements were performed in the air under ambient conditions (r. h.  $\approx 40\%$ ). Note the different height scales. Indicated is the average diameter of each circular surface pattern, the film thickness, and the film/air roughness  $\sigma_{AFM}$ .

For polyelectrolyte multilayers, the roughness can depend on various parameters, not only the molecular weight of the PSS but also the number of bilayers. Therefore, the dependence of the film thickness on the number of deposited bilayers is measured (by multi-angle ellipsometry and Vis-NIR reflectometry, respectively; cf. Figure 2, a). Three growth regimes have been observed for films made of PSS with low molecular weight (below the threshold value of 25 kDa): exponential, parabolic, and linear.<sup>25</sup> The different growth regimes for each PSS are shown in Figure S3. PEMs prepared from PSS10.7 followed this rule.<sup>18</sup> With decreasing molecular weight of PSS, the

exponential growth regime consists of more bilayers. Therefore, the transition to other growth regimes occurs at larger film thicknesses (78 nm @ 26bl, 478 nm @ 28 bl, and more than 470 nm or 30 bl, respectively; cf. Figures 2 and S3).

However, we observed only an exponential and linear growth regime for films made of PSS6.5. As shown in figure 2 (left, inset), between 5 bl and 17 bl, the film thickness of films made of PSS6.5 is about 14% thinner than the film made of PSS10.7. The transition from exponential to linear growth regime occurs at  $N_{exp \rightarrow lin}(PSS6.5) \cong 28$  bl (cf. Figure S3 in Supporting Information). For PSS10.7, the transition from the parabolic to linear growth regime occurs at a slightly smaller number of deposited bilayers,  $N_{par \rightarrow lin}(PSS10.7) \cong 26$  bl. In the linear growth regime of PDADMA/PSS10.7, the thickness increment per deposited bilayer is  $\Delta d/bl = 24$  nm/bl. However, for PDADMA/PSS6.5 films in the linear growth regime, we observe  $\Delta d/bl = 48$  nm/bl, which is twice the value obtained for PDADMA/PSS10.7 films. We investigated the relationship between the thickness increment per deposited bilayer and  $N_{par \rightarrow lin}$ .<sup>25</sup> There we found that a transition to the linear growth regime at a higher number of deposited bilayers leads to a higher thickness increment per deposited bilayer in the linear growth regime. However, the doubling of the thickness increment observed for PDADMA/PSS6.5 compared to PDADMA/PSS10.7 films is attributed to the direct transition into the linear growth regime without a parabolic growth regime in between.



**Figure 2.** Left: Film thickness of  $(PEI/PSS)_1/(PDADMA/PSS)_{N-1}$  films in dependence on the number of deposited polycation/polyanion bilayers. Films were made of PDADMA 322 kDa and PSS10.7 (pink), PSS6.5 (blue), and PSS3.9 (black), respectively. The thickness was measured by X-ray reflectometry, multi-angle ellipsometry, and Vis-NIR reflectometry (cf. Materials and Methods section). Lines are the results of the least square fits according to the respective growth regime (cf. Figure S3 in Supporting Information). Centre: The average distance between PDADMA/PSS surface domains as a function of the number of deposited bilayers. The average distance was calculated by 2D FFT from AFM images. Lines are guides to the eye. Right: The average distance of PDADMA/PSS surface domains in dependence on film thickness. Above a film thickness of 80 nm, a linear increase of the periodicity is assumed, and the slope is indicated. The data with PSS10.7 is adapted from Azinfar et al.<sup>18</sup> In the area with the white background, the average distance between the domains is greater than the film thickness; the reverse is true when the background is grey.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

This result expands the model developed by Nestler et al. on the influence of molecular weight on the growth regimes of PDADMA/PSS multilayers.<sup>25</sup> Only if the PSS molecular weight exceeds a threshold value of about 8 kDa, an exponential growth regime is followed by a parabolic growth regime, eventually followed by linear growth. If the molecular weight of PSS is beneath this threshold value, a transition from exponential to linear growth occurs. Such transitions from exponential to linear growth regimes have also been observed for other polyanion/polycation systems.<sup>44</sup>

For PEMs made with PSS3.9, a precursor film is found before the onset of exponential growth (cf. Figure S3 in Supporting Information). The precursor film grows monotonically, yet irregularly. The thickness increments per deposited bilayer vary nonmonotonically. For instance, after 14 deposited bilayers, the thickness increase is slow (Inset of Figure 2, left). After 20 to 25 bilayers, the film growth is exponential. An adsorption equilibrium during each deposition step has been established. From PSS3.9, only films consisting of 30 bil or less could be built. At 30 bil, the surface topography was very irregular, and the adsorption of additional bilayers did not lead to a thickness increase.

We suggest that for PDADMA/PSS3.9 bilayers, the desorption of PDADMA/PSS3.9 complexes causes the instability of the films.

We obtained the average distance (or periodicity) between surface domains using a two-dimensional Fast Fourier Transformation (2D FFT) on AFM images. The change in the average distance of PEMs prepared from PSS with different molecular weights is shown in dependence on the number of deposited bilayers and film thickness, respectively (Figure 2, center and right). The average distance increases with the number of deposited bilayers and film thickness. According to Tanaka's theory of pattern formation in a polymer gel, the distance between the surface patterns increases with the film thickness.<sup>24</sup> Qualitatively, this is observed.

We calculated the film's elasticity according to the equation derived by Tanaka.<sup>24</sup> For the calculations, domain distances from films in the exponential growth regime were used. The calculated elastic modulus is always a few GPa, which is an unrealistic value. Experimentally, the elastic modulus is between 1 and 500 MPa.<sup>37, 45</sup> We conclude that Tanaka's model does not describe the presented data quantitatively. In the experiments described by Tanaka, the movement of water molecules caused surface patterns. The self-patterning of polyelectrolyte multilayers relies on the movement of polyelectrolyte or polyelectrolyte complexes. The diffusion coefficient of polyelectrolytes and polyelectrolyte complexes is much lower than that of water. Furthermore, pattern formation is not necessarily an equilibrium process. A model that describes the self-patterning of polyelectrolyte multilayer films during film formation must consider these facts.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

The mobility of PSS increases with decreasing molecular weight. Indeed, the largest separations are achieved with the lowest PSS molecular weight. The PSS molecular weight strongly influences the size of the surface structures, especially for thick films consisting of many bilayers.

In detail: At the beginning of film formation for PEMs from the heaviest PSS used, PSS10.7, the average spacing increases sharply by 15 nm/bl. This substantial increase is observed for films consisting of 5 to 12 bilayers. Adding more bilayers has an increasingly weaker effect (the slope drops in Fig. 2, center). If a film consists of 20 bl, then additional bilayers change the average distance only slightly. Note that the transitions from the exponential to the parabolic growth regime occur at 15 bl, and from parabolic to linear at 26 bl. Correlating vertical film growth with the lateral increase in domain spacing, we find that a strong increase in the spacing only occurs in the exponential growth regime. Approaching the parabolic growth regime, the spacing decreases and is almost constant in the linear growth regime.

For PEMs prepared from PSS6.5, the average distance between domains increases linearly by 11 nm/bl in the investigated range, from 6 to 39 bl. The transition from the exponential to the linear growth regime at  $\approx 28$  bl can be detected (Figure S3). This behavior is very different from films made from PSS10.7. This difference is attributed to the absence of a parabolic growth regime in films from PSS6.5, allowing the molecules to be more mobile – both vertically and horizontally – in the linear growth regime.

When the films are prepared from the shortest polyanion chains, PSS3.9, the behavior differs again. Initially, from 13 to 25 bl, the increase in average distance is 9 nm/bl, which is similar to films from PSS6.5. After that, the average distance increases steeply (130 nm/bl). These films are always in the exponential growth regime (with the irregularities at the beginning, as mentioned above). To summarize, while the distance increase starts very similarly for all PSS<sub>short</sub> (increase between 9 nm and 15 nm per bilayer), it levels off for PSS10.7, continues to increase for PSS6.5, and rises steeply for PSS3.9.

The changes in the lateral distance during film build-up correlate with the vertical growth regimes: for all films, growth starts exponentially, and the dependence of the lateral distance on the number of deposited bilayers is the same for all films. The lowest domain distance found is 70 nm. Then, each film undergoes transitions into different growth regimes. Accordingly, for films consisting of many bilayers, the lateral distances differ. The largest value observed is 750 nm.

Figure 2 (right) shows the average distance between surface domains in dependence on film thickness. For each film, the different growth regime is indicated (exponential (green), parabolic (violet), and linear (yellow)). The relationship between layer thickness and average distance can be

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

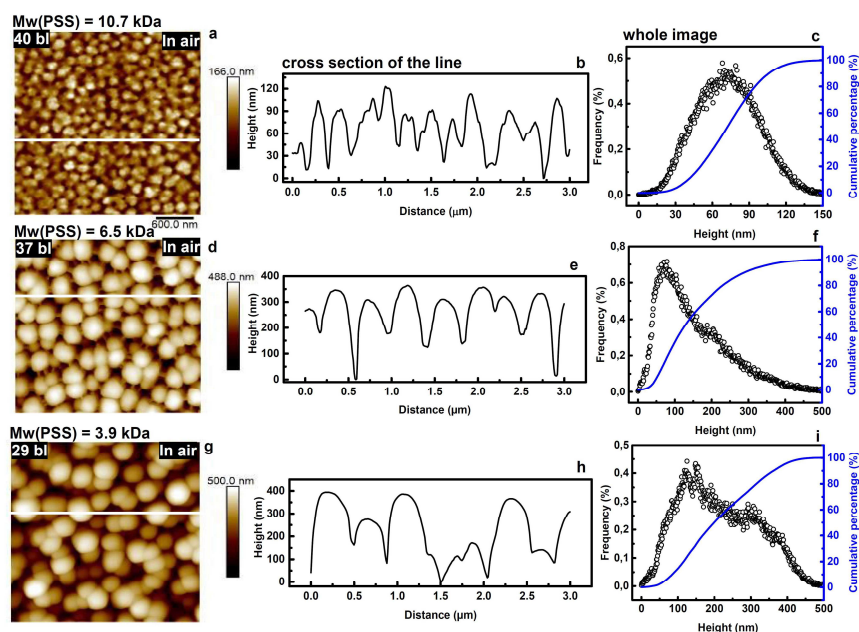
divided into two distinct regions. The first region describes films with a thickness of up to 35 nm. In this region, all films are in the exponential growth regime (with the irregularities mentioned above for PSS3.9). The average distance of surface domains of all films coincides and increases steeply with the film thickness. Additionally, the average distance between domains exceeds the film thickness (for 35 nm thick films the lateral distance is 226 nm for PSS3.9; 176 nm for PSS6.5; 162 nm for PSS3.9).

In the second region, the average distance depends linearly on the film thickness. The molecular weight of PSS strongly influences the slope. For PEMs prepared from PSS10.7, the average distance between domains increases very little with increasing film thickness (slope is 0.04). If PSS6.5 is used for film build-up, the average distance between domains increases significantly (the sixfold increased slope is 0.25) with each deposited bilayer, after the film transitioned into the linear growth regime. For films made with PSS3.9, the average distance increases sharply (the slope is 1.2, an additional increase by a factor of five); this film remains in the exponential growth regime. To summarize: for thick films (larger than 35 nm – 50 nm), the average distance increases linearly with the film thickness, with an increasing slope with decreasing PSS molecular weight. The slope varies by a factor of 30, while the molecular weight of PSS varies only by a factor of three. Each film investigated underwent transitions into different growth regimes. There is a strong correlation between the vertical growth regimes and the dependence of the lateral domain distance on the film thickness. The different growth regimes are evidence of different vertical mobility of the different polyelectrolytes in the film. The self-patterning depends strongly on lateral movement. We suggest that the different mobilities causing the different growth regimes also influence lateral movement and thus cause the different self-patterning (Table S2 in the SI shows characteristic parameters of PEMs prepared from different PSS molecular weights for a thin (14 bl), and a thick film (22 bl)).

When the films are in the exponential growth regime, the average distance between the domains exceeds the film thickness (cf. Figure 2c). In principle, the inverse is true in the linear growth regime: the film thickness exceeds the lateral distance between domains. At which stage of film build-up the film thickness exceeds the lateral distance depends on the PSS molecular weight: For films made from PSS10.7, the cross-over occurs in the parabolic growth regime; for films from PSS6.5 close to the transition from exponential to linear growth regime.

**Influence of PSS molecular weight on the height of the domains.** Figure 1 shows that the surface roughness of PDADMA/PSS films (29 bl) increases with decreasing PSS molecular weight. We want

1  
2  
3 to find the correlation between the formation of surface patterns and surface roughness.  
4 Therefore, the morphology of the surfaces is studied in detail. Figure 3 (left) shows representative  
5 AFM images of films made from the three different molecular PSS weights. With height profiles  
6 (Figure 3, center) the peak-to-valley height difference is measured. For a film made from PSS10.7  
7 (40 bl) the peak-to-valley height is about 120 nm, while for films made from PSS6.5 (37 bl) and  
8 PSS3.9 (29 bl), it is 400.



9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

**Figure 3.** Resolving the vertical structure of self-patterned surfaces. Left: AFM images (3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$ ) of PEMs made of 322 kDa PDADMA and (a) PSS10.7, (d) PSS6.5, and (g) PSS3.9. Center: Height profiles of the images on the left along the white lines. Right: Height distribution histograms (binning the number of pixels at each film height) and its cumulative percentage. With decreasing molecular weight of PSS, symmetric Gaussian (c), asymmetric Gaussian (f), and non-Gaussian height distributions (i) are observed. Each film consists of a different number of bilayers (bl), as indicated. The top layer of each film is PSS. All AFM measurements were performed under ambient air conditions ( $r. h. = 40\%$ ).

For the quantification of height profiles, height distribution histograms are calculated (right side of Figure 3). Depending on the film investigated, the height distribution histograms is described with different functions: symmetrical Gaussian, asymmetrical Gaussian, and non-Gaussian (Fig.3 c, f, and i, respectively). The non-Gaussian height distributions suggest that vertical growth of surface

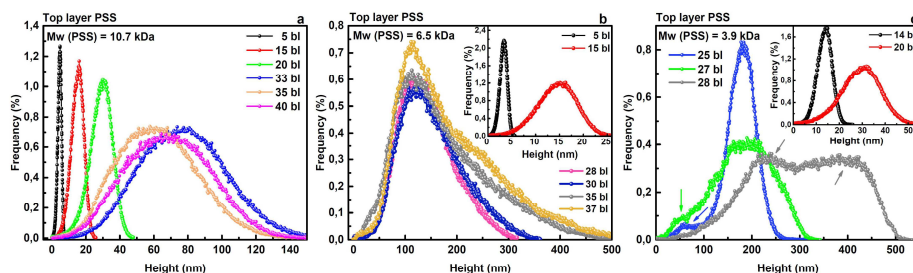
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

domains occurs in an inhomogeneous form. Therefore, the surface height distribution histograms as a function of deposited PDADMA/PSS for films terminated with PSS are shown in Figure 4.

The surface height histogram for all films composed of PSS10.7 shows a symmetric Gaussian distribution. It broadens with an increasing number of deposited layer pairs (Figure 4a), and the broadening leads to larger surface roughness (for Gaussian height distributions:  $\text{FWHM} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \approx 2,35\sigma$ , FWHM denotes Full Width at Half Maximum). The symmetrical Gaussian shape indicates that the formation of surface features is homogeneous and uniform in the direction perpendicular to the film during film build-up.

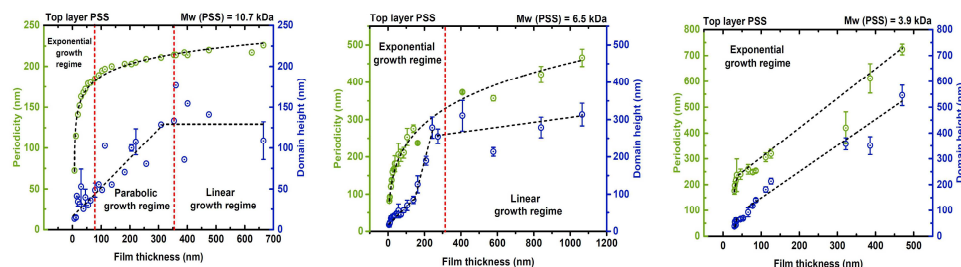
However, the height distribution histograms of films made with PSS6.5 shows two different shapes. The symmetrical Gaussian distribution occurs only for films of up to 15 bilayers (Figure 4b, inset). When the number of deposited bilayers is large (28 bl to 37 bl), the positive side of each curve (called the tail) increases, showing that very high surface features occur more frequently. Mathematically, this is a positive skewness (Figure 4b),<sup>46</sup> which increases moderately (with 0.16 nm/bl). However, the center position of the height distribution histogram remains constant (at 136 nm). Furthermore, PDADMA/PSS3.9 films prepared from the shortest PSS require two different functions to describe the height distribution histogram (Figure 4c). Symmetric Gaussian functions are appropriate for films consisting of up to 20 bilayers (Figure 4c, inset). A bimodal height distribution histogram with two peaks is observed for PDADMA/PSS3.9 films consisting of more bilayers (25 bl to 28 bl). In Figure S4 in the Supporting Information Section, three-dimensional images of the domains with bimodal height distribution histograms are shown.

The non-Gaussian height distribution histogram for the PDADMA/PSS6.5 and PDADMA/PSS3.9 films suggests that the formation of surface features during film deposition is not necessarily an equilibrium process. A uniform formation of surface features occurs only for the first 15 to 20 deposited layers. Then, an unbalanced growth of surface features occurs. After 15 to 20 deposited layers, the thickness increase per bilayer is more significant than at the beginning, also the diameter of the domains is larger. Both features challenge structure formation and may hinder the formation of equilibrium structures.



**Figure 4.** Height distribution histograms of surface features from PEMs made of PDADMA 322 kDa and (a) PSS10.5, (b) PSS6.5, and (c) PSS 3.9 kDa, respectively. (a) A Gaussian height distribution is observed for PDADMA/PSS10.7 films in all three growth regimes, from 5 to 40 bilayers. (b) PDADMA/PSS6.5 films show a Gaussian height distribution for up to 15 bl (inset); additional bilayers lead to a non-Gaussian distribution with positive skewness. (c) PDADMA/PSS3.9 show a symmetrical Gaussian height distribution for up to 20 bl (c, inset); after that, a non-Gaussian height distribution was observed. Arrows indicate the peaks of each height distribution.

**Characterizing the surface pattern: the average distance between domains and their height.** To quantify the domain height, we define a parameter “surface height”, which is derived from the height histograms (cf. Figure 4) and defined as 76% of the cumulative percentage of the total height distribution, including the center (mode) and considering the non-Gaussian shapes of the respective distributions.



**Figure 5.** The dependence of the average distance and height of surface features on the film thickness. Shown are polyelectrolyte multilayer films prepared from PDADMA 322 kDa and (left) PSS10.7, (middle) PSS6.5, and (right) PSS3.9. The vertical dashed red lines indicate transitions between growth regimes (exponential, parabolic, and linear). Green and blue colors show the average distance and the height of the surface features, respectively. Note that the domain height is 76% of the cumulative percentage of the height distribution histogram (cf. Fig. 4), which includes the center of the distribution and the skewness. The top layer of films is terminated with PSS, and the measurements are taken in the air (40 % r.h.). Note the different scales of the y-axis.

No obvious mathematical function describes the relationship between the average distance between the domains and their height. An exception is short PSS3.9, both average distance and



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

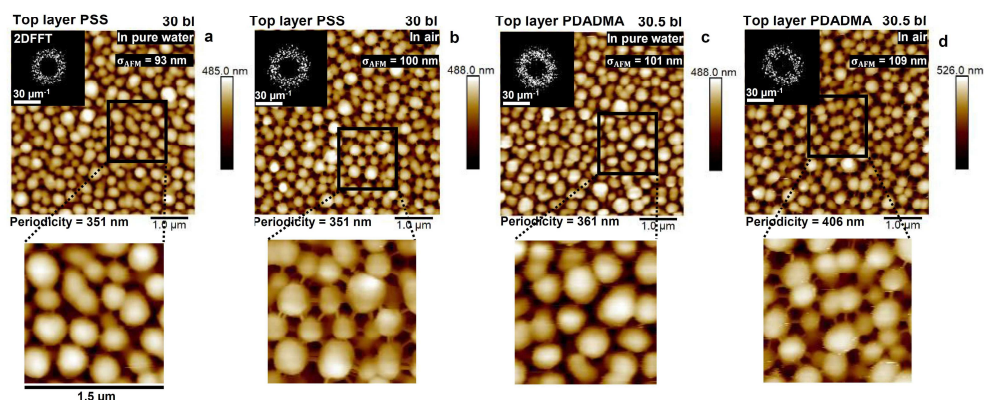
surface height increase linearly with the film thickness (with the same slope of  $\approx 1$ ), when the film thickness exceeds 100 nm (when the film build-up is still irregular). In PEMs prepared from PSS10.7, a parabolic growth regime follows the exponential growth regime (Figure 5 left). In this second growth regime, the average distance increases slowly while the surface height increases much more. For PEMs made from PSS10.7, the transition to a linear growth regime occurs at a film thickness of  $\approx 360$  nm. In this growth regime, the average distance increases weakly but steadily while the surface height is constant at  $\approx 130$  nm. Beyond the exponential growth regime, the film thickness increased by 830%, while the average distance between the domains increased by 25 %. For films made from PSS6.5, the transition to a linear growth regime occurred at a smaller film thickness than for films from PSS10.7, directly from the exponential growth regime. In the linear growth regime of films made from PSS6.5, average distance and surface height increase with film thickness (Figure 5, middle).

The onset of a non-Gaussian shape of the height distribution histogram also correlates with the film height. These non-equilibrium shapes form when the film thickness is relatively low, below 100 nm. At 100 nm film thickness, all films investigated are in the exponential growth regime. The only indication of the loss of the symmetrical Gaussian height distribution histogram is the film growth: for films from PSS6.5 the thickness dependence on the number of bilayers shows some scatter (at 15 or 20 bl, respectively; cf. Figure S3 in Supporting Information). When the shape for the height distribution histogram function is stable (a symmetric Gaussian), film growth follows the growth regimes described before.<sup>25</sup> The growth of films made of PSS3.9 is irregular when the height distribution function changes from Gaussian to non-Gaussian. When the non-Gaussian shapes of the height distribution histograms are established, they remain unchanged with the addition of further bilayers.

To summarize this chapter: We started with the knowledge that short PSS and an exponential growth regime are required for the self-patterning of PDADMA/PSS films.<sup>18</sup> Some essential characteristics of the surface patterns are established in the exponential growth regime: (1) the average distance between the domains exceeds the film thickness; both increase strongly. (2) the height distribution histogram is established (Gaussian or not). How much the distance changes beyond the exponential growth regimen depends on the following growth regime(s). There is a strong correlation between growth regimes in the vertical direction and the growth of the distance between domains in the lateral direction. Eventually, when the film consists of many bilayers and is in the linear growth regime, the film thickness exceeds the distance between domains.

### The top layer: PSS or PDADMA

**Film topology in water and the air.** The influence of the terminating layer on the films' self-patterning is unclear. Therefore, freshly prepared PDADMA/PSS6.5 films were imaged by AFM in pure water before and after drying (Figure 6). PSS6.5-terminated films (30 bl) show pillars with the same lateral separation in water and the air (351 nm), yet on drying, the surface roughness is slightly increased (from 93 nm to 100 nm). On adsorption of a PDADMA layer, the 30.5 bilayers in water show a slight increase in the average distance between the pillars (from 351 nm to 361 nm) and the surface roughness (from 93 nm to 101 nm). Drying of the film consisting of 30.5 bilayers increases the surface roughness further by about 8 nm, the same increase as for the PSS-terminated film composed of 30 bilayers. However, the rise in the distance between domains is remarkable, from 361 to 406 nm.



**Figure 6.** AFM images ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) of PSS-terminated (PEI/PSS6.5)/(PDADMA/PSS6.5)<sub>30-1</sub> films in pure water directly after film preparation (a), and after drying in the air (b). Also shown are the corresponding PDADMA-terminated (PEI/PSS6.5)/(PDADMA/PSS6.5)<sub>30-1</sub>PDADMA films in water (c) and air after drying (d). A two-dimensional fast Fourier transform (2D FFT) and the deduced periodicity are indicated for each image. The bottom row shows magnifications of the respective films ( $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ ). All AFM measurements were performed in the air under ambient conditions (r. h. = 40%).

**Filaments.** The average distance between surface domains increases when polyelectrolyte layers adsorb onto a film. For the changes in self-patterning, some molecules or aggregates have to move laterally. Remarkable is the zoomed-in image in the air (Figure 6b, bottom row). Thin and short filaments connect different pillars. Note that each pillar is only connected to adjacent pillars. Filaments are also seen with films from PSS10.7 (in the linear growth regime), from PSS6.5 (in both growth regimes) and PSS3.9 (in the exponential growth regime). The filaments were also seen with scanning electron microscopy (SEM) for PDADMA-terminated films built from PSS10.7.<sup>18</sup> We

1  
2  
3 suggest that the filaments we observe with AFM in the air (cf. Figure 6) or with the SEM in a vacuum  
4 are snapshots of aggregated polyelectrolytes moving from one domain to the next.

5  
6 In the air, the filaments have a width of  $\approx 50$  nm (40 % r.h., neglecting tip broadening) (Figure S5  
7 in Supporting Information). Due to the transfer into a vacuum, all water molecules evaporated, and  
8 the polyelectrolyte molecules remained. The width of the filaments is now  $\approx 35$  nm. The diameter  
9 of the filaments is decreased by 42% ( $= (50 - 35)/35$ ) due to water evaporation. Assuming  
10 constant filament length, the reduction of the radius is equivalent to a volume decrease of 100% ( $\Delta$   
11  $V \propto \Delta r^2$ ).

12  
13 To better understand lateral transport, we are interested in the composition of the filaments. The  
14 initial idea was that individual, electrically neutral PDADMA/PSS6.5 complexes move between  
15 domains. Such a complex would consist of one PDADMA molecule and 63 PSS molecules (degree of  
16 polymerization: PDADMA  $\rightarrow$  1994, PSS  $\rightarrow$  31.5). The charge of the PDADMA molecule with a  
17 contour length of  $l_c = 1076$  nm (SI of reference<sup>39</sup>) is compensated by 63 PSS molecules. The radius  
18 of gyration corresponds to the radius of gyration of neutral PDADMA, i.e., it is 30 nm ( $R_G = \sqrt{l_c \cdot l}$ )  
19 with a persistence length  $l = 2.5$  nm). Thus, one obtains for the PDADMA/PSS6.5 complex a volume  
20 of  $\approx 113\,000$  nm<sup>3</sup> and a water volume fraction of 95 % or a polymer volume fraction of 5 %. This  
21 low polymer volume fraction does not fit the widths of the filaments as seen with AFM (ca 50 nm  
22 at 40% r.h.) and electron microscope (35 nm in vacuum). Evaporation of the water left much more  
23 polymer than expected from a dried isolated PDADMA/PSS6.5 complex.

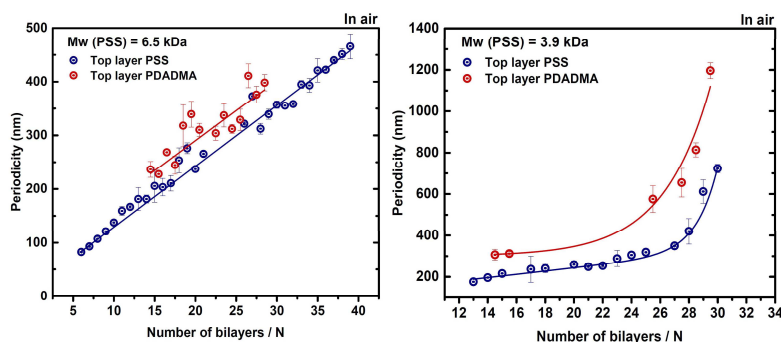
24  
25 We suggest that the composition of the filaments is more similar to polyelectrolyte complexes  
26 (PECs) or polyelectrolyte nanoparticles.<sup>31</sup> In an aqueous solution, there are ten water molecules  
27 per monomer pair in PDADMA/PSS PECs.<sup>32</sup> The dry volume of a PDADMA/PSS6.5-complex is  $V_{dry}$   
28  $= 807$  nm<sup>3</sup> (monomer volume for PSS and PDADMA 0.200 nm<sup>3</sup>, and 0.206 nm<sup>3</sup>, respectively.<sup>47</sup> In  
29 humid air, the increase of the filament radius shows that the volume of a complex doubles (1614 n  
30 m<sup>3</sup>). 16 water molecules per monomer pair are incorporated. PDADMA/PSS multilayers double  
31 their thickness and thus their volume when immersed in water.<sup>48</sup> Here, the filament already swells  
32 in the humid air as much as a polyelectrolyte multilayer in water.

33  
34 Assuming filaments with a circular diameter, in humid air, the cross-sectional area of the filament  
35 is sufficient for 12 PDADMA/PSS6.5 complexes next to each other. The filament length is 100 nm (  
36 cf. Fig. 6, bottom), leading to a volume of 196 000 nm<sup>3</sup>. Thus, a filament observed with AFM in  
37 humid air contains about 121 PDADMA molecules, the necessary amount of PSS molecules to  
38 achieve electroneutrality, and lots of water molecules. While the filaments have a composition  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3 similar to a polyelectrolyte multilayer, they are more swollen than Polyelectrolyte Complexes in  
4 water and more than PE multilayers in humid air.

5  
6 We suggest that filaments in water contain even more water molecules per monomer, which  
7 increases their softness and makes the movement between domains easier. The filaments also exist  
8 in water but we did not observe them with the AFM. Several effects can contribute to not seeing  
9 the filaments: The high water content makes them very soft. Furthermore, in water, the soft  
10 filaments may be displaced laterally and vertically by hydrodynamic forces from the motion of the  
11 cantilever (tapping drive). Moreover, they are invisible if they lie weakly adsorbed on a domain  
12 surface or swim in the water.  
13  
14  
15  
16

17  
18 **Influence of top layer on domain height and the average distance between domains.** In Figure 6,  
19 the pronounced increase in the lateral separation of the pillars on drying, from 361 nm to 401 nm,  
20 was an unexpected finding. The increase is about a factor of 1.1. To investigate if the composition  
21 of the top layer is as crucial as Figure 6 suggests, Figure 7 shows the average distance of PSS and  
22 PDADMA-terminated films as a function of the number of deposited bilayers.  
23  
24  
25  
26

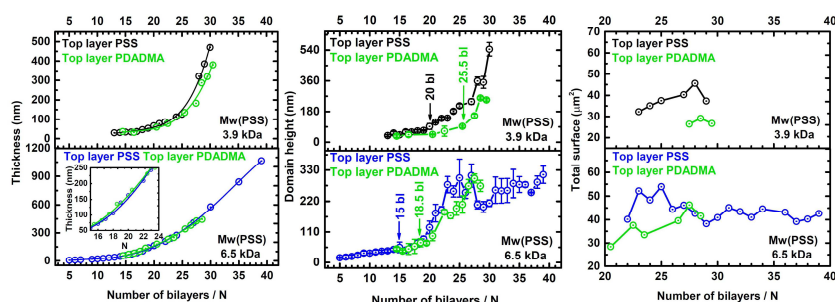


40  
41 **Figure 7.** Lateral separation of surface features of polyelectrolyte multilayers terminated with PDADMA (red)  
42 and PSS (blue) in dependence on the number of deposited bilayers. Films are composed of PSS6.5 (left) and  
43 PSS3.9 (right); thickness measurements were performed in the air (ambient conditions with 40 % relative  
44 humidity). The lines on the left are linear fits, and the lines on the right are guides to the eye (note the  
45 different scales).

46  
47 For all films investigated, the average distance between PDADMA-terminated films' domains  
48 exceeds that of PSS (cf. Figure 7). The functions which describe the average distance of PDADMA-  
49 and PSS-terminated films for a chosen kind of PSS are very similar: For PDADMA/PSS6.5 films, there  
50 is a linear increase with the same slope, with a constant offset for PDADMA-terminated films. For  
51 PDPADMA/PSS.3.9 films, a linear increase is followed by a steep non-linear increase; the offset is  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

not constant. For PSS3.9-terminated films, the linear increase ends at 25 bl, while for PDADMA-terminated it ends at  $\approx 20$  bl.

To better describe the changes which PDADMA-terminated films undergo upon drying, Figure 7 shows the film thickness and the surface height of PSS- and PDADMA-terminated films. PDADMA-terminated PDADMA/PSS6.5 films are a few nm thicker than the PSS-terminated ones (cf. inset in Figure 7 left). A thickness increase is expected with the addition of additional polymer. However, the effect is inverse for films made from PDADMA/PSS3.9: PDADMA-terminated films are thinner. The development gets more pronounced with an increase in the film thickness. It is counterintuitive. To resolve this apparent contradiction, one must consider the optical techniques used to measure the thickness. These techniques determine the maximum change of index of refraction as the position of the film/air interface. Provided the interfacial roughness is Gaussian, this approach gives the expected thickness when mass density and mass coverage are known (SI of <sup>49</sup>). For PSS-terminated films made with PSS3.9, the height distribution histogram is non-Gaussian for films consisting of more than 20 bl.



**Figure 8.** Film thickness (left), surface height (center), and total surface area (right) calculated for a measured scan area ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) in dependence on the number of deposited bilayers. Films were made from PSS3.9 (top), and PSS6.5 (bottom), respectively. Films terminated with PSS (black and blue) and with PDADMA (green) are compared. Center: The solid lines with arrows show the end of the Gaussian height distribution of surface structures. The symmetric height distribution ends earlier for PSS than PDADMA-terminated films (for PSS 3.9: 20 bl and 25.5 bl; for PSS6.5: 15 bl and 18.5 bl). The surface height is taken from AFM images and includes 76% of the height distribution histogram (cf. Figure 3). Right: For all films, the calculated total surface area of domains was lower when films were terminated with PDADMA (for the mathematics, see the SI). Measurements were performed in the air (ambient conditions, 40% r.h.), and lines are guides to the eye.

Figure 8 (middle) shows the domain height for PSS and PDADMA-terminated films. Generally, it increases with the number of deposited bilayers and is lower for PDADMA-terminated films. Furthermore, the non-Gaussian height distribution histograms start for PDADMA-terminated films

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

a few bl later than for PSS-terminated films (3.5 bl and 5.5 bl for films from PSS6.5 and PSS3.9, respectively) but still in the exponential growth regime.

For PDAMA/PSS6.5, too few PDADMA-terminated films in the linear growth regime were investigated for a quantitative comparison with PSS6.5-terminated films. Nevertheless, the results suggest that the surface height increases mainly in the exponential growth regime; in the linear growth regime, it levels off and appears constant. All PDADMA/PSS3.9 films investigated are in the exponential growth regime. For both PSS3.9- and PDADMA-terminated films, the surface height increases monotonically, with no indication of saturation. Averaged over all investigated PDADMA/PSS3.9 films, the surface height of PDADMA-terminated films is 28% lower, the corresponding value for PDADMA/PSS6.5 films is 9%.

**Surface energy in the air.** Drying PDADMA-terminated films increases the lateral distance between the domains while their height decreases. This result is unexpected and needs an explanation. The films' self-patterning leads to an increased total area compared to the nominal area given by the dimensions of an AFM image. In an aqueous solution, the increased total area has little energetic consequences because the surface tension  $\gamma$  (or surface energy) is approximately zero. This was shown by surface forces measurements with polyelectrolyte-covered surfaces.<sup>33,34</sup> However, in the air, the surface tension  $\gamma$  is between 15 and 25 mN/m, as adhesion and contact angle measurements show.<sup>21,36,50</sup>

We suggested that pattern formation in polyelectrolyte multilayers is caused by minimizing mechanical stresses within the film.<sup>18</sup> Figure 6 demonstrates that the increased surface energy from exposure to air does not affect the surface pattern of PSS-terminated films. PSS has a high linear charge density, adsorbs flatly onto a polyelectrolyte multilayer film, and forms many electrostatic monomer/monomer bonds. These many electrostatic bonds of the top layer stabilize the film. However, PDADMA-terminated films are softer,<sup>37</sup> the linear charge density is about a factor of two less than for PSS, therefore adsorbing PDADMA molecules form fewer electrostatic bonds with a polyelectrolyte multilayer.<sup>34</sup> On change of the salt concentration, some PDDAMA chains dangle into the solution. We suggest for PDADMA terminated films, surface energy effects are relevant. On drying, the separation of the surface domains increases while the pillar-like domains shorten. These features suggest for an imaging area of  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  a decreased total area  $A$ , and thus a decreased energy  $E = \gamma \cdot A$ .

We calculated the total surface of domains  $A_{tot}$  for both films (Figure 8, right) with two experimentally determined parameters:  $P$ , the average separation of domains, and  $h$ , the domain height. Mathematical details of the model are described in the Supporting Information section.

Sometimes, it is unclear if a domain with an extensive surface area should be counted as one or two domains, therefore, the calculations of the surface area have some errors.

Figure 8 (right) shows the total surface area. For PSS-terminated films, it is about  $40 \mu\text{m}^2$ , and exceeds the imaging area ( $25 \mu\text{m}^2$ ) of the AFM by almost a factor of two. Films terminated with PDADMA have a smaller total area  $A_{tot}$ , so their surface has a lower energy  $E$ . The effect is most substantial for PDADMA/PSS3.9 films (factor 1.5). PSS-terminated films made from PSS6.5 show a larger area for films in the exponential growth regime (up to 28 bl) than in the linear growth regime. The decreased total area is unambiguous when the film is in the exponential growth regime (i.e., consists of less than 25 bilayers), but at 28 bl the transition to the linear growth regime occurs, and there are no data in the linear growth regime.

#### Post preparation treatment: annealing in high salt solutions

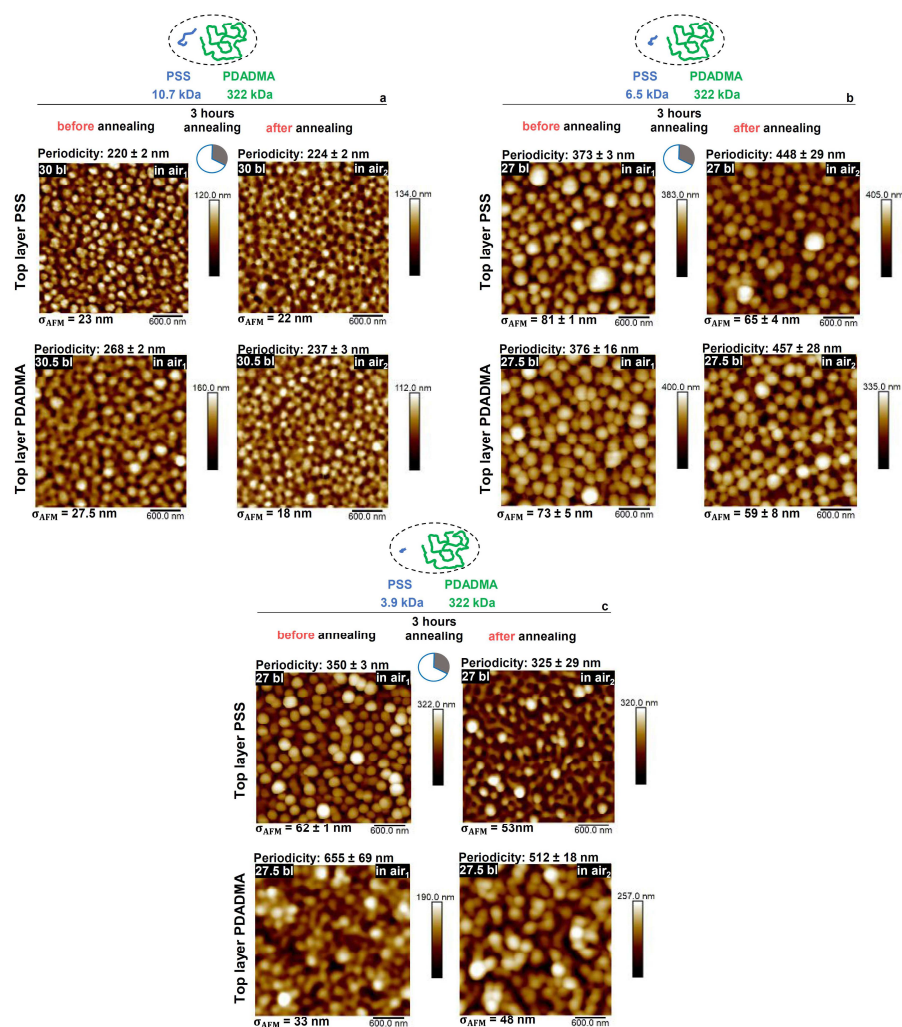
**Annealing in 1 M NaCl.** To investigate the stability of the films in high salt solutions, and to find out more about the diffusing species within the films, films were annealed in 1 M NaCl for defined time intervals. In the vertical direction, annealing in a high salt solution induces the breaking of electrostatic monomer-monomer bonds and the formation of electrostatic monomer ion bonds; this increases the diffusion coefficient of the chains throughout the film and may also result in a smoother surface.<sup>38, 51</sup>

Figure 9 shows representative AFM images of all types of films after three hours of annealing. The average distance of PDADMA-terminated protrusions consistently exceeds that of PSS-terminated films, not only for the freshly prepared films but also after three hours of annealing. Annealing decreased the surface roughness of most films, an exception is the PDADMA-terminated PDADMA/PSS3.9 films. The investigated films are both in the linear growth regime (PDADMA/PSS10.7 films) and the exponential growth regime (films made with PSS6.5 and PSS3.9). Figure 9 suggests that the surface domains and the typical morphology change a little due to the immersion for 3 hours in 1 M NaCl, but the films are stable.

The different films also show specific features. PSS10.7-terminated PDADMA/PSS10.7 show the same average distance after annealing, while the surface roughness slightly decreases (Figure 9, panel a). The changes in PDADMA-terminated films were more pronounced: a decrease in the average distance (by 11.5 %) and a decline in the surface roughness (by 34.5 %) after annealing.

Annealing affected the PDADMA/PSS6.5 films more than the PDADMA/PSS10.7 films. The PSS6.5-terminated and the PDADMA-terminated films show an increase in the average distance (by 20% and 21%, respectively). Similarly, the surface roughness decreased (by 20 % and 19 %, respectively).

1  
2  
3 The more pronounced changes in the PDADMA/PSS6.5 films compared to the PDADMA/PSS10.7  
4 films are probably due not only to the shorter chain length of the PSS but also to the different  
5 growth regimes, no longer the linear, but the exponential when PSS is more mobile.  
6  
7 The changes in PDADMA/PSS3.9 films on annealing are complicated. In Figure 9, before annealing,  
8 the surface roughness of the PDADMA-terminated is about half that of the PSS3.9-terminated film  
9 (33 nm, and 62 nm, respectively). Apparently, the increase of the separation of protrusions with  
10 each adsorption step of PDADMA involves lateral and vertical movement. On annealing, the  
11 average distance decreases for both PSS- and PDADMA-terminated films, as does the roughness of  
12 the PSS-terminated film. The PDADMA-terminated film is the only one that shows an increased  
13 surface roughness on annealing.  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

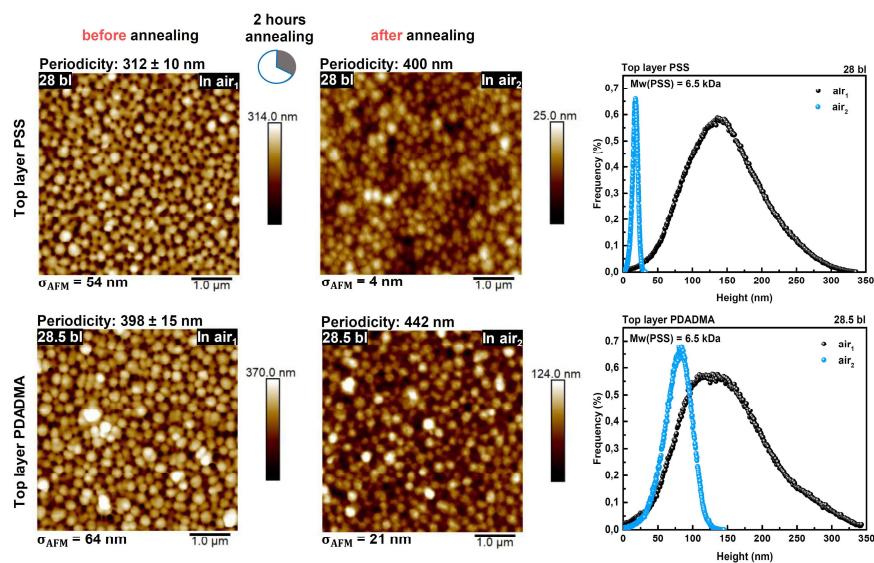




1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

**Figure 9.** Annealing in 1 M NaCl solution of PEMs for three hours. The surface topography of PDADMA/PSS films made of PSS10.7 (panel a), PSS6.5 (panel b), and PSS3.9 (panel c) is shown before and after annealing in 1 M NaCl. The annealing time was 3 hours. In each panel, the top row shows PSS- and the bottom row PDADMA-terminated films, while the left column shows the film before (“in air<sub>1</sub>”) and the right column after treatment (“in air<sub>2</sub>”). The number of deposited bilayers, surface roughness ( $\sigma_{AFM}$ ), and the average distance between domains (periodicity) are indicated for each image. Image size is 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$ , the relative humidity 40 %.

To investigate the increase of the surface roughness  $\sigma_{AFM}$  of PSS- and PDADMA-terminated PDADMA/PSS3.9 films further, different films were annealed for shorter times, for 1 and 2 hours, respectively (cf. Figure S6). After annealing PSS-terminated PDADMA/PSS3.9 films for 1 hour, the surface roughness dropped from 62 nm to 51 nm, and the average distance decreased from 350 nm to 344 nm. After 2 and 3 hours, no significant change occurred. However, if the top layer was PDADMA, after 1-hour annealing, the average distance dropped significantly by around 40% from 655 nm to 391 nm. After 2 and 3 hours of annealing, the average distance slowly decreased by 25% (489 nm) and reached an almost constant value (512 nm). But the surface roughness increased after 1-hour annealing from 33 nm to 38 nm. After 2 hours of annealing, an additional increase of 10 nm occurred. Then, it stayed constant. Summarizing, the surface domains of PEMs prepared from PSS3.9 remain stable after two hours of immersion in 1 M NaCl when the PEM is terminated with PSS. However, PDADMA-terminated PEMs were semi-stable and showed a decrease in average distance and an increase in roughness.



**Figure 10.** Annealing in 2 M NaCl for two hours. AFM images of PSS6.5-terminated PDADMA/PSS6.5 films (top) and PDADMA-terminated films (bottom) are shown. Both freshly prepared (left) and annealed films (center) are depicted. The height distribution before ( $air_1$ ) and after ( $air_2$ ) annealing is shown on the right. Surface roughness and the average distance of surface patterns are indicated on the AFM images (image size  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ;  $r.h. \approx 40\%$ ). The films shown were made from 28 bilayers and are in the transition from exponential to linear growth regime. Note the different height scales of the images.

**Annealing in 2 M NaCl.** To induce pronounced changes in the films, the salt concentration of the annealing solution was increased to 2 M NaCl. Figure 10 shows the surface morphology and surface height distribution of PDADMA/PSS6.5 films before and after annealing for 2 hours. For both PSS6.5- or PDADMA-terminated films, the average distance between domains increased significantly (by 28 and 11%, respectively), while the surface roughness decreased by at least a factor of three. While the surfaces are much flatter, the circular domains are still there. For PSS6.5-terminated films, the surface roughness dropped dramatically, from 54 nm to 4 nm, while for PDADMA-terminated films the decrease was only a factor of three (from 64 nm to 21 nm). The height distribution histograms before and after annealing are shown to understand the surface roughness reduction better. While the distribution is non-Gaussian before annealing, it is Gaussian and much narrower after annealing (cf. Figure 10, right).

This surface roughness decrease demonstrates material diffusion from the film surface into the grooves between the pillar-like domains. From peaks of the height distribution before and after annealing, one can approximate a value for the vertical interdiffusion constant at the film surface. As an approximation, the displacement  $z$  between the two peaks of the height distribution is

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

considered, the diffusion is assumed to be 1-dimensional. Then, the diffusion equation is  $z = \sqrt{2D_{vert}t}$ , with  $D_{vert}$  the diffusion constant and  $t = 2$  hours the diffusion time. For PSS-terminated films, one obtains  $D_{vert}^{top PSS} = 1.01 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ , for PDADMA-terminated films the diffusion coefficient is an order of magnitude smaller,  $D_{vert}^{top PDADMA} = 0.14 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ . Similarly, a lateral interdiffusion constant is calculated by using the shifts in the average distance before and after annealing. The values obtained are similar:  $D_{lat}^{top PSS} = 0.53 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $D_{lat}^{top PDADMA} = 0.13 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ . For PSS-terminated films, these results show that lateral annealing occurs for PSS-terminated PDADMA/PSS6.5 films slower than vertical annealing. For PDADMA-terminated films, analogous estimates show similar diffusion constants.

The equations used to determine the diffusion constants  $D_{lat}$  and  $D_{vert}$  are based on the free movement of the diffusing species without an acting force. However, we found that the surface energy causes the increased lateral distance of PDADMA-terminated films during drying. There, the movement was caused by a force field. Now, we observe similar movement (increased distance between the protrusions, decreased surface height); presumably, the molecules search their conformation within the film.

Whether the diffusion equation can describe the changes in the surface topology must be determined by careful investigations of the time dependence. One can imagine different reactions: growth of PSS/PDADMA complexes,<sup>52</sup> where lateral diffusion coefficients as low as  $10^{-12} \mu\text{m}^2/\text{s}$  have been measured.<sup>53</sup> Also, second-order reactions were identified as a cause for surface annealing<sup>38</sup>

In summary: on drying, PDADMA-terminated films have altered their surface morphology due to drying: the average distance increased and the height decreased. The changed morphology led to a decrease in the total area, and, thus, a reduction in the energy of the film surface in the air. The observations on stability in concentrated salt solutions are valid for all films. In 1 M NaCl the films were basically stable, and small changes were observed. In 2 M NaCl, the surface topology changes dramatically after 2 hours; the lateral spacing of the protrusions increases, and the roughness decreases. Thorough studies are needed to understand the underlying molecular mechanisms.

### Conclusion

Films with self-patterned surfaces were prepared from strong polyelectrolytes, PSS<sub>short</sub> and PDADMA. Self-patterning is only possible if the molecular weight of PSS is so small that the film growth starts with an exponential growth regime.<sup>18</sup> Considering this condition, the molecular weight of PSS was varied (PSS3.9, PSS6.5, and PSS10.7).

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Shortening of PSS has subtle effects on film build-up and self-patterning: the PSS diffusion coefficient increases, and the growth regimes are affected. For PSS molecular weights between  $\approx$  8 kDa and 25 kDa, an exponential is followed by a parabolic and eventually a linear growth regime. Below  $\approx$  8 kDa, the transition occurs directly from the exponential to the linear growth regime. Furthermore, decreasing the molecular weight of PSS extends the exponential growth regime to a larger number of deposited bilayers.

All films showed self-patterning. For thin films consisting of up to 12 bilayers (film thickness less than  $\approx$  35 nm) the PSS used has little influence on the average distance between domains. For thicker films, the average distance between domains depends linearly on the film thickness. The slope of the straight line depends significantly on the growth regime and varies by a factor of 30. The largest increase is found for films that remain in the exponential growth regime (films with PSS3.9). The slope is intermediate for films that make a transition from exponential into linear without passing through a parabolic growth regime (PSS6.5). The slope is lowest for films in the linear after passing through the parabolic growth regime (PSS10.7).

At the beginning of film build-up, in the exponential growth regime, the lateral distance exceeds the film thickness. The reverse is true in the linear growth regime. Depending on the PSS used and the number of layers deposited, the average distance varies between  $\approx$  70 nm and 750 nm. The molecular weight of PSS and the number of deposited bilayers controls it. The influence of these parameters depends on the lateral distance between the domains depends on the growth regimes during film build-up.

Concomitantly, the domain height was characterized. Invariably, the domain height is smaller than the average distance between domains. Like the average distance, the domain height increases mainly in the exponential regime. A weak increase beyond the exponential growth regime is found when the film passes directly from the exponential into the linear growth regime. The height distribution histogram was non-Gaussian for thicker films, indicating non-equilibrium conformations.

The terminating layer has a strong influence on the surface topology. In the air, the polyelectrolyte multilayer surface is a high-energy surface. PSS-terminated films show the same separation of the domains in water and after drying. The force field created by the increased surface tension on drying is only for PDADMA-terminated films strong enough to induce the change in the surface morphology and decrease the total surface area. This is attributed to the increased water content of these films (i.e., increased softness), and the weakly bound top layer. Filaments attached to the domains were observed in the air and under certain conditions. For adjusting the distance between

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

the domains, lateral movement occurs. We suggest that these filaments consisting of unusually strongly hydrated polyelectrolyte complexes

Films immersed in 1 M NaCl maintain their surface morphology with minor changes. Only in 2 M NaCl the surface topology is no longer stable, and the domain height decreases. Again, the terminating layer influences the amount of shrinking; shrinking is more pronounced with PDADMA as the terminating layer. Vertical diffusion is faster than lateral diffusion – we suggest that not single molecules but aggregates are the diffusing species.

Suppose we want to transfer these results to other polycation/polyanion pairs. In that case, the following seems important to us: (i) There is a correlation between vertical film growth and lateral domain spacing. (ii) The aggregates regulating the spacing between domains have low diffusion constants, therefore, patterned surfaces stable in the air are also stable in 1 M NaCl solution. (iii) It is essential to compare the structure in water and air for soft films because PEM surfaces are high-energy surfaces in air.

These results and investigations show that shortening the chain of PSS molecules makes it easy to prepare films whose thickness and self-patterning can be adjusted according to the required purpose. Such films can be effectively used in medicine and biology as a suitable substrate for optimizing cell adsorption and other molecules or as a nanofiller.

#### Supporting Information.

Table S1 (wavelength dependence of the silicon's complex index of refraction) and the Figures S1 (wavelength dependence of the real part of the PEM's index of refraction) and S2 (thickness measurements by ellipsometry and Vis-NIR reflectance) support the Materials and Methods section. An overview of characteristic parameters for different PEMs is shown in Table S2. Figure S3 shows how the different growth regimes were determined. Figure S4 shows additional AFM measurements of PDADMA/PSS3.9 films. Figure S5 shows high-resolution AFM and electron microscopy images necessary for filament characterization. In Figure S6 additional AFM images of PDADMA/PSS3.9. at different states of annealing are given. Finally, a detailed calculation of the total area of a surface covered with pillars is provided.

**Acknowledgment:** We thank Maria Vancova (Faculty of Science, University of South Bohemia, 37005 Ceske Budejovice, Czech Republic) for the scanning electron microscopy measurements. We

1  
2  
3 are grateful for the financial support from the German Research Foundation (DFG) Collaborative  
4 Research Centre (CRC) ELAINE 1270 (SFB 1270/2 - 299150580).  
5  
6

#### 7 **References**

- 8  
9  
10 1. Hong, J.-D.; Lowack, K.; Schmitt, J.; Decher, G., Layer-by-Layer Deposited  
11 Multilayer Assemblies of Polyelectrolytes and Proteins:  
12 From Ultrathin Films to Protein Arrays. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1993**, *93*, 98-102.  
13  
14 2. Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-  
15 assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic  
16 polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 831-835.  
17  
18 3. Ghostine, R. A.; Markarian, M. Z.; Schlenoff, J. B., Asymmetric growth in  
19 polyelectrolyte multilayers. *Journal of the american chemical society* **2013**, *135* (20), 7636-  
20 7646.  
21  
22 4. Decher, G., Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites.  
23 *Science* **1997**, *277*, 1232-1237.  
24  
25 5. Decher, G.; Eckle, M.; Schmitt, J.; Struth, B., Layer-by-layer assembled  
26 multicomposite films. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1998**, *3*, 32-39.  
27  
28 6. Rebl, H.; Finke, B.; Schmidt, J.; Mohamad, H. S.; Ihrke, R.; Helm, C. A.; Nebe, J.  
29 B., Accelerated cell-surface interlocking on plasma polymer-modified porous ceramics.  
30 *Materials Science and Engineering: C* **2016**, *69*, 1116-1124.  
31  
32 7. Boudou, T.; Crouzier, T.; Ren, K.; Blin, G.; Picart, C., Multiple functionalities of  
33 polyelectrolyte multilayer films: new biomedical applications. *Advanced materials* **2010**, *22*  
34 (4), 441-467.  
35  
36 8. Chen, L.; Yan, C.; Zheng, Z., Functional polymer surfaces for controlling cell  
37 behaviors. *Materials Today* **2018**, *21* (1), 38-59.  
38  
39 9. Ding, I.; Walz, J. A.; Mace, C. R.; Peterson, A. M., Early hMSC morphology and  
40 proliferation on model polyelectrolyte multilayers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*  
41 **2019**, *178*, 276-284.  
42  
43 10. Kunzler, T. P.; Drobek, T.; Schuler, M.; Spencer, N. D., Systematic study of  
44 osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology  
45 gradients. *Biomaterials* **2007**, *28* (13), 2175-2182.  
46  
47 11. Yang, S. Y.; Ryu, I.; Kim, H. Y.; Kim, J. K.; Jang, S. K.; Russell, T. P., Nanoporous  
48 membranes with ultrahigh selectivity and flux for the filtration of viruses. *Advanced materials*  
49 **2006**, *18* (6), 709-712.  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

12. Kotoulas, K. T.; Campbell, J.; Skirtach, A. G.; Volodkin, D.; Vikulina, A., Surface Modification with Particles Coated or Made of Polymer Multilayers. *Pharmaceutics* **2022**, *14* (11), 2483.
13. Rodriguez-Hernandez, J., Wrinkled interfaces: Taking advantage of surface instabilities to pattern polymer surfaces. *Progress in Polymer Science* **2015**, *42*, 1-41.
14. Maza, E.; Tuninetti, J. S.; Politakos, N.; Knoll, W.; Moya, S.; Azzaroni, O., pH-responsive ion transport in polyelectrolyte multilayers of poly (diallyldimethylammonium chloride)(PDADMAC) and poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid)(PSS-MA) bearing strong-and weak anionic groups. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (44), 29935-29948.
15. Jomaa, H. W.; Schlenoff, J. B., Salt-induced polyelectrolyte interdiffusion in multilayered films: A neutron reflectivity study. *Macromolecules* **2005**, *38* (20), 8473-8480.
16. Ghostine, R. A.; Jisr, R. M.; Lehaf, A.; Schlenoff, J. B., Roughness and salt annealing in a polyelectrolyte multilayer. *Langmuir* **2013**, *29* (37), 11742-11750.
17. Buron, C.; Filiâtre, C.; Membrey, F.; Bainier, C.; Buisson, L.; Charraut, D.; Foissy, A., Surface morphology and thickness of a multilayer film composed of strong and weak polyelectrolytes: Effect of the number of adsorbed layers, concentration and type of salts. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (8), 2611-2617.
18. Azinfar, A.; Neuber, S.; Vancova, M.; Sterba, J.; Stranak, V.; Helm, C. A., Self-Patterning Polyelectrolyte Multilayer Films: Influence of Deposition Steps and Drying in a Vacuum. *Langmuir* **2021**, *37* (35), 10490-10498.
19. Guo, Z.; Chen, X.; Xin, J.; Wu, D.; Li, J.; Xu, C., Effect of molecular weight and arm number on the growth and pH-dependent morphology of star poly [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate]/poly (styrenesulfonate) multilayer films. *Macromolecules* **2010**, *43* (21), 9087-9093.
20. Cornelsen, M.; Helm, C. A.; Block, S., Destabilization of polyelectrolyte multilayers formed at different temperatures and ion concentrations. *Macromolecules* **2010**, *43* (9), 4300-4309.
21. Towle, E. G.; Ding, I.; Peterson, A. M., Impact of molecular weight on polyelectrolyte multilayer assembly and surface properties. *Journal of colloid and interface science* **2020**, *570*, 135-142.
22. Witt, M. A.; Valenga, F.; Blell, R.; Dotto, M. E.; Bechtold, I. H.; Felix, O.; Pires, A. T.; Decher, G., Layer-by-layer assembled films composed of "charge matched" and "length matched" polysaccharides: self-patterning and unexpected effects of the degree of polymerization. *Biointerphases* **2012**, *7* (1), 64.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

23. Cini, N.; Tulun, T. I.; Decher, G.; Ball, V., Step-by-step assembly of self-patterning polyelectrolyte films violating (almost) all rules of layer-by-layer deposition. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (24), 8264-8265.
24. Tanaka, T.; Sun, S.-T.; Hirokawa, Y.; Katayama, S.; Kucera, J.; Hirose, Y.; Amiya, T., Mechanical instability of gels at the phase transition. *Nature* **1987**, *325* (6107), 796-798.
25. Nestler, P.; Paßvogel, M.; Helm, C. A., Influence of polymer molecular weight on the parabolic and linear growth regime of PDADMAC/PSS multilayers. *Macromolecules* **2013**, *46* (14), 5622-5629.
26. Fu, J.; Schlenoff, J. B., Driving forces for oppositely charged polyion association in aqueous solutions: enthalpic, entropic, but not electrostatic. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (3), 980-990.
27. de Grooth, J.; Oborný, R.; Potreck, J.; Nijmeijer, K.; de Vos, W. M., The role of ionic strength and odd-even effects on the properties of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes. *Journal of membrane science* **2015**, *475*, 311-319.
28. Kim, B. J.; Choi, I. S.; Yang, S. H., Cytocompatible Coating of Yeast Cells with Antimicrobial Chitosan through Layer-by-Layer Assembly. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2016**, *37* (11), 1850-1853.
29. Fares, H. M.; Schlenoff, J. B., Diffusion of sites versus polymers in polyelectrolyte complexes and multilayers. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (41), 14656-14667.
30. Sill, A.; Nestler, P.; Weltmeyer, A.; Paßvogel, M.; Neuber, S.; Helm, C. A., Polyelectrolyte Multilayer Films from Mixtures of Polyanions: Different Compositions in Films and Deposition Solutions. *Macromolecules* **2020**, *53* (16), 7107-7118.
31. Meka, V. S.; Sing, M. K.; Pichika, M. R.; Nali, S. R.; Kolapalli, V. R.; Kesharwani, P., A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. *Drug discovery today* **2017**, *22* (11), 1697-1706.
32. Fares, H. M.; Wang, Q.; Yang, M.; Schlenoff, J. B., Swelling and inflation in polyelectrolyte complexes. *Macromolecules* **2018**, *52* (2), 610-619.
33. Balastre, M.; Li, F.; Schorr, P.; Yang, J.; Mays, J. W.; Tirrell, M. V., A study of polyelectrolyte brushes formed from adsorption of amphiphilic diblock copolymers using the surface forces apparatus. *Macromolecules* **2002**, *35* (25), 9480-9486.
34. Mohamad, H. S.; Neuber, S.; Helm, C. A., Surface forces of asymmetrically grown polyelectrolyte multilayers: searching for the charges. *Langmuir* **2019**, *35* (48), 15491-15499.
35. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and surface forces*. Academic press: 2011.



- 1  
2  
3 36. Claesson, P. M.; Poptoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A., Polyelectrolyte-  
4 mediated surface interactions. *Advances in colloid and interface science* **2005**, *114*, 173-  
5 187.  
6  
7 37. Lehaf, A. M.; Hariri, H. H.; Schlenoff, J. B., Homogeneity, modulus, and  
8 viscoelasticity of polyelectrolyte multilayers by nanoindentation: Refining the buildup  
9 mechanism. *Langmuir* **2012**, *28* (15), 6348-6355.  
10  
11 38. McAloney, R. A.; Dudnik, V.; Goh, M. C., Kinetics of salt-induced annealing of a  
12 polyelectrolyte multilayer film morphology. *Langmuir* **2003**, *19* (9), 3947-3952.  
13  
14 39. Sill, A.; Nestler, P.; Azinfar, A.; Helm, C. A., Tailorable polyanion diffusion  
15 coefficient in LbL films: The role of polycation molecular weight and polymer conformation.  
16 *Macromolecules* **2019**, *52* (22), 9045-9052.  
17  
18 40. Kern, W., The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of the*  
19 *Electrochemical Society* **1990**, *137* (6), 1887.  
20  
21 41. Polyansky, M. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Si&page=Schinke>  
22 (accessed 12/08).  
23  
24 42. Manifacier, J.; Gasiot, J.; Fillard, J., A simple method for the determination of the  
25 optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics*  
26 *E: Scientific Instruments* **1976**, *9* (11), 1002.  
27  
28 43. Palik, E. D., *Handbook of optical constants of solids*. Academic press: 1998; Vol. 3.  
29  
30 44. Volodkin, D.; von Klitzing, R., Competing mechanisms in polyelectrolyte multilayer  
31 formation and swelling: Polycation–polyanion pairing vs. polyelectrolyte–ion pairing. *Current*  
32 *Opinion in Colloid & Interface Science* **2014**, *19* (1), 25-31.  
33  
34 45. Collin, D.; Lavalle, P.; Garza, J. M.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P.; Martinoty, P.,  
35 Mechanical properties of cross-linked hyaluronic acid/poly-(L-lysine) multilayer films.  
36 *Macromolecules* **2004**, *37* (26), 10195-10198.  
37  
38 46. Weisstein, E. W., *CRC concise encyclopedia of mathematics*. Chapman and  
39 Hall/CRC: 2002.  
40  
41 47. Soltwedel, O. Determination and control of lateral and vertical structures of  
42 polyelectrolyte multilayers. Greifswald, 2011.  
43  
44 48. Miller, M. D.; Bruening, M. L., Correlation of the swelling and permeability of  
45 polyelectrolyte multilayer films. *Chemistry of materials* **2005**, *17* (21), 5375-5381.  
46  
47 49. Gopinadhan, M.; Ivanova, O.; Ahrens, H.; Günther, J. U.; Steitz, R.; Helm, C. A.,  
48 The influence of secondary interactions during the formation of polyelectrolyte multilayers:  
49 Layer thickness, bound water and layer interpenetration. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8426-  
50 8434.  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

50. Klačič, T.; Bohinc, K.; Kovačević, D., Suppressing the Hofmeister Anion Effect by Thermal Annealing of Thin-Film Multilayers Made of Weak Polyelectrolytes. *Macromolecules* **2022**.

51. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., Swelling and smoothing of polyelectrolyte multilayers by salt. *Langmuir* **2001**, *17* (25), 7725-7727.

52. Cini, N.; Tulun, T.; Blanck, C.; Toniazzo, V.; Ruch, D.; Decher, G.; Ball, V., Slow complexation dynamics between linear short polyphosphates and polyallylamines: analogies with "layer-by-layer" deposits. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (9), 3048-3056.

53. Yoo, P. J.; Zacharia, N. S.; Doh, J.; Nam, K. T.; Belcher, A. M.; Hammond, P. T., Controlling surface mobility in interdiffusing polyelectrolyte multilayers. *Acs Nano* **2008**, *2* (3), 561-571.

### Supporting information

Self-patterning of polyelectrolyte multilayer films: the role of PSS molecular weight, the top layer, and post-preparation treatment

Amir Azinfar<sup>1</sup> and Christiane A. Helm<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, University of Greifswald, Felix-Hausdorff-Straße 6, D-17489 Greifswald, Germany

#### Table of Contents

**Table S1** lists the dependence of silicon's complex refractive index on the wavelength of light.

**Table S2.** Characteristic parameters of PEMs prepared from PDADMA322 and PSS 10.7, PSS6.5, and PSS3.9.

**Figure S1** shows the dependence of the real refractive index of PEM on the wavelength

**Figure S2** shows the consistency of thickness measurement of ellipsometry and Vis-NIR reflectance for different films whose thickness was varied between 100 and 350 nm.

**Figure S3** shows Quantification the growth of PEMs vs. the number of bilayers for PEMs prepared from 10.7 kDa PSS(Left), 6.5 kDa PSS (middle), and 3.9 kDa PSS (right).

**Figure S4** depicts height distribution and corresponding three-dimensional AFM image of the surface features for PEMs made of PDADMA 322 kDa and PSS 3.9 kDa in air.

**Figure S5** shows the AFM (top) and SEM (bottom) image of Pillars and their filaments.

**Figure S6** shows the Annealing of PEM fabricated from 3.9 kDa shortest PSS in 1 M NaCl solution.

Also, on **page 7** a **model** is presented **to calculate the total area** of a surface covered by pillars.

**Table S1.** The refractive index and extinction coefficient of silicon in dependence of the wavelength of light (<https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Si&page=Schinke>)

Wavelength, nm	$n_{\text{Si}}$ (refractive index)	$\kappa_{\text{Si}}$ (extinction coefficient)
400	5.623	0.32627
410	5.341	0.24127
420	5.11	0.17694
430	4.932	0.13766
440	4.79	0.11201
450	4.673	0.095362
460	4.572	0.079105
470	4.485	0.07024
480	4.412	0.059817
490	4.349	0.05381
500	4.289	0.048542
510	4.235	0.043831
520	4.187	0.039531
530	4.145	0.034804
540	4.103	0.029896
550	4.073	0.028038
560	4.038	0.026551
570	4.006	0.023746
580	3.977	0.021896
590	3.954	0.020076
600	3.931	0.018521
610	3.908	0.017257
620	3.888	0.016809
630	3.869	0.016268
640	3.851	0.014693
650	3.835	0.014447
660	3.817	0.013608
670	3.805	0.012807
680	3.791	0.012045
690	3.776	0.011317
700	3.765	0.010623
710	3.753	0.009961
720	3.741	0.0093335
730	3.73	0.0087312
740	3.719	0.0081618
750	3.712	0.0076156
760	3.701	0.0070942
770	3.693	0.0066054
780	3.684	0.0061338
790	3.677	0.0056888
800	3.669	0.0052655
810	3.662	0.004864
820	3.655	0.0044836
830	3.646	0.0041235
840	3.641	0.0037828

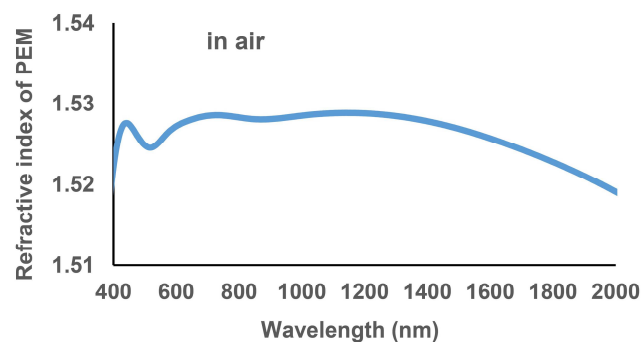
---

850	3.636	0.0034605
860	3.628	0.0031563
870	3.622	0.0028697
880	3.617	0.0026001
890	3.613	0.0023464
900	3.61	0.0021092
910	3.604	0.0018864
920	3.598	0.0016787
930	3.597	0.0014757
940	3.59	0.0013061
950	3.584	0.0011393
960	3.584	0.00098243
970	3.578	0.0008406
980	3.582	0.00071334
990	3.579	0.00059638
1000	3.575	0.0004902
1010	3.572	0.00039616
1020	3.568	0.00031437
1030	3.565	0.00024048
1040	3.562	0.00017959
1050	3.559	0.00013043
1060	3.556	0.00009245
1070	3.553	0.00006782
1080	3.549	0.000052168
1090	3.547	0.00003977
1100	3.545	0.000030217
1110	3.542	0.000022913
1120	3.54	0.000017068
1130	3.537	0.000012382
1140	3.534	0.000008621
1150	3.533	5.6876E-06
1160	3.53	3.4275E-06
1170	3.527	1.7653E-06
1180	3.526	5.5561E-07
1190	3.524	2.3153E-07
1200	3.522	1.3904E-07
1210	3.52	8.0863E-08
1220	3.518	4.794E-08
1230	3.517	2.7132E-08
1240	3.515	1.4318E-08
1250	3.513	5.8798E-09
1260	3.512	2.3352E-09
1270	3.509	1.2714E-09
1280	3.509	7.5284E-10
1290	3.506	4.4799E-10
1300	3.505	2.7228E-10
1310	3.503	1.5856E-10
1320	3.502	8.7196E-11
1330	3.501	4.2039E-11
1340	3.5	1.8128E-11

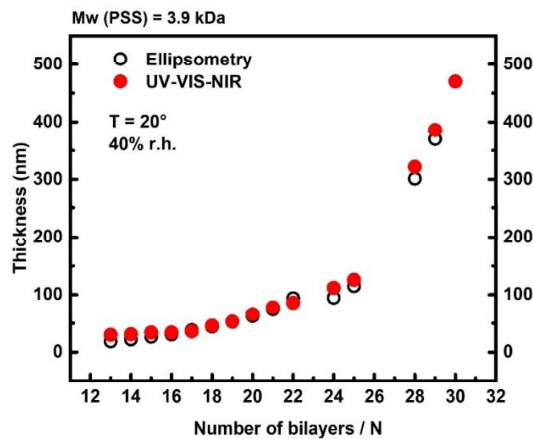
1350	3.499	1.0428E-11
1360	3.497	6.2911E-12
1370	3.496	3.903E-12
1380	3.496	2.6367E-12
1390	3.496	1.7377E-12
1400	3.493	1.0428E-12
1410	3.492	6.0422E-13
1420	3.492	4.2895E-13
1430	3.49	2.0381E-13
1440	3.488	1.3785E-13
1450	3.487	1.0901E-13

PEMs	(a)		(b)		(c)	
	Mw (PSS) 10.7 kDa		Mw (PSS) 6.5 kDa		Mw (PSS) 3.9 kDa	
N / bl	14	22	14	22	14	22
Thickness (nm)	54	205	47	209	31	86
Periodicity (nm)	179	203	181	232	196	254
Surface height (nm)	30	100	47	189	54	140

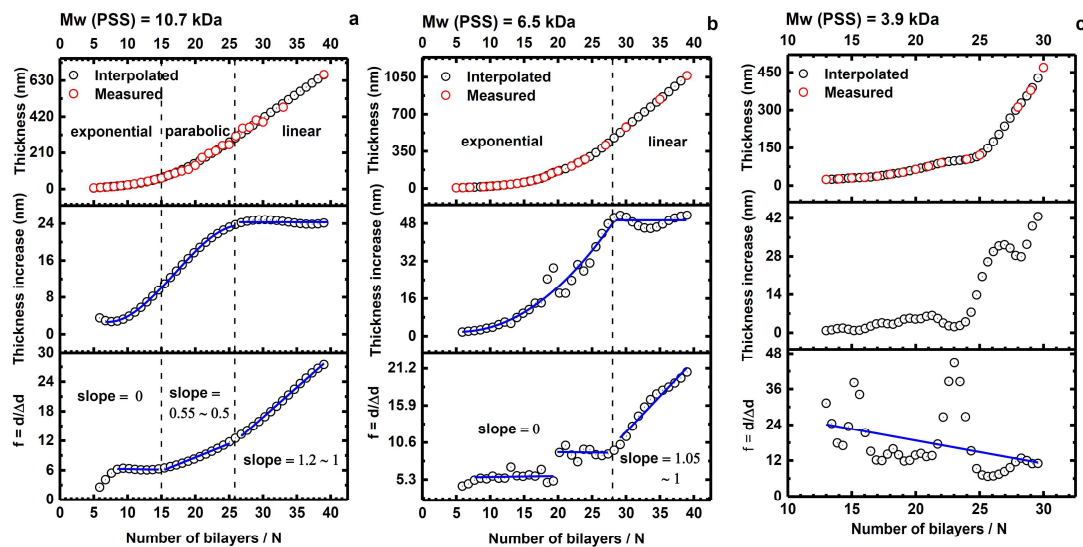
**Table S2.** Characteristic parameters of PEMs prepared from PDADMA322 and PSS 10.7 (a), PSS6.5 (b), and PSS3.9 (c). 14 bl (thin films) and 22 bl (thick filma) are compared.



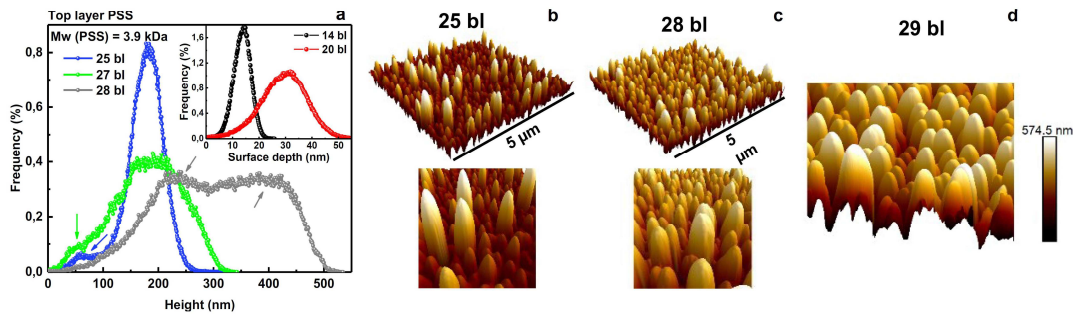
**Figure S1.** Refractive index of PSS/PDADMA polyelectrolyte multilayers in visible and near-infrared regions in air. These results were obtained by using transmission data of PEM. To measure the transmittance of PEM, we coated PEM on fused silica. The refractive index of PEM was determined by using envelope method.



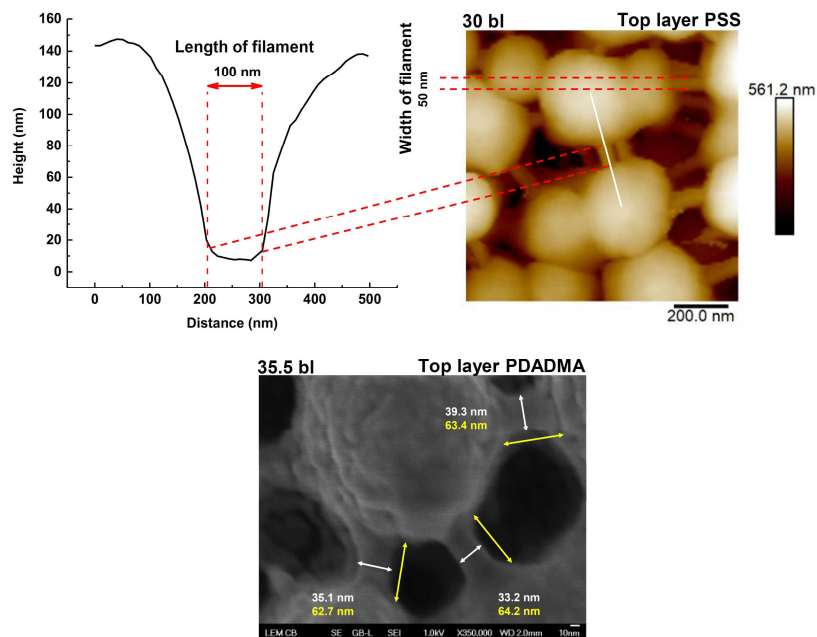
**Figure S2.** Comparison of thickness measurements performed with Vis-NIR reflectance and multi-angle ellipsometry. Shown is the dependence of the film thickness on the number of bilayers ( $N$ ),  $(\text{PEI/PSS})_1/(\text{PDADMA/PSS})_{N-1}$ . The films are prepared from PDADMA ( $M_w(\text{PDADMA}) = 322 \text{ kDa}$ ) and PSS ( $M_w(\text{PSS}) = 3.9 \text{ kDa}$ ). White circles indicate ellipsometric and solid red circles Vis-NIR reflectivity measurements. The experiments were performed under ambient conditions ( $\text{r.h.} \approx 40\%$ ).



**Figure S3.** Quantification the growth of PEMs prepared of Polyelectrolytes PDADMA 322 kDa and PSS (a) 10.7 kDa; (b) 6.5 kDa; (c) 3.9 kDa. From top to bottom: thickness of a PEMs  $d$ , thickness increase of the top layer pair  $\Delta d$ , and ratio  $f(N) = d/\Delta d$  vs number of deposited layer pairs  $N$ . The three different growth regimes can be distinguished by their slope,  $f'$ . Red circles and black circled points are measured data and interpolated data, respectively. Prepared PEMs of PSS 10.7 kDa (a) was found to have three growth regimes; exponential, parabolic and linear. For PSS 6.5 kDa and 3.9 kDa we obtained; exponential, linear (b) and exponential (c) growth regimes respectively.

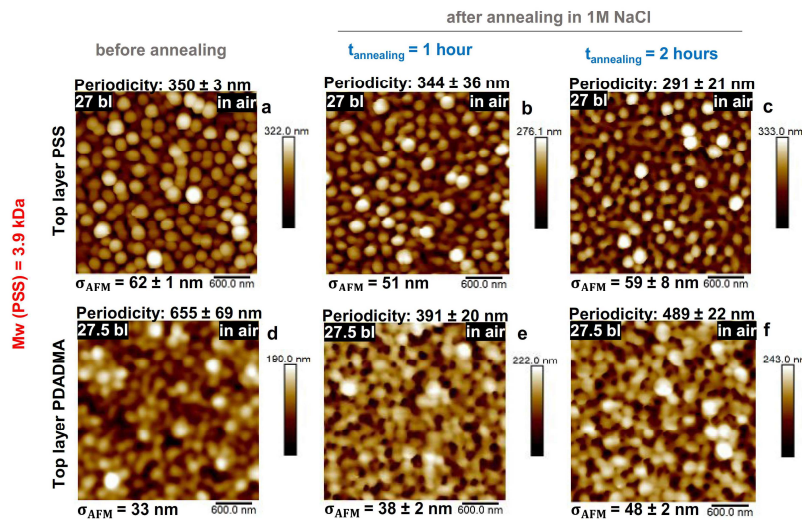


**Figure S4.** Height distribution of surface patterns and their 3D AFM images ( $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ). PEMs were prepared from PDADMA 322 kDa and PSS 3.9 kDa. The surface patterns of the films showed a Gaussian height distribution only up to 20 bl (a, inset), after that; a non-Gaussian height distribution was observed (note to arrows). AFM images from surface pattern for the film made of 25 bl and 28 bl showed in b and c with a zooming in small part. The height distribution from surface pattern of 29 bilayers has two peaks. A part of its morphology is shown in d. Note the top layer of each film is terminated with PSS.



**Figure S5.** AFM (top) and SEM (bottom) images of Pillars and their filament connection between each other. The surface patterns of PEMs were prepared from PDADMA ( $M_w(\text{PDADMA}) = 322\ \text{kDa}$ ) and PSS ( $M_w(\text{PSS}) = 6.5\ \text{kDa}$ , top) and PSS ( $M_w(\text{PSS}) = 10.7\ \text{kDa}$ , bottom). In humid air (AFM image), the length and width of filaments were  $\approx 100\ \text{nm}$  and  $\approx 50\ \text{nm}$ , respectively (40 % r.h., neglecting tip broadening). In a vacuum (SEM image), the length and width of filaments were  $\approx 63\ \text{nm}$  and  $\approx 35\ \text{nm}$ , respectively. The number of bilayers and the top layer of each film are indicated.



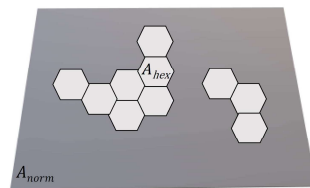


**Figure S6.** Annealing in NaCl solution. PEMs were prepared from PDADMA 322 kDa and PSS 3.9 kDa. The panel shows AFM images ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ) of surface patterns before (a and d) and after (b, c, e, and f) annealing in 1 M NaCl at different annealing times. Top; Morphology of the film surface before and after annealing when the top layer is terminated with PSS. Bottom; Morphology of the film surface before and after annealing when the top layer is terminated with PDADMA. Surface roughness (rms: root means square) and average distance (periodicity) of surface patterns are indicated on AFM images.

### Model for Calculating the total surface of domains

To calculate the surface of domains, we will first define some parameters.

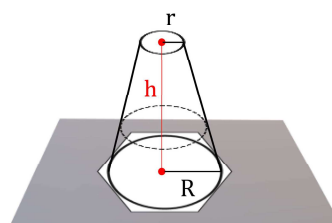
$A_{norm}$ : a standard surface consisting of  $N$  hexagons.



If  $A_{hex}$  is the surface of each hexagon, therefore, one can find the number of hexagon:

$$N = A_{norm} / A_{hex}. \tag{1}$$

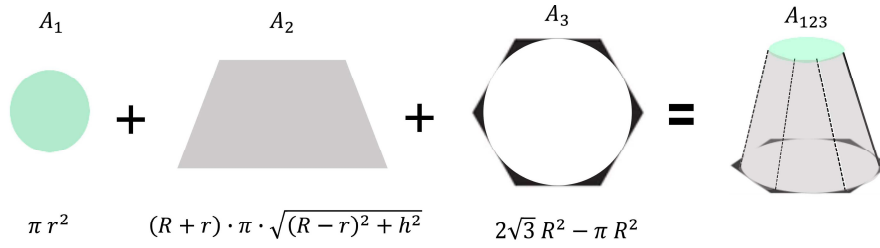
Next, consider that in each hexagon there is a truncated cone with height  $h$ , and surface  $A_{truncated\ cone}$ .  $R$  and  $r$  show the radius of ground surface and top surface of the truncated cone, respectively.



So we can define the total surface of a laterally structured thin film as follows:

$$A_{tot} = N \cdot A_{\text{truncated cone}} = \left( \frac{A_{norm}}{A_{hex}} \right) \cdot A_{\text{truncated cone}} \quad (2)$$

Now we must pay attention to the fact that the truncated cone surface is on a hexagon, which means that we should consider the truncated cone surface together with the difference surface not filled by the cone.



$$\begin{array}{ccccccc} A_1 & & A_2 & & A_3 & = & A_{123} \\ \text{---} & + & \text{---} & + & \text{---} & & \text{---} \\ \pi r^2 & & (R+r) \cdot \pi \cdot \sqrt{(R-r)^2 + h^2} & & 2\sqrt{3} R^2 - \pi R^2 & & \end{array}$$

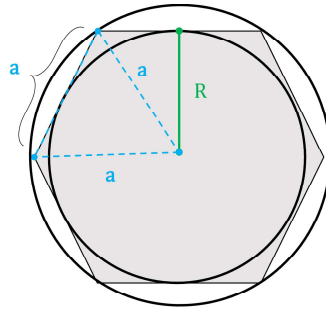
$A_1$  is the top surface of the truncated cone with radius  $r$ ,  $A_2$  is mantel (lateral) surface, and  $A_3$  is the difference surface between surface of hexagon ( $2\sqrt{3} R^2$ ) and ground surface of the truncated cone with radius  $R$ , ( $\pi R^2$ ). Then, one can replaced equation (2) in:

$$A_{tot} = N \cdot A_{123} = \left( \frac{A_{norm}}{A_{hex}} \right) \cdot A_{123} \quad (3)$$

finally, we get

$$A_{tot} = \left( \frac{A_{norm}}{2\sqrt{3} R^2} \right) \cdot (\pi r^2 + (R+r) \cdot \pi \cdot \sqrt{(R-r)^2 + h^2} + 2\sqrt{3} R^2 - \pi R^2). \quad (4)$$

Now,  $A_{norm}$  is corresponds to the measured scan size of AFM images, usually in  $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ . In addition, according to the pair correlation function, which measure the probability of finding a dominant distance between particles, one can applied in our case.



The dominant distance (periodicity) is as shown in the top figure the edge length  $a$  of hexagon . Then the periodicity can be calculated in relation to  $R$  (radius of the inner circle),

$$a = \text{periodicity} = \frac{2R}{\sqrt{3}}. \quad (5)$$

If the radius of the top surface, periodicity and  $A_{norm}$  are known, then the total surface can be calculated using equation (4).

**8 Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit bisher von mir weder an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Greifswald noch einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zum Zwecke der Promotion eingereicht wurde. Ferner erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die darin angegebenen Hilfsmittel und Hilfen benutzt und keine Textabschnitte eines Dritten ohne Kennzeichnung übernommen habe.

Unterschrift des\*der Promovend\*in

---

## 9 Lebenslauf

### Bildungsweg

- 10.2016-12.2022 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Doktorand) an der Universität Greifswald**
- **Institut und Ort:** Institut für Physik / Weiche Materie und Biophysik. Felix-Hausdorf Str. 6 17489 Greifswald
  - **Forschungsgebiet:** Diffusion und laterale Selbststrukturierung in Polyelektrolyt-Multischichtfilmen
  - **Messtechniken:** AFM, Röntgenreflexion, Neutronenreflexion, UV/Vis/NIR-Spektroskopie, Ellipsometrie
- 10.2013-05.2016 **Masterstudiengang Physik, Universität Rostock**
- Studienschwerpunkte: Optik und Photonik
  - Spezialisierungsrichtung: Halbleiteroptik
  - Thema der Masterarbeit: „Entwicklung und Test eines schmalbandigen Filters zur Unterdrückung der Wärmestrahlung“
  - **Abschluss: Master of Science in Physik**
- 05.2012-04.2013 **Besuch der deutschen Sprachinstitute in Deutschland**
- Sprachinstitut und Ort: Deutsche Angestellten-Akademie / Bremen
  - Sprachinstitut und Ort: Aristoteles Institut / Bremen
  - **Abschluss: DaF Zertifikat** (DaF: Deutsch als Fremdsprache)

### 9.1 Wissenschaftliche Beiträge

#### Publikationen

- 12.2022 **Azinfar, A.** and Helm, C. A., Self-patterning of polyelectrolyte multilayer films: the role of PSS molecular weight, the top layer, and post-preparation treatment. Submitted to *Macromolecules* **2022**, Manuscript ID: ma-2022-02476k
- 08.2021 **Azinfar, A.**; Neuber, S.; Vancova, M.; Sterba, J.; Stranak, V.; Helm, C. A., Self-Patterning Polyelectrolyte Multilayer Films: Influence of Deposition Steps and Drying in a Vacuum. *Langmuir* **2021**, *37* (35), 10490-10498.
- 08.2021 Karanth, S.; **Azinfar, A.**; Helm, C. A.; Delcea, M., Identification of a critical lipid ratio in raft-like phases exposed to nitric oxide: An AFM study. *Biophysical Journal* **2021**, *120* (15), 3103-3111.
- 02.2021 Ravandeh, M.; Coliva, G.; Kahlert, H.; **Azinfar, A.**; Helm, C. A.; Fedorova, M.; Wende, K., Protective role of sphingomyelin in eye lens cell membrane model against oxidative stress. *Biomolecules* **2021**, *11* (2), 276.
- 11.2019 Sill, A.; Nestler, P.; **Azinfar, A.**; Helm, C. A., Tailorable polyanion diffusion coefficient in LbL films: The role of polycation molecular weight and polymer conformation. *Macromolecules* **2019**, *52* (22), 9045-9052.

## Konferenzen

### Vorträge

- 03.2021
  - **Thema:** Surface morphology of polyelectrolyte multilayer films with short PSS chains in water and air. Determining the surface elasticity of nanofilms.
  - **Name der Konferenz:** DPG-Frühjahrstagungen 2021
  - **Ort:** Virtuell
  
- 09.2020
  - **Thema:** Tuning the surface morphology of polyelectrolyte multilayer films by changing the chain length of the PSS macromolecule on a nanometer scale and examining its mechanical properties in pure water and NaCl solution.
  - **Name der Konferenz:** ELAINE 2020
  - **Ort:** Virtuell
  
- 09.2017
  - **Thema:** Annealing in polyelectrolyte multilayers, influence of entanglements
  - **Name der Konferenz:** Eingeladener Vortrag
  - **Ort:** University of South Bohemia České Budějovice

### Poster Präsentation

- 06.2019
  - **Thema:** Buckling patterns and their elastic response on the surface of Polyelectrolyte multilayer films with short PSS chains
  - **Name der Konferenz:** 9<sup>th</sup> International Colloids Conference
  - **Ort:** in Sitges, Barcelona.
  
- 05.2019
  - **Thema:** Buckling patterns and their elastic response on the surface of Polyelectrolyte multilayer films with short PSS chains
  - **Name der Konferenz:** DPG-Frühjahrstagungen 2019
  - **Ort:** Regensburg
  
- 03.2018
  - **Thema:** Roughness and Salt Annealing of a Polyelectrolyte Multilayer
  - **Name der Konferenz:** DPG-Frühjahrstagungen 2018
  - **Ort:** Technische Universität Berlin
  
- 03.2017
  - **Thema:** Annealing in polyelectrolyte multilayers: influence of entanglements
  - **Name der Konferenz:** DPG-Frühjahrstagungen 2017
  - **Ort:** Technische Universität Dresden

## Kooperation

- 01.2018-01.2021 **SFB 1270/2 ELAINE - Electrically Active Implants**
    - **Projekt:** A04
    - **Aufgabe:** Assoziierter Mitarbeiter
-