



Mikrostrukturierung von soliden Proben und elektrogesponnenen Nanofaservliesen aus Polylactid durch gepulste UV-Laserablation

Zum Erlangen des Grades „Bachelor of Engineering“
des Studienganges Maschinenbau / Mechatronik / Physiktechnik
im Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Hochschule Merseburg

vorgelegt von
Aaron Paul Bock

Abgabedatum: 17.01.2020

Betreuer:
Prof. Dr. rer. nat. Georg Hillrichs (Hochschule Merseburg)
Dipl.-Ing. (FH) Marco Götze (Hochschule Merseburg)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Aaron Paul Bock an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und nur unter Zuhilfenahme der ausgewiesenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die aus anderen gedruckten oder im Internet verfügbaren Werken direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich durch ihren fachlichen und persönlichen Rat unterstützt haben. Dabei gilt mein Dank an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Georg Hillrichs, der mir die Möglichkeit gab im Bereich der Lasertechnik der Hochschule Merseburg zu arbeiten und im Rahmen dessen diese Bachelorarbeit zu schreiben.

Durch die konstante fachliche Unterstützung und Betreuung durch ihn und Herrn Marco Götze, dem ich an dieser Stelle ebenfalls meinen Dank aussprechen möchte, wurde es mir ermöglicht, einen interessanten Einblick in die Forschung und wissenschaftliche Arbeit im Bereich des *tissue engineering* und der Lasermikrobearbeitung zu erlangen, während mir immer die Möglichkeit für Fragen und interessante Diskussionen gegeben wurde.

Herrn Olaf Krimig danke ich vor allem für die praktische Unterstützung bei der Durchführung der Labortätigkeiten und Experimente, und auch er stand immer mit fachlichem Rat zur Seite.

Außerdem möchte ich Herrn Denis Wiegandt danken, der mir mit seinem Wissen um Programmierung und die Laseranlagen einige Male die Analyse erzielter Messwerte erleichtert hat.

Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern der Forschungsbereiche Laser- und Ultraschalltechnik für ein immer angenehmes und unkompliziertes Arbeits- und Forschungsumfeld in der Hochschule.

Zuletzt möchte ich meiner Physiklehrerin Frau Wiech und meiner Mathelehrerin Frau Scharfenberg danken, die in mir das Interesse an der Physik geweckt und den Weg in die Naturwissenschaften geebnet haben.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
ASC	Stammzellen aus Fettgewebe; engl.: <i>adipose stromal cells</i> , oder <i>human adipose stromal cells</i> (hASC)
BD	Basisdurchmesser
cw	Dauerstrich-Betrieb; engl.: <i>continuous wave</i>
dyn. KW	dynamischer Kontaktwinkel
KW	Kontaktwinkel
NV	Nanofaservlies
o. D.	ohne Dimension
PA	Polyamid
PCL	Polycaprolacton
PDLLA	Poly(D,L-lactid)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PLA	Polylactid
PLGA	Poly(lactid-co-glycolid)
PLLA	Poly(L-lactid)
PVA	Polyvinylalkohol
pw	Pulsbetrieb; engl.: <i>puls wave</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
stat. KW	statischer Kontaktwinkel
Stdabw.	Standardabweichung
UVNS1	Kurzbezeichnung des LUMANOVA FLARE UV-ns-Lasersystems
UVNS2	Kurzbezeichnung des COHERENT MATRIX-ns-Lasersystems
UVPS	Kurzbezeichnung des COHERENT TALISKER-ps-Lasersystems
VE	vollentsalzt

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Erläuterung
a	cm ² /s	Temperaturleitzahl
D	μm	Durchmesser
dL	μm	Abstand zwischen den ablatierten Linien
dP	μm	Abstand zwischen den ablatierten Spots
F	J/cm ²	Fluenz
f	%	Anteil der tatsächlich benetzten Fläche
F_{AV}	J/cm ²	durchschnittliche Pulsfluenz; engl.: <i>average fluence</i>
f_{rep}	Hz	Pulsfolgefrequenz
F_{TH}	J/cm ²	Schwellfluenz oder Ablationsschwelle; engl.: <i>threshold fluence</i>
l_{th}	μm	thermische Eindringtiefe
M^2	o. D.	Beugungsmaßzahl
P	W	Leistung
p_{nw}	%	Porosität von Nanofaservlies (nonwovens) in Bezug zum Bulkmaterial
Q	μJ	Pulsenergie
r'	o. D.	Rauheitskoeffizient
r_0	μm	kleinster Radius des ablatierten Spots
$r_x(z)$	μm	Radius in x-Richtung an einer bestimmten z-Position
$r_y(z)$	μm	Radius in y-Richtung an einer bestimmten z-Position
sRa	μm	mittlerer Flächenrauwert nach DIN 4768, ISO/DIS 4287/1
$sRzDIN$	μm	gemittelte Flächenrautiefe nach DIN 4768/1
$sRzISO$	μm	gemittelter Flächenrauwert nach DIN 4762/1E, ISO/DIS 4287/1
v	mm/s	Geschwindigkeit
x_{10}	μm	x-Position an der die gemessene Pulsenergie noch 10 % der ursprünglichen Energie entspricht
x_{10-90}	μm	Abstand zwischen x_{10} und x_{90}
x_{90}	μm	x-Position an der die gemessene Pulsenergie noch 90 % der ursprünglichen Energie entspricht
z_{abs}	mm	absolute z-Position des Schrittmotors
z_0	mm	z-Position des Schrittmotors, bei der r_0 erreicht wird
α^1	μm	optische Eindringtiefe
α_{eff}	1/cm	effektiver Absorptionskoeffizient

Δz	cm	Schichtdicke in der Bindungsbrüche auftreten (photochemische Ablation)
$\Delta\theta$	°	Kontaktwinkelhysterese; Differenz zwischen Fortschritungswinkel und Rückzugswinkel bzw. anfänglichem Rückzugswinkel
θ	rad	Divergenz des Laserstrahls (halber Öffnungswinkel)
θ	°	Kontaktwinkel
θ_0	°	Kontaktwinkel auf der glatten Oberfläche ohne Laserbearbeitung
θ_a	°	Fortschritungswinkel, auch Fortschrittswinkel; engl.: <i>advancing contact angle</i>
θ_{CB}	°	Kontaktwinkel nach Cassie-Baxter-Modell
θ_m	°	gemittelter Kontaktwinkel
θ_r	°	Rückzugswinkel; engl.: <i>receding contact angle</i>
θ_{ri}	°	anfänglicher Rückzugswinkel; engl.: <i>initial receding contact angle</i> ; beschreibt den Kontaktwinkel am Beginn des Verlaufs eines sich zeitlich ändernden Rückzugswinkels
θ_W	°	Kontaktwinkel nach Wenzel-Modell
ρ_B	kg/m ³	Dichte des Bulkmaterials
ρ_{nw}	kg/m ³	Dichte des Nanofaservlieses
τ	ns, ps, fs	Pulsdauer
ω_0	µm	Fokusradius
$\omega_x(z)$	µm	Strahlradius in x-Richtung an einer bestimmten z-Position

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	I
Abkürzungsverzeichnis	II
Symbolverzeichnis	III
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Laserbearbeitung von elektrogenesponnenen Polymeren	3
2.2 Grundlegende Prinzipien von Kurzpuls- und Ultrakurzpulslasern	7
2.3 Polylactid für künstliche Zellträgerstrukturen	10
2.3.1 Zellträger für die Geweberegeneration	11
2.3.2 Elektrogenesponnene Nanofaservliese aus Poly(L-lactid)	12
3 Material und Methoden	15
3.1 Verwendete Lasersysteme.....	15
3.1.1 Beschreibung des UVNS1-Lasersystems	15
3.1.2 Beschreibung des UVNS2-Lasersystems	17
3.1.3 Beschreibung des UVPS-Lasersystems	18
3.2 Strahlprofilanalyse und Ablationsschwellenbestimmung	20
3.3 Analysemethoden	22
3.3.1 Mikroskopie	22
3.3.2 Kontaktwinkelmessung	22
3.3.2.1 Statische Kontaktwinkelmessung.....	23
3.3.2.2 Dynamische Kontaktwinkelmessung	25
4 Ergebnisse und Diskussion	28
4.1 Strahlprofilanalyse der verwendeten Lasersysteme	28
4.2 Lasermikrobearbeitung von PLLA-Bulkmaterial	39
4.2.1 Statische Kontaktwinkelmessung (Bulk)	39
4.2.2 Dynamische Kontaktwinkelmessung (Bulk).....	43
4.3 Lasermikrobearbeitung von PLLA-Nanofaservlies.....	49
4.3.1 Statische Kontaktwinkelmessung (NV)	49

4.3.2 Dynamische Kontaktwinkelmessung (NV).....	55
5 Anwendungsbeispiel: Perforierung von PLLA-Nanofaservliesen	59
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	61
Literaturverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis.....	XV
Tabellenverzeichnis	XVIII
Diagrammverzeichnis	XX
Anhang	XXII

1 Einleitung

Mikro- und Nanofaservliese aus elektrogewebenen Polymeren bieten ein großes Potential für zahlreiche biomedizinische Anwendungen. Eines der vielversprechendsten Gebiete, in dem elektrogewebene Nanofaservliese zum Einsatz kommen, ist das *tissue engineering*. Ein Bereich der regenerativen Medizin, in dem versucht wird mit Hilfe von künstlich hergestellten Trägerstrukturen, sogenannten *scaffolds*, die extrazelluläre Matrix von Gewebestrukturen nachzubilden, um beispielsweise Wundheilung zu fördern, die Neubildung vaskulärer Strukturen zu unterstützen oder die Regeneration anderer Gewebeschäden voranzutreiben [1–10]. Die elektrogewebenen *scaffolds* werden dafür extrakorporal mit Zellen besiedelt, die sich dann auf dem Nanofasernetzwerk vermehren. Anschließend können die Zellträger implantiert oder, bei geeigneter Konfektionierung, in die geschädigten Körperareale injiziert werden [11]. Aber auch solide Komponenten aus Polymeren finden in der regenerativen Medizin und anderen medizinischen Bereichen bereits Anwendungen. So werden z. B. in der Chirurgie Schrauben oder Platten aus Polylactid (PLA) verwendet. PLA, sowohl als elektrogewebenes Nanofaservlies als auch als solide Probe, gilt dabei als eines der vielversprechendsten Materialien für medizinische Anwendungen, da es sowohl biokompatibel als auch biodegradierbar ist [2, 3, 12].

Viele verschiedene Polymere wurden bereits wegen ihrer Anwendbarkeit im *tissue engineering*, aber auch in anderen Bereichen, wie der Verpackungsindustrie oder der Mikrofluidik, untersucht. Dabei steht meist die Erzeugung solcher *scaffold* Strukturen und die Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften, die Modifikation der Benetzbarkeit und die Förderung der Infiltration, im Vordergrund. Hierbei stellt die Lasermikrobearbeitung mit kurzen und ultrakurzen Laserpulsen eine attraktive Möglichkeit dar, da mit dieser vergleichsweise kostengünstig sehr genaue Strukturmodifikationen mit geringer Materialeinwirkung erzeugt werden können [13–17].

Ziel dieser Arbeit ist es, durch laserbasierte Oberflächenstrukturierung die Morphologie, Oberflächenrauheit und Benetzbarkeit, der soliden Proben und elektrogewebenen Nanofaservliese aus Poly(L-lactid) (PLLA) im Hinblick auf die Effizienz der Besiedelung und des Wachstums von biologischen Zellen weiter zu verbessern. Dafür kommen verschiedene Lasersysteme zum Einsatz, die mit Pulsdauern von Nano- bzw. Pikosekunden arbeiten und im UV-Bereich mit einer Wellenlänge von 355 nm betrieben werden. Die Lasersysteme werden zuerst in Bezug auf ihre optischen Eigenschaften überprüft, indem durch verschiedene Möglichkeiten der Strahlprofilanalyse Fokuslagen, Fokusradien und zum Teil Ablationsschwellen für einige Materialien bestimmt werden. Anschließend wird durch Variation der Laser- und Prozessparameter versucht die Benetzbarkeit der verschiedenen PLLA-Proben zu modifizieren. Dazu werden gezielt definierte Hatchstrukturen auf die Oberfläche der Materialien aufgebracht und anschließend die Veränderungen der Oberflächeneigenschaften ausgewertet. Die laserbearbeiteten Strukturen werden durch Mikroskopie und statische

und dynamische Kontaktwinkelmessungen analysiert. Zudem soll die Möglichkeit untersucht werden, die Nanofaservliesproben durch Pikosekundenlaserablation gezielt zu perforieren.

Im ersten Teil der Arbeit werden zunächst aktuelle Untersuchungen zum Thema elektrogenesponener Mikro- und Nanofaservliese in Verbindung mit Laseranwendungen für verschiedene Bereiche der Forschung und Entwicklung vorgestellt. Anschließend werden einige Grundlagen zur Funktionsweise von Lasern, die im Pulsbetrieb arbeiten, geklärt und aufgezeigt wie und warum PLLA als Material für das *tissue engineering* in Frage kommt. Danach werden die für die in dieser Arbeit vorgenommenen Versuche verwendeten Lasersysteme vorgestellt und überprüft sowie entsprechende Experimente durchgeführt. Des Weiteren werden die Analysemethoden wie die verschiedenen mikroskopischen Verfahren und Kontaktwinkelmessungen beschrieben. Abschließend werden die bei der Bearbeitung der soliden und elektrogenesponnen Proben aus PLLA erzielten Ergebnisse dargestellt und diese hinsichtlich der Zielstellung dieser Arbeit diskutiert. Es folgt eine Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse, die als Ausblick und Anregung für weitere wissenschaftliche Untersuchungen dienen soll.

2 Grundlagen

2.1 Laserbearbeitung von elektrogesponnenen Polymeren

Da elektrogesponnene Polymere und *scaffolds* vielseitige und vielversprechende Anwendungen, vor allem im Bereich des *tissue engineering*, bieten, wurde sich bereits in vielen Veröffentlichungen mit der Erzeugung solcher *scaffolds* verschiedensten Materials und der damit einhergehenden Materialforschung in Verbindung mit Laseranwendungen, -gestaltungs- und -bearbeitungsmöglichkeiten beschäftigt [13–16, 18–27]. In diesem Teil der Arbeit wird ein Einblick in den aktuellen Stand einzelner wissenschaftlicher Publikationen gegeben, in welchen unterschiedliche elektrogesponnene Mikro- und Nanofaservliese und *scaffolds* mit verschiedenen Mikrostrukturen mittels Laserablation bearbeitet wurden.

Die Porosität und Morphologie der Nanofasern kann durch verschiedene Parameter des Elektrosinnens während des Spinnprozesses gesteuert werden, wie beispielsweise durch die angelegte elektrische Feldstärke, den Kanüldurchmesser, den Abstand zwischen der Kanüle und dem Sammelsubstrat, die Temperatur, die Zuflussrate, die Luftfeuchtigkeit und -geschwindigkeit und Eigenschaften der Lösung, wie die Konzentration des Polymers, die Viskosität und die Temperatur. So wurden bereits aus verschiedensten Polymeren erfolgreich Nano- und Mikrofaservliese hergestellt, welche sich als vielversprechende Kandidaten für medizinische Anwendungen immer weiter etablieren [18, 19]. Während die Nano-/Mikrofaserverüste hervorragende biologische Aktivitäten ermöglichen, gibt es aufgrund ihrer Selbstorganisation einige Einschränkungen, z. B. die Schwierigkeit kontrollierbare, dreidimensionale Formen herzustellen und die geringe Kontrollierbarkeit der Porosität und Porenform [20]. Um diese Mängel zu überwinden, wurden verschiedene Techniken untersucht, so auch die Nachbearbeitung durch Laserstrukturierung oder die Behandlung mit ultravioletter Strahlung, um die Porengröße und die Gesamtporosität zu erhöhen [19]. Kleinere Porengrößen vergrößern die Oberfläche der *scaffolds* und führen zu einer starken Zellanhaftung, während größere Porengrößen eine leichte Migration von Zellen herbeiführen [20].

So untersuchten Adomavičiūtė et al. den Effekt von Femtosekunden-Laserbestrahlung auf elektrogesponnene Strukturen aus Polyvinylalkohol-(PVA-)Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern als mögliche Strukturen für biologische Anwendungen. Dabei wurden für den Elektrosinnprozess Lösungen aus PVA und destilliertem Wasser verschiedener Konzentrationen genutzt. Für die Laserbearbeitung kam ein Yb:KGW-Laser mit einer Wellenlänge von 1030 nm und einer Pulsdauer von 230 fs zum Einsatz, der mit einer Pulsfrequenz von 20 kHz, einer durchschnittlichen Laserleistung von 0,47 W und einer Fluenz pro Puls von 465 J/cm² betrieben wurde. Es wurden fünf verschiedene 5*5-Locharrays mit verschiedenen Lochabständen (50 µm–90 µm; mit 10 µm Schritten) auf die Oberfläche des Materials aufgebracht. Die Faserdurchmesserverteilung und die Durchmesser der ablatierten Löcher wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie evaluiert. Dabei führt eine

geringere Konzentration an PVA zu Fasern mit geringeren Durchmessern. Ebenso konnte eine größere Menge an Defekten, die durch die Laserbestrahlung erzeugt wurden, bei den Fasern mit der geringsten Konzentration festgestellt werden, was mit den geringeren Faserdurchmessern begründet werden kann. Außerdem führte eine immer größere Anzahl an Pulsen zu immer größeren Lochdurchmessern, während die Wärmeeinflusszonen bei den Vliesen mit dickeren Fasern (höhere Konzentration) kleiner ist als bei den Proben mit dünneren Fasern (geringere Konzentration) und durch eine geringere Pulsanzahl verkleinert werden kann. Des Weiteren wurde beobachtet, dass sowohl die Wärmeeinflusszone als auch die tatsächlich erzeugten Löcher deutlich größere Durchmesser aufweisen als die genutzte Spotgröße des Lasers [13]. Dieser Umstand wurde u. a. auch von Choi et al. [21] beschrieben, wobei der entstandene Durchmesser der ablatierten Struktur 5-mal größer als der Durchmesser des fokussierten Laserstrahls war [21]. Darüber hinaus wurde von Adomavičiūtė et al. festgestellt, dass die Fasern auf der Oberfläche der laserbearbeiteten Vliesstruktur verschmolzen waren, allerdings keine durchgehende Schicht bilden, sondern immer noch Poren aufweisen, was sehr entscheidend für Zellträgerstrukturen bzw. Gewebe-*scaffolds* ist [13]. Dieses Verhalten von laserbearbeiteten Nano- und Mikrofaservliesen wurde ebenfalls von Rebollar et al. [18], Kim et al. [20] und Choi et al. [21] beschrieben und konnte auch bei den Versuchen zu dieser Arbeit beobachtet werden. Adomavičiūtė et al. gelangen es also, elektrogenesponnene PVA-Faserstrukturen mit definierten Lochdurchmessern und variablem Abstand zwischen den Löchern unter Verwendung von Femtosekunden-Mikrobearbeitung herzustellen [13].

Eine weitere, für viele Anwendungen limitierende Eigenschaft der meisten konventionellen Polymernanofasern, neben der häufig eher schwachen dreidimensionalen Infiltration, sind eingeschränkte mechanische Qualitäten, wie mangelnde Flexibilität oder Dehnung, welche allerdings im Bereich des *tissue engineering* entscheidend für die Kontrolle von Zellwachstum und -funktion sein können [22, 23]. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurde sich aktuell u. a. der Auxetik in Bezug auf elektrogenesponnene Materialien zugewandt. Auxetik ist die Eigenschaft eines Materials, sich bei einer Streckung quer zur Streckrichtung auszudehnen. Auxetische Materialien sind daher durch eine negative Poissonzahl charakterisiert [28]. Bhullar et al. haben hierzu mit Hilfe von Laserschneidetechniken mittels eines Femtosekundenlasers auxetrische Strukturen aus elektrogenesponnenem Polycaprolacton-(PCL-)Nanofaservlies hergestellt [16]. Die Resultate aus anderen wissenschaftlichen Studien legen nahe, dass solche auxetrischen Gerüste zusammen mit dem Elastizitätsmodul und der Mikrostruktur die biophysikalische 3D-Mikroumgebung modulieren und die Differenzierung von Stammzellen beeinflussen können, was sie zu vielversprechenden *scaffold* Systemen macht [24]. Bhullar et al. erreichten bei ihren Versuchen mit den auxetrisch lasergeschnittenen PCL-Nanofasermembranen eine fast zehnfach höhere Dehnung als bei der unbearbeiteten, elektrogenesponnenen PCL-Nanofaserprobe, was eine deutlich höhere Flexibilität zeigt. Dies liegt daran, dass auxetische Nanofasermembranen unter gleicher

Last eine geringere Steifigkeit aufweisen als reguläre elektrogenesponnene Nanofasermembranen. Für die Gestaltung der auxetrischen Strukturen kam ein Ti:Saphir-Laser mit einer Pulsdauer von 120 fs, einer Wellenlänge von 800 nm und einer Pulsfolgefrequenz von 1 kHz zum Einsatz [16].

Des Weiteren kommen aktuell immer neue Forschungsgebiete und Anwendungen im Bereich der elektrogenesponnenen Nano- und Mikrofaserstrukturen in Verbindung mit Laseranwendungen und -bearbeitungsprozessen hinzu. Darunter beispielsweise die Erzeugung und Bearbeitung von *core-shell*-Polymerfasern oder Anwendungen im Bereich der Mikrofluidik [14, 17]. Bei elektrogenesponnen Fasern mit *core-shell*-Struktur handelt es sich um Fasern aus einem bestimmten Stoff, die mit einem anderen ummantelt sind. Das *core-shell-electrospinning* ist ein Ansatz, mit dem die kontrollierte Freisetzung hydrophiler Moleküle erreicht und unerwünschte Nebeneffekte minimiert werden können, indem die Moleküle in den Kern (*core*) der Faser verlagert werden und eine zusätzliche Barriere/Hülle (*shell*) geschaffen wird [25]. Bei biologischen Anwendungen können *core-shell*-Strukturen die Biokompatibilität erhöhen und die mögliche Toxizität der im Kern befindlichen Materialien oder Moleküle verhindern [26]. Diese *core-shell*-Fasern werden koaxial elektrogenesponnen, indem zwei verschiedene Polymerlösungen gleichzeitig durch konzentrische Düsen geführt werden und diese dann beim Spinnprozess eine definierte Kern-Schale-Grenze bilden [27]. Park et al. untersuchten die Femtosekundenlaser-Ablationseigenschaften von Kern- und Schalenpolymeren und deren Beziehung zu den Ablationseigenschaften von *core-shell*-Nanofasern. Hierzu wurden Polydimethylsiloxan-Polycaprolacton (PDMS-PCL) *core-shell*-Nanofasern und reine PCL-Nanofasern mittels *electrospinning* hergestellt. Diese wurden mit einem Ti:Saphir-Laser mit einer Wellenlänge von 775 nm, einer Pulsdauer von 150 fs und einer Pulsfolgefrequenz von 3 kHz bearbeitet. Die Ablationsschwellen wurden mittels Einfachpuls-Experimenten ermittelt und betragen bei PCL 2,12 J/cm² und bei PDMS 4,07 J/cm². Die Energiedichten von PCL und den PDMS-PCL *core-shell*-Nanofasern wurden mittels linear ablatiertem Laserscannen bestimmt. Demnach verringert sich die benötigte Energiedichte der PDMS-PCL *core-shell*-Nanofaserablation mit abnehmender Scangeschwindigkeit. Bei höherer Scangeschwindigkeit bleibt die Ablationsschwelle von PDMS aufgrund des geringeren Pulsüberlappens höher als bei PCL. Dies führt dazu, dass die benötigte Energiedichte bei PDMS-PCL-Nanofaserablation größer ist als die bei der Bearbeitung von reiner PCL-Nanofaser. Bei geringer Scangeschwindigkeit nimmt die Ablationsschwelle von PDMS jedoch aufgrund der Anhäufung von Schäden durch große Anzahlen an Pulsen drastisch ab. Daher ist eine relativ geringe Energiedichte erforderlich, um eine Volumeneinheit PDMS-PCL-Nanofaser abzutragen, im Gegensatz zu der reinen PCL-Nanofaser. Bei der linearen Ablation der PDMS-PCL-Nanofasern wurde zudem bei manchen eine teilweise Ablation der Hülle festgestellt, während der Kern zurück blieb, was auf die geringere Ablationsschwelle des *shell*-Materials zurückgeführt werden kann [14]. Solche laserstrukturierten *core-shell*-Nanofasern könnten zukünftig eine bedeutende Rolle für die Erstellung von

elektrogesponnenen *scaffolds* spielen und neue Möglichkeiten als Zellträgerstrukturen bieten.

Aber auch im Bereich der Mikrofluidik kommen inzwischen Elektrospinn- und Laserbearbeitungsprozesse zur Anwendung [17]. Der Begriff Mikrofluidik beschreibt dabei Bauteile und Methoden, Flüssigkeiten in Bereichen mit Längen von unter einem Millimeter zu bewegen, zu kontrollieren und zu analysieren. In den letzten Jahren hat eine rasante Entwicklung eingesetzt, zu der mehrere Faktoren, wie z. B. neuentwickelte, vergleichsweise kostengünstige Verfahren zur Herstellung mikrofluidischer Bauteile und ein großer Bedarf an Analysemethoden kleinster Probenvolumina in den Bereichen der Biologie und Biomedizin, beigetragen haben [29]. Ein solches Verfahren im Bereich der Nanofasertechnologie wurde von Chang et al. untersucht, wobei Nanofasern aus einer PVA-Lösung direkt in ein zuvor laserstrukturiertes Mikrofluidikbauteil elektrogesponnen wurden. Mittels eines Pikosekundenlasers mit einer Wellenlänge von 355 nm, einer Pulsdauer von 15 ps und einer Pulsfrequenz von 200 kHz wurden verschiedene Säulenstrukturen in einem Mikrofluidikbauteil erzeugt. Die anschließend direkt ins Bauteil elektrogesponnenen Nanofasern setzen sich in den Bereichen zwischen den Säulen, an den Seiten und untersten Ebenen der Säulen ab. Solche laserstrukturierten und mit porösen Nanofasern verkleideten Bauteile können diverse Anwendungen in verschiedenen Bereichen der Mikrofluidik finden [17].

Einer der vielversprechendsten Anwendungsbereiche elektrogesponnener Nanofaservliese und laserbearbeiteter *scaffolds* ist jedoch das *tissue engineering*, bei welchem versucht wird mittels der genannten Methoden Gerüste und Trägerstrukturen herzustellen, welche dann für biomedizinische Anwendungen mit Zellen besiedelt und als Zellträger fungieren sollen. Durch das Hinzufügen von strukturierten Mikroporen können elektrogesponnene *scaffolds* diverse Vorteile hinzugewinnen, wie z. B. eine strukturierte Zelladhäsion, verbesserte Diffusionseigenschaften und/oder eine gefäßführende Infiltration bei der Implantation in vivo. In einer Studie von McCullen et al. wurden elektrogesponnene Poly(L-lactid)-(PLLA-)*scaffolds* laserablatiert und der Ablationsprozess und die zelluläre Interaktion durch Untersuchen der Lebensfähigkeit und Proliferation von Stammzellen aus menschlichem Fettgewebe (hASC) auf den lasermikrobearbeiteten Strukturen bewertet. Dafür wurden Poren verschiedener Durchmesser auf den elektrogesponnenen *scaffolds* erzeugt. Die Laserablationsparameter wurden variiert und es wurde eine lineare Korrelation zwischen der Apertur und der z-Bewegungsrichtung des Lasers und dem Durchmesser der abgetragenen Poren festgestellt. Um die Zellkompatibilität der mikrobearbeiteten *scaffolds* zu untersuchen, wurden die Stammzellen aus menschlichem Fettgewebe auf jedes *scaffold* aufgebracht und die Lebensfähigkeit der Zellen nach sieben Tagen bewertet. Es wurde festgestellt, dass die Zellen um die erzeugten Mikrostrukturen herum haften. Ebenfalls konnte bei der Quantifizierung des DNA-Gehalts eine Vermehrung der Zellen auf allen *scaffolds* festgestellt werden. Für die Zellversuche wurden auf den elektrogesponnenen *scaffolds*

Poren mit 150, 300 und 600 μm Durchmesser mittels eines Excimer-Lasersystems mit einer Wellenlänge von 193 nm, einer Pulsdauer von 25 ns und einer Pulsfrequenz von 2 bzw. 3 Hz erzeugt. Der Prozess der Laserablation könnte elektrogenesponnenen Trägerstrukturen viele vorteilhafte Eigenschaften verleihen, indem der Massentransport erhöht, Gewebemikrostrukturen nachgebildet und das Ansiedeln von Zellen an den mikrobearbeiteten Strukturen unterstützt werden [15].

2.2 Grundlegende Prinzipien von Kurzpuls- und Ultrakurzpulslasern

Laser können auf verschiedene Betriebsarten arbeiten. Mit diesen wird der Zustand der zeitlichen Energieauskopplung aus dem Resonator charakterisiert. Allgemein kann der Strahl kontinuierlich oder gepulst ausgekoppelt werden. Folgende Betriebsarten haben sich etabliert: kontinuierlicher Betrieb (*cw* – *continuous wave*), Pulsbetrieb (*pw* – *puls wave*), Tastbetrieb und Rampenbetrieb [30]. Da in dieser Arbeit ausschließlich im Pulsbetrieb arbeitende Laser zum Einsatz kommen, werden diese im Folgenden in Hinsicht auf allgemeine Funktionsweise und grundlegende Prinzipien bei der Lasermikrobearbeitung beschrieben.

Man spricht von Impuls- bzw. Pulsbetrieb, wenn die Laserstrahlung periodisch ausgekoppelt wird. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die in einen gepulsten Laserbetrieb resultieren. Man unterscheidet zwischen Pulsanregung, Güteschaltung, Modenkopplung und Pulskompression und kann je nach Pulsformungsprinzip Pulsdauern von einigen ms bis hin zu wenigen fs erzeugen [30]. Pulslaser haben andere Wirkungen im Material als cw-Laser, sehr hohe Pulsleistungen sowie eine hohe Leistungsdichte und bieten deshalb, vor allem in den Bereichen der Material- und Mikrobearbeitung, vielfältige Möglichkeiten. Laserimpulse im ns-Bereich (vgl. UVNS1, UVNS2) lassen sich mit der Güteschaltung, auch als Q-Switch (Q = Qualität, Güte des Resonators) bezeichnet, erzeugen. Grundlegend wird bei allen Güteschaltungsmethoden während des Pumpprozesses eine maximale Besetzungsinversion aufgebaut und die gesamte gespeicherte Energie mit einem Impuls abgerufen, sogenannte Riesenimpulse. Dies geschieht durch das gezielte, schlagartige Ändern der Güte des Resonators, beispielsweise durch akustooptische Schalter oder sättigbare Absorber. Dafür muss die Lebensdauer des oberen Laserniveaus größer als die Pumpdauer sein, da eine sehr gute Speicherwirkung des aktiven Mediums vorausgesetzt werden muss. Die maximal erreichbare Besetzungsinversion, die Lebensdauer im oberen Laserniveau, die Güte des Resonators (Grundkonfiguration) und die Umschaltzeiten zwischen den Gütezuständen bestimmen die erreichbaren Spitzenleistungen und Impulsdauern [30–35].

Noch kürzere Pulse, sogenannte Ultrakurzpulse mit Pulsdauern im ps- und fs-Bereich, können mit den Verfahren der Modenkopplung erreicht werden. Das Erzeugen von ultrakurzen Impulsen wird für die Lasermikrobearbeitung immer bedeutender, da mit ihnen, durch materialschonendere Wechselwirkungseffekte, höhere Präzision und zum Teil auch bessere Effizienz erreicht werden kann [30]. Bei der Modenkopplung werden mehrere Resonatormoden in eine konstante Phasenbeziehung gebracht, die dann als eine Folge von

ultrakurzen Pulsen mit hohen Intensitäten abgegeben werden [33, 35, 36]. Dabei müssen die Phasendifferenzen der anschwingenden Moden so unterdrückt werden, dass sich die Amplituden der Feldstärke alle bei jedem Resonatorumlauf an einem Ort konstruktiv überlagern. Je mehr Moden miteinander koppeln, desto kürzer werden die Pulse [32]. Es existieren drei prinzipielle Varianten für die Realisierung der Modenkopplung [30]. Bei aktiven Verfahren kommen zusätzliche Modulatoren, wie akustooptische oder elektrooptische Modulatoren, ähnlich dem Güteschaltungsverfahren zum Einsatz. Hier wird der Verlust oder auch die Inversion bzw. die optische Weglänge im Resonator modifiziert [37, 38]. Bei der Modenkopplung durch synchrones Pumpen, wird mit einem modengekoppelten Laser ein anderer Laser gepumpt. Dieser kann dann wesentlich kürzere Laserpulse, ebenfalls modengekoppelt, emittieren als der Pumplaser [32]. Auch bei den passiven Verfahren ist das Wirkungsprinzip der hier eingesetzten, sättigbaren Absorber ähnlich dem der Güteschaltung. Allerdings wird hier die Absorption hoch gewählt, um die ultrakurzen Pulse zu erzeugen [30]. Es können aber auch neben der Kerr-Linsen-Modenkopplung (Kerr-Effekt: Selbstfokussierung eines Laserstrahles in einem nichtlinearen Kerr-Medium [30]) Halbleiterelemente und sättigbare Absorber in Form von nichtlinearen Halbleiterspiegeln zum Einsatz kommen [32, 39].

Wie bereits erwähnt, sind kurze und vor allem ultrakurze Laserpulse für die Mikromaterialbearbeitung von großem Interesse, da eine kürzere Pulsdauer im Wesentlichen mit einer schonenderen Bearbeitung bzw. Ablation mit geringeren Materialwechselwirkungen einhergeht. Des Weiteren ermöglichen gepulste Laser besonders hohe Präzision und Qualität bei kurzen Prozesszeiten [40, 41].

Grundsätzlich wird das Abtragen von Material mit einem gepulsten Laser als Ablation bezeichnet. Die zum Einsatz kommende Laserstrahlung hat dabei meist sehr hohe Pulsleistungen und eine hohe Leistungsdichte. Dadurch wird das Material an einer kleinen Stelle sehr schnell stark erhitzt und es kommt zur Ausbildung eines Plasmas an der Oberfläche.

Bei Femtosekunden-Pulsen erreichen die Elektronen innerhalb sehr kurzer Zeit hohe Temperaturen, was zur Anregung thermischer Schwingungen der Atomkerne führt und das Aufbrechen chemischer Bindungen ermöglichen kann. Bei Nichtmetallen kann die Bestrahlung auch zu Coulomb-Explosionen führen. Bei diesen werden Elektronen aus der Oberfläche des Materials herausgelöst und dabei ein Teil der entstandenen positiven Ionen durch Coulomb-Abstoßung herausgeschleudert. Hingegen führt die Energie von Laserpulsen im Nanosekundenbereich meist zum starken Aufheizen der zu bearbeitenden Oberfläche. Da der Energietransport durch Wärmeleitung nur sehr langsam abläuft, konzentriert sich die Energie des Lasers auf eine sehr dünne Schicht, weshalb die Oberfläche sehr hohe Temperaturen erreicht und das Material schlagartig verdampft. Reicht die Leistungsdichte des Lasers aus, kann durch Ionisation ein Plasma des abgetragenen Materials entstehen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die thermischen Einflüsse auf das umliegende Material

mit kürzerer Pulsdauer geringer werden. So führen kürzere Laserpulse zu schärferen Kanten und präziseren Strukturen (vgl. Abbildung 1, 2). Zudem wird die thermische Belastung auf das umliegende Gebiet reduziert, was die Bearbeitung von besonders empfindlichen Stoffen ermöglicht. Darüber hinaus wird die Ausbildung der Wärmeeinflusszone auch durch die Größe des Laserspots, die Aufenthaltsdauern der Elektronen im angeregten Zustand und die Wärmeleiteigenschaften des Materials bestimmt [40, 42].

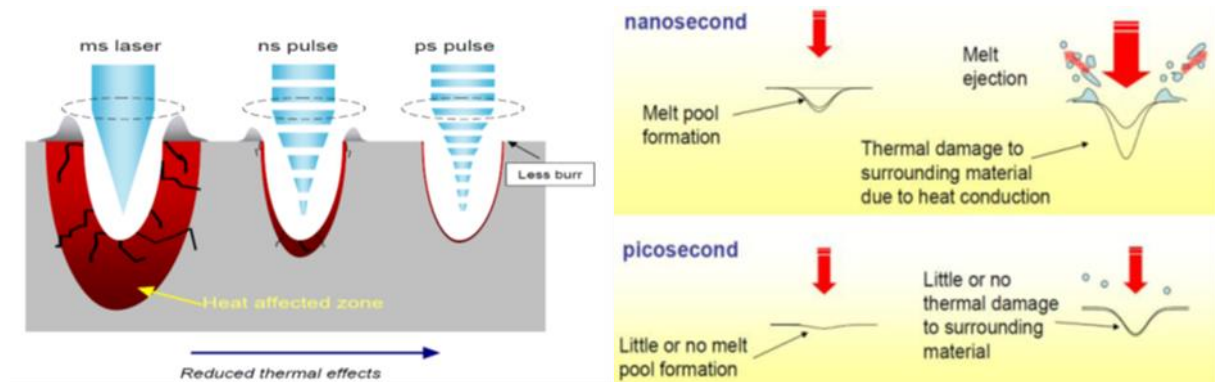


Abbildung 1: Auswirkungen unterschiedlicher Pulsdauern – Wärmeeinflusszone; kalte Ablation, entnommen aus [43]

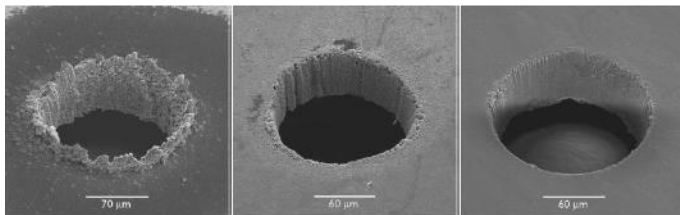


Abbildung 2: Si-Wafer (Dicke 40 µm), gebohrt mit 24 ns (links), 15 ps (Mitte), 150 fs-Laserpulsen (rechts), entnommen aus [44]

Es bieten sich zwei Modelle an, um den ablativen Materialabtrag zu erklären: das photothermische und das photochemische Ablationsmodell.

Das photothermische Modell erklärt, dass die gesamte zufließende Wärmemenge nur noch der Verdampfung des Targetmaterials dient, sobald die Sublimationstemperatur an einem Ort erreicht ist und sich die Temperatur dort nicht weiter erhöht. Dies erklärt zudem die materialspezifische Ablationsschwelle. Des Weiteren lässt sich mit diesem Modell erklären, dass stark reflektierende, genauso wie nur schwach absorbierende Materialien hohe Energieflussdichten für den Einsatz der Ablation erfordern [45].

Das grundlegende Prinzip der photochemischen Ablation ist der nicht-thermische Bindungsbruch. Dieser kann entweder direkt durch Photodissoziation erfolgen oder indirekt durch Energietransfer, beispielsweise über Defekte oder Verunreinigungen. Dabei ist, wenn die Photonenenergie des einfallenden Laserlichts über der Bindungsenergie der bestrahlten Molekülgruppen liegt, die direkte Photodissoziation wahrscheinlicher. Der Bindungsbruch kann bei hohen Photonendichten auch durch Multiphotonenabsorption erfolgen. Allgemein

erfolgt nach dem photochemischen Modell Ablation dann, wenn die Anzahl der aufgebrochenen Bindungen, innerhalb einer Schicht Δz , einen kritischen Wert übersteigt. Diese Schichtdicke wird durch die Schwellfluenz F_{TH} und eine Fluenz $F > F_{TH}$ folgendermaßen über das BEERsche Gesetz bestimmt.

$$\Delta z = \frac{1}{\alpha_{eff}} \cdot \ln\left(\frac{F}{F_{TH}}\right) \quad (1)$$

Dabei gibt α_{eff} den effektiven Absorptionskoeffizienten an. Demnach verlassen einzelne Atome, Moleküle oder ganze Monomergruppen die bestrahlte Oberfläche [46].

Zur Abschätzung des Einflusses thermischer Transportvorgänge während der Ablation auf Polymeroberflächen kann die thermische Eindringtiefe l_{th} betrachtet werden [47]. Die thermische Eindringtiefe kann mit

$$l_{th} \approx 2 \cdot (a \cdot \tau)^{1/2} \quad (2)$$

beschrieben werden und beschreibt den örtlichen Temperaturabfall auf $1/e$ als Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung, wobei a die Temperaturleitzahl und τ die Dauer des Laserpulses angibt [46]. Ist die thermische Eindringtiefe l_{th} des bestrahlten Polymers in Bezug auf die Pulsdauer klein gegenüber der optischen Eindringtiefe α^{-1} , so ist die Ablationstiefe pro Laserpuls überwiegend abhängig von der Fluenz und weniger von der Pulsdauer. Dies gilt für schwach absorbierende Polymere oder für hinreichend kurze Laserpulse. Bei sehr stark absorbierenden Polymeren oder längeren Laserpulsen hingegen, bei denen die thermische Eindringtiefe nicht zu vernachlässigen oder größer gegenüber der optischen Eindringtiefe ist, müssen Wärmeverluste berücksichtigt werden [47]. Die optische Eindringtiefe beschreibt die von Licht im Material zurückgelegte Weglänge, nach der die Intensität durch Absorption und Streuung auf den e -ten Teil abgefallen ist [48].

2.3 Polylactid für künstliche Zellträgerstrukturen

Biodegradierbare Polymere, insbesondere solche aus der Familie der Polylactide (PLA), gewinnen in der Orthopädie immer mehr an Bedeutung. Diese Polymere werden durch Hydrolyse und enzymatische Aktivität abgebaut und weisen diverse mechanische und physikalische Eigenschaften auf, welche für bestimmte Anwendungen geeignet konstruiert werden können. Ihre Zersetzungseigenschaften hängen von verschiedenen Parametern ab, unter anderem von der Molekularstruktur, der Kristallinität und dem Copolymerverhältnis. Diese Biomaterialien gewinnen auch im Bereich des *tissue engineering* schnell an Anerkennung, da sie zu porösen Gerüsten oder Trägern von Zellen, extrazellulären Matrixkomponenten und bioaktiven Wirkstoffen verarbeitet werden können [12].

In der regenerativen Medizin werden künstliche, biologische Gewebe gebraucht, um geschädigtes und zerstörtes Körpergewebe zu ersetzen bzw. um die Regeneration zu

unterstützen. Von besonderem Interesse sind dabei biologisch abbaubare Polymere wie Polylactid (PLA) [1].

2.3.1 Zellträger für die Geweberegeneration

Das Prinzip beim Einsatz von Zellträgern für die Geweberegeneration ist dabei folgendes: bei einer Biopsie werden körpereigene Zellen entnommen und diese dann zunächst im Labor kultiviert. Anschließend werden die Zellen auf eine Zellträgerstruktur (*scaffold*) aufgebracht, auf welcher sie sich vermehren und weiterwachsen sollen. Diese besiedelte Zellträgerstruktur wird dann wieder in den Körper – in das geschädigte Gewebe – eingesetzt, um so die Geweberegeneration voranzutreiben und zu unterstützen (vgl. Abbildung 3) [11].

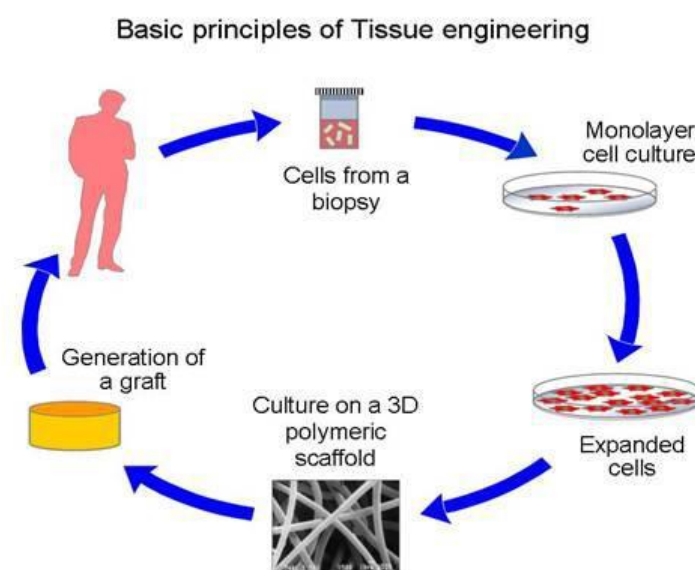


Abbildung 3: Grundprinzip der Gewebekultur, entnommen aus [49]

Ziel der Zellträgerstrukturen ist es, dass die eingesetzten Zellen aus der Trägerstruktur in den Körper herauswachsen und Körperzellen in den Zellträger hinein (vgl. Abbildung 4) [50].

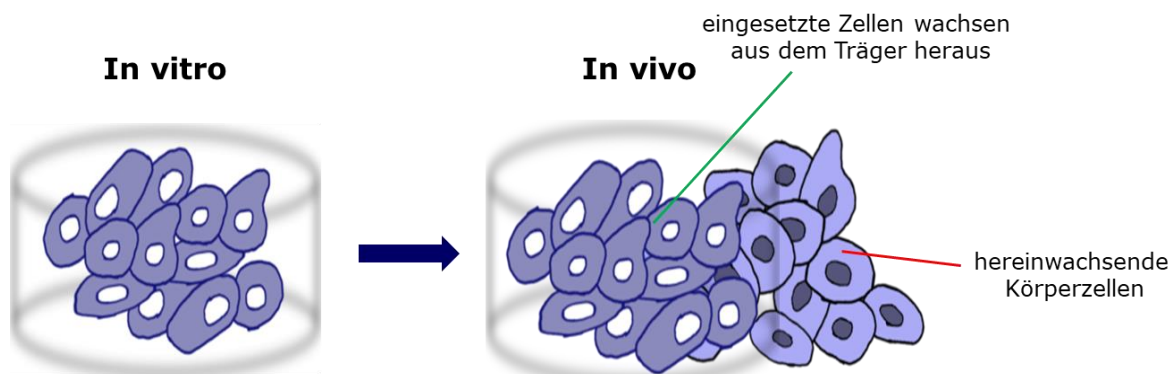


Abbildung 4: strukturierter Träger mit Zellen; In vitro/In vivo, entnommen aus [50]

Die Trägerstruktur soll dann vom Körper abgebaut werden [50].

Daher ist PLA ein interessantes Polymer, da es, wie bereits erwähnt, biokompatibel und biodegradierbar ist. Komponenten aus PLA sind in der Orthopädie bzw. in der Medizin bereits etabliert und finden dort diverse Anwendungen, wie z. B. für Fixierstäbe, Platten, Schrauben, Nähte, Nahtankern u. ä. (vgl. Abbildung 5) [12].

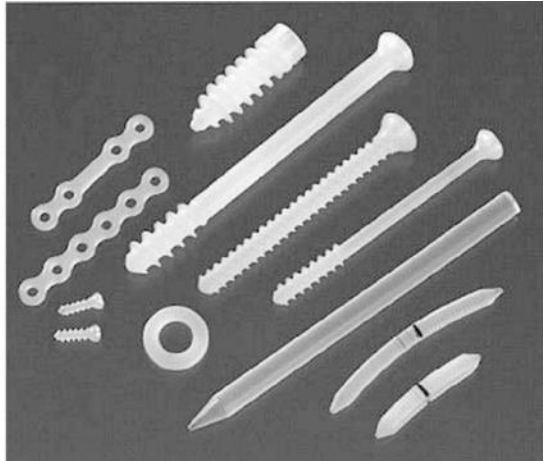


Abbildung 5: Komponenten aus PLA (links), entnommen aus [51]; Strukturformel PLA (rechts), entnommen aus [52]

Für die Zellbesiedlung soll aber nicht nur PLA in solider Form (Bulk) zum Einsatz kommen, sondern auch Nanofaservliese aus PLA. Solche Nanofaservliese können im sogenannten *electrospinning*-Verfahren hergestellt werden. Diese elektrogenesponnenen Nanofaservliese sind wegen ihrer Struktur und ihrem großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis vielversprechende Kandidaten für *scaffolds* als Zellträgerstrukturen [2, 3].

2.3.2 Elektrogenesponnene Nanofaservliese aus Poly(L-lactid)

Das PLA-Nanofaservlies ist ein dünnes, nanofibrilläres Material und besteht aus unzähligen Fasern mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern. Mit Hilfe des *electrospinning*-Verfahrens können Fasern mit Durchmessern von nur wenigen Nanometern hergestellt werden. Das Prinzip ist einfach: Ein an der Öffnung einer mit Polymerlösung oder -schmelze befüllten Kapillare hängender Tropfen, wird einem starken, elektrischen Feld ausgesetzt. Im Falle der Herstellung von PLA-Nanofaservliesen wird Bulkmaterial in einem Lösungsmittel gelöst und mittels eines elektrischen Feldes, welches zwischen Kanülenspitze und einer Kollektorplatte anliegt, gestreckt. Liegt eine entsprechende Feldstärke an, wird der Tropfen an der Spitze der Kanüle deformiert, es entsteht ein sogenannter *Taylor Cone* (vgl. Abbildung 6) und das Material bildet Fasern. Dabei verdampft das Lösungsmittel. Abhängig von den eingestellten Parametern entstehen nun Fasern oder Tropfen, welche dann auf der Gegenelektrode abgeschieden werden. Die Faserstruktur kann dabei variieren (vgl. Abbildung 7) [2, 3, 53].

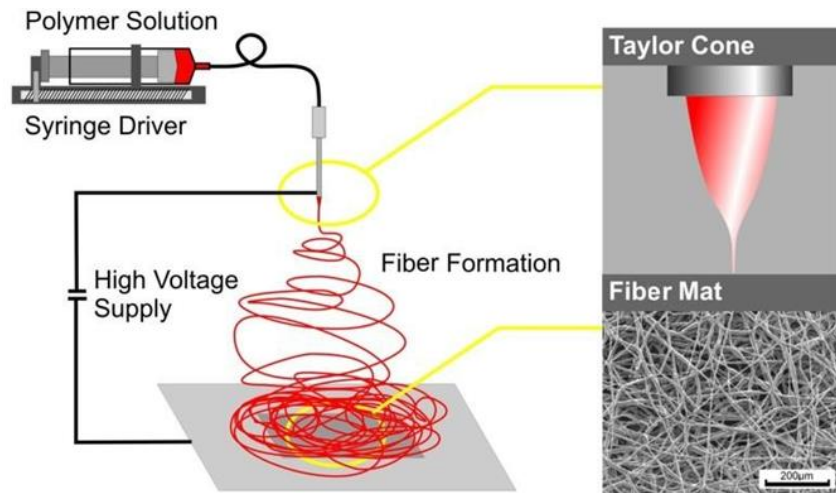


Abbildung 6: electrospinning von Nanofasern, entnommen aus [54]

Die Elektrode bildet meist die Metallkapillare der Spritze mit der zu verspinnenden Lösung. Die Gegenelektrode kann mit einem Substrat versehen werden, unterschiedliche Formen besitzen und befindet sich in einem bestimmten Abstand. Auf diese werden die Fasern anschließend gesponnen [2, 3, 53].

Folgende Parameter wurden für das Spinnen der in dieser Arbeit verwendeten PLLA-Nanofaservliese (vgl. Abbildung 7) benutzt (vgl. Tabelle 1):

Tabelle 1: Lösung von PLLA-Bulkmaterial in Hexafluorisopropanol (HFIP)

Konzentration:	10% (w/v)
Distanz zwischen Nadelspitze und Elektrode:	120 mm
Zuflussrate:	30 µl/min
Hochspannung:	15 kV

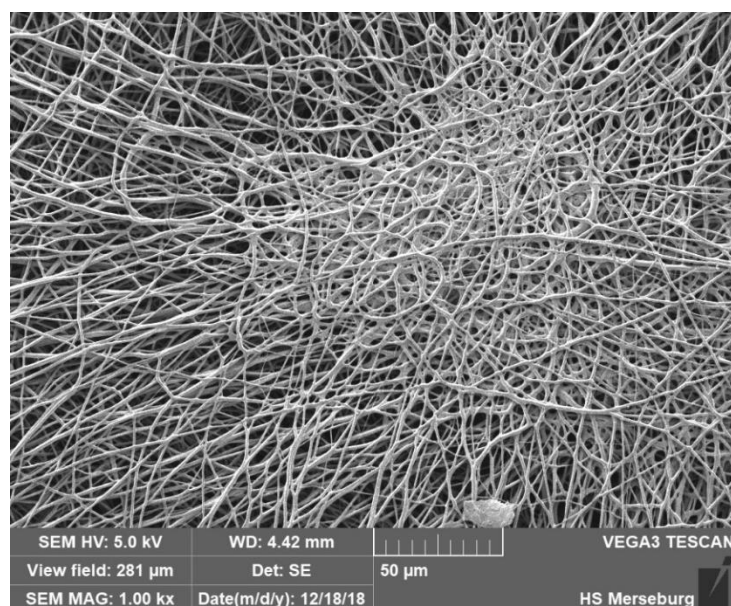


Abbildung 7: un bearbeitetes PLLA-Nanofaservlies (REM)

Bei einer Spinnzeit von einer Stunde erreicht man eine Schichtdicke von ca. 100 μm , bei einer Fläche von ca. 100 cm^2 . Es werden Faserdurchmesser im Mittel von ungefähr 500 nm erzielt (vgl. Diagramm 1) und eine Porosität p_{nw} [55] mit $p_{nw} = (\rho_B - \rho_{nw}) / \rho_B$ von ca. 84 % berechnet [56].

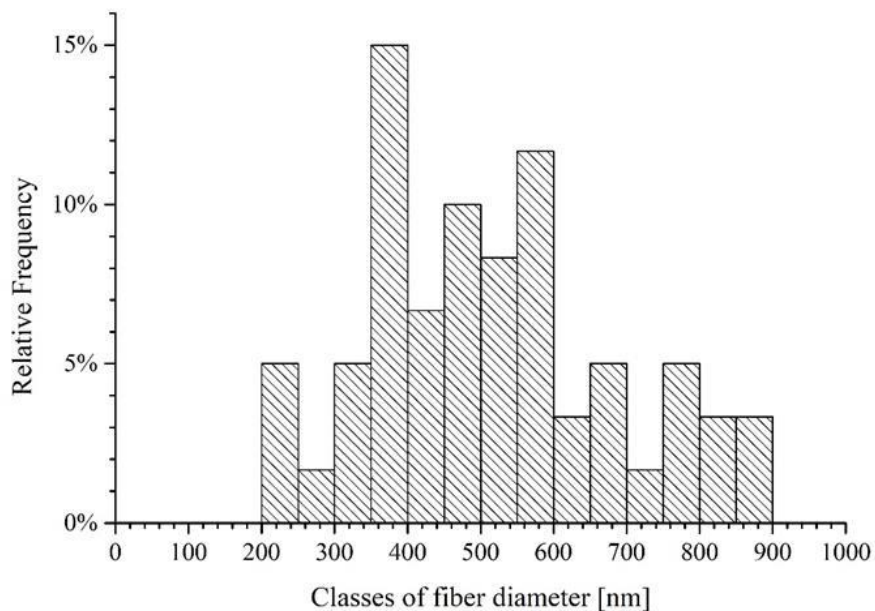


Diagramm 1: Faserdurchmesserverteilung der PLLA-Nanofaservliese, entnommen aus [56]

Wie bereits erwähnt, bieten diese elektrogewebenen Nanofaservliese aufgrund ihrer großen Oberfläche bei relativ kleinem Volumen und ihrer strukturellen Beschaffenheit aussichtsreiche Möglichkeiten für Zellträgerstrukturen. Da die Vliesoberfläche so aber stark hydrophob ist, wurde sich verschiedener Lasersysteme bedient, um die Oberfläche gezielt zu strukturieren und damit das Benetzungsverhalten zu beeinflussen.

3 Material und Methoden

3.1 Verwendete Lasersysteme

Im Folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten Lasersysteme beschrieben, mit denen die verschiedenen PLLA-Proben und Nanofaservliese bearbeitet wurden. Für die Oberflächenstrukturierung kamen drei verschiedene Lasersysteme zum Einsatz: der FLARE UV-Laser der Firma LUMANOVA, im Folgenden als UVNS1 bezeichnet, der MATRIX-Laser der Firma COHERENT, welcher im Folgenden als UVNS2 bezeichnet wird und der TALSIKER ULTRA der Firma COHERENT, im Folgenden UVPS genannt. Bei allen drei Lasersystemen handelt es sich um frequenzverdreifachte Neodym:YAG-Laser, welche mit UV-Laserpulsen bei 355 nm arbeiten.

Der Neodymlaser gilt als wichtigster Festkörperlaser, bei welchem die Strahlung von Nd^{3+} -Ionen erzeugt wird. Als Wirtsmaterial werden zu Laserzwecken meistens YAG-Kristalle (Yttrium-Aluminium-Granat – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) verwendet. Diese weisen eine hohe Verstärkung sowie geeignete mechanische und thermische Eigenschaften auf, um für sowohl kontinuierliche als auch gepulste Laser Verwendung zu finden [32].

3.1.1 Beschreibung des UVNS1-Lasersystems

Die UVNS1-Laseranlage wurde für die Bearbeitung der PLLA-Nanofaservliese und für die Strahlprofilanalyse bzw. die D^2 -Messung auf Polyimid (PI) (vgl. Abschnitt 4.1, 4.3) benutzt. In der folgenden Tabelle 2 sind die allgemeinen Eigenschaften und Parameter des Lasersystems, die, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, ermittelt oder aus dem *User Manual* und Dokumentationen vorangegangener studentischer Projekte entnommen wurden, dargestellt.

Tabelle 2: Parameter des UVNS1-Lasersystems [57–59]

UVNS1-Laser (LUMANOVA FLARE UV)	
Wellenlänge	355 nm
Pulsdauer	1,9 ns
Pulsenergie	$\leq 53 \mu\text{J}$
Pulsfolgefrequenz	$\leq 200 \text{ Hz}$
Fokusbereich ($2 * \omega_0$)	14,22 μm^*
Beugungsmaßzahl M_x^2	4,241*
Beugungsmaßzahl M_y^2	2,184*
Brennweite der Fokussieroptik	25 mm

* aus eigenen Messungen (vgl. Abschnitt 4.1); aus Datenblatt: ($2 * \omega_0$) = 11,6 μm ; $M^2 < 2$

Welche Parameter bei der Mikrobearbeitung der PLLA-Nanofaservliese angewendet und welche Strukturen aufgebracht wurden, wird in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Der Aufbau und die Einrichtung der Anlage geschahen bereits im Rahmen vorhergehender studentischer Projekte. Die Systemanordnung für die in dieser Arbeit beschriebenen

Experimente ist in den nachfolgenden Abbildungen 8, 9 und 10 dargestellt. Im dazugehörigen, ebenfalls in vorangegangenen studentischen Projekten entstandenen MATLAB-Programm können Pulsenergie, Verfahrensgeschwindigkeit und Tischpositionen in x-, y- und z-Richtung eingestellt werden. Am Steuergerät für die Laserquelle kann die Pulsfolgefrequenz variiert werden.

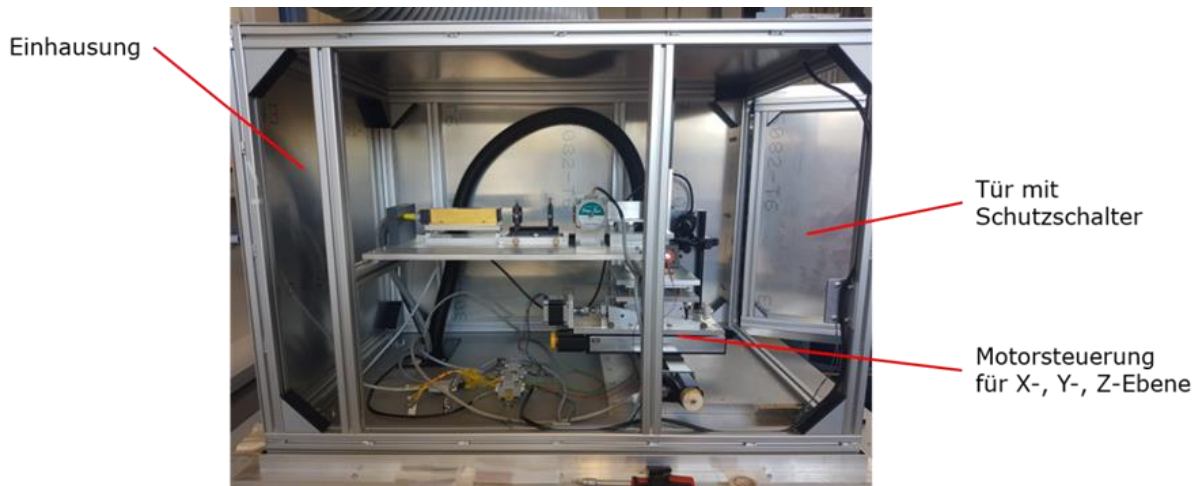


Abbildung 8: Aufbau der UVNS1-Laseranlage (Seitenansicht), entnommen aus [60]

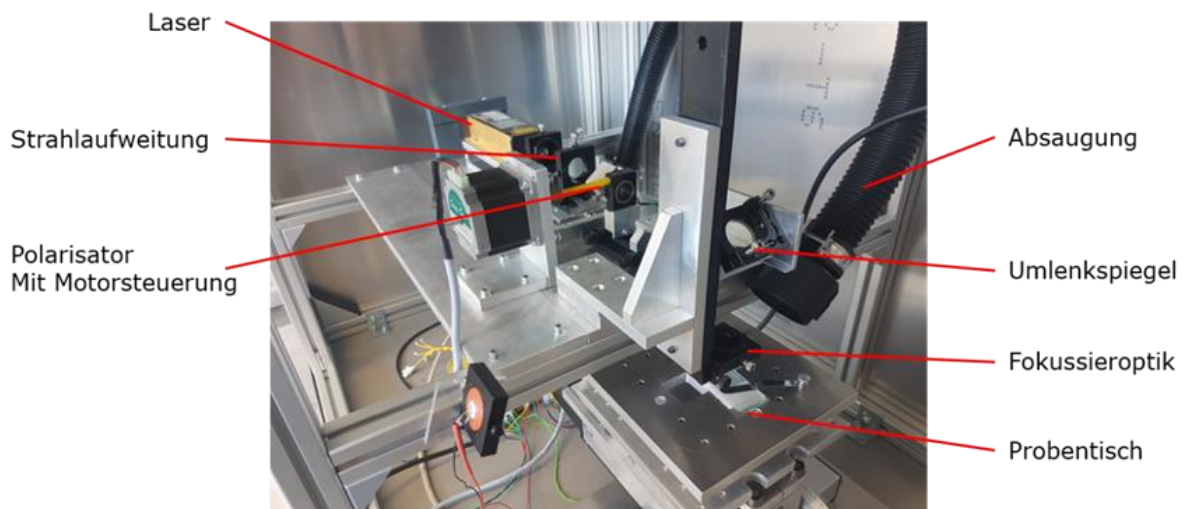


Abbildung 9: Aufbau der UVNS1-Laseranlage (Komponenten im Strahlengang), entnommen aus [60]

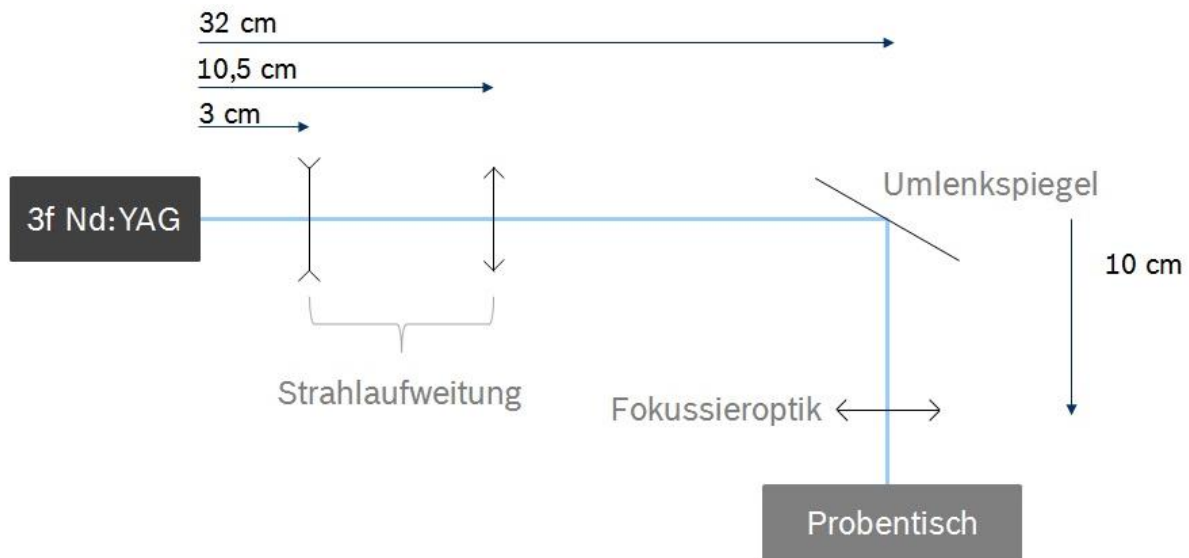


Abbildung 10: Strahlengang des UVNS1-Lasersystems, entnommen aus [58]

Nach dem Austritt aus der Laserquelle wird der Laserstrahl zunächst durch eine Streu- und eine Sammellinse aufgeweitet. Diese beiden Linsen sind in einem Abstand von 7,5 cm voneinander angeordnet. 21,5 cm nach der Teleskopanordnung wird der Strahl über einen Spiegel um 90° auf die Bearbeitungsebene umgelenkt. 10 cm unterhalb des Umlenkspiegels befindet sich eine Fokuslinse (25 mm Brennweite), mit Hilfe derer der zuvor aufgeweitete Strahl nun auf das zu bearbeitende Substrat fokussiert werden kann. Mittels eines verstellbaren Polarisators, welcher sich zwischen der Teleskopanordnung und dem Umlenkspiegel befindet (vgl. Abbildung 9), kann die Pulsenergie variiert werden.

3.1.2 Beschreibung des UVNS2-Lasersystems

Die UVNS2-Laseranlage wurde für die Bearbeitung sämtlicher in dieser Arbeit beschriebenen PLLA-Bulkproben benutzt. Die Bearbeitung und Auswertung der mit diesem Lasersystem bearbeiteten Proben werden in Abschnitt 4.2 beschrieben. In der folgenden Tabelle 3 sind die wichtigsten Arbeitsparameter des Lasersystems dargestellt.

Tabelle 3: Parameter des UVNS2-Lasersystems [61]

UVNS2-Laser (COHERENT MATRIX 355-1-60)	
Wellenlänge	355 nm
Pulsdauer	15 ns
Pulsenergie	≤ 82,3 μJ
Pulsfolgefrequenz	≤ 20 kHz
Fokusbrenndurchmesser (2 * ω₀)	14 μm
Beugungsmaßzahl M²	< 1,1
Brennweite der Fokussieroptik	103 mm

Der Aufbau der Anlage gleicht im Wesentlichen dem der UVPS-Anlage. Während eines Defekts am UVPS-System wurde es vorübergehend durch das USNS2-System ersetzt. Die

Systemanordnung bzw. der modellhafte Aufbau der Anlage ist in der nachfolgenden Abbildung 11 dargestellt. Der Probentisch und der Galvoscanner sind über das Programm SAM LIGHT, der Laser selbst über das Programm MATRIX CUSTOMER SOFTWARE zu steuern.

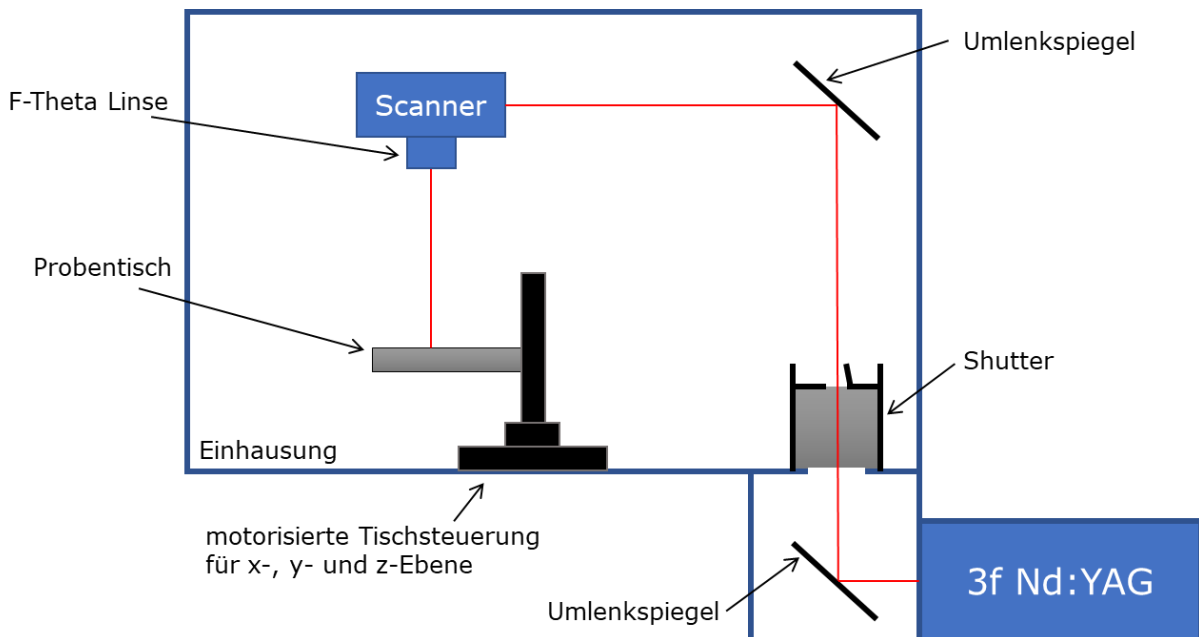


Abbildung 11: Aufbau und Strahlengang der UVNS2-Laseranlage

Nach dem Austritt aus dem 3f Nd:YAG-Laser mit integrierter Strahlaufweitung wird der Stahl über zwei Umlenkspiegel zuerst zur Seite und dann nach oben gelenkt (in Abbildung 11 wurde aufgrund der besseren Übersicht nur ein Spiegel dargestellt). Anschließend läuft der Strahl durch eine Shuttervorrichtung, die mit dem *interlock* der Gehäusetür verbunden ist und manuell geöffnet werden muss. Danach wird der Strahl über einen weiteren Umlenkspiegel in einen x-y-Galvo-Scanner geleitet. Durch diesen und die F-Theta-Linse wird der Laserstrahl dann auf dem Probentische bzw. der zu bearbeitenden Probe positioniert und fokussiert. Mittels der motorisierten Tischsteuerung kann die Probe in x-, y- und z-Richtung bewegt werden.

3.1.3 Beschreibung des UVPS-Lasersystems

Das UVPS-Lasersystem wurde aufgrund eines Defekts repariert und anschließend wieder statt des UVNS2-Systems in der Anlage verbaut. Mit dem System wurde eine Strahlprofilanalyse und die Versuche zur Perforierung von PLLA-Nanofaservlies durchgeführt. In der folgenden Tabelle 4 sind die wichtigsten Arbeitsparameter des Lasersystems, die, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, ermittelt oder aus dem dazugehörigen Datenblatt entnommen wurden, dargestellt.

Tabelle 4: Parameter des UVPS-Lasersystems

UVPS-Laser (COHERENT TALISKER ULTRA)	
Wellenlänge	355 nm
Pulsdauer	15 ps
Pulsenergie	$\leq 20,54 \mu\text{J}$
Pulsfolgefrequenz	$\leq 200 \text{ kHz}$
Fokussdurchmesser ($2 * \omega_0$)	$39,11 \mu\text{m}^*$
Beugungsmaßzahl M^2	$6,337^*$
Brennweite der Fokussieroptik	103 mm

* aus eigenen Messungen (vgl. Abschnitt 4.1); aus Datenblatt: $(2 * \omega_0) = 14 \mu\text{m}$; $M^2 < 1,3$

Wie bereits in der Tabelle 4 zu erkennen, wurde eine Veränderung der Strahlqualität aufgrund des Defekts am Lasersystem festgestellt.

Die Systemanordnung bzw. der modellhafte Aufbau der Anlage ist in der nachfolgenden Abbildung 12 dargestellt. Der Probenstisch und der Galvoscanner sind über das Programm SAM LIGHT, der Laser selbst über eine externe Steuereinheit, an der u. a. die Abschwächung der Pulsenergie, die Pulsfolgefrequenz oder Pulsmodi eingestellt werden können, zu bedienen.

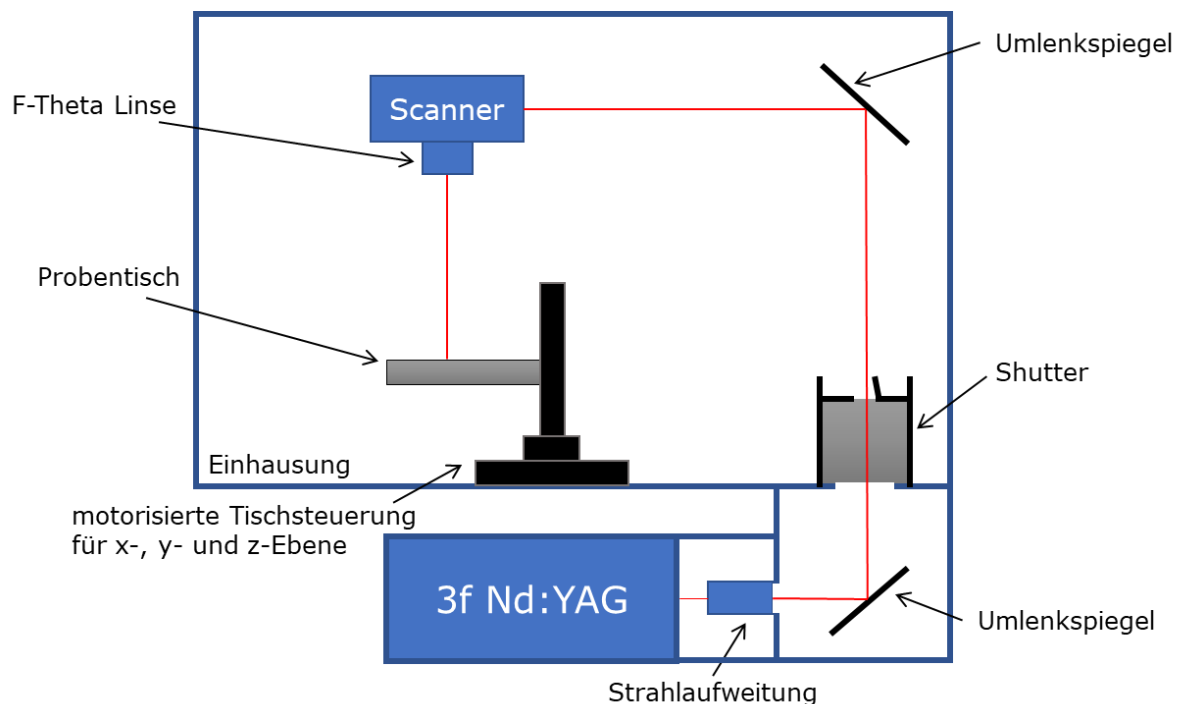


Abbildung 12: Aufbau und Strahlengang der UVPS-Laseranlage

Der Aufbau und Strahlengang der UVPS-Anlage ist größtenteils identisch zu dem der UVNS2-Anlage, da hier dieselbe Anordnung bzw. dieselben optischen Elemente benutzt wurden. Lediglich kommt hier eine andere Laserquelle (UVPS) zum Einsatz, welche auf der anderen Seite platziert ist. Nach Austritt des Strahls aus der Laserquelle durchläuft dieser

ein externes Teleskop zur Strahlaufweitung bevor er auf die Spiegelanordnung trifft. Der nachfolgende Strahlenverlauf ist dem des UVNS2-Systems identisch (vgl. Abschnitt 3.1.2).

3.2 Strahlprofilanalyse und Ablationsschwellenbestimmung

Um die Strahlprofile und optischen Eigenschaften der verwendeten Lasersysteme zu untersuchen, wurde sich verschiedener Möglichkeiten der Strahlprofilanalyse bedient. Es wurde die Fokusslage des UVNS1-Lasersystems überprüft und für die Bestimmung des Fokusradius D^2 -Messungen mit dem UVNS1- und dem UVPS-Lasersystem durchgeführt. Bei Letzterem wurde zudem die *knife-edge* Methode angewendet.

Um den Fokusradius ω_0 mit Hilfe des D^2 -Modells zu bestimmen, wird folgende Ausgangsformel für den Strahldurchmesser ultrakurzer Laserpulse genutzt [62]:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \cdot \ln\left(\frac{F_{AV}}{F_{TH}}\right) = 2\omega_0^2 \cdot \ln(F_{AV}) - 2\omega_0^2 \cdot \ln(F_{TH}) \quad (3)$$

mit der Pulsfluenz:
$$F_{AV} = \frac{Q}{\pi \cdot \omega_0^2} \quad (4)$$

(3) mit (4) zu:
$$D^2 = 2 \cdot \omega_0^2 \cdot \ln(Q) - 2 \cdot \omega_0^2 \cdot \ln(\pi \cdot \omega_0^2) - 2 \cdot \omega_0^2 \cdot \ln(F_{TH}) \quad (5)$$

lineare Funktion:
$$y = m \cdot x + n \quad (6)$$

Mit Hilfe der linearen Funktion der Trendlinien aus den graphischen Darstellungen der Messungen, lässt sich aus dem Anstieg m der Fokusradius ω_0 berechnen:

$$m = 2 \cdot \omega_0^2 \quad \rightarrow \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{m}{2}} \quad (7; 8)$$

Die Schwellfluenz F_{TH} kann aus dem Durchgang durch die y-Achse n wie folgt berechnet werden:

$$n = -2 \cdot \omega_0^2 \cdot \ln(\pi \cdot \omega_0^2) - 2 \cdot \omega_0^2 \cdot \ln(F_{TH}) = -2 \cdot \omega_0^2 \cdot \ln[(\pi \cdot \omega_0^2) \cdot F_{TH}] \quad (9)$$

$$\frac{n}{-2 \cdot \omega_0^2} = \ln[(\pi \cdot \omega_0^2) \cdot F_{TH}] \quad (10)$$

$$e^{\left(\frac{n}{-2 \cdot \omega_0^2}\right)} = (\pi \cdot \omega_0^2) \cdot F_{TH} \quad (11)$$

$$F_{TH} = \frac{e^{\left(\frac{n}{-2 \cdot \omega_0^2}\right)}}{\pi \cdot \omega_0^2} \quad (12)$$

In der graphischen Darstellung von D^2 in Abhängigkeit von $\ln(F)$ befindet sich $\ln(F_{TH})$ an der Nullstelle des Graphen (vgl. Diagramm 7).

Der Fokusradius ω_0 kann zudem mit der sogenannte *knife-edge* Methode bestimmt werden. Bei dieser Methode handelt es sich um ein sehr bekanntes Verfahren [63, 64], welches

erlaubt das Strahlprofil eines Gauß-Strahls auf eine einfache und sehr kostengünstige Weise zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Strahlprofils eines Laserstrahls mittels *knife-edge* Methode wird die Pulsenergie des Laserstrahls gemessen, während eine Rasierklinge in definierten Schritten in den Strahlquerschnitt bewegt wird (vgl. Abbildung 13). Dabei ergeben sich, durch das teilweise Verdecken des Laserstrahls, verschiedene Pulsenergien für die jeweiligen x-Positionen der Klinge. Diese Messung wird anschließend an verschiedenen z-Positionen wiederholt, um das Strahlprofil mit den dazugehörigen Strahlparametern, wie Fokusradius und Öffnungswinkel, zu ermitteln. Der Vollständigkeit halber müssten die Messungen sowohl mit dem Verschieben der Klinge in x- als auch in y-Richtung durchgeführt werden. Für die Versuche in dieser Arbeit wurde allerdings nur das Strahlprofil in der x-z-Ebene untersucht.

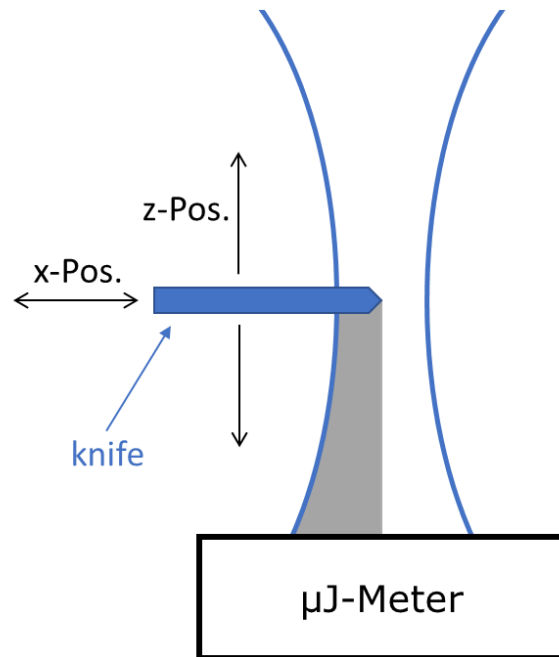


Abbildung 13: schematische Darstellung einer Messung des Strahlprofils eines Laserstrahls mittels *knife-edge* Methode

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde die Rasierklinge in 2 µm-Schritten auf Höhe der Fokusslage und jeweils 100 µm, 500 µm und 1000 µm darüber und darunter, in x-Richtung verschoben. Im Abschnitt 4.1 ist beispielhaft die Messung auf Höhe der Fokusslage dargestellt (vgl. Diagramm 10).

Um den Fokusradius bzw. den Strahldurchmesser zu bestimmen, wird der Abstand zwischen den Punkten, an denen die gemessene Leistung bzw. Pulsenergie noch 10 % ($\triangleq x_{10}$) bzw. 90 % ($\triangleq x_{90}$) der ursprünglichen Pulsenergie beträgt, gemessen. Dieser Abstand wird als x_{10-90} bezeichnet. Laut Referenz [65] gilt:

$$x_{10-90} = 2 \cdot 0,64\omega_x(z) = 1,28\omega_x(z) \quad (13)$$

Somit ergibt sich eine Möglichkeit, aus der der $1/e^2$ -Radius bestimmt werden kann, indem nur zwei Messungen durchgeführt werden [65].

Durch einen Fit mit

$$\omega_x(z) = \sqrt{\omega_0^2 + (\theta \cdot (z - z_0))^2} \quad (14)$$

kann dann der Verlauf des Strahlprofils ermittelt werden.

3.3 Analysemethoden

In diesem Abschnitt werden die Geräte und Methoden vorgestellt und erläutert, die für die Auswertung und Analyse, der in dieser Arbeit bearbeiteten und unbearbeiteten Materialproben genutzt wurden.

3.3.1 Mikroskopie

Für die mikroskopische Auswertung und die Aufnahmen der Bilder in dieser Arbeit wurden drei verschiedene Mikroskope genutzt. Mit dem optischen Mikroskop OLYMPUS BX60-F wurden sich oftmals erste Überblicke verschafft und zum Teil Lochdurchmesser, Linienbreiten, Linienabstände und andere Strukturgrößen gemessen. Das Mikroskop verfügt dabei über vier verschiedene Objektive mit 5-facher, 10-facher, 20-facher und 50-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen können mit dem dazugehörigen Programm STREAM ESSENTIALS erstellt werden [66].

Sowohl für die Tiefenmessungen von Löchern und anderer Strukturen und die Erstellung von isometrischen Abbildungen und 2D-Profilen als auch für die Bestimmung der Rauwerte wurde das Konfokalmikroskop KFM der Firma OPM-MESSTECHNIK verwendet. Das Mikroskop detektiert mittels einer rotierender Nipkowscheibe und durch die tiefendiskriminierende Wirkung des Strahlengangs gelangen nur Bildteile in unmittelbarer Nähe zum Fokus zur Abbildung und Auswertung [67, 68]. Letztere wurde mit dem Programm INSPECTOR durchgeführt.

Für die hochaufgelösten und stark vergrößerten Aufnahmen, z. T. auch für Größenmessungen, wurde das Rasterelektronenmikroskop VEGA3 der Firma TESCAN verwendet. Dieses REM-System arbeitet mit einer Wolfram-Kathode als Elektronenquelle und ermöglicht Aufnahmen mit bis zu 200000-facher Vergrößerung [69]. Für die Steuerung, Analyse und Erstellung der Aufnahmen wurde das Programm VEGATC genutzt.

3.3.2 Kontaktwinkelmessung

Der Begriff Benetzbarkeit beschreibt das Bestreben eines Festkörpers bzw. einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit, mit der er in Kontakt tritt, eine gemeinsame Grenzfläche zu bilden [70]. Die Benetzbarkeit einer Oberfläche wird durch den Kontaktwinkel θ definiert. Um die Benetzbarkeit der verschiedenen bearbeiteten und unbearbeiteten PLLA-Proben zu bestimmen, wurden diverse Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die statische Kontaktwinkelmessung bzw. die Messung von Fortschreitungs- und Rückzugswinkel ist entscheidend, um die Benetzbarkeit bzw. das Be- und Entnetzungsverhalten einer Oberfläche eines Materials zu bestimmen. Für die Messung wird mit Hilfe einer Spritze ein Tropfen einer Flüssigkeit definierten Volumens auf die Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes abgesetzt. Dabei wird das Verhalten des Tropfens auf der Oberfläche des Materials von einer Kamera registriert und mittels eines Programms ausgewertet, indem die Winkel zwischen den Tangenten in den Kontaktpunkten zwischen Tropfen und Materialoberfläche und der vorher definierten

Basislinie – die Kontaktebene zwischen Tropfen und Oberfläche – gemessen werden [71, 72].

Für diese Messungen kam in den Versuchen der DROP SHAPE ANALYZER DSA25E der Firma KRÜSS zum Einsatz. Mit diesem lassen sich beispielsweise Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern oder freie Oberflächenenergien bestimmen. Zur Auswertung wurde die Software ADVANCE benutzt [73, 74].

3.3.2.1 Statische Kontaktwinkelmessung

Bei den statischen Kontaktwinkelmessungen wird ein Tropfen VE-Wasser mit vorher festgelegtem Volumen auf die Oberfläche eines Materials aufgebracht und sein Verhalten auf dieser beobachtet, ohne dass das Tropfenvolumen während der Messung verändert wird. Bei einem Kontaktwinkel bis 90° gilt das Material als benetzbar (hydrophil), bei einem Kontaktwinkel über 90° als nicht benetzbar (hydrophob) (vgl. Abbildung 14). Bei Kontaktwinkeln bis 45° spricht man von einer guten Benetzbarkeit und die vollständige Benetzung ($\theta = 0^\circ$) wird als Spreitung bezeichnet. Bei ultrahydrophoben Oberflächen nähert sich der Kontaktwinkel dem theoretischen Grenzwert von 180° und man spricht von dem sogenannten Lotuseffekt [72, 75].

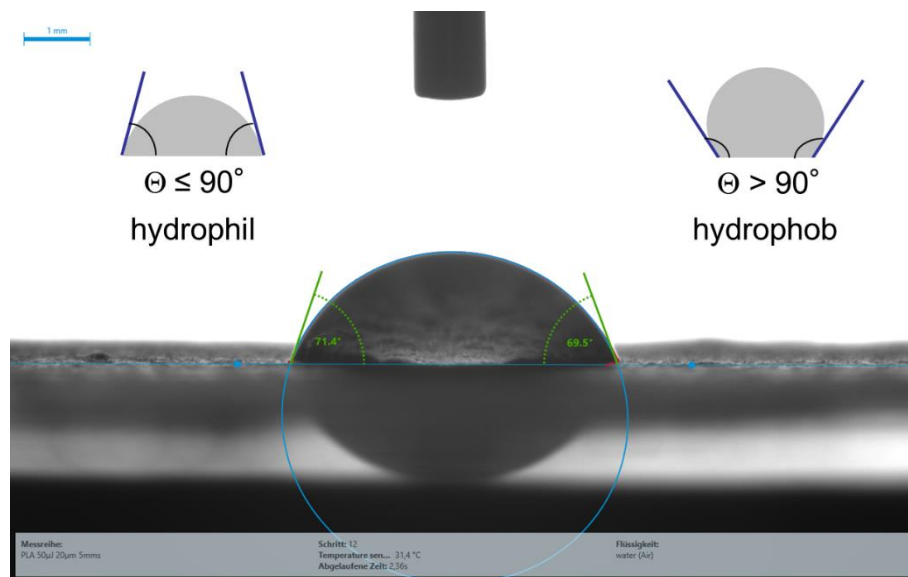


Abbildung 14: stat. Kontaktwinkelmessung, Beispiel

Da in dieser Arbeit die Benetzbarkeit der verschiedenen Proben durch Laserbearbeitung verändert werden soll, ist davon auszugehen, dass dies mit einer Änderung der Oberflächenmorphologie der Proben einhergeht. So wird der Kontaktwinkel nicht nur durch Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Proben, sondern auch durch die Änderung der Oberflächenstruktur, der Heterogenität und anderen Faktoren beeinflusst. Der Einfluss der Oberflächenrauheit bzw. der Mikrostruktur auf den Kontaktwinkel wurde von Wenzel [76] (niedrigere Rauheitsgrade) und von Cassie und Baxter [77] (höhere Rauheitsgrade) erklärt. Nach dem Wenzel-Modell bringt eine größere Oberfläche und folglich eine größere

Grenzfläche der Wasser-Feststoff-Grenzfläche das Eindringen von Wasser in die Oberflächenhohlräume mit sich. Bei höheren Rauheitsgraden (Cassie-Baxter-Modell) treten Wassertropfen mit Lufteinschlüssen zwischen Wasser und rauher fester Oberfläche in Kontakt, dringen jedoch nicht in die Hohlräume der Materialoberfläche ein. In beiden Fällen kann der gemessene Kontaktwinkel von dem Ergebnis abweichen, welches für dasselbe Material, jedoch mit glatter Oberfläche, erhalten wurde (vgl. Abbildung 15).

Die folgende Beschreibung orientiert sich eng an den Ausführungen in Referenz [78].

Laut Wenzel besteht folgende Beziehung zwischen Rauheit und Kontaktwinkel:

$$\cos \theta_W = r' \cdot \cos \theta_0 \quad (15)$$

r' beschreibt hier den Rauheitskoeffizient. Der Rauheitskoeffizient gibt das Größenverhältnis der Gesamtoberfläche zur geometrisch auf eine Ebene projizierten Oberfläche an. Die Gleichung (15) von Wenzel kann allerdings nur bedingt angewendet werden, da davon ausgegangen werden muss, dass bei geringer Benetzung nicht alle Kapillare im Inneren einer rauhen Oberfläche mit Flüssigkeit gefüllt sind. Für den Zustand, bei dem nur ein Teil der gesamten Oberfläche mit der Flüssigkeit in Kontakt tritt, haben Cassie und Baxter folgende Beziehung formuliert:

$$\cos \theta_{CB} = r' \cdot f \cdot \cos \theta_0 + f - 1 \quad (16)$$

Für die Gleichungen (15) und (16) beschreibt θ_W bzw. θ_{CB} den Kontaktwinkel der rauhen Oberfläche und θ_0 den Kontaktwinkel der glatten Oberfläche ohne Laserbearbeitung. f stellt den Anteil der tatsächlich benetzten Fläche dar [78].

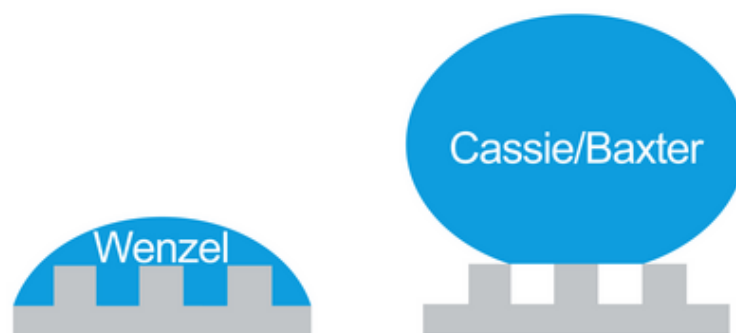


Abbildung 15: Grundzustände der Benetzung nach Wenzel und Cassie-Baxter, entnommen aus [78]

Vorläufige Berechnungen zu den Modellen von Wenzel und Cassie-Baxter für die in dieser Arbeit untersuchten Proben finden sich in den Untersuchungen von Götze et al. [79] und Götze [80]. Für die hier vorliegende Arbeit wurden noch keine neuen Cassie-Baxter- oder Wenzel-Berechnungen durchgeführt.

In dieser Arbeit wurden Tropfen mit einem Volumen von 2 μl für die statischen Kontaktwinkelmessungen auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe aufgebracht. Aus

vorangehenden Versuchen von Costa ging hervor, dass ein größeres oder kleineres Tropfenvolumen kaum einen bis keinen Einfluss auf den Kontaktwinkel hat [81]. Da sich die Kontaktwinkel, je nach Material und Oberflächenbeschaffenheit, im Verlauf der Messung verändern können, wurde sich für diese Arbeit darauf geeinigt, die statischen Kontaktwinkel für die verschiedenen Oberflächen bei einem Zeitpunkt von 10 s nach Aufbringen des Tropfens anzugeben, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Das Ablaufprogramm für die statischen Kontaktwinkelmessungen in dieser Arbeit, das mit der Software ADVANCE erstellt wurde, ist in der nachfolgenden Abbildung 16, dargestellt.

Automationsprogramm					
Proz.	Warten bis	Warten	Aktion	Modus	Intervall
<input checked="" type="checkbox"/> 1			Dosieren 2.0 µL 1.33 µL/s	Zum nächsten wenn fertig	
<input checked="" type="checkbox"/> 2			Videoaufnahme starten	Zum nächsten wenn fertig	
<input checked="" type="checkbox"/> 3			Dialog anzeigen ok	Zum nächsten wenn fertig	
<input checked="" type="checkbox"/> 4			Mehrfachmessung 10 s 5 fps	Zum nächsten wenn fertig	
<input checked="" type="checkbox"/> 5			Videoaufnahme stoppen	Zum nächsten wenn fertig	

Abbildung 16: Ablauf der statischen Kontaktwinkelmessungen [82]

Dabei wurde nach dem Dosieren eine Videoaufnahme erstellt, um den Verlauf der Benetzung festzuhalten und gegebenenfalls später erneut nachvollziehen zu können. Nachdem der Tropfen die Oberfläche berührt, wird mittels eines Dialogfensters um Bestätigung dessen gebeten, damit die Messung gestartet werden kann. Es handelt sich dabei um eine Mehrfachmessung über 10 s, um den gesamten Verlauf in diesem Zeitraum festzuhalten. Wie bereits erwähnt, wird in dieser Arbeit der letzte Messpunkt des Verlaufs als der jeweilige statische Kontaktwinkel angegeben. Die Ergebnisse der statischen Kontaktwinkelmessungen auf den verschiedenen PLLA-Proben werden in den Abschnitten 4.2.1 und 4.3.1 dargestellt und diskutiert.

3.3.2.2 Dynamische Kontaktwinkelmessung

Bei den dynamischen Kontaktwinkelmessungen wird ein Tropfen VE-Wasser eines bestimmten Volumens auf die Oberfläche eines Materials aufgebracht und anschließend – im Gegensatz zur statischen Kontaktwinkelmessung – das Tropfenvolumen bei in den Tropfen eingetauchter Spritzenadel vergrößert (Fortschreitwinkel) und anschließend wieder verkleinert (Rückzugswinkel). Dabei wird das Verhalten des Tropfens registriert und nach jeder Volumenänderung der Kontaktwinkel gemessen.

Der dynamische Kontaktwinkel ist der Kontaktwinkel, der im Zuge der Benetzung oder Entnetzung eines Festkörpers/einer Oberfläche auftritt. Während der Benetzung einer Oberfläche wird der sogenannte Fortschreitwinkel (auch als Fortschreitwinkel bezeichnet) und während der Entnetzung der sogenannte Rückzugswinkel gemessen (vgl. Abbildung 17). In der Regel ist der bei der Entnetzung auftretende Rückzugswinkel kleiner als der Fortschreitwinkel. Die Differenz dieser beiden dynamischen Kontaktwinkel wird als

Kontaktwinkelhysterese bezeichnet. Der Grad dieser Hysterese ist ein Maß für die Rauheit der Oberfläche des zu untersuchenden Festkörpers [83–86].

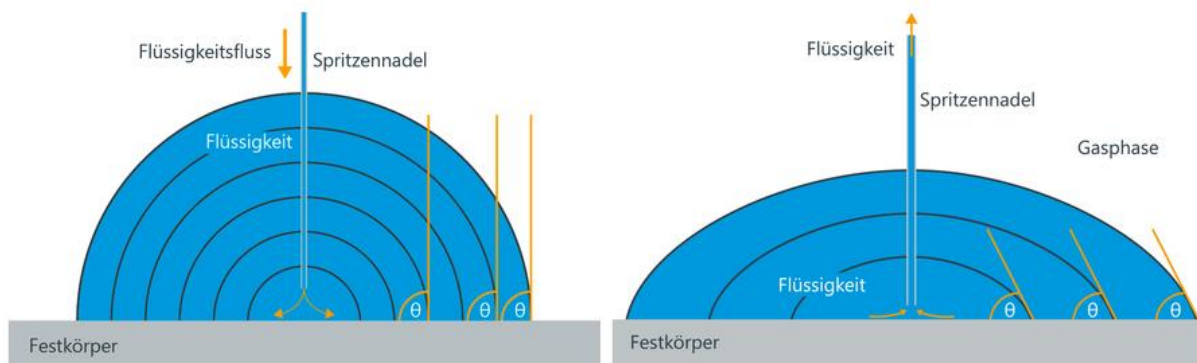


Abbildung 17: Messung des Fortschrittswinkels durch Volumenvergrößerung des Tropfens (links), entnommen aus [85]; Messung des Rückzugswinkels durch Volumenverkleinerung (rechts), entnommen aus [86]

Häufig wird bei Untersuchungen eher der Fortschrittswinkel als der statische Kontaktwinkel herangezogen, da dabei der Kontaktwinkel immer an einer frisch benetzten Stelle auf der Oberfläche und an vielen dicht beieinander liegenden Positionen gemessen wird. Dadurch können Zeiteffekte, wie z. B. Verdunstung, minimiert und lokale Inhomogenitäten auf der Oberfläche des Festkörpers herausgemittelt werden [83, 85].

Während sich die Verläufe von Fortschrittswinkeln bei verschiedenen Materialien oft ähnlich gestalten, können sich Verläufe von Rückzugswinkel stark voneinander unterscheiden. Nach Lam et al. ergeben sich vier verschiedene Typen von Rückzugswinkeln: 1. Rückzugswinkel, die sich mit der Zeit verringern; 2. Rückzugswinkel, die annähernd konstant verlaufen; 3. ein „stick/slip“ Rückzugsverlauf; 4. kein definierter Rückzugswinkel [87].

In der folgenden Abbildung 18 ist das Ablaufprogramm für die dynamischen Kontaktwinkelmessungen in dieser Arbeit dargestellt.

Automationsprogramm						
Proz.	Warten bis	Warten	Aktion	Modus	Intervall	
<input type="checkbox"/> 1			Videoaufnahme starten	Zum nächsten wenn fertig		
<input checked="" type="checkbox"/> 2			Fitmethode wählen Ellipse (Tangent-1)	Zum nächsten wenn fertig		
<input checked="" type="checkbox"/> 3			Dosieren 5,0 µL 2,0 µL/s	Zum nächsten wenn fertig		
<input checked="" type="checkbox"/> 4			Dialog anzeigen Eintauchen und Zentrieren	Zum nächsten wenn fertig		
<input checked="" type="checkbox"/> 5			Fortschrittswinkel	Mehrfach 45		0,5 s
<input checked="" type="checkbox"/> 5.1			Dosieren 1,0 µL 0,5 µL/s	Zum nächsten wenn fertig		
<input checked="" type="checkbox"/> 5.2			Einzelmessung	Zum nächsten wenn fertig		
<input checked="" type="checkbox"/> 6			Fitmethode wählen Tangent	Zum nächsten wenn fertig		
<input checked="" type="checkbox"/> 7			Rückzugswinkel	Mehrfach 50		0,5 s
<input checked="" type="checkbox"/> 7.1			Absaugen 1,0 µL 0,5 µL/s	Zum nächsten wenn fertig		
<input checked="" type="checkbox"/> 7.2			Einzelmessung	Zum nächsten wenn fertig		
<input type="checkbox"/> 8			Videoaufnahme stoppen	Zum nächsten wenn fertig		

Hier klicken für eine neue Prozedur.

Abbildung 18: Ablauf der dynamischen Kontaktwinkelmessungen [82]

Zuerst wurde ein Tropfen mit einem Volumen von 5 μl dosiert und auf die Oberfläche der Probe abgesetzt. Anschließend muss die Spritzennadel in den Tropfen eingetaucht und zentriert werden. Dabei sollte sich die Spitze der Nadel möglichst nah an der Oberfläche der Probe befinden, jedoch ohne diese zu berühren. Ist das Eintauchen und das Zentrieren erfolgt, muss dies in einem Dialogfenster bestätigt werden. Anschließend beginnt die Messung des Fortschrittswinkels. Dabei wird das Tropfenvolumen 45-mal um je 1 μl vergrößert, bis der Tropfen ein Volumen von 50 μl erreicht hat – angenommen es tritt keine Verdunstung oder Absorption durch die Probe auf – und nach jeder Volumenvergrößerung der Kontaktwinkel gemessen. Hier wurde meist die Fitmethode Ellipse (Tangent-1) gewählt, bei der von einer elliptischen Tropfenform ausgegangen wird. Ist das Tropfenvolumen 45-mal vergrößert worden, beginnt sofort die Absaugung bzw. die Volumenverkleinerung des Tropfens und damit die Messung des Rückzugswinkels. Hierbei wird nun das Tropfenvolumen bis zu 50-mal um 1 μl verringert und wieder jeweils pro Volumenänderung der Kontaktwinkel gemessen, bis der Tropfen vollständig aufgesaugt ist. Dabei wurde vorwiegend die Fitmethode Tangent gewählt, bei der die Tangenten für die Kontaktwinkelbestimmung unabhängig von der Tropfenform angelegt werden, da sich die Form des Tropfens während des Absaugens stark verändert und nicht mehr permanent von einer elliptischen Form ausgegangen werden kann. Auch bei den dynamischen Kontaktwinkelmessungen wurden Videoaufnahmen erstellt, um den Verlauf und die Messungen später noch nachvollziehen zu können. Man erhält nun einen Kontaktwinkelverlauf mit mehreren Messpunkten, bei dem an jedem Punkt von einer Volumenänderung ausgegangen werden kann. Die Ergebnisse und Verläufe der dynamischen Kontaktwinkelmessungen auf den verschiedenen PLLA-Proben werden in den Abschnitten 4.2.2 und 4.3.2 aufgezeigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Strahlprofilanalyse der verwendeten Lasersysteme

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen der Lasersysteme dargestellt und diskutiert. Zunächst wurde die Fokusslage des UVNS1-Lasersystems überprüft. Um die beste Fokusslage zu ermitteln wurden Polyimid-Proben mit $Q = 20 \mu\text{J}$ bei verschiedenen z-Positionen bearbeitet. Dazu wurden Lochketten ablatiert und die Breiten der Löcher bzw. der entstandenen Linien in x- und y-Richtung mit dem optischen OLYMPUS-Mikroskop gemessen.

Die Messwerte der halben Linienbreite $r(z)$ wurden dann über die z-Position z_{abs} graphisch aufgetragen und mit der Gaußfunktion $r(z) = \sqrt{r_0^2 + (\theta \cdot (z_{abs} - z_0))^2}$ mittels des *Add-Ins* EXCEL-SOLVER gefittet.

Es ergeben sich folgende graphische Darstellungen (vgl. Diagramm 2, 3):

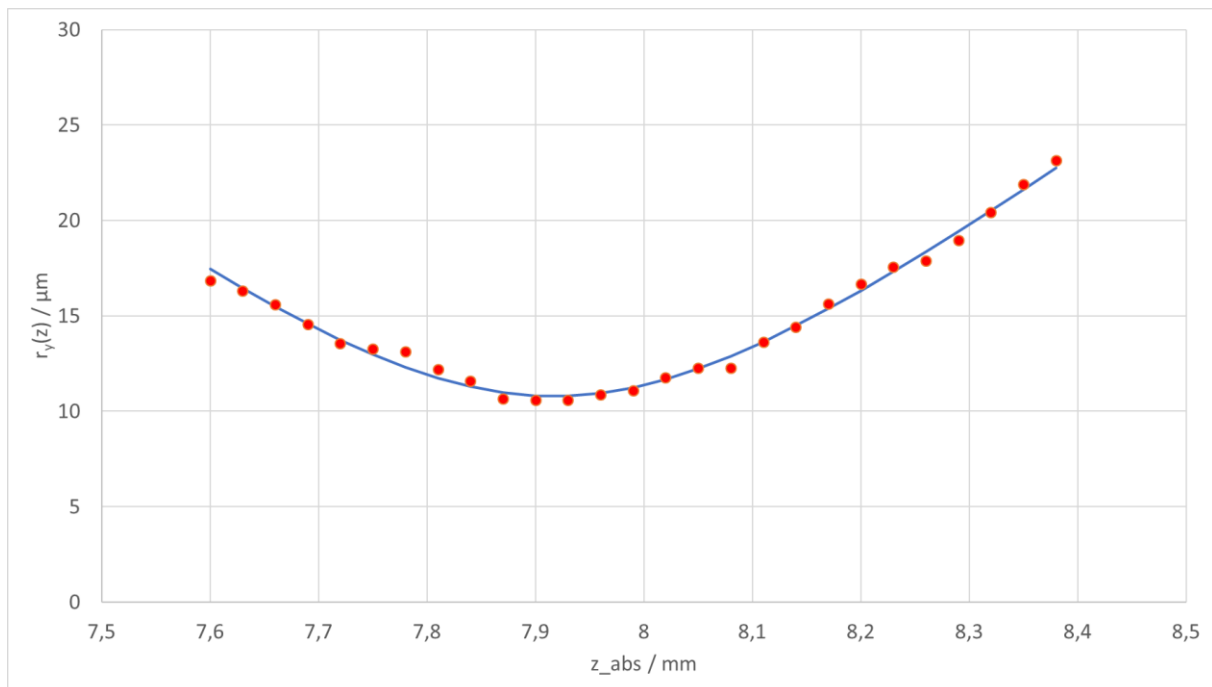


Diagramm 2: Messung der y-Linienbreite; $r_y(z)$ in Abhängigkeit von z_{abs} ; rot: $r_y(z)$ _gemessen, blau: $r_y(z)$ _Fit

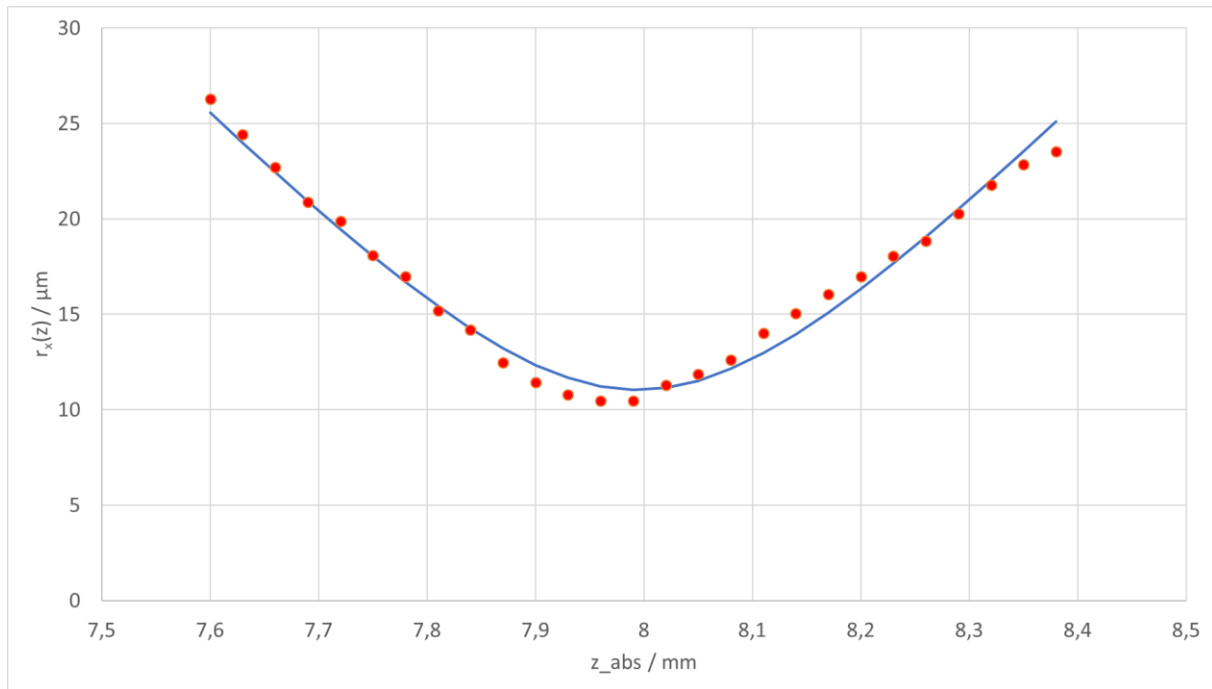


Diagramm 3: Messung der x-Linienbreite; $r_x(z)$ in Abhängigkeit von z_{abs} ; rot: $r_x(z)_{gemessen}$, blau: $r_x(z)_{Fit}$

Mit dem EXCEL-SOLVER wurden folgenden Kennwerte ermittelt (vgl. Tabelle 5):

Tabelle 5: SOLVER-Kennwerte zur Fokuslagenbestimmung

	y-Werte	x-Werte	Einheit
r_0 bzw. D/2 (SOLVER-Lösung)	10,786	11,052	µm
z_0 (SOLVER-Lösung)	7,917	7,994	mm
Steigung (SOLVER-Lösung) = Divergenz	0,043	0,058	rad
Steigung (SOLVER-Lösung) = Divergenz	43,293	58,439	mrad
Beugungsmaßzahl M^2	2,199	4,267	o. D.
Strahlparameterprodukt	0,467	0,646	mrad * mm

Als r_0 wird hier die kleinste ermittelte halbe y-Linienbreite bzw. x-Linienbreite bezeichnet, die mit einem Wert von 10,786 µm bzw. 11,052 µm bei einer ebenfalls vom SOLVER ermittelten z-Position von $z_{abs} = 7,917$ mm bzw. 7,994 mm auftritt. Die Beugungsmaßzahlen M_x^2 und M_y^2 wurden mit den entsprechenden Strahlradien $\omega_{0,x}$ und $\omega_{0,y}$, welche mittels des D^2 -Modells ermittelt wurden, berechnet.

Aus den beiden ermittelten z-Positionen ergibt sich ein Mittelwert von $z_{abs} = 7,9557$ mm. Addiert man nun noch die Dicke der Probe (für KAPTON ≈ 125 µm) ergibt sich eine Fokuslage $z_{abs} = 8,08$ mm – Probendicke. Mit vorangegangenen Messungen von Herrn Denis Wiegandt, der leicht abweichende Ergebnisse erzielte ($z_{abs} = 8,04$ mm – Probendicke), wurde sich auf eine beste Fokuslage bei $z_{abs} = 8,06$ mm – Probendicke geeinigt, welche auch in allen weiteren Untersuchungen angewendet wurde.

Für die PLLA-Nanovlies-Proben ergibt sich eine z-Position, unter Berücksichtigung der Probendicke (REM-Träger + Klebepad + Vlies), von $z_{abs} = 4,46$ mm.

Anschließend wurde die D^2 -Methode zur Bestimmung des Fokusradius ω_0 und der Schwellfluenz F_{TH} auf Polyimid angewandt. Dazu wurden bei der Laserbearbeitung mehrere Einzelpulslochketten mit verschiedenen Pulsenergien erzeugt und die Linienbreiten als Mittelung der Lochdurchmesser in x- und y-Richtung gemessen. Folgende Linienbreiten (vgl. Tabelle 6) wurden bei der Untersuchung mit dem OLYMPUS-Mikroskop der bearbeiteten KAPTON-Folie (PI) ermittelt (die Bearbeitung erfolgte mit $v = 5$ mm/s):

Tabelle 6: Linienbreiten bei verschiedenen Pulsenergien

$Q / \mu\text{J}$	y-Linienbreite / μm	Stdabw. / μm	x-Linienbreite / μm	Stdabw. / μm
5	17,157	0,029	17,380	0,292
10	18,637	0,144	19,037	0,095
15	19,373	0,299	19,967	0,129
20	19,597	0,657	20,853	0,317
25	19,560	0,386	21,943	0,199
30	20,157	0,503	22,270	0,036
35	20,573	0,174	23,697	0,196
40	20,727	0,281	23,860	0,215
45	21,300	0,264	23,993	0,385
50	21,287	0,199	23,997	0,217
53	21,173	0,117	24,913	0,477

Es handelt sich dabei um Mittelwerte aus je drei Messungen pro Pulsenergie.

Auf Grund der verschiedenen Breiten in x- und y-Richtung des Strahlquerschnitts lassen sich verschiedene Fokusradien für die entsprechenden Richtungen berechnen.

Für die y-Linienbreite ergibt sich Diagramm 4:

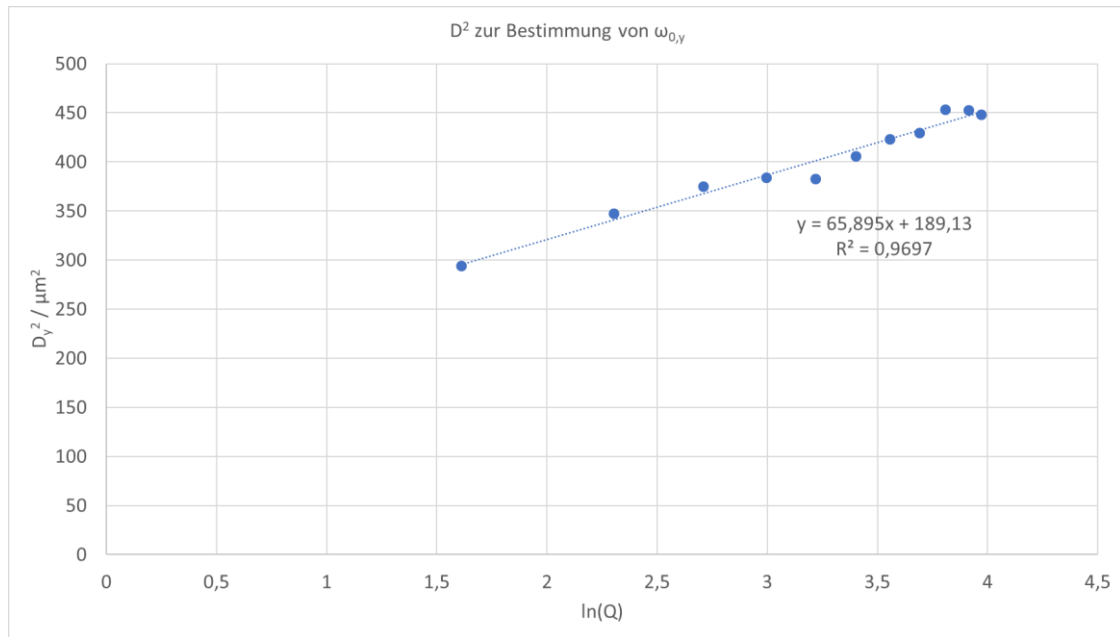


Diagramm 4: quadrierter Lochdurchmesser in y-Richtung in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie (D^2 auf PI)

Für den y-Fokusradius $\omega_{0,y}$ lässt sich nach (8) mit dem Anstieg $m = 65,895$ somit folgender Wert berechnen:

$$\omega_{0,y} = \sqrt{\frac{65,895}{2}} = 5,74 \mu\text{m} \quad (17)$$

Für die x-Linienbreite ergibt sich Diagramm 5:

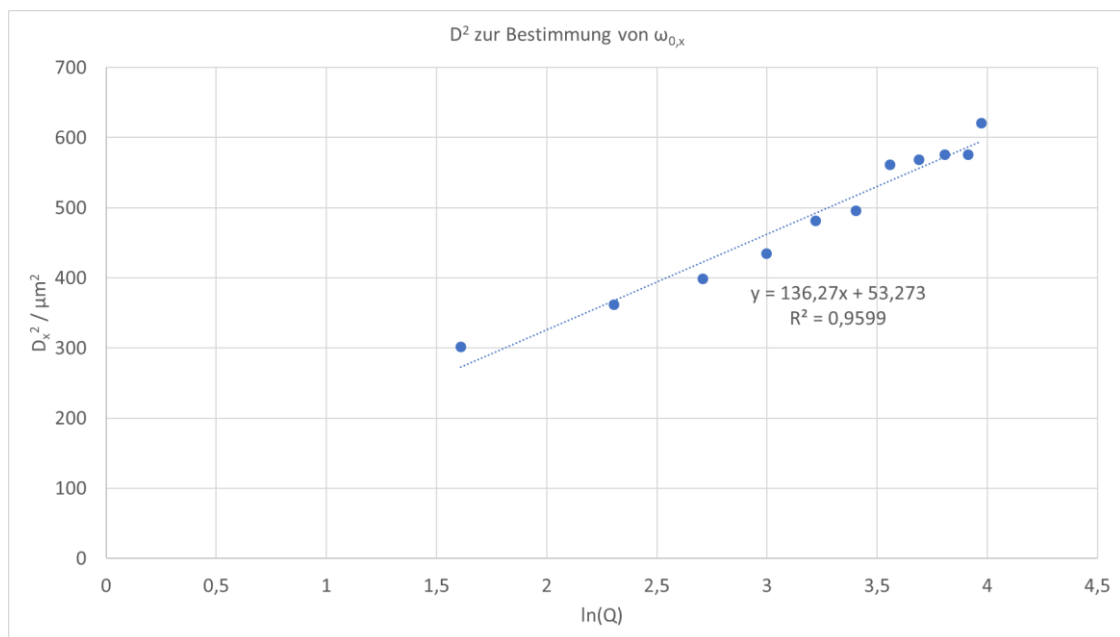


Diagramm 5: quadrierter Lochdurchmesser in x-Richtung in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie (D^2 auf PI)

Für den x-Fokusradius $\omega_{0,x}$ lässt sich demnach mit Gleichung (8) und dem Anstieg $m = 136,27$ folgender Wert berechnen:

$$\omega_{0,x} = \sqrt{\frac{136,27}{2}} = 8,25 \mu\text{m} \quad (18)$$

Folglich ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Fokusradien in x- und y-Richtung zu erkennen. Der Mittelwert $\omega_{0,mittel}$ aus (17) und (18) beträgt $6,995 \mu\text{m}$.

Zur weiteren Evaluierung des Fokusradius wird der Mittelwert von D_x^2 und D_y^2 gebildet und über $\ln(Q)$ aufgetragen. Es ergibt sich Diagramm 6:

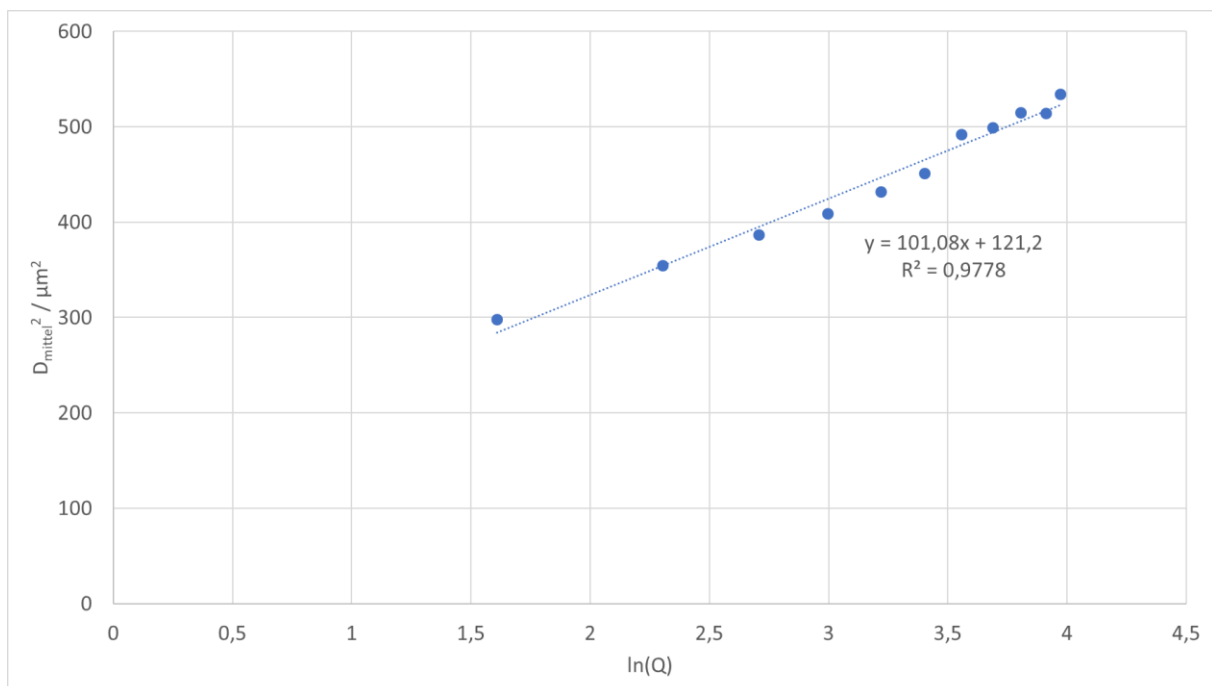


Diagramm 6: quadrierter mittlerer Lochdurchmesser in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie (D^2 auf PI)

Aus dem Anstieg m und einem relativen Größtfehler von 2,5 % ($\Delta\omega_0/\omega_0 = \frac{1}{2} * \Delta m/m * 100 \%$) ergibt sich ein Fokusradius $\omega_0 = 7,11 \pm 0,18 \mu\text{m}$.

Zudem wurde für die Schwellfluenz F_{TH} mit dem Durchgang durch die y-Achse n und Gleichung (12) folgender Wert berechnet:

$$F_{TH} = \frac{e^{\left(\frac{-121,2}{-2 \cdot 7,11^2}\right)}}{\pi \cdot 7,11^2} = \underline{0,19 \text{ J/cm}^2} \quad (19)$$

Die Schwellfluenz F_{TH} des UVNS1 beträgt auf Polyimid (KAPTON) somit $0,19 \text{ J/cm}^2$.

Stellt man den quadrierten mittleren Lochdurchmesser D^2 in Abhängigkeit von der logarithmierten Fluenz $\ln(F)$ graphisch dar, so findet man die logarithmierte Schwellfluenz an der Nullstelle des Graphen (vgl. Diagramm 7):

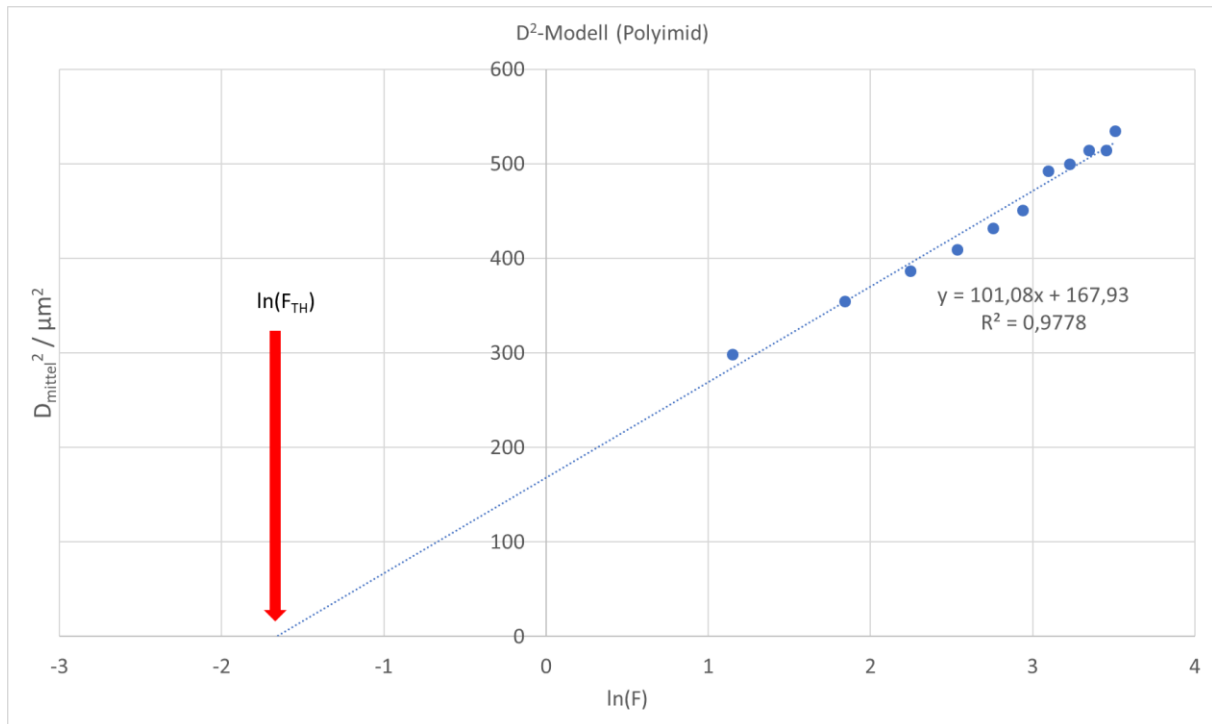


Diagramm 7: D^2 in Abhängigkeit von $\ln(F)$; mit $\ln(F_{TH})$ an der Nullstelle (D^2 auf PI)

Zum Vergleich:

$$\text{Nullstelle} \quad 0 = 101,08x + 167,93$$

$$\rightarrow x = (-167,93) / 101,08 = -1,66$$

$$\ln(F_{TH}) = -1,66 \quad \rightarrow \quad F_{TH} = e^{-1,66} = \underline{\underline{0,19 \text{ J/cm}^2}}$$

Des Weiteren wurden Untersuchungen des UVPS-Lasersystems durchgeführt, da dieser aufgrund eines Defekts repariert werden musste. Daher wurden der aktuelle Stand bzw. die Qualität des Laserstrahls überprüft. Zuerst wurde eine D^2 -Messung auf Polyamid durchgeführt, um den Fokusradius ω_0 zu ermitteln. Es wurde eine Reihe Einzelpulse unterschiedlicher Pulsenergie bzw. Abschwächungen auf eine PA-Bulkprobe geschossen und die jeweiligen Durchmesser mit Hilfe des OLYMPUS-Mikroskops vermessen (vgl. Abbildung 19). Die Abschwächung wurde dabei von 0% ($\pm 20,54 \mu\text{J}$) bis 80% ($\pm 4,11 \mu\text{J}$) in 5%-Schritten variiert.

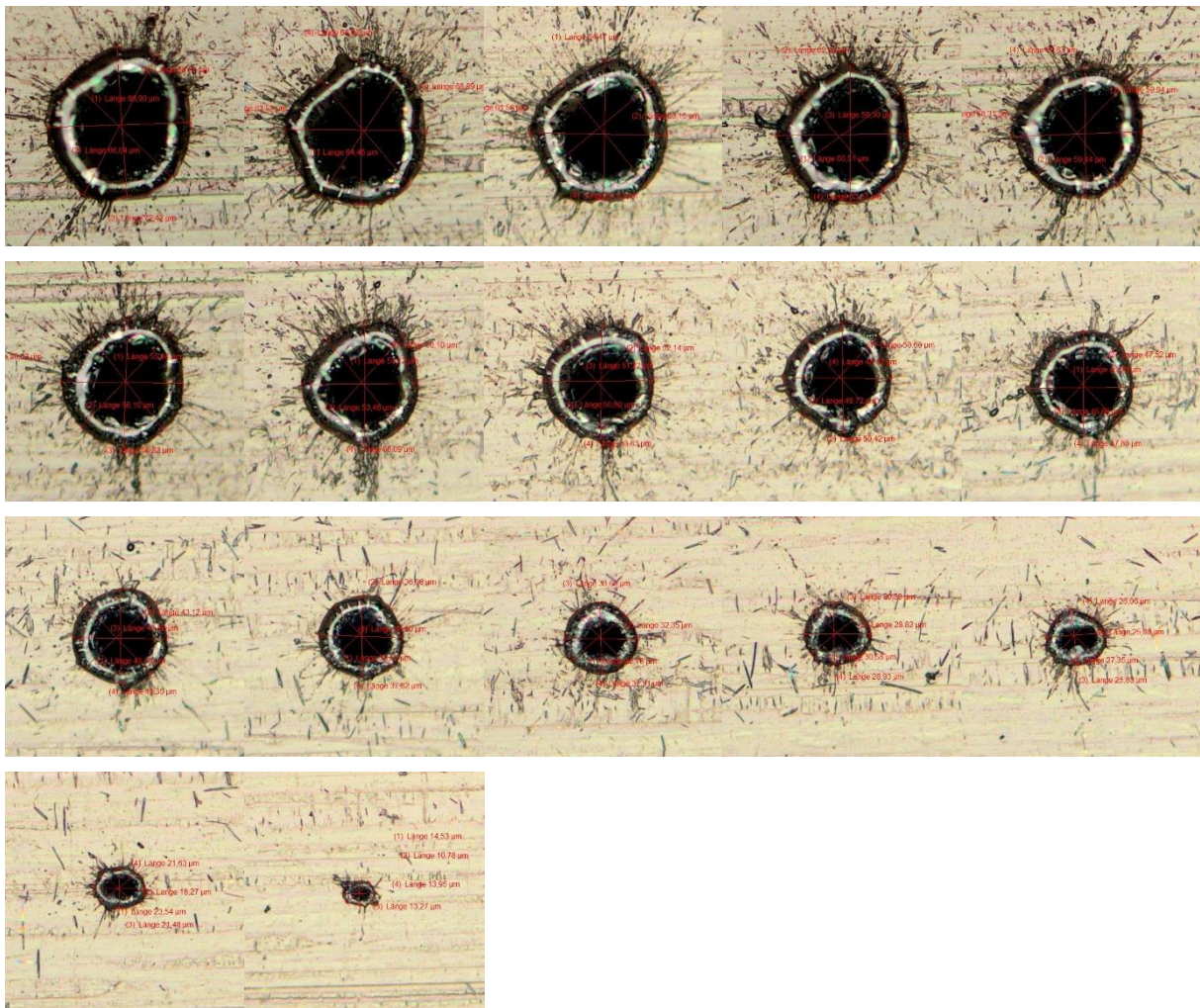


Abbildung 19: vermessene Löcher auf PA von Einzelpulsen des UVPS-Lasers für D^2 -Modell (OLYMPUS); Abschwächung der Pulsenergie von 0% ($\Delta 20,54 \mu\text{J}$) (oben links) bis 80% ($\Delta 4,11 \mu\text{J}$) (unten rechts) in 5%-Schritten

Um den Fokusradius ω_0 zu bestimmen, wird erneut die bereits in Abschnitt 3.2 beschriebene Ausgangsformel (3) bzw. (5) für den Strahldurchmesser ultrakurzer Laserpulse genutzt [62]. Um den Fokusradius ω_0 nach Gleichung (8) zu berechnen, werden die quadrierten Lochdurchmesser über die logarithmierte Pulsenergie aufgetragen, um aus der linearen Trendfunktion die Steigung m zu ermitteln (vgl. Diagramm 8, 9).

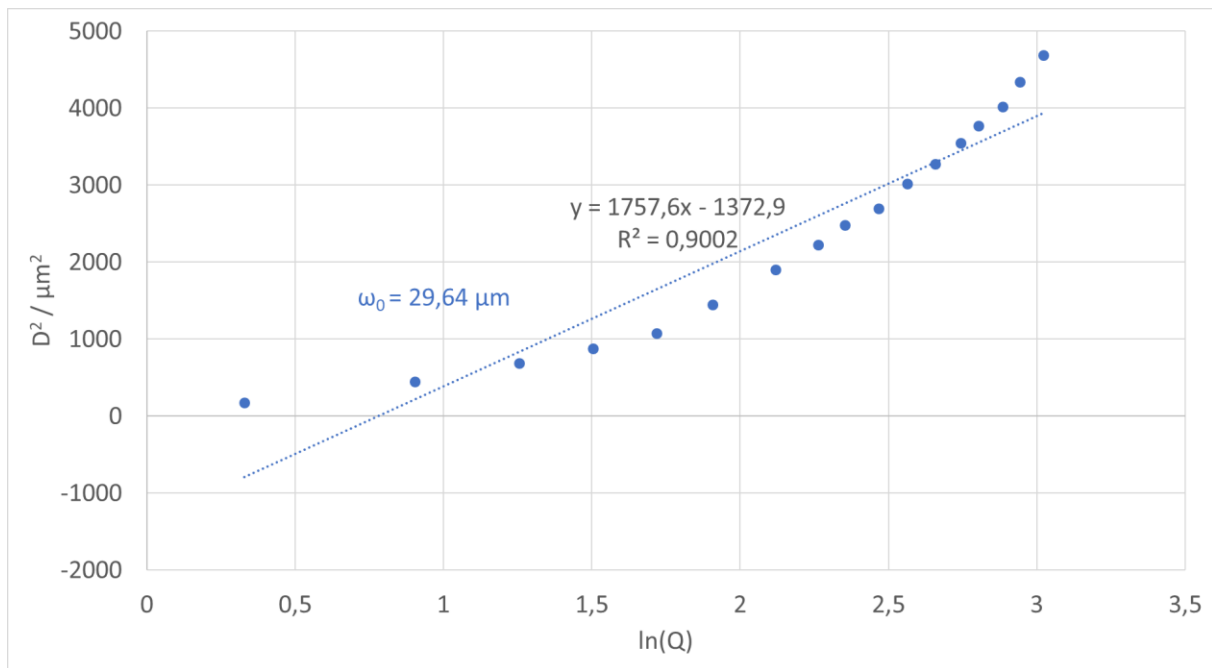


Diagramm 8: quadrierte Lochdurchmesser in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie (D^2 auf PA)

Aus der linearen Trendlinie mit einer Steigung $m = 1757,6$ ergibt sich nach Gleichung (8) ein Fokusradius $\omega_0 = 29,64 \mu\text{m}$.

Die Messwerte in dieser Darstellung (vgl. Diagramm 8) zeigen keinen klar linearen Zusammenhang und der Fokusradius ω_0 weicht hier mit $29,64 \mu\text{m}$ sehr stark von den angegebenen Spezifikationen des Lasers ab. Da ab einer gewissen Pulsenergie nicht mehr nur photochemische Prozesse auf die Polyamid-Probe einwirken, sondern die thermischen Wechselwirkungen so groß werden könnten, dass beispielsweise Verdampfungsprozesse hervorgerufen werden, werden die Messpunkte unterteilt und dabei die oberen Messpunkte (orange) für die Berechnung des Fokusradius ignoriert, um eine bessere Anpassung zu gewährleisten (vgl. Diagramm 9).

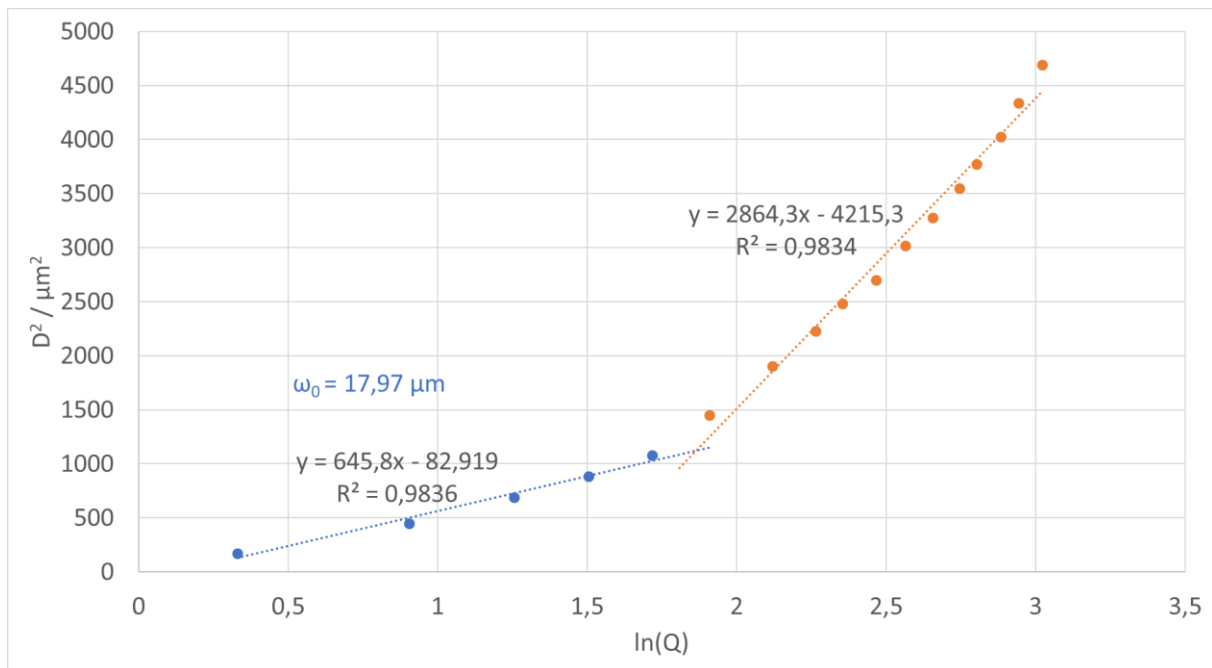


Diagramm 9: angepasste Darstellung der quadrierten Lochdurchmesser in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie unter Berücksichtigung möglicher thermischer Wechselwirkungen (D^2 auf PA)

Ab welchem exakten Punkt hier thermische Effekte eine Rolle spielen, kann vorerst nur geschätzt werden. Aus der linearen Trendlinie der kleineren Messwerte (blau) mit einer Steigung $m = 645,8$ ergibt sich nach Gleichung (8) ein Fokusradius $\omega_0 = 17,97 \mu\text{m}$.

Der hier berechnete Fokusradius des UVPS-Systems scheint aufgrund des geringeren Werts bereits deutlich wahrscheinlicher, weist aber immer noch eine große Abweichung vom ursprünglichen $\omega_0 = 7 \mu\text{m}$ auf und kann wegen der nur geschätzten Auswahl der Messpunkte für die Trendgerade nicht als determiniert angenommen werden. Daher wurde zur weiteren Analyse des Strahlprofils bzw. des Fokusradius die *knife-edge* Methode angewendet, um den Fokusradius erneut zu überprüfen.

Im nachfolgenden Diagramm 10 ist die Messung der Pulsenergie in Abhängigkeit der x-Position der Rasierklinge auf Höhe der Fokuslage dargestellt.

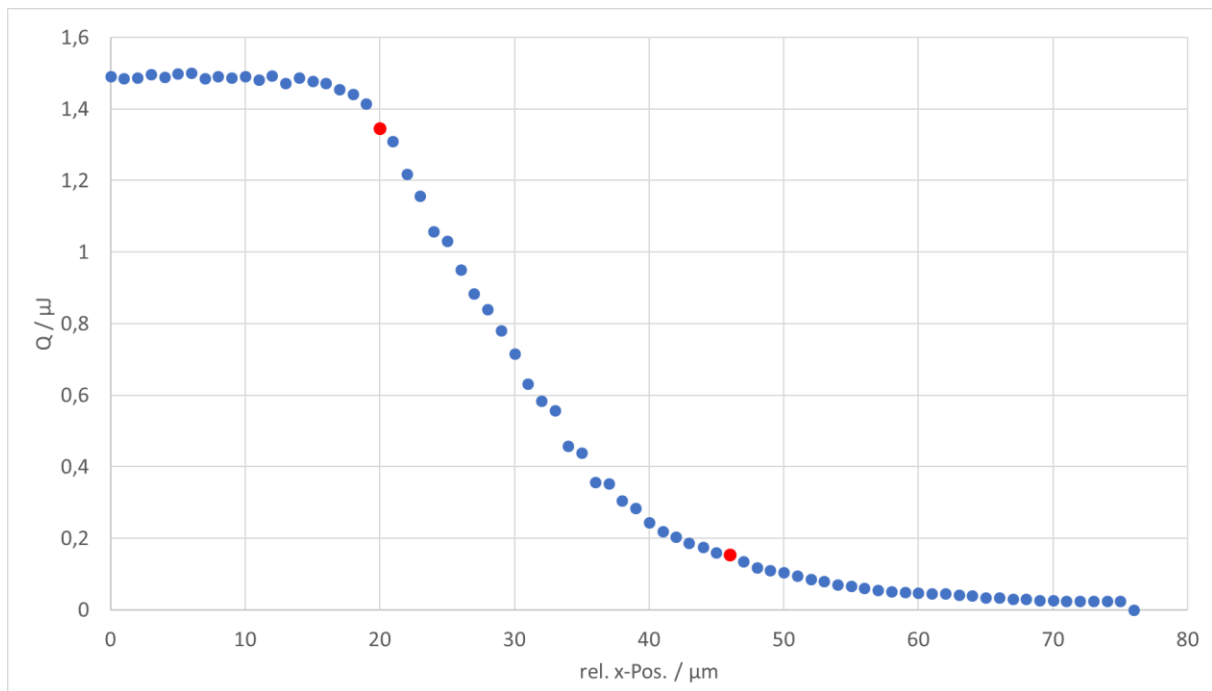


Diagramm 10: Verlauf der Pulsenergie beim Verschieben der Rasierklinge auf Höhe der Fokusslage

Die roten Punkte kennzeichnen dabei die x-Positionen der Rasierklinge, an denen noch 90% bzw. 10% der ursprünglichen Pulsenergie gemessen wurden.

In der nachfolgenden Tabelle 7 sind die ermittelten Strahlradien der Messungen an der jeweiligen z-Position aufgeführt. Die z-Position „0“ wurde dabei so gewählt, dass die Oberfläche des Probenstischs, auf dem die Rasierklinge befestigt war, auf der Fokusebene des Lasersystems liegt.

Tabelle 7: gemessene und berechnete Werte für die Strahlprofilanalyse der UVPS-Laseranlage in x-Richtung mittels knife-edge Methode

z-Position / μm	x_{10-90} / μm	$\omega_x(z)$ / μm
-1000	58	45,313
-500	36	28,125
-100	25	19,531
0	26	20,313
100	25	19,531
500	34	26,563
1000	48	37,500

Die Messwerte für $\omega_x(z)$ wurden dann über die entsprechenden z-Positionen graphisch aufgetragen und mit der Gaußfunktion (14) mittels des *Add-Ins* EXCEL-SOLVER gefittet.

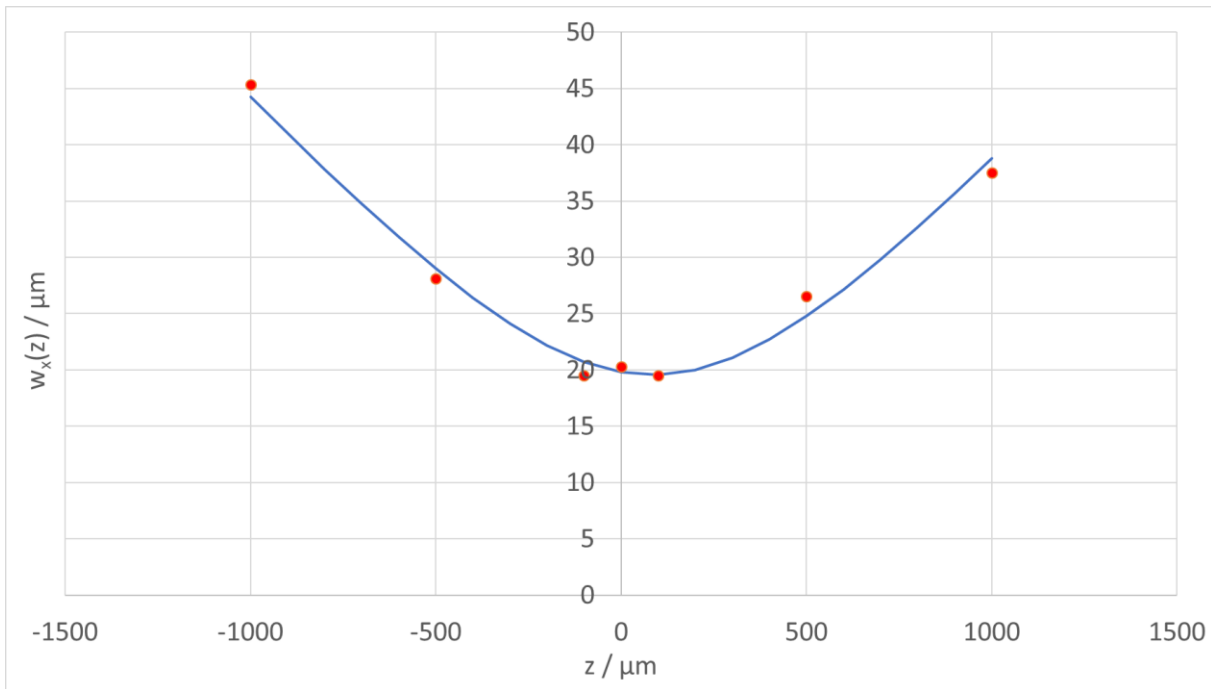


Diagramm 11: Strahlprofilanalyse der UVPS-Laseranlage in x-Richtung mittels knife-edge Methode (rot: gemessene Werte; blau: Fit mit Gaußfunktion; quadratische Abweichung = 8,36 µm²)

Aus dem Diagramm 11 bzw. dem SOLVER-Fit ergeben sich folgende Laserstrahlparameter für das Strahlprofil des UVPS-Lasersystems:

Tabelle 8: aus dem SOLVER-Fit berechnete Laserstrahlparameter der UVPS-Laseranlage

	Wert	Einheit
ω_0 (SOLVER-Lösung)	19,557	µm
z_0 (SOLVER-Lösung)	84,907	µm
Steigung (SOLVER-Lösung) = Divergenz	0,037	rad
Steigung (SOLVER-Lösung) = Divergenz	36,614	mrad
Beugungsmaßzahl M^2	6,337	o. D.
Strahlparameterprodukt	0,716	mrad * mm

Die Strahlprofilanalyse mittels knife-edge Methode bestätigt die Vermutung, welche sich bereits nach D^2 -Messung auf der PA-Probe ergab. Wie Tabelle 8 zu entnehmen ist, hat sich der Fokusradius ω_0 durch den Defekt drastisch erhöht und sich somit auch die Strahlqualität deutlich verschlechtert (vgl. Tabelle 4, 8).

Wie eingangs schon erwähnt, müsste eine solche Strahlprofilanalyse mittels knife-edge Methode auch noch in y-Richtung bzw. in der y-z-Ebene des Laserstrahlprofils durchgeführt werden, um eine finale Aussage über den Fokusradius treffen zu können. Diese Messung sollte sich aber nur unwesentlich von der hier bereits durchgeführten unterscheiden, was die annähernd kreisförmigen Spots auf der PA-Probe (vgl. Abbildung 19) vermuten lassen. Bei der hier durchgeführten Messung ließ sich ein Fokusradius $\omega_0 = 19,557 \mu\text{m}$ und eine Beugungsmaßzahl $M^2 = 6,337$ bestimmen.

4.2 Lasermikrobearbeitung von PLLA-Bulkmaterial

Das in dieser Arbeit untersuchte PLLA-Bulkmaterial lag in Form von dünnen Folien mit Dicken von 50 μm vor. Die Oberfläche einer unbearbeiteten Probe ist hydrophil und weist einen statischen Kontaktwinkel von ca. 70° und eine Flächenrauheit sRa (vgl. Tabelle 11) von 0,0242 μm auf. Die Laserbearbeitung geschah mit der UVNS2-Laseranlage bei konstanter Fluenz und Pulsfolgefrequenz ($F = 53,5 \text{ J/cm}^2$, $\tau = 15 \text{ ns}$, $f_{rep} = 20 \text{ kHz}$). Es wurden definierte Hatchstrukturen verschiedener Parameter gelasert und sowohl statische als auch dynamische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Bei der Bearbeitung wurde eine relativ geringe Scangeschwindigkeit (120 mm/s) gewählt, was bei einer Pulsfolgefrequenz von 20 kHz zu einem Pulsabstand $dP = 6 \mu\text{m}$ führt. Durch diesen geringen Pulsabstand überlappen sich die Laserspots und es entstehen Linien auf der Oberfläche des Materials. Diese Linien wurden in Kreuzstrukturen (*cross-hatch*) mit verschiedenen Linienabständen dL angeordnet (vgl. Abbildungen 20-22). Für die Bearbeitung wurden weitere PLLA-Bulkfolien und eine Keramikplatte als Unterlagen gewählt. Des Weiteren ist hinzuzufügen, dass alle für die folgenden Untersuchungen bearbeiteten PLLA-Bulkproben vor den Kontaktwinkelmessungen in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend in einem Trockenofen getrocknet wurden, um mögliches Debris zu entfernen, welches sich, wie sich in den Untersuchungen von Costa [81] zeigte, bei der Lasermikrobearbeitung auf den Proben absetzt und den Kontaktwinkel beeinflusst.

4.2.1 Statische Kontaktwinkelmessung (Bulk)

Wie bereits erwähnt, wurden bei der Bearbeitung der PLLA-Bulkproben die Linienabstände dL der Hatchstrukturen variiert. In den folgenden Abbildungen 20 bis 22 sind beispielhaft Hatchstrukturen mit den Linienabständen 100 μm , 40 μm und 20 μm mit den dazugehörigen Mikroskopaufnahmen und 2D-Profilen dargestellt.

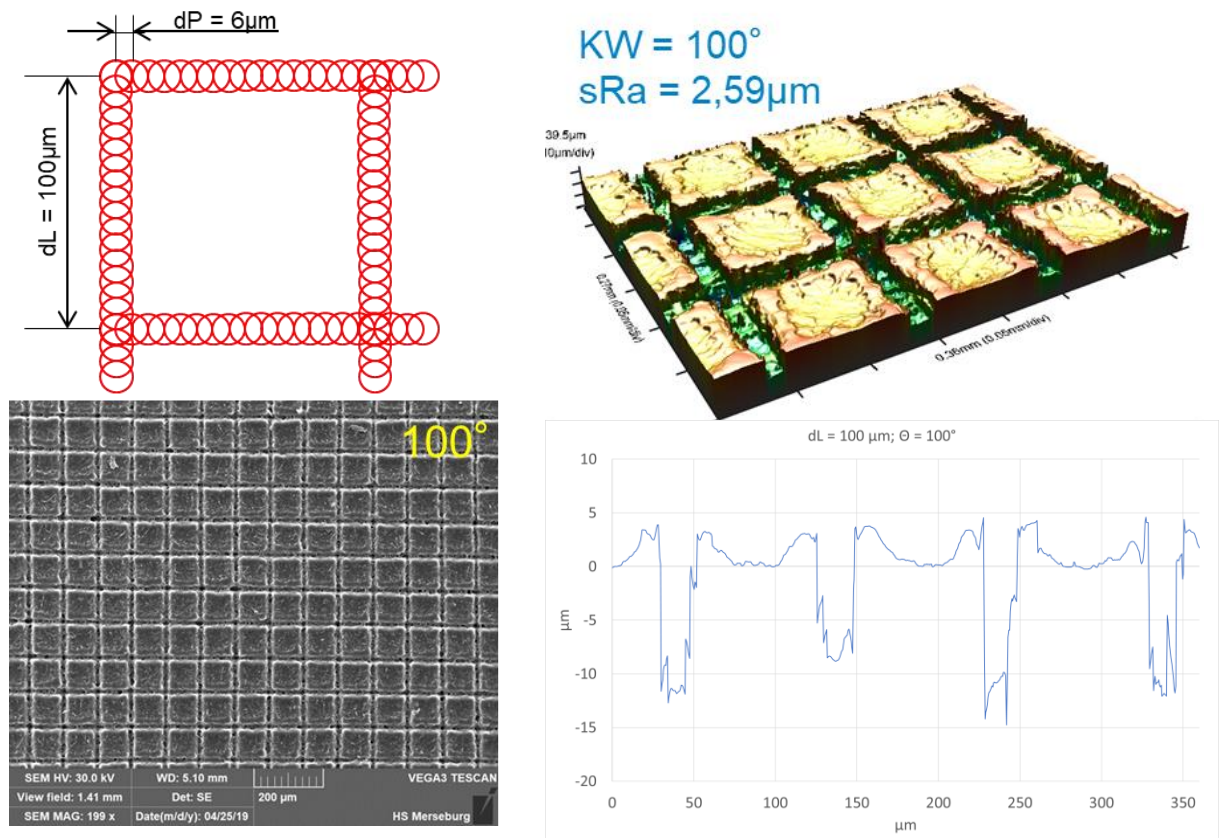


Abbildung 20: PLLA-Bulk, $dL = 100\mu\text{m}$; modellhafte Darstellung der Hatchstruktur (links oben), REM-Aufnahme (200x Vergrößerung) (links unten), konfokalmikroskopische 3D-Darstellung (rechts oben), 2D-Profil (rechts unten)

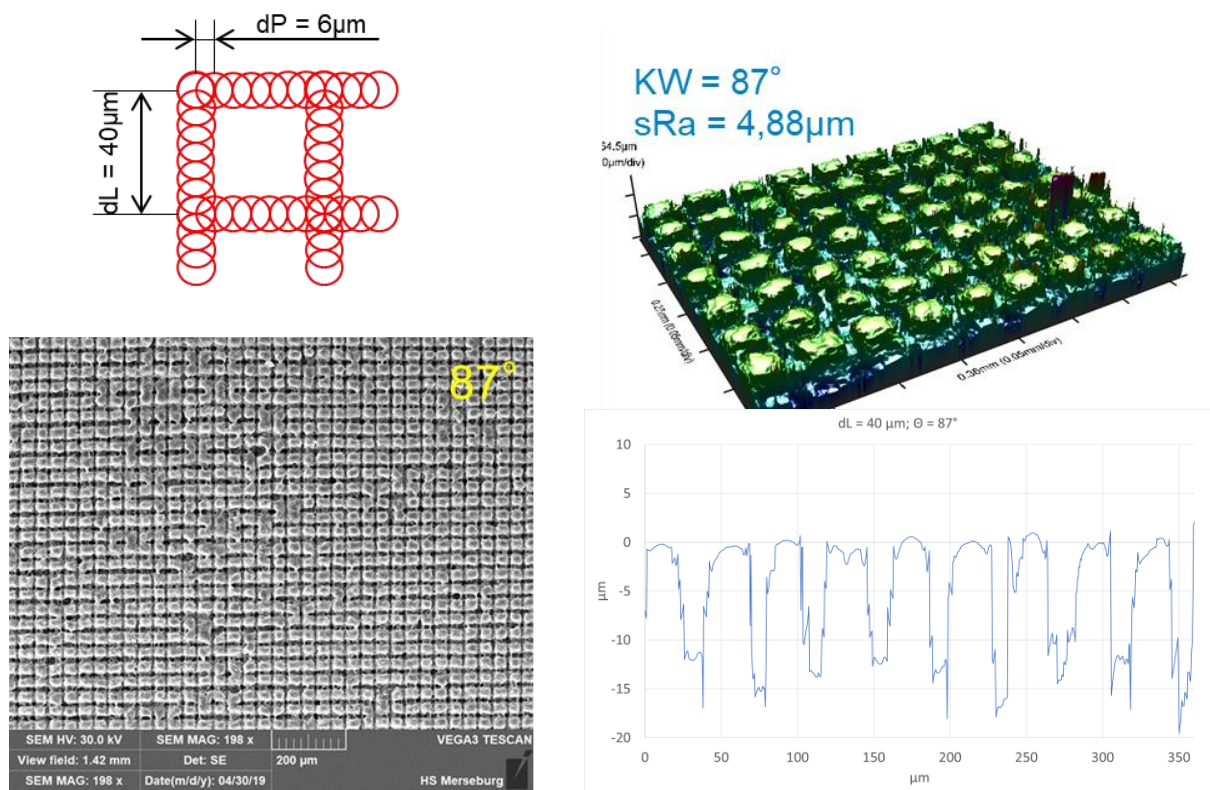


Abbildung 21: PLLA-Bulk, $dL = 40\mu\text{m}$; modellhafte Darstellung der Hatchstruktur (links oben), REM-Aufnahme (200x Vergrößerung) (links unten), konfokalmikroskopische 3D-Darstellung (rechts oben), 2D-Profil (rechts unten)

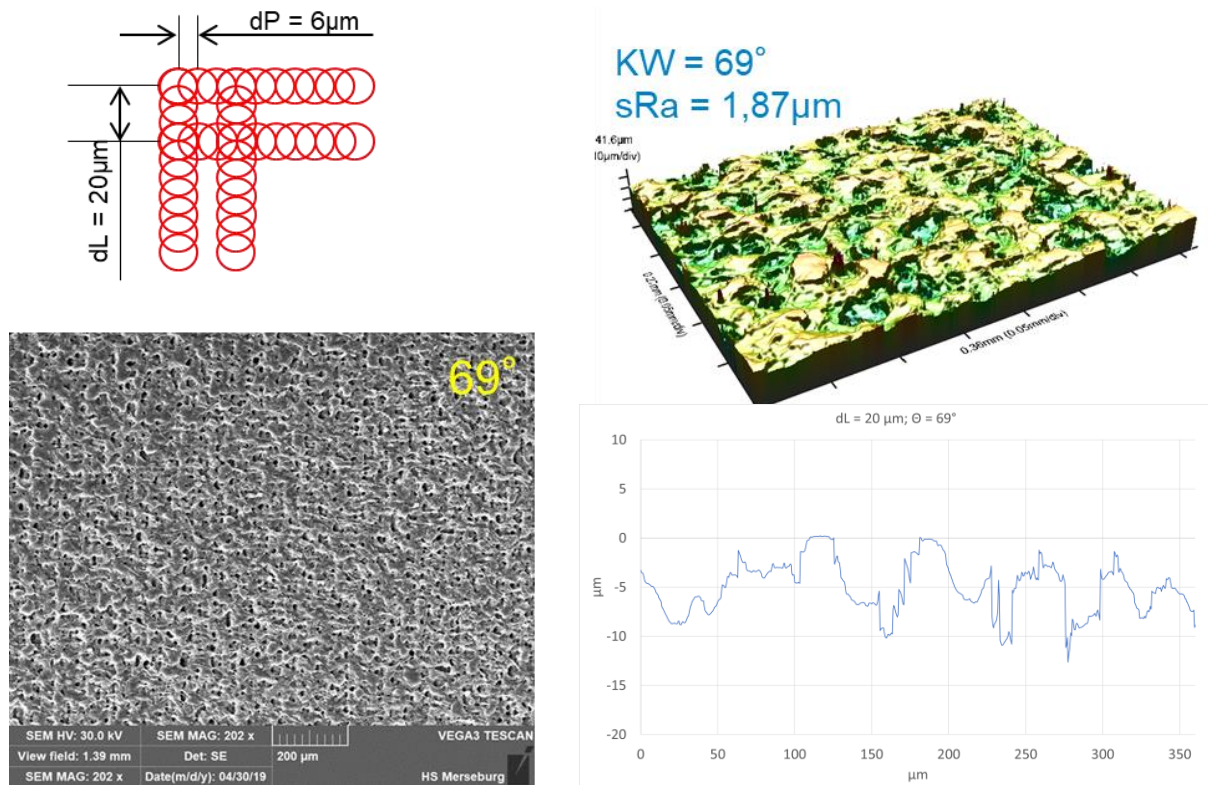


Abbildung 22: PLLA-Bulk, $dL = 20 \mu\text{m}$; modellhafte Darstellung der Hatchstruktur (links oben), REM-Aufnahme (200x Vergrößerung) (links unten), konfokalmikroskopische 3D-Darstellung (rechts oben), 2D-Profil (rechts unten)

Bei der in Abbildung 20 dargestellten Struktur ließ sich eine Vergrößerung des statischen Kontaktwinkels auf 100° feststellen. Bei einem geringeren Abstand von $40 \mu\text{m}$ zwischen den Scanlinien (vgl. Abbildung 21) wurde ein Kontaktwinkel von 87° gemessen. Die Gitterstruktur erscheint dabei allerdings aufgrund von Schmelzeffekten nicht mehr so sauber. Bei einem Linienabstand von $20 \mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 22) ist keine Gitterstruktur mehr zu erkennen und es wurde ein fast identischer statischer Kontaktwinkel wie auf unbearbeitetem PLLA-Bulk gemessen. In den 2D-Profilen, welche mittels konfokalen Mikroskops und EXCEL erstellt wurden, lässt sich erkennen, dass bei der Hatchstruktur mit $dL = 100 \mu\text{m}$ Lochtiefen von ca. 10 bis $15 \mu\text{m}$ und bei der Hatchstruktur mit $dL = 40 \mu\text{m}$ Lochtiefen von ca. 12 bis $18 \mu\text{m}$ erreicht wurden. Bei einem Linienabstand von $20 \mu\text{m}$ wird ein annähernd flächenmäßiger Abtrag erreicht. Hierbei sind auch keine definierten Linien oder Löcher mehr zu erkennen, was auch den zum unbearbeiteten Bulk ähnlichen statischen Kontaktwinkel erklären kann [57].

Durch Laserbearbeitung wird auch die Oberflächenrauheit verändert. Die mittlere Flächenrauheit sRa ist in den Abbildungen 20 bis 22 dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass sRa größer wird, je mehr Linien vorhanden und je tiefer diese sind. Bei der Hatchstruktur mit $dL = 20 \mu\text{m}$ ist allerdings wieder eine geringere Rauheit festzustellen, da es aufgrund des starken Überlappens der Laserspots zu einem flächigen Abtrag ohne Linienstrukturen kommt [57].

Es deutet sich an, dass das Material hydrophiler wird, wenn der Linienabstand dL verkleinert bzw. bei größeren Linienabständen hydrophober wird. Bei der Untersuchung weiterer PLLA-Bulkproben mit anderen Linienabständen der Gitterstrukturen stellte sich allerdings heraus, dass sich der Verlauf des statischen Kontaktwinkels in Abhängigkeit des Linienabstandes dL nicht so linear gestaltet wie vermutet. In folgendem Diagramm 12 ist der Verlauf der statischen Kontaktwinkel auf PLLA-Bulkmaterial in Abhängigkeit der Linienabstände dL bei den erläuterten cross-Hatchstrukturen dargestellt.

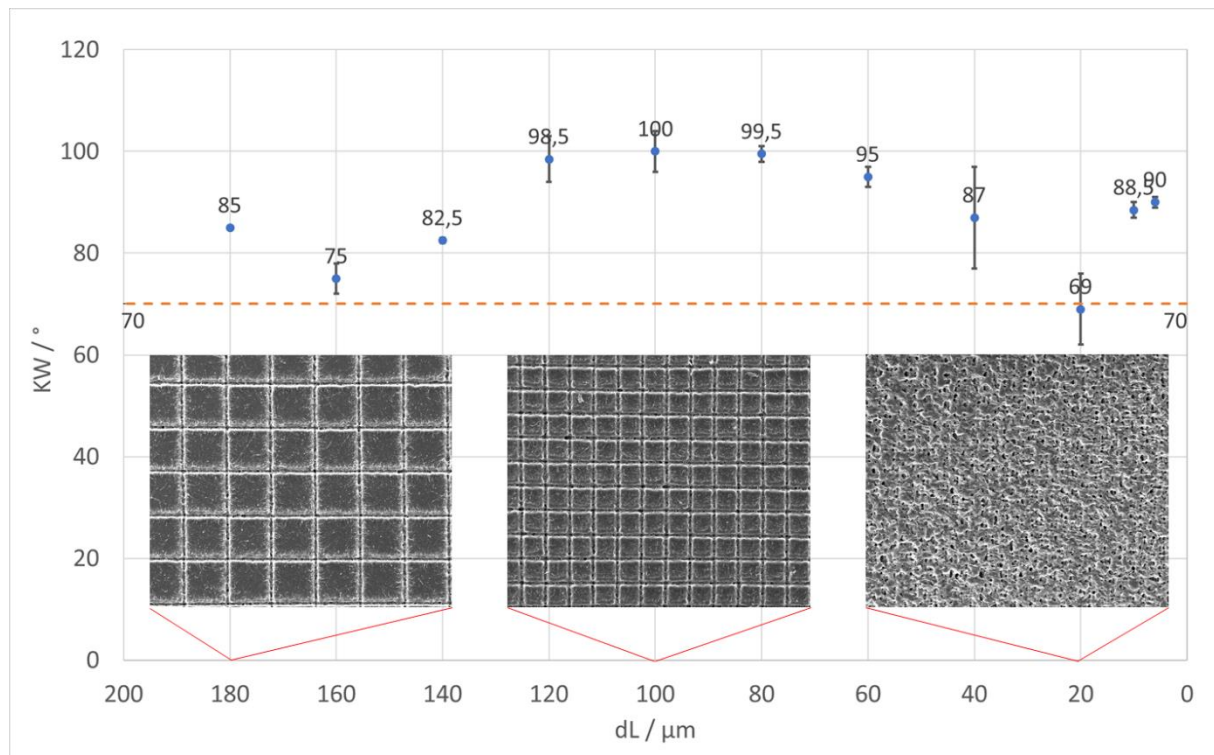


Diagramm 12: PLLA-Bulkmaterial; statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Linienabstandes dL mit beispielhaften REM-Aufnahmen bei $dL = 180 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ ($200\times$ Vergrößerung); orange gestrichelte Linien: stat. KW unbearbeiteter PLLA-Bulkfolien, entnommen aus [57]

Die im Diagramm 12 dargestellten Kontaktwinkel sind Mittelwerte aus mehreren statischen Kontaktwinkelmessungen. Die Fehlerbalken zeigen dabei den Bereich der Kontaktwinkel, die bei den jeweiligen Linienabständen gemessen wurden. Des Weiteren sind diverse Übersichtstabellen mit allen gemessenen statischen Kontaktwinkeln auf PLLA-Bulkmaterial und den dazugehörigen REM-Aufnahmen, 2D-Profilen und Rauheiten im Anhang zu finden (vgl. Tabellen 12-17).

Es deutet sich ein gewisser Trend im Verlauf der statischen Kontaktwinkel an, allerdings lässt sich kein klar systematischer Zusammenhang zwischen dem Linienabstand dL und der Benetzbarkeit der Oberfläche des PLLA-Bulkmaterials feststellen. Wenn Linienabstände um $100 \mu\text{m}$ gewählt werden, lässt sich eine signifikante Erhöhung des statischen Kontaktwinkels von 70° auf 100° erkennen. Es ist also möglich, durch die in dieser Arbeit erfolgte Laserstrukturierung mit der UVNS2-Laseranlage das Bulkmaterial hydrophober zu machen. Dies könnte beispielsweise für Verpackungsmaterialien, wie z. B. Jogurtbecher o. ä.,

nützlich sein. Einen Bereich in dem die Oberfläche der PLLA-Bulkproben deutlich hydrophiler als das Ausgangsmaterial wurde, ließ sich allerdings nicht feststellen. Einzig bei Hatchstrukturen mit $dL = 20 \mu\text{m}$ wurden überhaupt geringere statische Kontaktwinkel als bei den unbearbeiteten Proben gemessen. Doch auch dies ließ sich nicht durchgehend reproduzieren (vgl. Diagramm 12). Es wurde noch nicht geklärt, ob die Änderung der Benetzbarkeit bzw. des statischen Kontaktwinkels nur durch die veränderte Struktur der Oberfläche hervorgerufen wird oder ob nicht auch beispielsweise chemische Veränderungen an der Oberfläche oder im Material selbst eine Auswirkung auf die Kontaktwinkel haben.

Die Oberfläche einer unbearbeiteten Probe ist hydrophil und weist einen statischen Kontaktwinkel von ca. 70° auf. Ähnliche Werte finden sich beispielsweise auch bei Yang et al., wobei statische Kontaktwinkel für Wasser auf PLLA-Folien von 78° und auf Poly(lactid-co-glycolid) (PLGA) (70/30) Kontaktwinkel von $70,1^\circ$ ermittelt wurden. Yang et al. gelang es zudem, das Material deutlich hydrophiler zu machen. So wurden bei PLLA Kontaktwinkel von $21,5^\circ$ und bei PLGA (70/30) Kontaktwinkel von $15,9^\circ$ durch Plasmabehandlung mit wasserfreiem Ammoniak erreicht [88]. Rytlewski et al. gelang es auch durch Laserbearbeitung die Benetzbarkeit von PLA zu verbessern. So wurde durch Bearbeitung mittels ArF excimer-Laser eine Verringerung des Kontaktwinkels von bis zu 28° (von ca. 93° auf 65°) erreicht. Dieses Ergebnis wurde bei einer Fluenz von 5 mJ/cm^2 und 1000 Laserpulsen erzielt. Bei weniger oder mehr Pulsen und bei höheren Fluenzen wurde keine so starke Verringerung des Kontaktwinkels erreicht [89].

4.2.2 Dynamische Kontaktwinkelmessung (Bulk)

Um die Benetzbarkeit und weitere Oberflächeneigenschaften zu bestimmen und zu qualifizieren, bestehen diverse Möglichkeiten. Neben der statischen Kontaktwinkelmessung besteht in der dynamischen Kontaktwinkelmessung eine weitere Option. Bei der Bestimmung des Benetzungs- und Entnetzungsverhaltens und der damit verbundenen Ermittlung von Fortschritts- und Rückzugswinkel spielt zudem die Länge der Basislinie oder der Basisdurchmesser eine entscheidende Rolle (vgl. Abbildung 23). Als Basisdurchmesser wird hier der Durchmesser des Querschnitts des Tropfens an der gemeinsamen Grenzfläche zwischen Tropfen und Oberfläche des zu untersuchenden Materials bezeichnet [57, 83].

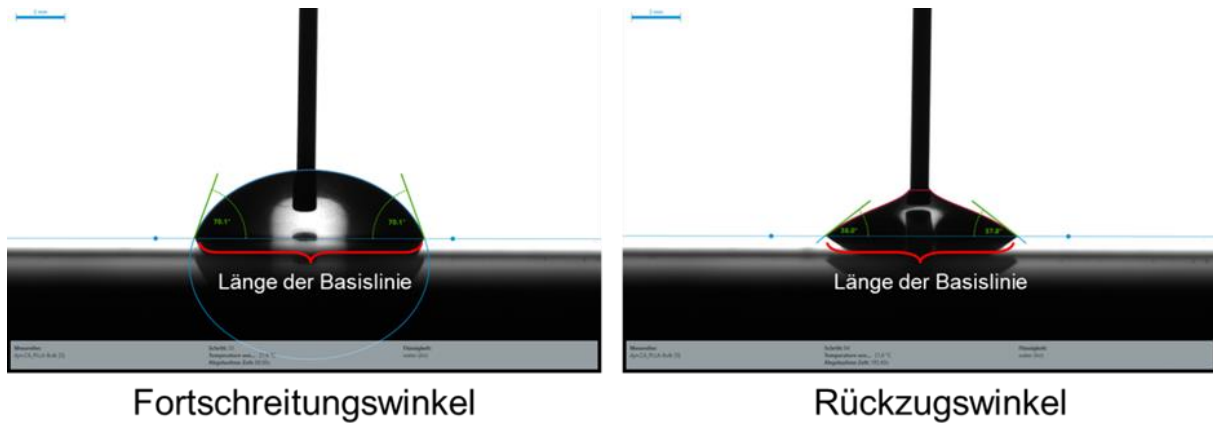


Abbildung 23: Fortschritts- und Rückzugswinkel bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung auf PLLA-Bulkfolie mit eingezeichneter Länge der Basislinien bzw. Basisdurchmesser, entnommen aus [57]

Der Ablauf und die Vorgehensweise bei den dynamischen Kontaktwinkelmessungen wurden bereits im Abschnitt 3.3.2.2 erläutert. In folgendem Diagramm 13 ist der zeitliche Verlauf des Kontaktwinkels auf einer unbearbeiteten PLLA-Bulkprobe bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung dargestellt.

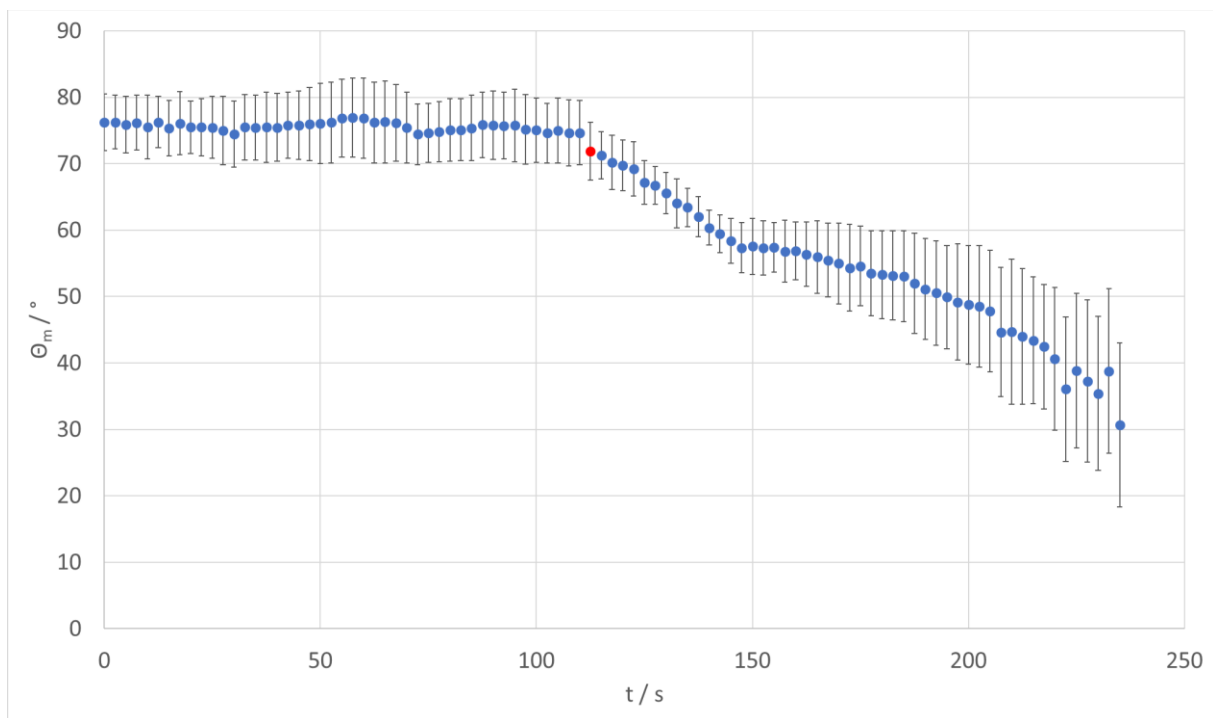


Diagramm 13: zeitlicher, dynamischer Kontaktwinkelverlauf; gemittelter Kontaktwinkel aus fünf dynamischen Kontaktwinkelmessungen auf unbearbeitetem PLLA-Bulkmaterial

Im Diagramm 13 sind die Mittelwerte der gemessenen Kontaktwinkel aus fünf Versuchsreihen auf PLLA-Bulkfolie mit den jeweiligen Standardabweichungen dargestellt. Jeder Punkt steht dabei für den Kontaktwinkel nach einer Volumenerhöhung bzw. Volumenverkleinerung um 1 μl . Der rote Punkt bei 112,5 s markiert hier die Messung nach der ersten Volumenverkleinerung. Bereits hier ist ein relativ konstanter Kontaktwinkelverlauf während der Volumenvergrößerung zu erkennen. Es ist noch anzumerken, dass im Bereich der

Volumenvergrößerung der Kontaktwinkel bei ca. 75° , also ungefähr 5° über dem gemessenen statischen Kontaktwinkel auf den PLLA-Bulkproben, liegt. Dies lässt sich auf die eingetauchte Spritzennadel zurückführen, die den Tropfen etwas auseinander drückt.

Eine weitere etwas anschaulichere Darstellung der dynamischen Kontaktwinkelmessungen bietet die Darstellung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit des Basisdurchmessers des Tropfens. Diese ist im folgenden Diagramm zu sehen (vgl. Diagramm 14):

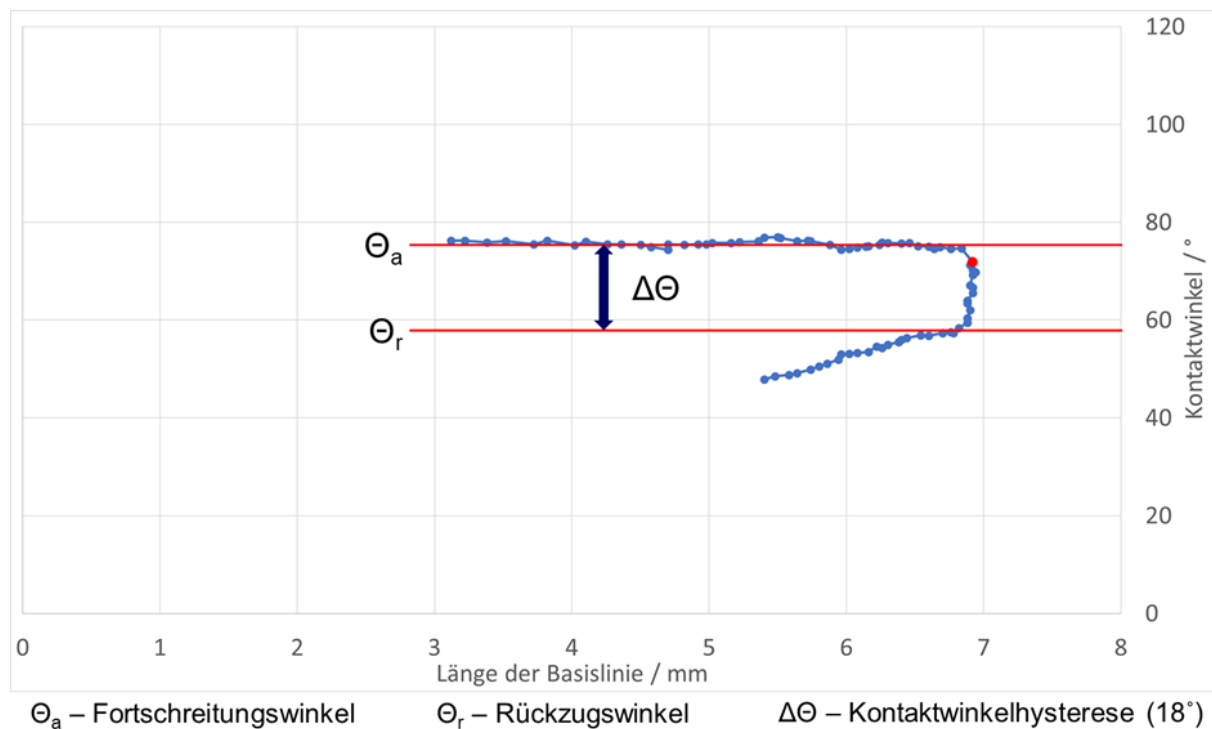


Diagramm 14: Kontaktwinkel- und Basisdurchmessererlauf von Wasser auf unbearbeitetem PLLA-Bulkmaterial bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung, entnommen aus [57]

Auch hier steht wieder jeder Punkt für eine Volumenänderung um $1 \mu\text{l}$ und der rote Punkt für die Messung nach der ersten Volumenverringering. Der Verlauf der Messung ist im Diagramm 14 vom oberen linken Punkt aus zu lesen. Auf Fehlerbalken wurde in diesem Diagramm zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

Es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel zunächst bei der Volumenvergrößerung nahezu konstant bleibt. Währenddessen wächst jedoch der Basisdurchmesser. Anschließend, wenn das Volumen des Tropfens wieder verringert wird (ab dem roten Punkt), bleibt der Basisdurchmesser zunächst konstant und der Kontaktwinkel wird kleiner. Bei weiterer Volumenverkleinerung nimmt sowohl die Länge der Basislinie als auch der Kontaktwinkel ab. Nun können der Fortschrittswinkel θ_a und der Rückzugswinkel θ_r , wie in Diagramm 14 dargestellt, angetragen werden. Da der dynamische Kontaktwinkel bei der Verkleinerung der Basislinie keinen komplett konstanten Verlauf aufweist, wurde sich dafür entschieden, den Rückzugswinkel θ_r unmittelbar in dem Bereich – nachdem der Basisdurchmesser nicht mehr konstant ist – anzugeben, da sich der Kontaktwinkel dort zunächst noch annähernd

konstant verhält. So wird auch beispielsweise nach Lam et al. die Kontaktwinkelhysterese bei Messungen mit sich zeitlich ändernden Rückzugswinkeln mit dem anfänglichen Rückzugswinkel θ_{ri} berechnet [87, 90]. Als Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta$ wird die Differenz zwischen Fortschreitungs- und Rückzugswinkel, wie bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, bezeichnet und kann als Maß für die Rauheit der Oberfläche bzw. für das Verhältnis zwischen Benetzungs- und Entnetzungsverhalten verstanden werden. Auf den unbearbeiteten PLLA-Bulkfolien beträgt sie hier ca. 18° [57, 83, 84].

In der Literatur sind ähnliche Versuche zu finden. So hat beispielsweise Lam et al. [87] dynamische Kontaktwinkelmessungen mit Wasser auf einem mit PLA-beschichteten Silikonwafer durchgeführt. Hier wurde ein Fortschrittswinkel von ca. 80° und ein Rückzugswinkel von ca. 60° gemessen, was zu einer Kontaktwinkelhysterese von 20° führt [87]. Es wurden also ähnliche Ergebnisse erzielt. In der folgenden Abbildung 24 ist ein graphischer Vergleich zwischen den Messungen von Lam et al. [87] und den Messungen aus dieser Arbeit dargestellt.

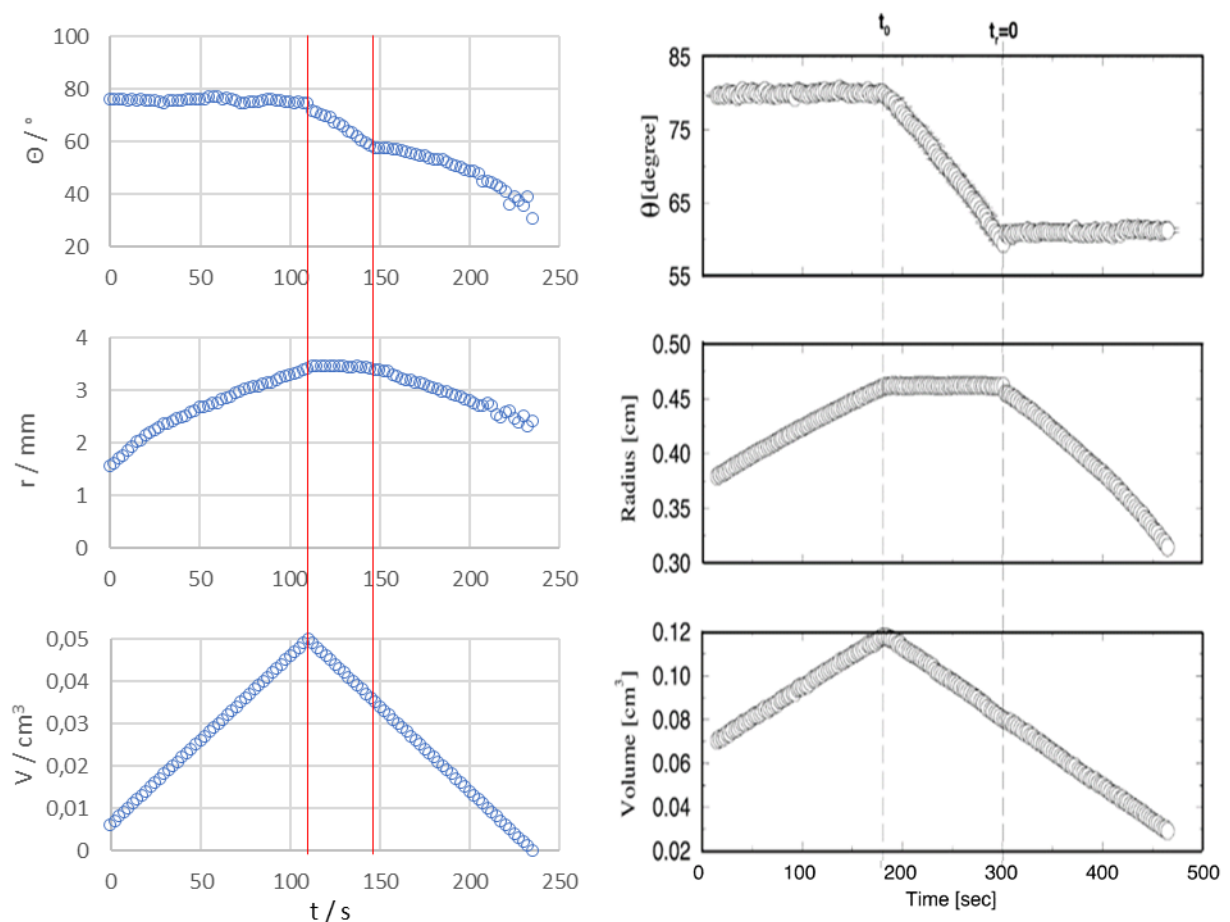


Abbildung 24: Vergleich dynamischer Kontaktwinkelmessungen; links: eigene Messungen, rechts: Lam et al., entnommen aus [87]

Für die Messung von Lam et al. [87] wurden, im Vergleich zu den Messungen in dieser Arbeit, größere Tropfenvolumina gewählt und der Versuch erfolgte über einen längeren

Zeitraum. Dennoch gestaltet sich der Verlauf der Messung sehr ähnlich. Der Kontaktwinkel bleibt zunächst in beiden Versuchen konstant, bis es zur Verkleinerung des Tropfenvolumens kommt. Auch der Basisdurchmesser bzw. hier der Radius der Basislinie r steigt mit dem Volumen des Tropfens an, bis er zusammen mit dem Tropfenvolumen ein Maximum erreicht. Bis hierhin wird der Verlauf des Fortschrittwinkels beschrieben. Ab dem Beginn der Absaugung bleibt der Radius zunächst konstant, während der Kontaktwinkel deutlich kleiner wird. Ab einem bestimmten Zeitpunkt sinkt der Radius dann wieder. Ab da ist der Verlauf des Kontaktwinkels dem des Rückzugswinkels zuzuordnen. Auffällig ist, dass ab diesem Zeitpunkt der Kontaktwinkel bzw. der Rückzugswinkel bei Lam et al. [87] komplett konstant bleibt, während er bei den Messungen zu dieser Arbeit, nach einem ebenfalls konstanten aber sehr kurzen Verlauf, langsam weiter sinkt. Nach Lam et al. könne bei einem sich zeitlich ändernden Rückzugswinkel kein definierter mittlerer Rückzugswinkel mehr angegeben werden [87]. Für diese Arbeit wurde sich daher dafür entschieden, den Wert des Rückzugswinkels in dem Bereich, in dem sich der Winkel noch konstant verhält, also am Beginn des Verlaufs des Rückzugswinkels bzw. den anfänglichen Rückzugswinkel θ_{ri} , anzugeben, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, da sich der Rückzugswinkel von Wasser auf PLA nach Vargha-Butler et al. typischerweise konstant verhält [91]. Es ist davon auszugehen, dass die Kontaktwinkelmessung bei Lam et al. [87] kurz vor dem vollständigen Absaugen einen ähnlichen Verlauf wie die Messung in dieser Arbeit angenommen hätte. Allerdings wurde bei der Messung von Lam et al. [87] das Tropfenvolumen nicht komplett auf null reduziert. Zudem kamen durch die größeren Volumina bzw. durch die größere Anzahl an Volumenänderungen eine deutlich längere Messung zustande. Auch die Positionierung bzw. die Eintauchtiefe der Nadelspitze im Tropfen kann eine große Rolle bei der Messung des Rückzugswinkels spielen, da der Tropfen im Verlauf der Messung, gerade bei kleinen Volumina, stark deformiert wird. So wird der Tropfen gegen Ende der Messung immer flacher, was zu immer kleiner werdenden Kontaktwinkeln führt. In den Versuchen zu dieser Arbeit wies der Tropfen im Verlauf der Absaugung bei sehr kleinen Volumina eine fast schon plan aufliegende Form auf, wodurch sehr kleine bzw. immer kleiner werdende Kontaktwinkel gemessen wurden, bis der Tropfen schließlich vollständig abgesaugt wurde.

Trotz dieses Unterschiedes in den Verläufen der Messungen ist festzuhalten, dass bei beiden Versuchen sehr ähnliche Ergebnisse erzielt wurden, nämlich Kontaktwinkelhysteresen von Wasser auf PLA von ca. 18° bzw. ca. 20° .

Neben der unbearbeiteten Probe wurden auch bei zwei laserbearbeiteten PLLA-Bulkproben dynamische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Im folgenden Diagramm 15 sind die ermittelten Werte für das Be- bzw. Entnetzungsverhalten der Proben mit $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dL = 100 \mu\text{m}$ zusammen mit der unbearbeiteten Probe dargestellt.

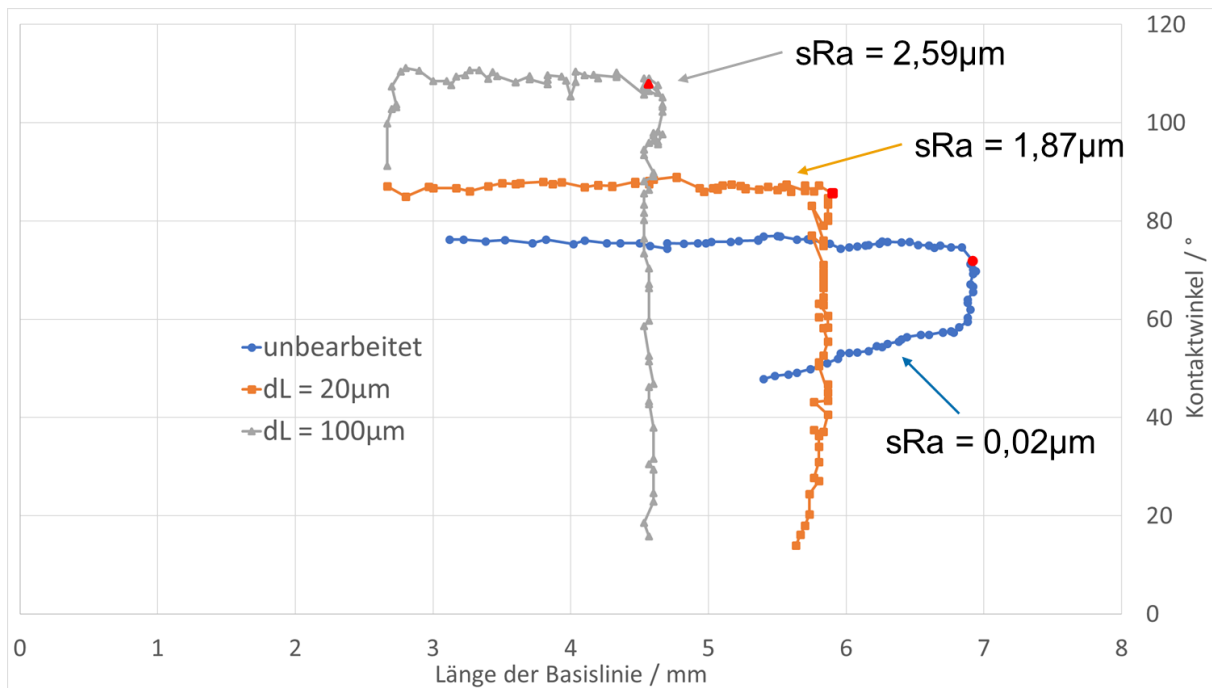


Diagramm 15: Verlauf dynamischer Kontaktwinkelmessungen auf PLLA-Bulkmaterial mit den Linienabständen $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dL = 100 \mu\text{m}$ und unbearbeitetem PLLA-Bulk, entnommen aus [57]

Bei der Probe mit den Linienabständen $dL = 20 \mu\text{m}$ ist bei der Benetzung, dem Verlauf des Fortschrittwinkels, ein ähnliches Verhalten wie bei der unbearbeiteten Probe zu erkennen – allerdings bei einem größeren Kontaktwinkel von ca. 87° . Während der Basisdurchmesser größer wird, bleibt der Kontaktwinkel zunächst konstant. Bei der Volumenverkleinerung ist zu beobachten, dass der Basisdurchmesser, bis der Tropfen aufgesaugt ist, beinahe gänzlich konstant bleibt, während der Kontaktwinkel durchgehend kleiner wird. Dies spricht für eine hohe Adhäsion des Tropfens an der Oberfläche des Materials bzw. der gemeinsamen Grenzfläche. Der Tropfen haftet also stark auf der Probe, sodass er beim Absaugen immer flacher wird, während die Basis des Tropfens gleich groß bleibt und dabei der Kontaktwinkel immer kleiner [57].

Bei der Probe mit Linienabständen $dL = 100 \mu\text{m}$ ist während der Entnetzung das gleiche Verhalten wie bei der Probe mit den Linienabständen $dL = 20 \mu\text{m}$ zu erkennen. Allerdings tritt hier der Effekt, der auf die Adhäsionskräfte zwischen dem Tropfen und der Oberfläche der PLLA-Bulkprobe zurückzuführen ist, auch bei der Benetzung auf. Es ist festzustellen, dass sich der Basisdurchmesser bereits am Anfang der Messung für eine gewisse Zeit konstant verhält, während der Kontaktwinkel steigt. Der Tropfen wird also bei gleichbleibendem Basisdurchmesser aufgepumpt. Ist bei der Tropfenvergrößerung ein Volumen von $12 \mu\text{l}$ erreicht, fängt der Tropfen an sich auszubreiten und der Kontaktwinkel bleibt, während die Länge der Basislinie wächst, konstant. Der anschließende Verlauf der Absaugung ist dem der Probe mit $dL = 20 \mu\text{m}$ fast identisch. Es kann hier also von einer noch stärkeren Haftung des Tropfens auf der Oberfläche der Probe ausgegangen werden [57].

Bei den beiden bearbeiteten PLLA-Bulkproben kann kein definierter Rückzugswinkel angetragen werden. Daher ist es auch nicht möglich, den genauen Grad der Kontaktwinkelhysterese anzugeben. Es lässt sich lediglich sagen, dass es sich bei der Probe mit $dL = 20 \mu\text{m}$ um eine Kontaktwinkelhysterese von mehr als 70° handelt und dass bei der Probe mit den Linienabständen $dL = 100 \mu\text{m}$ eine Kontaktwinkelhysterese von mehr als 90° vorliegt. Des Weiteren lässt sich eine Korrelation zwischen den Flächenrauheiten sRa und der Kontaktwinkelhysterese und auch zum Fortschrittswinkel der einzelnen Proben feststellen. So weisen die Proben mit größeren Rauwerten größere Kontaktwinkelhysteresen und höhere Fortschrittswinkel auf. Hier lässt sich also ein Trend erkennen, dessen Verlauf mit der Untersuchung weiterer Proben noch zu evaluieren ist [57]. Diagramme zum Zeitverlauf der Kontaktwinkel, Basisdurchmesser und dem Volumen der drei Proben befinden sich im Anhang (vgl. Abbildung 31).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es durch die Lasermikrobearbeitung der verschiedenen PLLA-Bulkproben nicht möglich war das Material hydrophiler zu machen. Allerdings muss sich durch Zellbesiedlungsversuche zeigen, ob das Zellwachstum und die Zellbesiedlung nur durch gute Benetzbarkeit oder nicht auch durch hohe Kontaktwinkelhysteresen, welche hier erzeugt wurden und die hier mit starken Adhäsionswirkungen auf der Oberfläche einhergehen, begünstigt werden kann.

4.3 Lasermikrobearbeitung von PLLA-Nanofaservlies

Wie bereits erwähnt, ist die Oberfläche der unbearbeiteten PLLA-Nanofaservliese stark hydrophob mit einem statischen Kontaktwinkel von ca. 135° (vgl. Abbildung 25). Durch die Lasermikrobearbeitung wird sich eine Änderung des Absorptionsverhaltens bzw. des Kontaktwinkels erhofft, welche mit einer besseren Zellaufnahme einhergehen könnte.

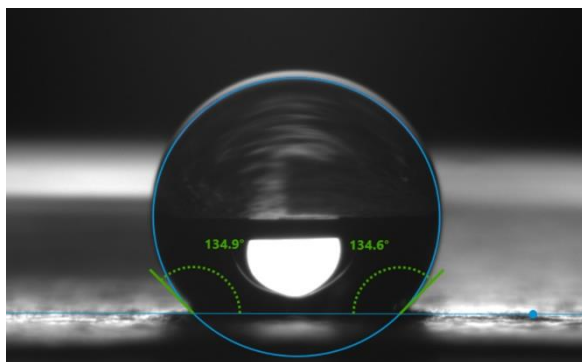


Abbildung 25: statische Kontaktwinkelmessung auf unbearbeitetem PLLA-Nanovlies

Bei der Laserbearbeitung wurden mit dem UVNS1 einfache Hatchstrukturen auf die Oberfläche aufgebracht. Hierbei wurden Pulsabstand dP , Linienabstand dL und die Pulsennergie Q bzw. die Fluenz F variiert. Die Laserbearbeitung der PLLA-Vliese, mit verschiedenen Parametern, erfolgte größtenteils auf REM-Trägern und teilweise auf PLLA-Bulk als Unterlage. Auswirkungen des REM-Trägers bzw. des Klebepads auf die Hydrophilie bzw.

die Kontaktwinkel wurden nicht festgestellt.

4.3.1 Statische Kontaktwinkelmessung (NV)

Das stark hydrophobe Verhalten von PLLA-Nanofasern mit einem statischen Kontaktwinkel von 135° wird auch in anderen wissenschaftlichen Arbeiten bestätigt. So ermittelten z. B.

Correia et al. statische Kontaktwinkel von Wasser auf PLLA-Nanofaservlies von ca. 141° [92] und Chen et al. statische Kontaktwinkel von ebenfalls 135° [93].

Wie bereits erwähnt, wurden bei der Hatchbearbeitung der PLLA-Nanovliese die Pulsenergie, die Fahrgeschwindigkeit und die Linienabstände variiert. Die statischen Kontaktwinkelmessungen erfolgten analog zu jenen auf dem PLLA-Bulkmaterial. Dabei wurde ein Tropfen VE-Wasser mit einem Volumen von $2 \mu\text{l}$ auf den bearbeiteten Bereich abgelassen und eine Mehrfachmessung über 10 s durchgeführt.

Im Folgenden werden beispielhaft Übersichten für die statischen Kontaktwinkel nach 10 s auf PLLA-Nanofaservlies bei abnehmenden Linienabständen und dabei gleichbleibendem Pulsabstand und gleichbleibender Fluenz dargestellt sowie für steigende Fluenzen bei gleichbleibenden Linien- und Pulsabständen.

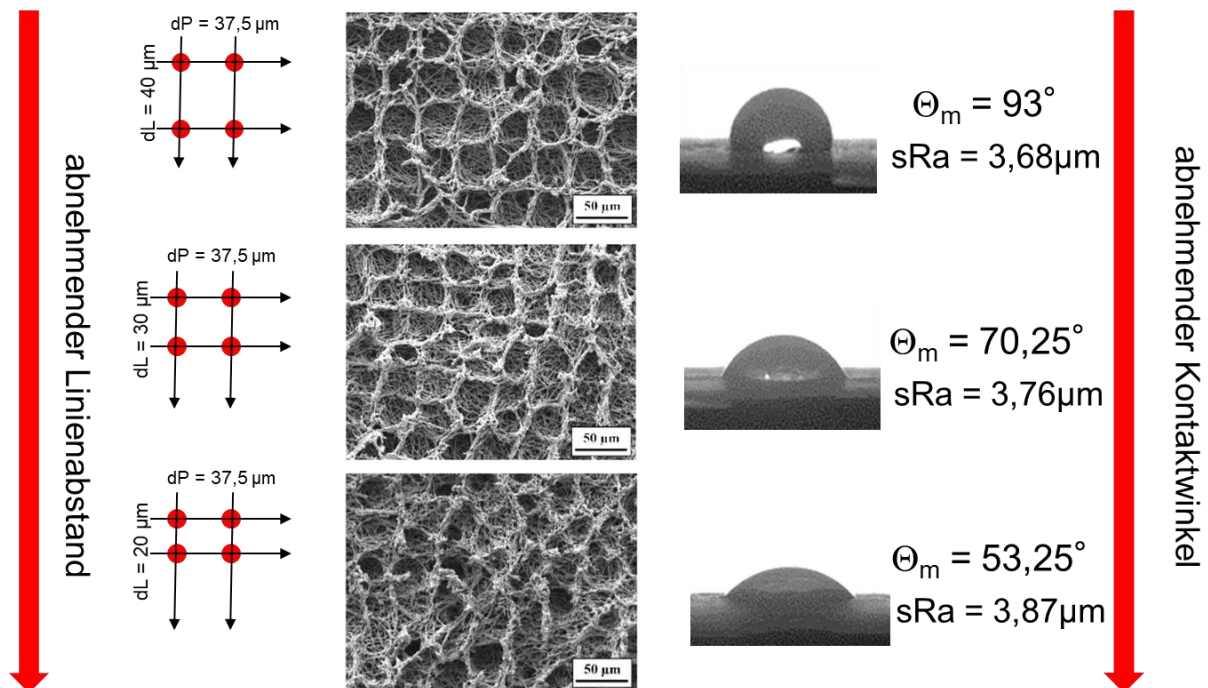


Abbildung 26: PLLA-Nanovlies; Kontaktwinkel bei abnehmendem Linienabstand (dP und F konst.)

Für die Darstellung (vgl. Abbildung 26) wurde ein Pulsabstand $dP = 37,5 \mu\text{m}$ gewählt, was einer Scangeschwindigkeit von $7,5 \text{ mm/s}$ entspricht, und eine Fluenz $F = 47 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 50 \mu\text{J}$). Es ist klar zu erkennen, dass der Kontaktwinkel mit geringerem Linienabstand deutlich abnimmt. Außerdem ist ein geringer Anstieg der Rauigkeit bei abnehmendem Linienabstand zu bemerken.

In der nächsten Übersicht (vgl. Abbildung 27) wurde der geringe Linienabstand von $dL = 20 \mu\text{m}$ beibehalten und ein noch kleinerer Pulsabstand von $dP = 25 \mu\text{m}$ ($v = 5 \text{ mm/s}$) gewählt, während die Pulsenergie variiert wurde.

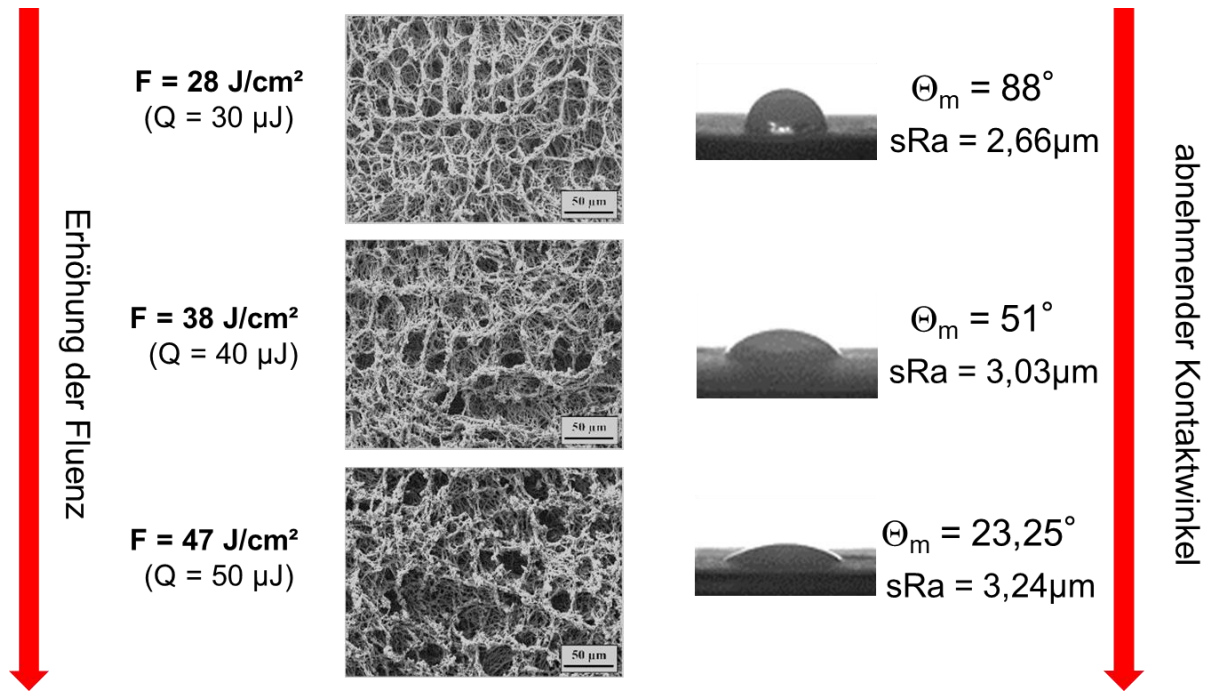


Abbildung 27: PLLA-Nanovlies; Kontaktwinkel bei zunehmender Fluenz (dP und dL konst.)

Auch hier ist deutlich eine Abnahme des Kontaktwinkels und eine Erhöhung der Rauigkeit zu verzeichnen.

In den folgenden Diagrammen 16 bis 18 werden die Ergebnisse aus allen Kontaktwinkelmessungen mit verschiedenen Parametersätzen dargestellt. Die gezeigten Messwerte sind Mittelwerte aus jeweils vier Versuchen pro Parametersatz und beziehen sich auf die Werte, die 10 s nach Aufbringen des Tropfens gemessen wurden.

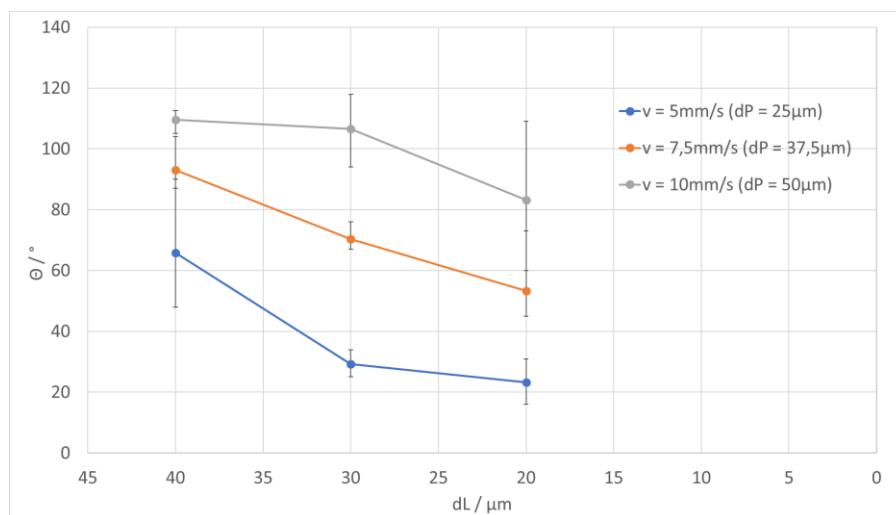


Diagramm 16: statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Linienabstandes dL bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten (NV)

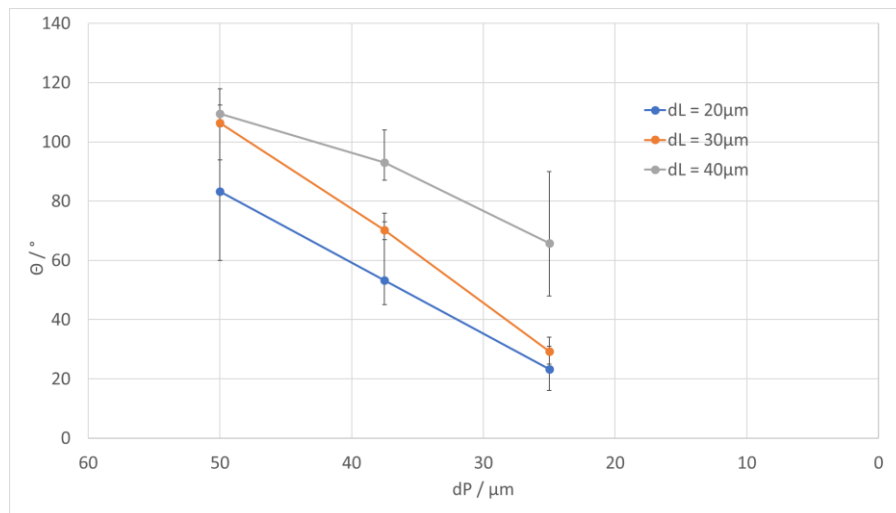


Diagramm 17: statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Pulsabstandes dP bei verschiedenen Linienabständen dL (NV)

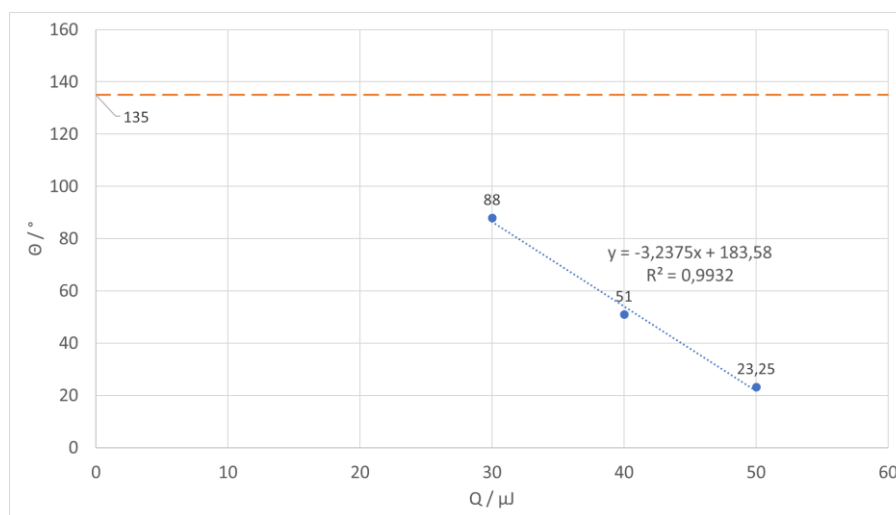


Diagramm 18: statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Pulsenergie Q (NV); orange: unbearbeitetes PLLA-Nanofaservlies

Des Weiteren befinden sich im Anhang Übersichtstabellen (vgl. Tabellen 18-25), in denen Aufnahmen der gelaserten Strukturen (REM) und 2D-Profile (konfokales Mikroskop) mit den dazugehörigen Laserparametern, Rauheiten und gemessenen statischen Kontaktwinkeln abgebildet sind.

Die bearbeiteten PLLA-Vliese weisen deutlich kleinere Kontaktwinkel als das unbearbeitete Vlies auf. Dabei wird der Kontaktwinkel kleiner, je näher die gelaserten Krater beieinander liegen, also je geringer die Fahrgeschwindigkeit und der Linienabstand werden. Auch eine höhere Pulsenergie und die damit verbundene größere Hatchtiefe führt zu einem geringeren statischen Kontaktwinkel. Es ist festzuhalten, dass es gelungen ist, PLLA-Nanofaservlies durch Oberflächenstrukturierung mit dem UVNS1 hydrophil zu machen und den Kontaktwinkel gezielt zu beeinflussen.

Als weiterer Versuch, eine Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens von PLLA-Nanofaservlies zu beschreiben, wurde die durch die Laserablation abgetragene Fläche in Beziehung zu den jeweiligen statischen Kontaktwinkeln gesetzt. Die abgetragene Fläche wurde dabei mit $dL \cdot dP - \frac{\pi}{4} \cdot d^2$ berechnet und ins Verhältnis zur unbearbeiteten Fläche $dL \cdot dP$ gesetzt (vgl. Abbildung 28). d beschreibt dabei den Durchmesser der durch einen Laserspot abgetragenen Fläche bzw. der vier Teilkreise. Für den Durchmesser wurde ein Wert von $37,55 \mu\text{m}$ mit dem REM gemessen (vgl. Abbildung 36).

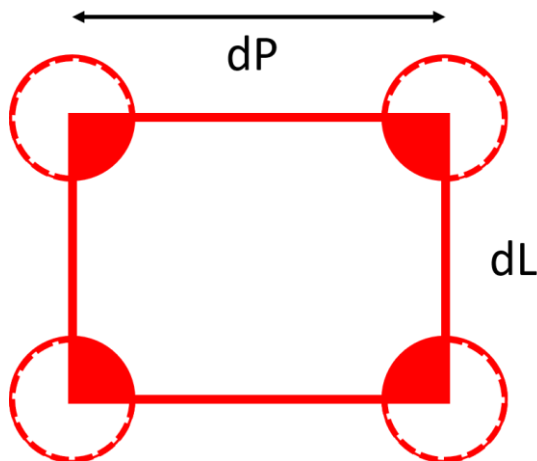


Abbildung 28: schematische Darstellung zur Berechnung der abgetragenen zur unbearbeiteten Fläche auf PLLA-Nanofaservlies

Je näher die Laserpulse beieinander liegen, desto größer ist die abgetragene Fläche und kann, bei starkem Überlappen, einen Wert von 100 % in Bezug auf die Gesamtfläche überschreiten. In diesen Fällen kann davon ausgegangen werden, dass jeder Punkt auf der zu bearbeiteten Fläche mehr als einem Laserpuls ausgesetzt war. So wurde beispielsweise bei einem Abtrag von 200 % jede Stelle auf dem Bearbeitungsbereich im Mittel mit zwei Laserpulsen beschossen. Diese Annahme

ist entscheidend, um Unterschiede, z. B. unterschiedliche Hatchtiefen, in den Fällen $dL \cdot dP - \frac{\pi}{4} \cdot d^2 < 0$ miteinzubeziehen.

Stellt man die statischen Kontaktwinkel auf dem PLLA-Nanovlies in Abhängigkeit der abgetragenen Fläche, welche wie beschrieben berechnet wurde, graphisch dar, erhält man Diagramm 19:

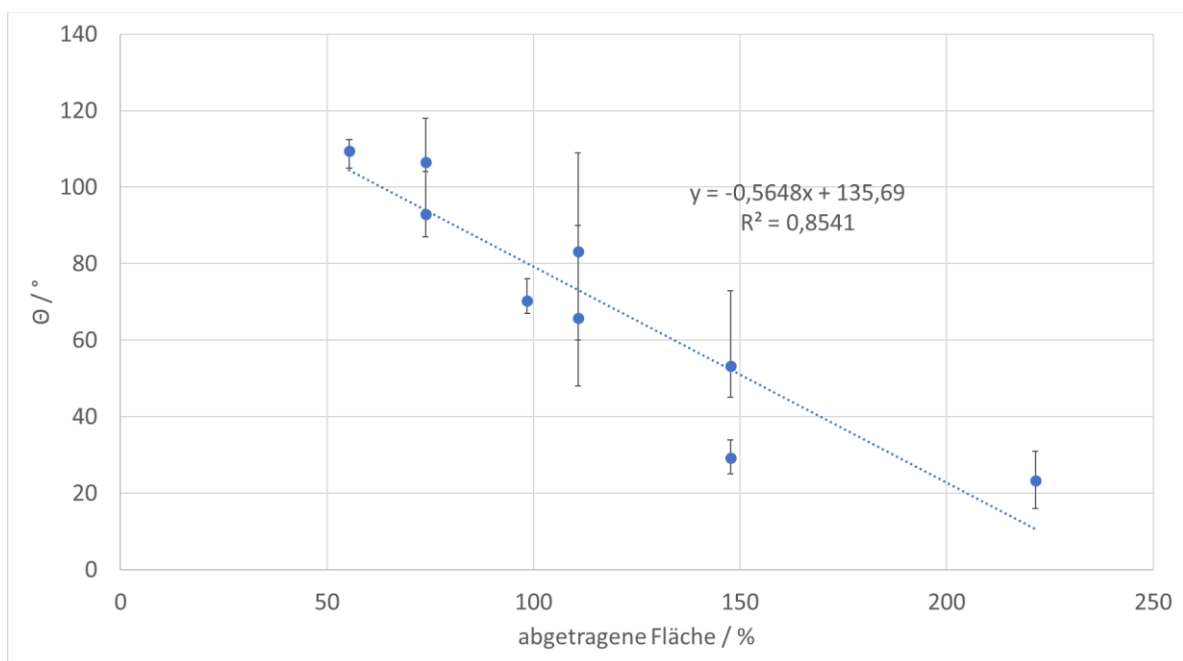


Diagramm 19: statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit der abgetragenen Fläche (NV)

Jeder Punkt im Diagramm 19 stellt dabei einen anderen Laserparametersatz dar. Dabei wird zum Teil bei unterschiedlichen Parametersätzen ein gleicher Flächenabtrag erzielt. Dennoch ist ein deutlicher Trend zu erkennen, bei dem ein größerer Flächenabtrag zu einem kleineren statischen Kontaktwinkel führt.

Abschließend lässt sich die Aussage treffen, dass der Kontaktwinkel kleiner wird, je näher die Laserspots beieinander und je tiefer die erzeugten Strukturen sind. Die Benetzbarkeit der PLLA-Nanofaservliese konnte also durch die Laserbearbeitung deutlich verbessert werden. Der geringste gemessene statische Kontaktwinkel von $23,25^\circ$ (Mittelwert aus mehreren Messungen mit den gleichen Parametern) konnte dabei mit einem Linienabstand $dL = 20 \mu\text{m}$, einem Pulsabstand $dP = 25 \mu\text{m}$ und einer Fluenz $F = 47 \text{ J/cm}^2$ erreicht werden. Hierbei entsteht bereits ein Abtrag von ca. $40 \mu\text{m}$ Tiefe, was ein noch stärkeres Überlappen oder eine mehrfache Bearbeitung ausschloss, da die Vliese sonst zerstört bzw. durchschossen wurden.

Ergänzend wurden noch weitere Kontaktwinkelmessungen an bereits einmal benetzten Proben durchgeführt. Hierzu wurden die mit folgenden Laserparametern bearbeitete Proben, welche nach erstmaligem Benetzen eine Woche trocknen gelassen wurden, erneut mit einem Tropfen versehen und die Kontaktwinkel gemessen (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9: statische Kontaktwinkel bei zweiter Benetzung nach einer Woche (NV)

$v / \text{mm/s}$	$dL / \mu\text{m}$	$\theta / ^\circ$
5	30	137
5	40	133
10	20	130
10	30	135

Bei all diesen bearbeiteten Proben wurden statische Kontaktwinkel im Bereich des unbearbeiteten Vlieses gemessen ($\sim 135^\circ$). Anscheinend tritt nach erstmaligem Benetzen und erneutem Trocknen eine strukturelle oder biochemische Änderung am Vlies auf, wodurch das Material wieder hydrophob wird. Weitere Untersuchungen müssten durchgeführt werden, um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen und zu erklären.

Andere wissenschaftliche Publikationen zeigten bereits Möglichkeiten auf, elektrogessponnene PLA-Nanofaservliese hydrophiler zu machen. So hat dies bereits Götze et al. durch Lasermikrobearbeitung mit UV ns-Pulsen beschrieben [79]. Eine Verbesserung der Benetzbarkeit durch ps-Laserablation gelang allerdings nicht [79, 81]. Dies könnte an stärkeren Schmelzeffekten der einzelnen Fasern auf der Oberfläche der Nanofaservliese bei der ns-Laserbearbeitung liegen [79]. Correia et al. und Chen et al. hingegen erzielten eine starke Verbesserung der Benetzbarkeit von PLLA-Nanofasern durch Plasmabehandlung, wobei allerdings die Oberflächenchemie verändert bzw. starke Verschmelzungen erzeugt wurden

[92, 93]. So erreichte Chen et al. beispielsweise eine Verkleinerung des statischen Kontaktwinkels auf ca. 15° [93].

4.3.2 Dynamische Kontaktwinkelmessung (NV)

Die Durchführung und Vorgehensweise der dynamischen Kontaktwinkelmessungen auf PLLA-Nanofaservlies geschah analog zu derer auf PLLA-Bulkmaterial. So wurden auch bei den Nanofaservliesen zuerst mehrere unbearbeitete Proben untersucht und anschließend zwei bearbeitete. In folgendem Diagramm 20 ist der Verlauf der dynamischen Kontaktwinkelmessungen auf unbearbeitetem PLLA-Nanofaservlies dargestellt.

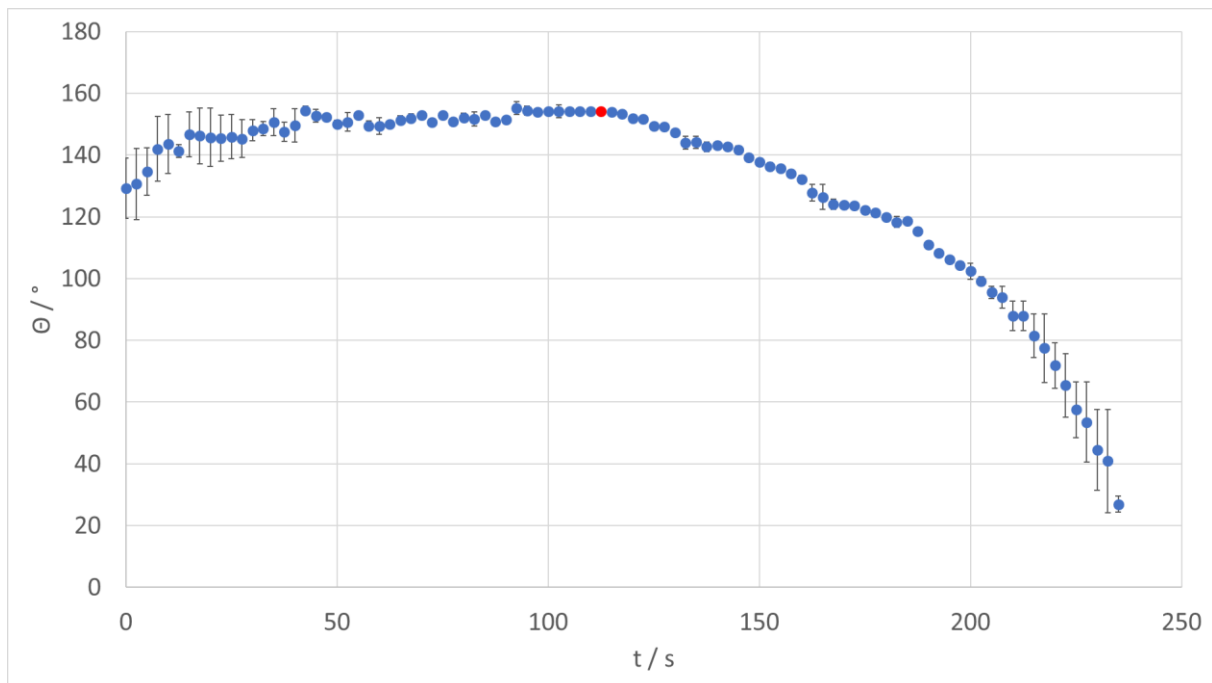


Diagramm 20: Zeitverlauf der dynamischen Kontaktwinkelmessungen von Wasser auf PLLA-Nanofaservlies; Mittelwerte aus mehreren Messungen mit Standardabweichungen

Auch hier steht jeder Punkt im Diagramm 20 für den Kontaktwinkel nach einer Volumenerhöhung bzw. Volumenverkleinerung um $1 \mu\text{l}$. Der rote Punkt bei 112,5 s markiert die Messung nach der ersten Volumenverkleinerung. Zu Beginn der Messung ist eine Steigung im Kontaktwinkel zu erkennen. Dies kann mit einer starken Haftung des Tropfens und einer geringen Absorption des Materials begründet werden. Der Tropfen wird zunächst aufgepumpt während der Basisdurchmesser annähernd gleichbleibt (vgl. Diagramm 21). Nach einer gewissen Zeit bzw. ab einem bestimmten Volumen im Bereich des Fortschrittswinkels verläuft der Kontaktwinkel dann zunehmend konstant. Auch geht hier die Standardabweichung der verschiedenen Messungen fast gegen Null. Nach Beginn der Absaugung wird der Kontaktwinkel, also der Rückzugswinkel, zuerst langsam und dann immer schneller kleiner.

Stellt man den Kontaktwinkelverlauf zusammen mit dem Verlauf des Basisdurchmessers des Tropfens graphisch dar, erhält man Diagramm 21.

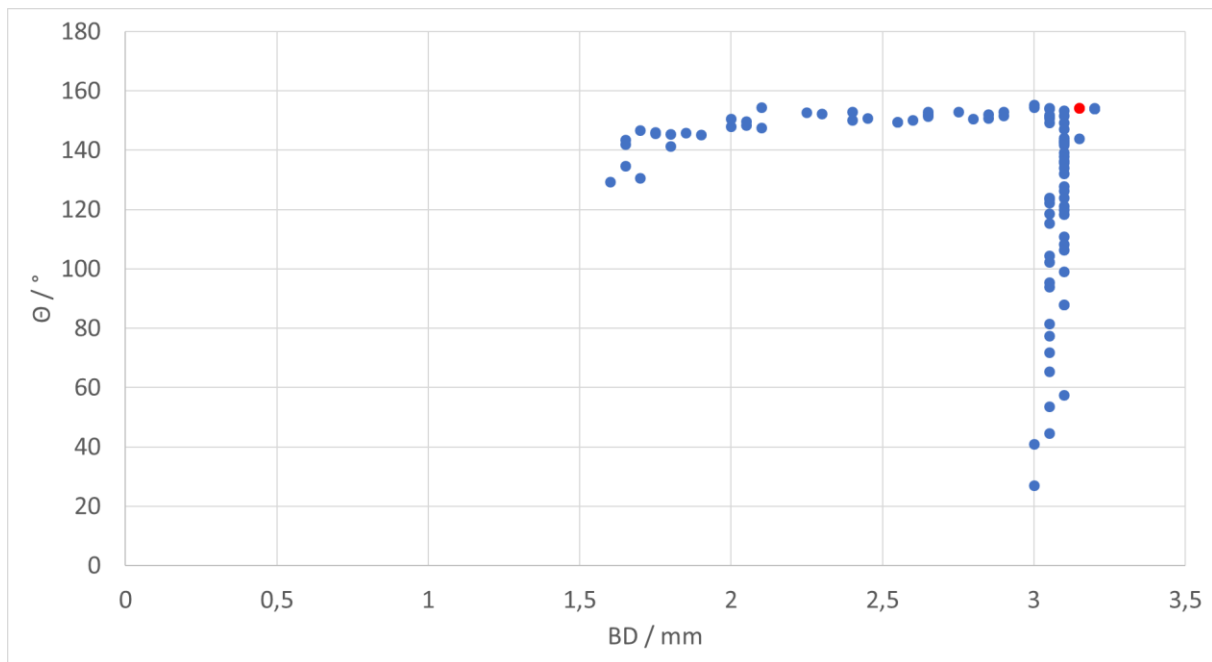


Diagramm 21: Verlauf des Kontaktwinkels und des Basisdurchmessers von Wasser auf PLLA-Nanofaservlies bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung

Auch in diesem Diagramm stellt jeder Punkt eine Messung nach einer Volumenänderung des Tropfens um $1 \mu\text{l}$ dar. Wie bereits erwähnt bleibt der Kontaktwinkel während der Volumenvergrößerung, mit Ausnahme des Bereichs am Anfang der Messung, nahezu konstant. Während der Absaugung bzw. des Verlaufs des Rückzugswinkels wird der Kontaktwinkel bei annähernd konstantem Basisdurchmesser stetig kleiner. Hier kann kein definierter Rückzugswinkel und auch keine definierte Kontaktwinkelhysterese angegeben werden. Als theoretischer Wert wird hier zur Vergleichbarkeit eine Kontaktwinkelhysterese von $\geq 110^\circ$ angegeben.

Neben der unbearbeiteten Probe wurden dynamische Kontaktwinkelmessungen auch bei zwei laserbearbeiteten PLLA-Nanofaservliesproben durchgeführt. Im folgenden Diagramm 22 sind die ermittelten Werte für das Benetzungs- und Entnetzungsverhalten der Proben mit $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dP = 37,5 \mu\text{m}$ und mit $dL = 40 \mu\text{m}$ und $dP = 50 \mu\text{m}$ zusammen mit der unbearbeiteten Probe dargestellt.

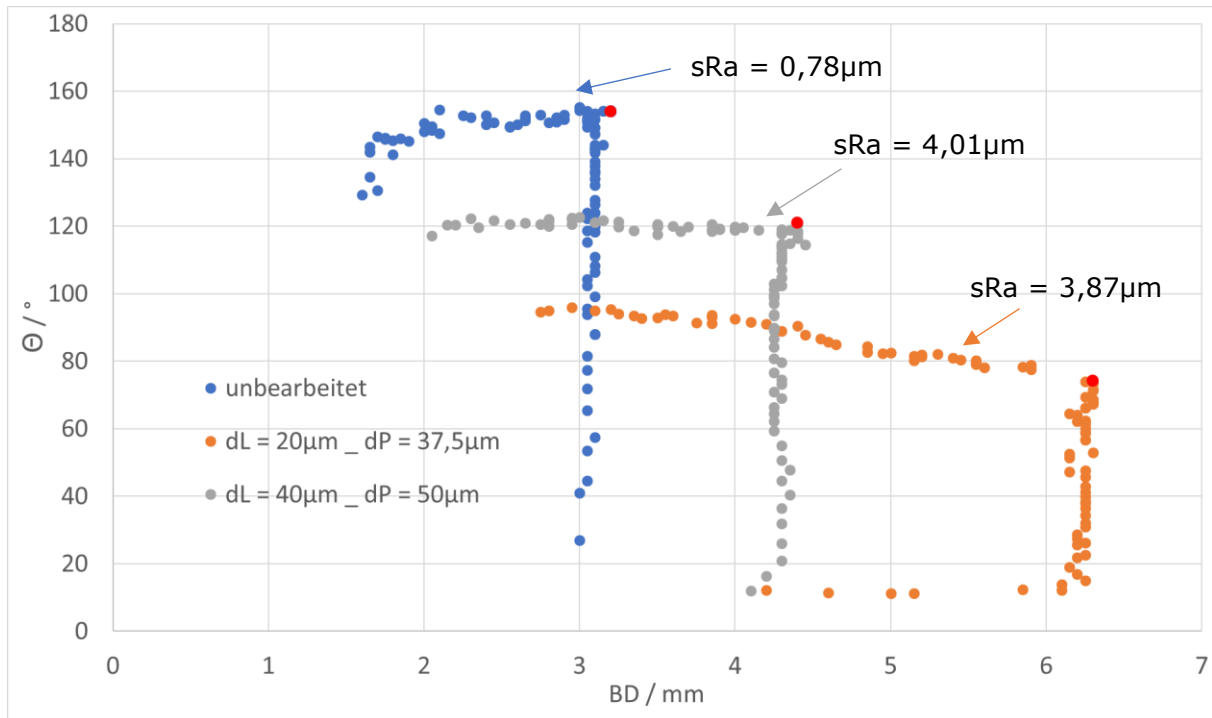


Diagramm 22: Verlauf dynamischer Kontaktwinkelmessungen auf PLLA-Nanofaservlies mit den Hatchparametern $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dP = 37,5 \mu\text{m}$ bzw. $dL = 40 \mu\text{m}$ und $dP = 50 \mu\text{m}$ und unbearbeitetem PLLA-NV

Wie bei den Bulkproben gehen auch bei den Proben aus PLLA-Nanofaservlies höhere Fortschreitungswinkel der einzelnen Proben mit kleineren Basisdurchmessern einher (vgl. Abbildung 32). Während sich der Fortschreitungswinkel der Probe mit den Hatchparametern $dL = 40 \mu\text{m}$ und $dP = 50 \mu\text{m}$ konstant verhält, wird der Fortschreitungswinkel der Probe mit den Parametern $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dP = 37,5 \mu\text{m}$ bei steigendem Basisdurchmesser immer kleiner. Dies spricht für eine hohe Absorption dieser Vliesprobe. Das Verhalten der Proben, dass der Kontaktwinkel mit der Zeit schnell kleiner wird, war auch bei der statischen Kontaktwinkelmessung zu beobachten. Bei dem dynamischen Kontaktwinkelverlauf führt konstante Volumenvergrößerung zudem zu einem steigenden Basisdurchmesser. Ab dem Beginn der Absaugung verkleinern sich die Kontaktwinkel bei allen Proben bei konstantem Basisdurchmesser. Bei der unbearbeiteten Probe und der mit $dL = 40 \mu\text{m}$ und $dP = 50 \mu\text{m}$ verhält sich der Verlauf beim Absaugen ähnlich dem der beiden bearbeiteten Bulkproben. Der Kontaktwinkel sinkt bei konstantem Basisdurchmesser, was für eine starke Haftung des Tropfens bzw. der Tropfenränder auf der Oberfläche der Probe spricht. Bei der Probe mit den Parametern $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dP = 37,5 \mu\text{m}$ hingegen scheint der Verlauf eines Rückzugswinkels vorhanden zu sein. Der Rückzug des Tropfens bei diesem vergleichsweise großen Basisdurchmesser spricht für eine schwache Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Oberfläche der Probe. Bei diesen letzten Messwerten, bei denen sich der Basisdurchmesser bei konstantem Kontaktwinkel verringert, könnte es sich allerdings auch um Messungenauigkeiten handeln, da im Zeitverlauf des Kontaktwinkels bei einem permanent fallenden Kontaktwinkel kein genauer Rückzugswinkel zu erkennen ist (vgl. Abbildung

32). Da bei keiner der Proben sowohl ein klar definierter Fortschreitungs- als auch Rückzugswinkel vorhanden ist, kann auch kein genauer Grad der Kontaktwinkelhysterese ermittelt werden. Wie bereits erwähnt, wird für die unbearbeitete Probe zur Vergleichbarkeit eine Kontaktwinkelhysterese von $\geq 110^\circ$ angegeben, für die Probe mit den Parametern $dL = 40 \mu\text{m}$ und $dP = 50 \mu\text{m}$ eine von $\geq 100^\circ$ und für die Probe mit den Parametern $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dP = 37,5 \mu\text{m}$, unabhängig des Vorhandenseins eines konstanten Rückzugswinkels, eine von $\geq 62^\circ$.

Eine Korrelation zwischen der Flächenrauheit sRa und der Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta$ lässt sich dabei, im Gegensatz zu den dynamischen Kontaktwinkelmessungen auf PLLA-Bulk, vorerst nicht feststellen. Die unbearbeitete Probe zeigt vergleichsweise geringe Rauheit. Die Probe mit den Parametern $dL = 40 \mu\text{m}$ und $dP = 50 \mu\text{m}$ weist eine höhere Rauheit als die andere bearbeitete Probe auf, was auf die definiertere Lochstruktur zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 22). Bei der Probe mit $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dP = 37,5 \mu\text{m}$ entsteht durch den stärkeren Überlapp der Laserspots ein diffuserer Abtrag, was zu einer geringeren Rauheit führt (vgl. Tabelle 20). Dennoch könnte sich ein Verlauf in Bezug auf die Flächenrauheit und die Kontaktwinkelhysterese bei den beiden bearbeiteten Vliesen andeuten. Es ist zu vermuten, dass die Kontaktwinkelhysterese bei Proben mit kleineren Linien- und Pulsabständen geringer ausfällt, da die statischen Kontaktwinkelmessungen bereits kleinere Kontaktwinkel bei Proben mit kleineren Linien- und Pulsabständen zeigten und dies auch meist mit einem geringeren Fortschreitungs- und Rückzugswinkel einher geht. Dazu müssten allerdings weitere Untersuchungen bzw. weitere dynamische Kontaktwinkelmessungen auf anderen laserbearbeiteten PLLA-Nanofaservliesproben durchgeführt werden.

Diagramme zum Zeitverlauf der Kontaktwinkel, Basisdurchmesser und dem Volumen der drei Proben befinden sich im Anhang (vgl. Abbildung 32).

5 Anwendungsbeispiel: Perforierung von PLLA-Nanofaservliesen

Für Anwendungen in der Kiefer- und Gesichtschirurgie soll die gezielte Perforierung von elektrogesponnenen Röhrcchen aus Poly(D,L-lactid)-(PDLLA-)Nanofaservlies durch Laserablation untersucht werden (vgl. Abbildung 29). Dabei sollen schonend Strukturen erzeugt werden, mit der Perspektive das Zellwachstum in das Volumen des Nanofaservlieses zu verbessern. Mit Hilfe der bearbeiteten Nanofaserröhrcchen soll das Wachstum von Blutgefäßen und Knochenstrukturen unterstützt werden, um zukünftig Knochen- und Xenotransplantationen zu ersetzen [94].

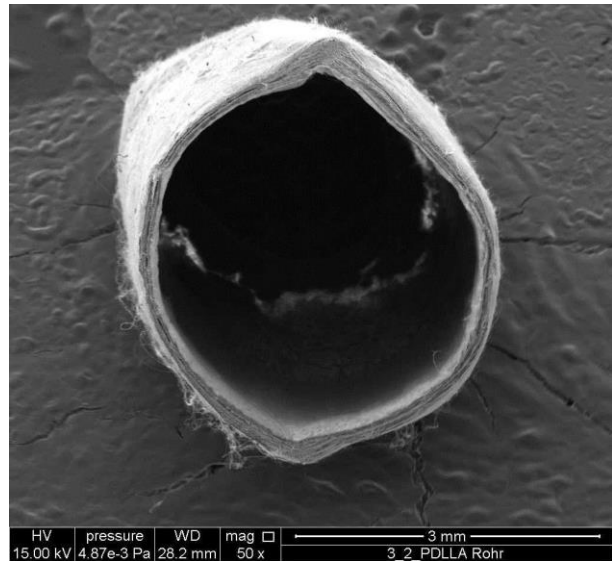


Abbildung 29: Querschnitt eines elektrogesponnenen PDLLA-Röhrcchens; $d = 3 \text{ mm}$, 6 h Spinnzeit $\approx 10 \text{ mg}$, entnommen aus [94]

Dafür wurden erste Versuche an planen Nanofaservliesproben durchgeführt, um mögliche Bearbeitungsparameter für die gewünschten Lochdurchmesser und -eigenschaften zu ermitteln. Für erste Untersuchungen sollten Lochdurchmesser von ca. $100 \mu\text{m}$ auf den bereits beschriebenen und untersuchten PLLA-Nanofaservliesen erzeugt werden. Die Bearbeitung erfolgt mit dem UVPS-Lasersystem. Hierbei wurden mit dem Programm SAM LIGHT Kreise mit einer Scangeschwindigkeit von 800 mm/s , einem Scandurchmesser von $100 \mu\text{m}$ und einer Pulsfolgefrequenz von 200 kHz eingestellt, während die Abschwächung der Laserstrahlung variiert wurde. Für die Ablation wurde eine Kreisstruktur gewählt, um bei dem unsaubereren und nicht ganz kreisförmigen Spot des Lasers eine möglichst gute Kreisstruktur im Material zu erzeugen und einen gleichmäßigen Energieeintrag an der Kante der Struktur zu gewährleisten. Folgende Lochdurchmesser wurden mit den jeweiligen Scanparametern erreicht (vgl. Tabelle 10):

Tabelle 10: erzeugte Lochdurchmesser im PLLA-Nanofaservlies bei verschiedenen Abschwächungen

Lochdurchmesser / μm	Pulsenergie / μJ
318	20,54
286	17,46
263	14,38
242	11,30
196	8,22
135	5,14
106	3,08

Bei noch stärkerer Abschwächung ließ sich keine definierte Struktur mehr erkennen.

Da ab einer Abschwächung von 85° nur noch eine ringförmige Struktur erzeugt werden konnte, wurde der Versuch mit 75 % Abschwächung wiederholt, nun aber mit einem eingestellten Scandurchmesser von 80 µm. Hierbei wurden Durchmesser von 101 µm erreicht – bei vollständig kreisförmiger Lochstruktur. Mit diesem Parametersatz (800 mm/s Scangeschwindigkeit; 200 kHz Pulsfolgefrequenz; 80 µm Scandurchmesser; 75 % Abschwächung) wurden anschließend weitere Versuche und Untersuchungen durchgeführt. Es konnten Schwankungen bei den erzeugten Lochdurchmessern beobachtet werden. So variierten die Durchmesser je nach Probe und Stelle im Material von 95 µm bis 135 µm, was der Inhomogenität des Nanofaservlieses geschuldet ist. Bei manchen Löchern wurde eine Art Blase am Rand des Lochs beobachtet (vgl. Abbildung 30), dessen Entstehungsursache noch geklärt werden muss. Weitere REM-Aufnahmen erzeugter Lochstrukturen befinden sich im Anhang (vgl. Abbildungen 33-35).

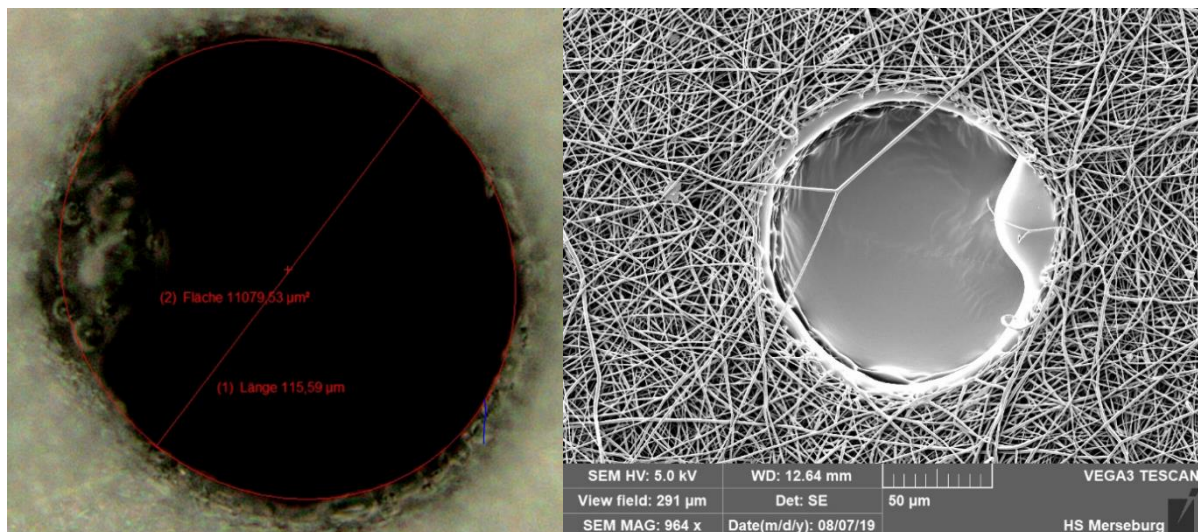


Abbildung 30: Loch mit Blase am Rand; links: optisches Mikroskop, rechts: REM

Es kann festgehalten werden, dass sich ein geeigneter Parametersatz für die Erzeugung von 100 µm Löchern auf den zum Zeitpunkt der Versuche vorliegen PLLA-Nanofaservliesproben ermitteln ließ (800 mm/s Scangeschwindigkeit; 200 kHz Pulsfolgefrequenz; 80 µm Scandurchmesser; 75 % Abschwächung). Die vereinzelte, scheinbar willkürliche Entstehung von Blasen am Lochrand muss noch weiter untersucht und mögliche Ursachen vermieden werden. Als mögliche Alternative bei den Lasereinstellungen könnte noch der Parametersatz mit einer Abschwächung von 85 % in Frage kommen, bei dem allerdings zusätzlich zu dem Kreis eine Hatchstruktur in diesem erzeugt werden sollte, um das Übrigbleiben einer unbearbeiteten Fläche im Zentrum des Lochs zu verhindern. Abschließend sei erwähnt, dass die Erzeugung solcher Strukturen auf Nanofaservliesen aufgrund der Inhomogenität des Materials stark von der Beschaffenheit der zu bearbeiteten Stelle abhängt und eine exakte Reproduzierbarkeit sehr schwer macht. Wie genau die Lochstrukturen mit diesen Bearbeitungsparametern bei anderen Nanofaservliesproben, wie beispielsweise Röhrchen mit anderer Faserdicke und Wandstärke, ausfallen, lässt sich noch nicht sagen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Gebiet der soliden Polymer- und elektrogenesponnen Nanofaser-*scaffolds* ist ein komplexes Thema, das verschiedenste Anwendungsmöglichkeiten vor allem in der Biomedizin, aber auch in anderen wissenschaftlichen Bereichen bietet [1–5]. Viele Wissenschaftler haben bereits umfangreiche Untersuchungen zu unterschiedlichen Herstellungs- und Bearbeitungsmethoden durch Laserablation solcher Polymerstrukturen durchgeführt und zeigen die diversen Einsatzmöglichkeiten dieser auf [13–17]. Gerade der Bereich des *tissue engineering* gilt dabei als eines der vielversprechendsten Anwendungsgebiete, in dem die Morphologie und Materialeigenschaften solcher *scaffolds* modifiziert werden [6–10]. Durch Lasermikrobearbeitung der elektrogenesponnen Mikro- und Nanofaservliese können den Trägerstrukturen viele vorteilhafte Eigenschaften, wie eine höhere Flexibilität oder ein verbesserter Massentransport, verliehen werden. Somit werden Gewebemikrostrukturen nachgeahmt, wodurch das Ansiedeln und Wachsen biologischer Zellen an den mikrobearbeiteten Strukturen unterstützt werden können [15, 16].

Ziel dieser Arbeit war es, die Effizienz der Besiedelung und des Wachstums von biologischen Zellen auf den soliden Proben und elektrogenesponnenen Nanofaservliesen aus PLLA zu verbessern, indem durch gepulste UV-Lasermikroablation die Oberflächenmorphologie und Materialeigenschaften, wie Rauheit, Benetzbarkeit und das Be- bzw. Entnetzungsverhalten der *scaffold* Strukturen, modifiziert wurden. Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Nd:YAG-Lasersysteme, die mit Nano- bzw. Pikosekundenlaserpulsen und Wellenlängen im UV-Bereich von 355 nm arbeiten, verwendet.

In den Experimenten, die als Vorbereitung auf die Bearbeitung der verschiedenen Polymerproben vorangingen, wurden die verwendeten Lasersysteme auf ihre Strahleigenschaften und -qualitäten überprüft. Dazu wurde zunächst die Fokusslage des UVNS1-Lasers ermittelt, indem auf einer Polyimid-Probe auf verschiedenen z-Positionen des Probenstückes Einzelpulsketten auf das Material aufgebracht und x- und y-Linienbreiten der ablatierten Strukturen mittels optischen Mikroskops gemessen wurden. Anschließend wurde durch Fit mit einer Gaußfunktion die absolute z-Position des Probenstückes bei den kleinsten Spottabmessungen ermittelt. Die Fokusslage befindet sich demnach bei $z_{abs} = 8,06$ mm, abzüglich der zu beachtenden Probendicke. Um den Fokusradius, die Divergenz und damit die Strahlqualität bzw. die Beugungsmaßzahl zu bestimmen, wurde daraufhin eine D^2 -Messung ebenfalls auf Polyimid durchgeführt. Es ergaben sich die Beugungsmaßzahlen $M_y^2 = 2,199$ und $M_x^2 = 4,267$ aus den Fokusradien $\omega_{0,y} = 5,74$ μm und $\omega_{0,x} = 8,25$ μm . In der zuvor ermittelten optimalen Fokusslage, in der sich ein runder Spot ergibt, beträgt der Fokusradius $\omega_{0,mittel} = 6,995$ μm . Im Zuge dessen wurde die Ablationsschwelle für Polyimid bestimmt. Diese beträgt $0,19$ J/cm².

Für die Bestimmung des Fokusradius der UVPS-Laseranlage, welche nach einem Defekt repariert werden musste, wurde eine D^2 -Messung auf einer Polyamid-Probe durchgeführt.

Die erzielten Ergebnisse erwiesen sich als schwer zu analysieren, woraufhin die *knife-edge* Methode angewendet wurde. Hierfür wurde an verschiedenen z-Positionen eine Rasierklinge in x-Richtung in den Laserstrahl verschoben, während die Pulsenergie hinter der Rasierklinge mittels eines μJ -Meters gemessen wurde. Die Messergebnisse wurden dann nach Gauß mittels Fit ausgewertet. Es ergab sich ein Fokusradius $\omega_0 = 19,557 \mu\text{m}$ und eine Beugungsmaßzahl $M^2 = 6,337$. Demnach wurde eine deutliche Verschlechterung der Strahlqualität nach den Umbauarbeiten am Laser festgestellt.

Nach den Voruntersuchungen der Lasersysteme wurde die Laserbearbeitung der soliden Proben und elektrogesponnenen Nanofaservliesen aus PLLA durchgeführt. Dafür wurden mit der UVNS1-Laseranlage definierte Hatchstrukturen mit unterschiedlichen Linien- und Pulsabständen auf die Nanofaservliesproben aufgebracht. Mittels eines konfokalen Mikroskops und Kontaktwinkelmessungen wurden Oberflächenrauheiten, Benetzbarkeit und Be- und Entnetzungsverhalten untersucht. Es konnte eine deutliche Steigerung der Benetzbarkeit auf den mikrostrukturierten Vliesproben festgestellt werden. So wurde eine Reduzierung des statischen Kontaktwinkels von 135° auf bis zu $23,25^\circ$ erreicht. Dies wurde bei Linienabständen $dL = 20 \mu\text{m}$ und Pulsabständen $dP = 25 \mu\text{m}$ erzielt. Die mittlere Flächenrauheit sRa betrug bei dieser Probe $3,24 \mu\text{m}$. Nach den Untersuchungen der statischen Kontaktwinkel der verschiedenen Proben ließ sich die Aussage treffen, dass der Kontaktwinkel kleiner wird, je näher die Laserspots beieinander und je tiefer die erzeugten Strukturen sind, also je größer das Verhältnis des ablatierten Volumens zur bearbeiteten Fläche ist. Nach den Untersuchungen des Be- und Entnetzungsverhaltens der elektrogesponnenen PLLA-Nanofaservliesproben ließ sich nicht bei allen untersuchten Proben eine Korrelation zwischen der Flächenrauheit sRa und der Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta$ feststellen. Dennoch deutete sich bei den beiden bearbeiteten Vliesen ein Verlauf in Bezug auf die Rauheit und die Kontaktwinkelhysterese an. Es wird vermutet, dass die Kontaktwinkelhysterese bei Proben mit kleineren Linien- und Pulsabständen geringer ausfällt, da diese meist mit einem geringeren Fortschrittswinkel einhergeht und die statischen Kontaktwinkelmessungen bereits kleinere Kontaktwinkel bei Proben mit kleineren Linien- und Pulsabständen zeigten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es möglich war, durch die ns-UV-Lasermikrobearbeitung das PLLA-Nanofaservlies hydrophiler zu machen. Allerdings sollten noch weitere Versuche, dynamische Kontaktwinkelverläufe von PLLA-Nanofasern zu bestimmen, durchgeführt werden. Außerdem muss noch untersucht werden, welche Hatchparameter bzw. welche Art von Struktur am geeignetsten für die Zellbesiedlung ist, da keine Zellbesiedlungsversuche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Es ist zu erwähnen, dass es sich bei den untersuchten PLLA-Nanofaservliesen um stark inhomogene Oberflächen handelt, was die Reproduktion der Ergebnisse schwer macht und auch bei dieser Arbeit zu erheblichen Abweichungen der einzelnen Ergebnisse führte (vgl. Diagramme 16, 17, 19).

Die soliden PLLA-Proben wurden mit der UVNS2-Laseranlage bearbeitet und anschließend analog zu den PLLA-Nanofaservliesen analysiert. Dabei wurden verschiedene Hatchstrukturen auf die Proben aufgebracht, indem mit einem Pulsabstand $dP = 6 \mu\text{m}$ Gittermuster mit verschiedenen Linienabständen erzeugt wurden. Bei diesen Versuchen konnte keine Steigerung der Benetzbarkeit erreicht werden. Hingegen wurde eine Erhöhung des statischen Kontaktwinkels von 70° auf bis zu 100° festgestellt. Dies wurde bei einem Linienabstand $dL = 100 \mu\text{m}$ erreicht. Es ließ sich zwar ein Trend im Verlauf der statischen Kontaktwinkel erkennen, allerdings kein klarer Zusammenhang zwischen Linienabstand und Benetzbarkeit. Hierzu sollten weitere, beispielsweise spektroskopische Untersuchungen, zur Chemie der Oberflächen durchgeführt werden, um zu klären, ob die Änderung des statischen Kontaktwinkels nur durch die veränderte Struktur der Oberfläche hervorgerufen wird oder nicht auch chemische Änderungen, beispielsweise in Form von Bindungsbrüchen, erzeugt werden, die die Benetzbarkeit der Proben beeinflussen. Bei den dynamischen Kontaktwinkelmessungen auf den soliden PLLA-Proben ließ sich, im Gegensatz zu den Nanofaservliesen, ein deutlicherer Zusammenhang zwischen Linienabstand der Hatchstrukturen und der Kontaktwinkelhysterese feststellen. So weisen die Proben mit größeren Rauwerten größere Kontaktwinkelhysteresen und höhere Fortschrittswinkel auf. Bei der unbearbeiteten PLLA-Probe wurde eine Kontaktwinkelhysterese von 18° bei einer Flächenrauheit $sRa = 2,59 \mu\text{m}$ gemessen. Die bearbeiteten Proben wiesen deutlich höhere Rauheiten und Kontaktwinkelhysteresen auf. Es müssten weitere Versuche mit Proben anderer Hatchparameter durchgeführt werden, um diesen Trend weiter zu evaluieren. Es war also möglich, durch die Laserstrukturierung solides PLLA-Material hydrophober zu machen, was möglicherweise in der Verpackungsindustrie Anwendung finden könnte. Ob die, wie in diesen Versuchen, bearbeiteten Proben für das *tissue engineering* in Frage kommen, muss durch Zellbesiedlungsversuche gezeigt werden, indem überprüft wird, ob das Zellwachstum und die Zellbesiedlung nur durch gute Benetzbarkeit (geringe statische Kontaktwinkel) oder nicht auch durch hohe Kontaktwinkelhysteresen bzw. durch starke Adhäsionswirkungen auf der Oberfläche gefördert werden kann, da hier ebenfalls die freie Oberflächenenergie erhöht wurde.

Bei den Versuchen zur gezielten Perforierung von PLLA-Nanofaservlies mit der UVPS-Laseranlage wurden bislang nur Untersuchungen zu geeigneten Laserparametern, um den gewünschten Lochdurchmesser von $100 \mu\text{m}$ zu erreichen, durchgeführt. Dieser konnte mit einer Scangeschwindigkeit von 800 mm/s , einer Pulsfolgefrequenz von 200 kHz , einem Scandurchmesser von $80 \mu\text{m}$ und einer Abschwächung von 75% erzielt werden. Die Ergebnisse sind allerdings, aufgrund der Inhomogenität des Materials, Schwankungen unterworfen und könnten zudem bei Nanofaservliesen anderer Dicke oder anderen Faserdurchmessers deutlich abweichen.

Für zukünftige Experimente sollten die Auswertungs- und Analyseverfahren weiter standardisiert und optimiert werden, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. So könnte beispielsweise bei den statischen Kontaktwinkelmessungen ein einheitlicher Zeitpunkt der Messwernerfassung definiert werden. Bei dynamischen Kontaktwinkelmessungen könnte mit größeren Tropfen bzw. kleineren Volumenänderungen gearbeitet werden, um mehr Messwerte zu generieren und eine genauere Aussage über Fort- bzw. Rückzugswinkel treffen zu können. Darüber hinaus sollte nach weiteren, ausschlaggebenden, spezifischen Kenngrößen für die Charakterisierung von Oberflächen gesucht werden.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit das Potential von laserbearbeiteten *scaffold* Strukturen aus elektrogewebenen Nanofaservliesen und soliden Polymeren noch ausgeschöpft werden kann, welche Anwendungsgebiete noch in Frage kommen sowie unter welchen Bedingungen und in welcher Form die Implementierung in den allgemeinen Gebrauch und medizinischen Alltag erfolgen kann.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Zernetsch, A. Repanas, T. Rittinghaus, M. Mueller, I. Alfred, B. Glasmacher, *Electrospinning and mechanical properties of polymeric fibers using a novel gap-spinning collector*, *Fibers and Polymers* **2016**, 17 (7), 1025 – 1032.
- [2] R. Dersch, *Elektrogesponnene Polymerfasern: Funktionalisierung und Einsatz im Bone Tissue Engineering*, Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg **2006**.
- [3] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Elektrospinnen: eine faszinierende Methode zur Präparation ultradünner Fasern*, *Angewandte Chemie* **2007**, 119 (30), 5770 – 5805.
- [4] S. Jacobsen, *Poly lactide: Biologisch abbaubare Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen für neue Anwendungen*, *Wechselwirkungen, Jahrbuch aus Lehre und Forschung der Universität Stuttgart* **2000**, 52 – 64.
- [5] G. Hillrichs, M. Götze, O. Krimig, T. Kürbitz, S. Henning, A. Heilmann, *UV-Laserbearbeitung von Polymeren für biomedizinische Anwendungen*, *Forschungsbericht* **2016**.
- [6] Z. Zhang, J. Hu, P. X. Ma, *Nanofiber-based delivery of bioactive agents and stem cells to bone sites*, *Advanced drug delivery reviews* **2012**, 64 (12), 1129 – 1141.
- [7] A. Gholipour-Kanani, S. H. Bahrami, M. T. Joghataie, A. Samadikuchaksaraei, H. Ahmadi-Taftie, S. Rabbani, A. Kororian, E. Erfani, *Tissue engineered poly(caprolactone)-chitosan-poly(vinyl alcohol) nanofibrous scaffolds for burn and cutting wound healing*, *IET nanobiotechnology* **2014**, 8 (2), 123 – 131.
- [8] P. Heikkilä, A. Taipale, M. Lehtimäki, A. Harlin, *Electrospinning of polyamides with different chain compositions for filtration application*, *Polymer Engineering & Science* **2008**, 48 (6), 1168 – 1176.
- [9] L. Zhang, T. J. Webster, *Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration*, *Nano Today* **2009**, 4 (1), 66 – 80.
- [10] M. Ramalingam, M. F. Young, V. Thomas, L. Sun, L. C. Chow, C. K. Tison, K. Chatterjee, W. C. Miles, C. G. Simon, *Nanofiber scaffold gradients for interfacial tissue engineering*, *Journal of biomaterials applications* **2013**, 27 (6), 695 – 705.
- [11] F. Tuba, *Development of polymer-based implant materials for bone tissue engineering*, http://doktori.bme.hu/bme_palyazat/2011/hallgato/tuba_ferenc_en.htm (letzter Zugriff am: **21.10.2019**).
- [12] K. A. Athanasiou, C. M. Agrawal, F. A. Barber, S. S. Burkhart, *Orthopaedic Applications for PLA-PGA Biodegradable Polymers*, *The Journal of Arthroscopic and Related Surgery* **1998**, 14 (7), 726-737.

- [13] E. Adomavičiūtė, T. Tamulevičius, L. Šimatonis, E. Fataraitė-Urbonienė, E. Stankevičius, S. Tamulevičius, *Microstructuring of electrospun mats employing femtosecond laser*, *Materials Science* **2015**, *21* (1), 44 – 51.
- [14] C. Park, R. Xue, J. J. Lannutti, D. F. Farson, *Ablation characteristics of electrospun core-shell nanofiber by femtosecond laser*, *Materials Science and Engineering: C* **2016**, *65* (8), 232 – 239.
- [15] S. D. McCullen, S. D. Gittard, P. R. Miller, B. Pourdeyhimi, R. J. Narayan, E. G. Lobo, *Laser Ablation Imparts Controlled Micro-Scale Pores in Electrospun Scaffolds for Tissue Engineering Applications*, *Annals of Biomedical Engineering* **2011**, *39* (12), 3021 – 3030.
- [16] S. K. Bhullar, D. Rana, H. Lekesiz, A. C. Bedeloglu, J. Ko, Y. Cho, Z. Aytac, T. Uyar, M. Jun, M. Ramalingam, *Design and fabrication of auxetic PCL nanofiber membranes for biomedical applications*, *Materials Science and Engineering: C* **2017**, *81* (8), 334 – 340.
- [17] T.-L. Chang, C.-H. Huang, S.-Y. Chou, S.-F. Tseng, Y.-W. Lee, *Direct fabrication of nanofiber scaffolds in pillar-based microfluidic device by using electrospinning and picosecond laser pulses*, *Microelectronic Engineering* **2017**, *177* (6), 52 – 58.
- [18] E. Rebollar, D. Cordero, A. Martins, S. Chiussi, R. L. Reis, N. M. Neves, B. León, *Improvement of electrospun polymer fiber meshes pore size by femtosecond laser irradiation*, *Applied Surface Science* **2011**, *257* (9), 4091 – 4095.
- [19] B. L.-P. Lee, H. Jeon, A. Wang, Z. Yan, J. Yu, C. Grigoropoulos, S. Li, *Femtosecond laser ablation enhances cell infiltration into three-dimensional electrospun scaffolds*, *Acta biomaterialia* **2012**, *8* (7), 2648 – 2658.
- [20] M. S. Kim, J. Son, H. Lee, H. Hwang, C. H. Choi, G. Kim, *Highly porous 3D nanofibrous scaffolds processed with an electrospinning/laser process*, *Current Applied Physics* **2014**, *14* (1), 1 – 7.
- [21] H. w. Choi, J. K. Johnson, J. Nam, D. F. Farson, J. Lannutti, *Structuring electrospun polycaprolactone nanofiber tissue scaffolds by femtosecond laser ablation*, *Journal of Laser Applications* **2007**, *19* (4), 225 – 231.
- [22] M. A. K. Liebschner, M. A. Wettergreen, *Optimization of bone scaffold engineering for load bearing applications*, *Topics in Tissue Engineering*, University of Oulu **2003**.
- [23] G. M. Cunniffe, F. J. O'Brien, *Collagen scaffolds for orthopedic regenerative medicine*, *JOM* **2011**, *63* (4), 66 – 73.

- [24] Y. J. Park, J. K. Kim, *The Effect of Negative Poisson's Ratio Polyurethane Scaffolds for Articular Cartilage Tissue Engineering Applications*, *Advances in Materials Science and Engineering* **2013**, 24 (8), 1 – 5.
- [25] Z. Aytac, T. Uyar, *Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics: Applications of core-shell nanofibers: Drug and biomolecules release and gene therapy*, Elsevier Ltd., Sawston **2018**.
- [26] R. Xue, P. Behera, M. S. Viapiano, J. J. Lannutti, *Rapid response oxygen-sensing nanofibers*, *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* **2013**, 33 (6), 3450 – 3457.
- [27] A. Tsaroom, K. Matyjaszewski, M. S. Silverstein, *Spontaneous core-sheath formation in electrospun nanofibers*, *Polymer* **2011**, 52 (13), 2869 – 2876.
- [28] chemie.de, *Auxetik*, <https://www.chemie.de/lexikon/Auxetik.html> (letzter Zugriff am: **03.01.20**).
- [29] K. Jacobs, R. Seemann, H. Kuhlmann, *Mikrofluidik*, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, 53 (3), 300 – 304.
- [30] J. Bliedtner, H. Müller, A. Barz, *Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen - Verfahren - Anwendungen - Beispiele; mit 110 Tabellen*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München **2013**.
- [31] Spektrum Akademischer Verlag, *Pulslaser*, Heidelberg, <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/pulslaser/11752> (letzter Zugriff am: **30.11.19**).
- [32] H. J. Eichler, J. Eichler, *Laser*. 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2015**.
- [33] D. Breitling, *Gasphaseneinflüsse beim Abtragen und Bohren mit ultrakurz gepulsten Laserstrahlung*, Herbert Utz Verlag, München **2010**.
- [34] Spektrum Akademischer Verlag, *Güteschaltung*, Heidelberg, <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/gueteschalten/6218> (letzter Zugriff am: **01.12.19**).
- [35] J. Stenger, *Technische Optik: Laser*, Skriptum zur Vorlesung, Technische Universität Braunschweig **2008**.
- [36] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*. 2. Auflage, Elsevier Ltd., Cambridge **2006**.
- [37] Spektrum Akademischer Verlag, *Modenkopplung, aktive*, Heidelberg, <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/modenkopplung-aktive/9867> (letzter Zugriff am: **02.12.19**).

- [38] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, *Laser*. 7. Auflage, Springer-Verlag, Wiesbaden **2008**.
- [39] U. Keller, *Sättigbare Halbleiter-Absorberspiegel für ultraschnelle Festkörperlaser*, *Photonik* **2004**, 36 (4), 44 – 47.
- [40] Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V., *Lasermikrobearbeitung in der Fertigungstechnik*, Dresden, <https://www.dgm.de/index.php?id=1862> (letzter Zugriff am: **15.12.19**).
- [41] Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme, *Lasermikrobearbeitung*, https://www.enas.fraunhofer.de/de/Abteilungen/MDI/dienstleistungen/laser_mikrobearbeitung.html (letzter Zugriff am: **15.12.19**).
- [42] A. Čermák, V. Stankevič, P. Kožmín, P. Šracha, *Micromachining with usage of LASER*, Forschungsbericht, Západočeská univerzita v Plzni **2015**.
- [43] Coherent, *Talisker Book*, Handbuch **2011**.
- [44] G. Hillrichs, *Angewandte Lasertechnik*, Materialien zur Vorlesung, Hochschule Merseburg **2017**.
- [45] N. Arnold, N. Bityurin, *Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers*, *Journal of Applied Physics* **1999**, 68 (6), 615 – 625.
- [46] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2000**.
- [47] D. J. Krajnovich, *Near-threshold photoablation characteristics of polyimide and poly(ethylene terephthalate)*, *Journal of Applied Physics* **1997**, 82 (1), 427 – 435.
- [48] Spektrum Akademischer Verlag, *optische Eindringtiefe*, Heidelberg, <https://www.spektrum.de/lexikon/optik/optische-eindringtiefe/2287> (letzter Zugriff am: **15.12.19**).
- [49] Department of Textile & Fibre Engineering, *Basic principles of Tissue engineering*, <http://textile.iitd.ac.in/highlights/fo18/image002.jpg> (letzter Zugriff am: **23.10.2019**).
- [50] E. Wintermantel, S.-W. Ha, *Medizintechnik: Life Science Engineering ; Interdisziplinarität, Biokompatibilität, Technologien, Implantate, Diagnostik, Werkstoffe, Zertifizierung, Business*. 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin **2009**.
- [51] K. Colton, *PLA, PGA, and PLGA as biomaterials*, by Colton Kenny, https://openwetware.org/wiki/PLA,_PGA,_and_PLGA_as_biomaterials,_by_Colton_Kenny (letzter Zugriff am: **23.10.2019**).

- [52] Wikipedia, *Poly lactide*, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=193341924> (letzter Zugriff am: **23.10.2019**).
- [53] A. Sonseca, L. Peponi, O. Sahuquillo, J. M. Kenny, E. Giménez, *Electrospinning of biodegradable polylactide/hydroxyapatite nanofibers: Study on the morphology, crystallinity structure and thermal stability*, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (10), 2052 – 2059.
- [54] Oxolutia, *electrospinning*, <http://www.oxolutia.com/wp-content/uploads/2014/09/electrospinning-1.jpg> (letzter Zugriff am: **23.10.2019**).
- [55] S. S. Sreedhara, N. R. Tata, *A Novel Method for Measurement of Porosity in Nanofiber Mat using Pycnometer in Filtration*, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* **2013**, *8* (4), 132 - 137.
- [56] M. Götze, T. Kürbitz, O. Krimig, C.E.H. Schmelzer, A. Heilmann, G. Hillrichs, *Investigation of Laser Processing of Biodegradable Nanofiber Nonwovens with Different Laser Pulse Durations*, *JLMN* **2019**, *14* (1), 66 – 73.
- [57] A. P. Bock, *Oberflächenmikrobearbeitung von Polylactid-Nanovlies und Bulk-Material mit Nanosekundenlaserpulsen*, Praktikumsbericht / Beitrag zur 20. Nachwuchswissenschaftlerkonferenz, Hochschule Merseburg **2019**.
- [58] P. Schröter, D. Bittdorf, E. Schwarz, *Nanosekunden-Laseranlage*, Schriftliche Ausarbeitung des Projekts, Hochschule Merseburg **2016**.
- [59] Lumanova GmbH, *Flare OEM Product Line*, Handbuch **2007**.
- [60] A. P. Bock, T. Butzmann, *Lasermikrobearbeitung verschiedener Materialien mit einem gepulsten Nanosekundenlaser*, Studienarbeit, Hochschule Merseburg **2018**.
- [61] Coherent, *MATRIX 355 Datasheet: Solid-State, Q-Switched Laser*, https://www.coherent.com/assets/pdf/COHR_MATRIX355_DS_1118_1.pdf (letzter Zugriff am: **23.11.19**).
- [62] A. Ben-Yakar, R. L. Byer, *Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass*, *Journal of Applied Physics* **2004**, *96* (9), 5316 – 5323.
- [63] J. A. Arnaud, W. M. Hubbard, G. D. Mandeville, B. de La Clavière, E. A. Franke, J. M. Franke, *Technique for fast measurement of gaussian laser beam parameters*, *Applied optics* **1971**, *10* (12), 2775 – 2776.
- [64] D. R. Skinner, R. E. Whitcher, *Measurement of the radius of a high-power laser beam near the focus of a lens*, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **1972**, *5* (3), 237 – 238.

- [65] Joint Quantum Centre, *Characterization of a Gaussian Laser Beam using a knife edge*, <https://physics.iitm.ac.in/~ph5060/manuals/Gaussianlaserbeam.pdf> (letzter Zugriff am: **17.12.2019**).
- [66] Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, *Benutzer-Handbuch OLYMPUS Stream: Image Analysis Software 2014*.
- [67] OPM Messtechnik GmbH, *Technische Daten des KFM Konfokalmikroskops*, http://www.opm-messtechnik.de/kfm_technik.htm (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [68] OPM Messtechnik GmbH, *KFM Konfokalmikroskop*, <http://www.opm-messtechnik.de/kfm.htm> (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [69] TESCAN GmbH, *VEGA3*, <https://www.tescan.com/de-de/technology/sem/vega3> (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [70] KRÜSS GmbH, *Benetzbarkeit*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/benetzbarkeit/?sourceid=chrome&sugexp=chrome%2Cmod&cHash=f0c9d97d6e25b1b4d2f6503c75d1195e> (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [71] KRÜSS GmbH, *Benetzung*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/benetzung/> (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [72] KRÜSS GmbH, *Kontaktwinkel*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/kontaktwinkel/?sa=X&ved=2ahUKEwiZiNz-brOjAhXm4IUkHY6tD6AQ9QEwAHoECAYQAw&cHash=5fb136bc249e06359186cba869548e03> (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [73] KRÜSS GmbH, *Drop Shape Analyzer - DSA25*, https://www.kruss-scientific.com/fileadmin/user_upload/website/brochures/kruss-bro-dsa25-de.pdf (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [74] KRÜSS GmbH, *Drop Shape Analyzer - DSA25: Specifications*, https://www.kruss-scientific.com/fileadmin/user_upload/website/brochures/kruss-techdata-dsa25-en.pdf (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [75] KRÜSS GmbH, *Statischer Kontaktwinkel*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/statischer-kontaktwinkel/?sourceid=Fg7GbWkx&sugexp=chrome%2Cmod&cHash=5324ec2cf5d84ce112a2d9f29635bc22> (letzter Zugriff am: **01.11.19**).
- [76] R. N. Wenzel, *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, 28 (8), 988 – 994.
- [77] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40 (6), 546 – 551.

- [78] KRÜSS GmbH, *Rauheit (Oberflächenrauheit)*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/oberflaechenrauheit/> (letzter Zugriff am: **27.11.19**).
- [79] M. Götze, T. Kürbitz, C. Costa, C. E. H. Schmelzer, A. Heilmann, G. Hillrichs, *Surface modifications of polylactide nanofiber nonwovens and bulk material by short and ultrashort pulsed laser radiation*, Proc. of SPIE **2019**, 10906 (3), 1 – 12.
- [80] M. Götze, *Laserbasierte Strukturierung und Konfektionierung biomedizinischer Nanofaservliese aus elektrogesponnenen Polymeren*, Dissertation in Vorbereitung, Hochschule Merseburg; Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **2020**.
- [81] C. Costa, *Investigation of laser based processes to optimize electrospun nanofiber nonwovens for tissue engineering*, Masterarbeit, Hochschule Merseburg **2018**.
- [82] KRÜSS GmbH, *ADVANCE*, Software.
- [83] KRÜSS GmbH, *Dynamischer Kontaktwinkel*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/dynamischer-kontaktwinkel/> (letzter Zugriff am: **02.11.19**).
- [84] KRÜSS GmbH, *Hysterese*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/hysterese/?sourceid=chrome&sugexp=chrome%2Cmod&cHash=f0c9d97d6e25b1b4d2f6503c75d1195e> (letzter Zugriff am: **02.11.19**).
- [85] KRÜSS GmbH, *Fortschreitwinkel*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/fortschreitwinkel/> (letzter Zugriff am: **02.11.19**).
- [86] KRÜSS GmbH, *Rückzugswinkel*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/rueckzugswinkel/> (letzter Zugriff am: **02.11.19**).
- [87] C. N. C. Lam, R. Wu, D. Li, M. L. Hair, A. W. Neumann, *Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis*, Advances in Colloid and Interface Science **2002**, 96 (1-3), 169 – 191.
- [88] J. Yang, G. Shi, J. Bei, S. Wang, Y. Cao, Q. Shang, G. Yang, W. Wang, *Fabrication and surface modification of macroporous poly(L-lactic acid) and poly(L-lactic-co-glycolic acid) (70/30) cell scaffolds for human skin fibroblast cell culture*, Journal of biomedical materials research **2002**, 62 (3), 438 – 446.
- [89] P. Rytlewski, W. Mróz, M. Żenkiewicz, J. Czwartos, B. Budner, *Laser induced surface modification of polylactide*, Journal of Materials Processing Technology **2012**, 212 (8), 1700 – 1704.

- [90] C. N. C. Lam, N. Kim, D. Hui, D. Y. Kwok, M. L. Hair, A. W. Neumann, *The effect of liquid properties to contact angle hysteresis*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **2001**, 189 (1-3), 265 – 278.
- [91] E. I. Vargha-Butler, E. Kiss, C. N. C. Lam, Z. Keresztes, E. Kálmán, L. Zhang, A. W. Neumann, *Wettability of biodegradable surfaces*, Colloid & Polymer Science **2001**, 279 (12), 1160 – 1168.
- [92] D. M. Correia, C. Ribeiro, G. Botelho, J. Borges, C. Lopes, F. Vaz, S.A.C. Carabineiro, A. V. Machado, S. Lanceros-Méndez, *Superhydrophilic poly(l -lactic acid) electrospun membranes for biomedical applications obtained by argon and oxygen plasma treatment*, Applied Surface Science **2016**, 371 (2), 74 – 82.
- [93] J.-P. Chen, C.-H. Su, *Surface modification of electrospun PLLA nanofibers by plasma treatment and cationized gelatin immobilization for cartilage tissue engineering*, Acta biomaterialia **2011**, 7 (1), 234 – 243.
- [94] S. Henning, G. H. Michler, A. Sowislok, Jennissen H.P., Lach R., Heselich A., E. Dohle, S. Al-Maawi, S. Ghanaati, J. Kirkpatrick, *Multimodal hybrid materials for regenerative medicine: Manufacturing and morphology of nanofiber scaffolds*, Poly-Char, Kathmandu **2019**.
- [95] OPM Messtechnik GmbH, *Surface Inspector Hilfsdatei*, Software.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Auswirkungen unterschiedlicher Pulsdauern – Wärmeeinflusszone; kalte Ablation	9
Abbildung 2: Si-Wafer (Dicke 40 μm), gebohrt mit 24 ns (links), 15 ps (Mitte), 150 fs-Laserpulsen (rechts)	9
Abbildung 3: Grundprinzip der Gewebezüchtung.....	11
Abbildung 4: strukturierter Träger mit Zellen; In vitro/In vivo.....	11
Abbildung 5: Komponenten aus PLA (links); Strukturformel PLA (rechts).....	12
Abbildung 6: electrospinning von Nanofasern	13
Abbildung 7: unbearbeitetes PLLA-Nanofaservlies (REM)	13
Abbildung 8: Aufbau der UVNS1-Laseranlage (Seitenansicht).....	16
Abbildung 9: Aufbau der UVNS1-Laseranlage (Komponenten im Strahlengang).....	16
Abbildung 10: Strahlengang des UVNS1-Lasersystems.....	17
Abbildung 11: Aufbau und Strahlengang der UVNS2-Laseranlage	18
Abbildung 12: Aufbau und Strahlengang der UVPS-Laseranlage.....	19
Abbildung 13: schematische Darstellung einer Messung des Strahlprofils eines Laserstrahls mittels knife-edge Methode.....	21
Abbildung 14: stat. Kontaktwinkelmessung, Beispiel	23
Abbildung 15: Grundzustände der Benetzung nach Wenzel und Cassie-Baxter.....	24
Abbildung 16: Ablauf der statischen Kontaktwinkelmessungen	25
Abbildung 17: Messung des Fortschrittswinkels durch Volumenvergrößerung des Tropfens (links); Messung des Rückzugswinkels durch Volumenverkleinerung (rechts)	26
Abbildung 18: Ablauf der dynamischen Kontaktwinkelmessungen	26
Abbildung 19: vermessene Löcher auf PA von Einzelpulsen des UVPS-Lasers für D ² -Modell (OLYMPUS); Abschwächung der Pulsenergie von 0% ($\pm 20,54 \mu\text{J}$) (oben links) bis 80% ($\pm 4,11 \mu\text{J}$) (unten rechts) in 5%-Schritten.....	34
Abbildung 20: PLLA-Bulk, $d_L = 100 \mu\text{m}$; modellhafte Darstellung der Hatchstruktur (links oben), REM-Aufnahme (200x Vergrößerung) (links unten), konfokalmikroskopische 3D-Darstellung (rechts oben), 2D-Profil (rechts unten).....	40

Abbildung 21: PLLA-Bulk, $dL = 40 \mu\text{m}$; modellhafte Darstellung der Hatchstruktur (links oben), REM-Aufnahme (200x Vergrößerung) (links unten), konfokalmikroskopische 3D-Darstellung (rechts oben), 2D-Profil (rechts unten).....	40
Abbildung 22: PLLA-Bulk, $dL = 20 \mu\text{m}$; modellhafte Darstellung der Hatchstruktur (links oben), REM-Aufnahme (200x Vergrößerung) (links unten), konfokalmikroskopische 3D-Darstellung (rechts oben), 2D-Profil (rechts unten).....	41
Abbildung 23: Fortschreitungs- und Rückzugswinkel bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung auf PLLA-Bulkfolie mit eingezeichneter Länge der Basislinien bzw. Basisdurchmesser.....	44
Abbildung 24: Vergleich dynamischer Kontaktwinkelmessungen; links: eigene Messungen, rechts: Lam et al.....	46
Abbildung 25: statische Kontaktwinkelmessung auf unbearbeitetem PLLA-Nanovlies.....	49
Abbildung 26: PLLA-Nanovlies; Kontaktwinkel bei abnehmendem Linienabstand (dP und F konst.).....	50
Abbildung 27: PLLA-Nanovlies; Kontaktwinkel bei zunehmender Fluenz (dP und dL konst.).....	51
Abbildung 28: schematische Darstellung zur Berechnung der abgetragenen zur unbearbeiteten Fläche auf PLLA-Nanofaservlies.....	53
Abbildung 29: Querschnitt eines elektrogewebenen PDLLA-Röhrchens; $d = 3 \text{ mm}$, 6 h Spinnzeit $\approx 10 \text{ mg}$	59
Abbildung 30: Loch mit Blase am Rand; links: optisches Mikroskop, rechts: REM.....	60
Abbildung 31: dynamische Kontaktwinkelmessungen von VE-Wasser auf PLLA-Bulkmaterial; Proben mit $dL = 20 \mu\text{m}$, $dL = 100 \mu\text{m}$ und unbearbeitet; Kontaktwinkel und Basisdurchmesser mit Standardabweichungen; theoretischer Volumenverlauf ohne Berücksichtigung eventueller Absorption oder Verdunstung.....	XXX
Abbildung 32: dynamische Kontaktwinkelmessungen von VE-Wasser auf PLLA-Nanofaservlies; Proben mit $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dP = 37,5 \mu\text{m}$ bzw. $dL = 40 \mu\text{m}$ und $dP = 50 \mu\text{m}$ und unbearbeitet; Kontaktwinkel und Basisdurchmesser mit Standardabweichungen; theoretischer Volumenverlauf ohne Berücksichtigung eventueller Absorption oder Verdunstung.....	XXXI
Abbildung 33: gelaserte Lochstruktur in PLLA-Nanofaservlies mit dem UVPS-Lasersystem (1000x).....	XL
Abbildung 34: Lochstruktur mit Blase, geneigt; links: -30° , rechts: 45° (1000x).....	XL

Abbildung 35: Blase am Rand einer Lochstruktur (2000x).....XL

Abbildung 36: Messung der Spotdurchmesser des UVNS1-Lasersystems auf PLLA-Nanofaservlies; Probe mit $Q = 50 \mu\text{J}$, $dL = 40 \mu\text{m}$ und $v = 10 \text{ mm/s}$ ($dP = 50 \mu\text{m}$); 1000x Vergrößerung (REM); mittlerer Spotdurchmesser = $37,55 \mu\text{m}$ XLI

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Lösung von PLLA-Bulkmaterial in Hexafluorisopropanol (HFIP)13

Tabelle 2: Parameter des UVNS1-Lasersystems.....15

Tabelle 3: Parameter des UVNS2-Lasersystems.....17

Tabelle 4: Parameter des UVPS-Lasersystems19

Tabelle 5: SOLVER-Kennwerte zur Fokuslagenbestimmung29

Tabelle 6: Linienbreiten bei verschiedenen Pulsenergien30

Tabelle 7: gemessene und berechnete Werte für die Strahlprofilanalyse der UVPS-Laseranlage in x-Richtung mittels knife-edge Methode37

Tabelle 8: aus dem SOLVER-Fit berechnete Laserstrahlparameter der UVPS-Laseranlage 38

Tabelle 9: statische Kontaktwinkel bei zweiter Benetzung nach einer Woche (NV).....54

Tabelle 10: erzeugte Lochdurchmesser im PLLA-Nanofaservlies bei verschiedenen Abschwächungen.....59

Tabelle 11: Übersicht der angegebenen RauheitsparameterXXII

Tabelle 12: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 180, 160, 140 \mu\text{m}$ und unbearbeitet (Bulk) (200x Vergrößerung)..... XXIV

Tabelle 13: Übersichtstabelle; 2D-Profile, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 180, 160, 140 \mu\text{m}$ und unbearbeitet (Bulk) XXV

Tabelle 14: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 120, 100, 80$ und $60 \mu\text{m}$ (Bulk) (200x Vergrößerung) XXVI

Tabelle 15: Übersichtstabelle; 2D-Profile, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 120, 100, 80$ und $60 \mu\text{m}$ (Bulk) XXVII

Tabelle 16: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 40, 20, 10$ und $6 \mu\text{m}$ (Bulk) (200x Vergrößerung) XXVIII

Tabelle 17: Übersichtstabelle; 2D-Profile, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 40, 20, 10$ und $6 \mu\text{m}$ (Bulk)..... XXIX

Tabelle 18: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 5 \text{ mm/s}$ ($dP = 25 \mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) (1000x Vergrößerung) XXXII

Tabelle 19: Übersichtstabelle; 2D-Profile, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 5 \text{ mm/s}$ ($dP = 25 \mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) XXXIII

Tabelle 20: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 7,5 \text{ mm/s}$ ($dP = 37,5 \mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) (1000x Vergrößerung) XXXIV

Tabelle 21: Übersichtstabelle; 2D-Profile, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 7,5 \text{ mm/s}$ ($dP = 37,5 \mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) XXXV

Tabelle 22: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 10 \text{ mm/s}$ ($dP = 50 \mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) (1000x Vergrößerung) XXXVI

Tabelle 23: Übersichtstabelle; 2D-Profile, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 10 \text{ mm/s}$ ($dP = 50 \mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) XXXVII

Tabelle 24: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 25 \mu\text{m}$ und $dL = 20 \mu\text{m}$ und verschiedenen Pulsenergien (NV) (1000x Vergrößerung) XXXVIII

Tabelle 25: Übersichtstabelle; 2D-Profile, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 25 \mu\text{m}$ und $dL = 20 \mu\text{m}$ und verschiedenen Pulsenergien (NV) XXXIX

Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Faserdurchmesserverteilung der PLLA-Nanofaservlies	14
Diagramm 2: Messung der y-Linienbreite; $r_y(z)$ in Abhängigkeit von z_{abs} ; rot: $r_y(z)_{gemessen}$, blau: $r_y(z)_{Fit}$	28
Diagramm 3: Messung der x-Linienbreite; $r_x(z)$ in Abhängigkeit von z_{abs} ; rot: $r_x(z)_{gemessen}$, blau: $r_x(z)_{Fit}$	29
Diagramm 4: quadrierter Lochdurchmesser in y-Richtung in Abhängigkeit der logarithmierten Puls-energie (D^2 auf PI).....	31
Diagramm 5: quadrierter Lochdurchmesser in x-Richtung in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie (D^2 auf PI)	31
Diagramm 6: quadrierter mittlerer Lochdurchmesser in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie (D^2 auf PI)	32
Diagramm 7: D^2 in Abhängigkeit von $\ln(F)$; mit $\ln(F_{TH})$ an der Nullstelle (D^2 auf PI)	33
Diagramm 8: quadrierte Lochdurchmesser in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie (D^2 auf PA).....	35
Diagramm 9: angepasste Darstellung der quadrierten Lochdurchmesser in Abhängigkeit der logarithmierten Pulsenergie unter Berücksichtigung möglicher thermischer Wechselwirkungen (D^2 auf PA).....	36
Diagramm 10: Verlauf der Pulsenergie beim Verschieben der Rasierklinge auf Höhe der Fokuslage	37
Diagramm 11: Strahlprofilanalyse der UVPS-Laseranlage in x-Richtung mittels knife-edge Methode (rot: gemessene Werte; blau: Fit mit Gaußfunktion; quadratische Abweichung = $8,36 \mu\text{m}^2$).....	38
Diagramm 12: PLLA-Bulkmaterial; statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Linienabstandes dL mit beispielhaften REM-Aufnahmen bei $dL = 180 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ (200x Vergrößerung); orange gestrichelte Linien: stat. KW unbearbeiteter PLLA-Bulkfolien	42
Diagramm 13: zeitlicher, dynamischer Kontaktwinkelverlauf; gemittelter Kontaktwinkel aus fünf dynamischen Kontaktwinkelmessungen auf unbearbeitetem PLLA-Bulkmaterial	44
Diagramm 14: Kontaktwinkel- und Basisdurchmesser Verlauf von Wasser auf unbearbeitetem PLLA-Bulkmaterial bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung.....	45
Diagramm 15: Verlauf dynamischer Kontaktwinkelmessungen auf PLLA-Bulkmaterial mit den Linienabständen $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dL = 100 \mu\text{m}$ und unbearbeitetem PLLA-Bulk	48

Diagramm 16: statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Linienabstandes dL bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten (NV)51

Diagramm 17: statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Pulsabstandes dP bei verschiedenen Linienabständen dL (NV)52

Diagramm 18: statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Pulsenergie Q (NV); orange: unbearbeitetes PLLA-Nanofaservlies.....52

Diagramm 19: statische Kontaktwinkel in Abhängigkeit der abgetragenen Fläche (NV)..53

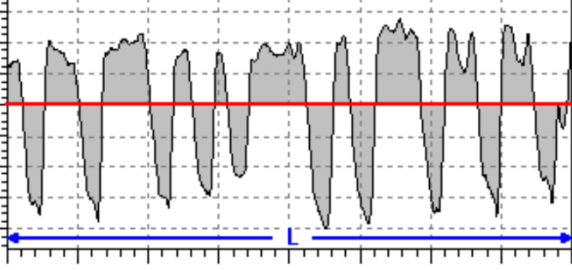
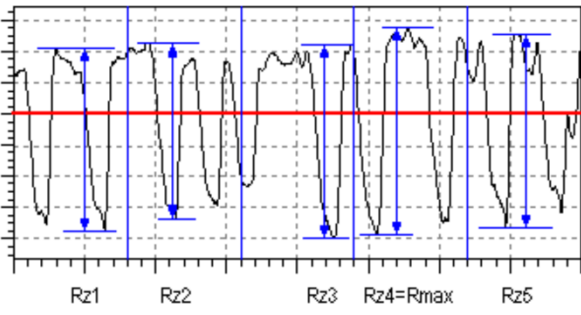
Diagramm 20: Zeitverlauf der dynamischen Kontaktwinkelmessungen von Wasser auf PLLA-Nanofaservlies; Mittelwerte aus mehreren Messungen mit Standardabweichungen55

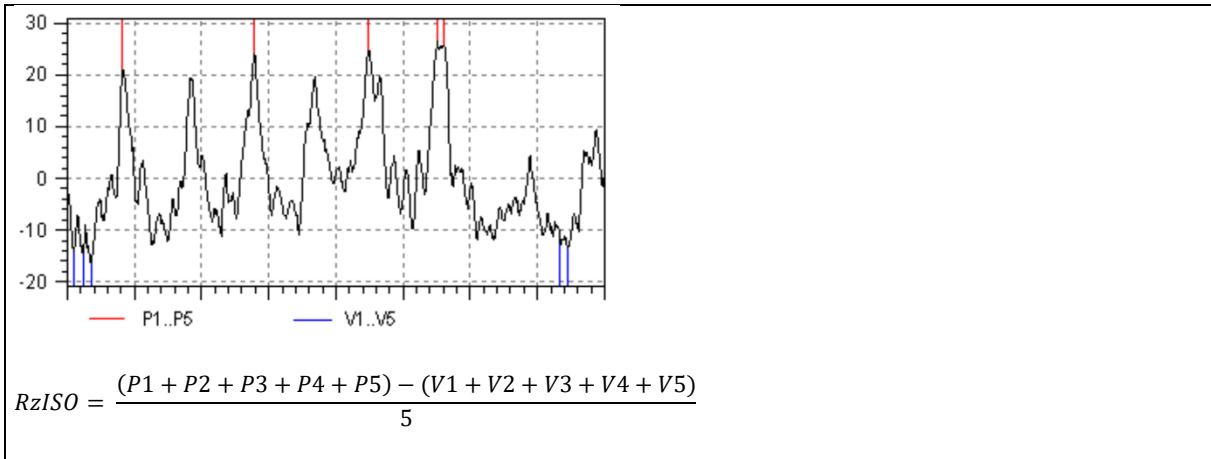
Diagramm 21: Verlauf des Kontaktwinkels und des Basisdurchmessers von Wasser auf PLLA-Nanofaservlies bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung56

Diagramm 22: Verlauf dynamischer Kontaktwinkelmessungen auf PLLA-Nanofaservlies mit den Hatchparametern $dL = 20 \mu\text{m}$ und $dP = 37,5 \mu\text{m}$ bzw. $dL = 40 \mu\text{m}$ und $dP = 50 \mu\text{m}$ und unbearbeitetem PLLA-NV.....57

Anhang

Tabelle 11: Übersicht der angegebenen Rauheitsparameter [95]

<p><u>Rauheitsparameter sRa:</u></p>
<ul style="list-style-type: none"> - mittlerer Flächenrauwert nach DIN 4768, ISO/DIS 4287/1 - arithmetisches Mittel des Absolutwerts des Rauheitsprofils

<p>Der arithmetische Mittenrauwert R_a ist die schattierte Fläche, dividiert durch die Auswertelänge.</p>
<p><u>Rauheitsparameter $sRzDIN$:</u></p>
<ul style="list-style-type: none"> - gemittelte Flächenrautiefe nach DIN 4768/1 <p>Zur Bestimmung der Parameter wird die Auswertestrecke im hochpassgefilterten Profil in fünf gleichlange Teilstrecken zerlegt. In jeder Teilstrecke wird der größte und kleinste Profilwert bestimmt und die Differenz ergibt R_{zi}. $RzDIN$ ist das arithmetische Mittel der fünf R_{zi}, R_{max} ist das Maximum der R_{zi}.</p>

<p>Im Bild ergibt sich $RzDIN$ aus dem Mittelwert der fünf Einzelspannen, R_{max} aus der maximalen Spanne.</p>
<p><u>Rauheitsparameter $sRzISO$:</u></p>
<ul style="list-style-type: none"> - gemittelter Flächenrauwert nach DIN 4762/1E, ISO/DIS 4287/1 <p>Dieser Parameter ist auch unter der Bezeichnung Zehnpunkthöhe bekannt. Im hochpassgefilterten Signal werden über die gesamte Bezugsstrecke die fünf höchsten Profilspitzen und fünf tiefsten Täler bestimmt. Profilspitzen (bzw. Täler) sind durch fallende (steigende) Profilsegmente voneinander getrennt.</p>



PLLA-Bulkmaterial:Tabelle 12: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 180, 160, 140 \mu\text{m}$ und unbearbeitet (Bulk) (200x Vergrößerung)

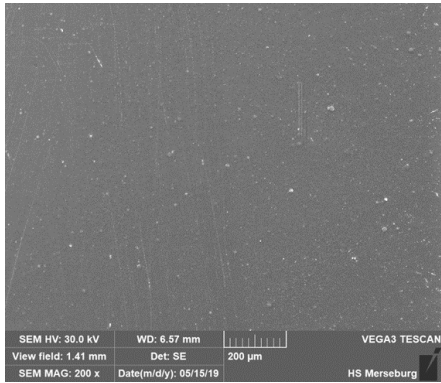
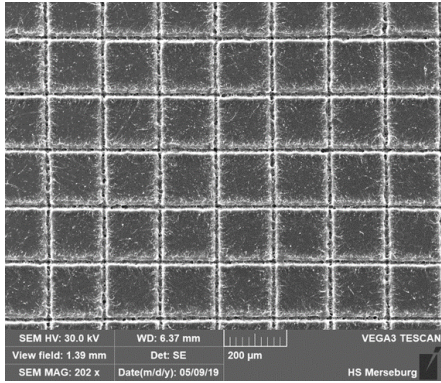
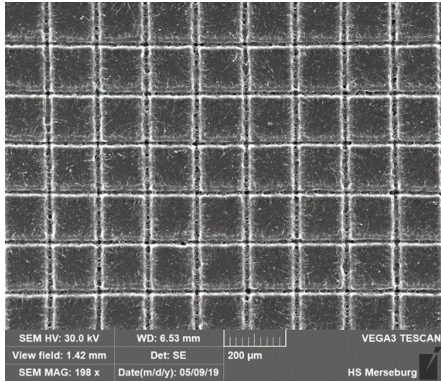
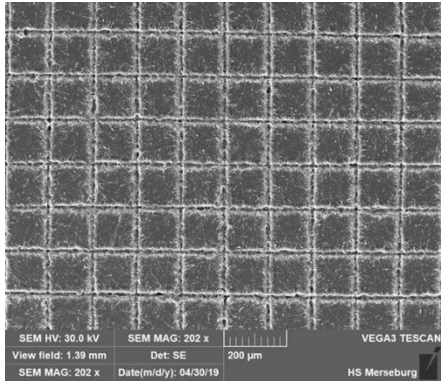
$dL / \mu\text{m}$	REM-Aufnahmen (200x Vergrößerung)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet		70	$sRa = 0,0242$ $sRzDIN = 0,35$ $sRzISO = 0,89$
180		85	$sRa = 1,32$ $sRzDIN = 10,8$ $sRzISO = 20,5$
160		75	$sRa = 1,86$ $sRzDIN = 16,4$ $sRzISO = 26,4$
140		82,5	$sRa = 0,802$ $sRzDIN = 7,37$ $sRzISO = 17$

Tabelle 13: Übersichtstabelle; 2D-Profil, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 180, 160, 140 \mu\text{m}$ und unbearbeitet (Bulk)

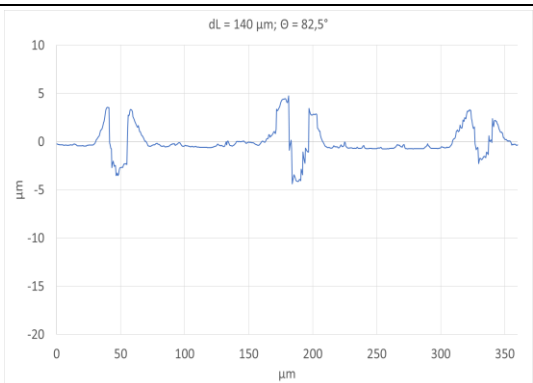
$Q / \mu\text{J}$	2D-Profil (konfokales M.)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet	 <p>unbearbeitet</p>	70	$sRa = 0,0242$ $sRzDIN = 0,35$ $sRzISO = 0,89$
180	 <p>$dL = 180 \mu\text{m}$; $\theta = 85^\circ$</p>	85	$sRa = 1,32$ $sRzDIN = 10,8$ $sRzISO = 20,5$
160	 <p>$dL = 160 \mu\text{m}$; $\theta = 75^\circ$</p>	75	$sRa = 1,86$ $sRzDIN = 16,4$ $sRzISO = 26,4$
140	 <p>$dL = 140 \mu\text{m}$; $\theta = 82,5^\circ$</p>	82,5	$sRa = 0,802$ $sRzDIN = 7,37$ $sRzISO = 17$

Tabelle 14: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 120, 100, 80$ und $60 \mu\text{m}$ (Bulk) (200x Vergrößerung)

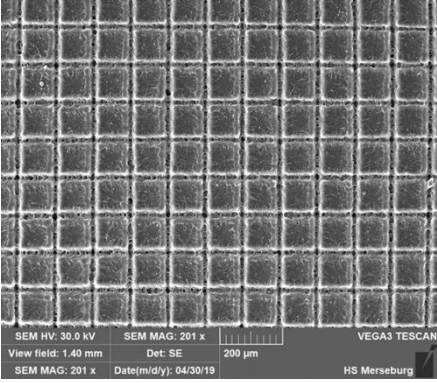
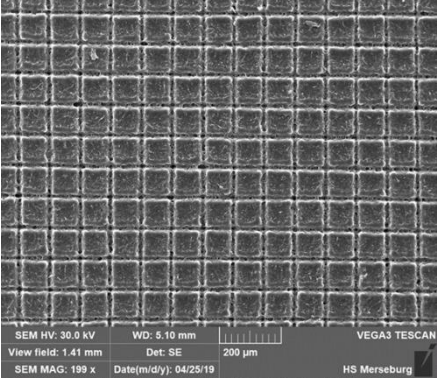
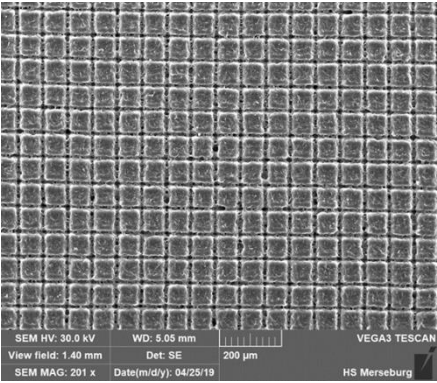
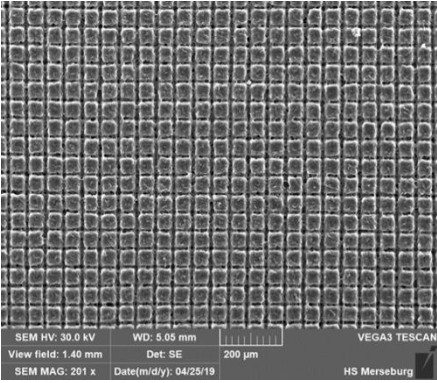
$dL / \mu\text{m}$	REM-Aufnahmen (200x Vergrößerung)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
120		98,5	$sRa = 2,56$ $sRzDIN = 26,6$ $sRzISO = 36,4$
100		100	$sRa = 2,59$ $sRzDIN = 20,2$ $sRzISO = 35$
80		99,5	$sRa = 3,7$ $sRzDIN = 31,5$ $sRzISO = 39,4$
60		95	$sRa = 4,24$ $sRzDIN = 30,4$ $sRzISO = 43,1$

Tabelle 15: Übersichtstabelle; 2D-Profil, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 120, 100, 80$ und $60 \mu\text{m}$ (Bulk)

$Q / \mu\text{J}$	2D-Profil (konfokales M.)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
120	<p>$dL = 120 \mu\text{m}; \theta = 98,5^\circ$</p>	98,5	$sRa = 2,56$ $sRzDIN = 26,6$ $sRzISO = 36,4$
100	<p>$dL = 100 \mu\text{m}; \theta = 100^\circ$</p>	100	$sRa = 2,59$ $sRzDIN = 20,2$ $sRzISO = 35$
80	<p>$dL = 80 \mu\text{m}; \theta = 99,5^\circ$</p>	99,5	$sRa = 3,7$ $sRzDIN = 31,5$ $sRzISO = 39,4$
60	<p>$dL = 60 \mu\text{m}; \theta = 95^\circ$</p>	95	$sRa = 4,24$ $sRzDIN = 30,4$ $sRzISO = 43,1$

Tabelle 16: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 40, 20, 10$ und $6 \mu\text{m}$ (Bulk) (200x Vergrößerung)

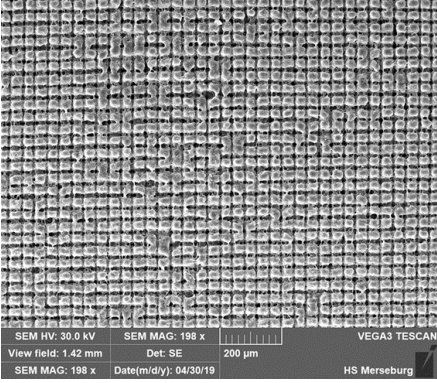
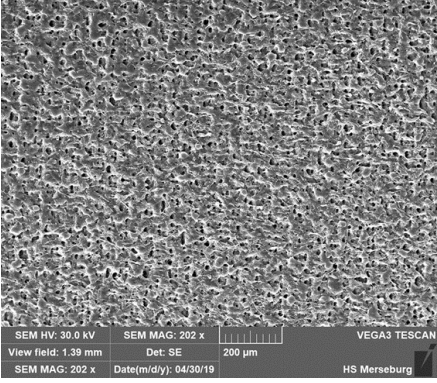
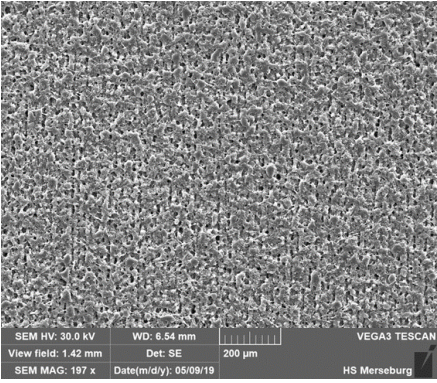
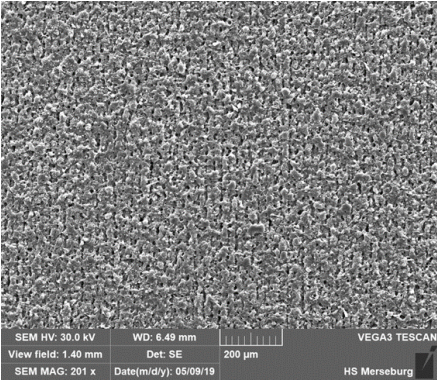
$dL / \mu\text{m}$	REM-Aufnahmen (200x Vergrößerung)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
40		87	$sRa = 4,88$ $sRzDIN = 34,5$ $sRzISO = 57,1$
20		69	$sRa = 1,87$ $sRzDIN = 20,8$ $sRzISO = 32,5$
10		88,5	$sRa = 2,11$ $sRzDIN = 16,7$ $sRzISO = 29,3$
6		90	$sRa = 2,1$ $sRzDIN = 16,8$ $sRzISO = 30,8$

Tabelle 17: Übersichtstabelle; 2D-Profil, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 6 \mu\text{m}$; $Q = 82,3 \mu\text{J}$ und $dL = 40, 20, 10$ und $6 \mu\text{m}$ (Bulk)

$Q / \mu\text{J}$	2D-Profil (konfokales M.)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
40	<p>$dL = 40 \mu\text{m}; \theta = 87^\circ$</p>	87	$sRa = 4,88$ $sRzDIN = 34,5$ $sRzISO = 57,1$
20	<p>$dL = 20 \mu\text{m}; \theta = 69^\circ$</p>	69	$sRa = 1,87$ $sRzDIN = 20,8$ $sRzISO = 32,5$
10	<p>$dL = 10 \mu\text{m}; \theta = 88,5^\circ$</p>	88,5	$sRa = 2,11$ $sRzDIN = 16,7$ $sRzISO = 29,3$
6	<p>$dL = 6 \mu\text{m}; \theta = 90^\circ$</p>	90	$sRa = 2,1$ $sRzDIN = 16,8$ $sRzISO = 30,8$

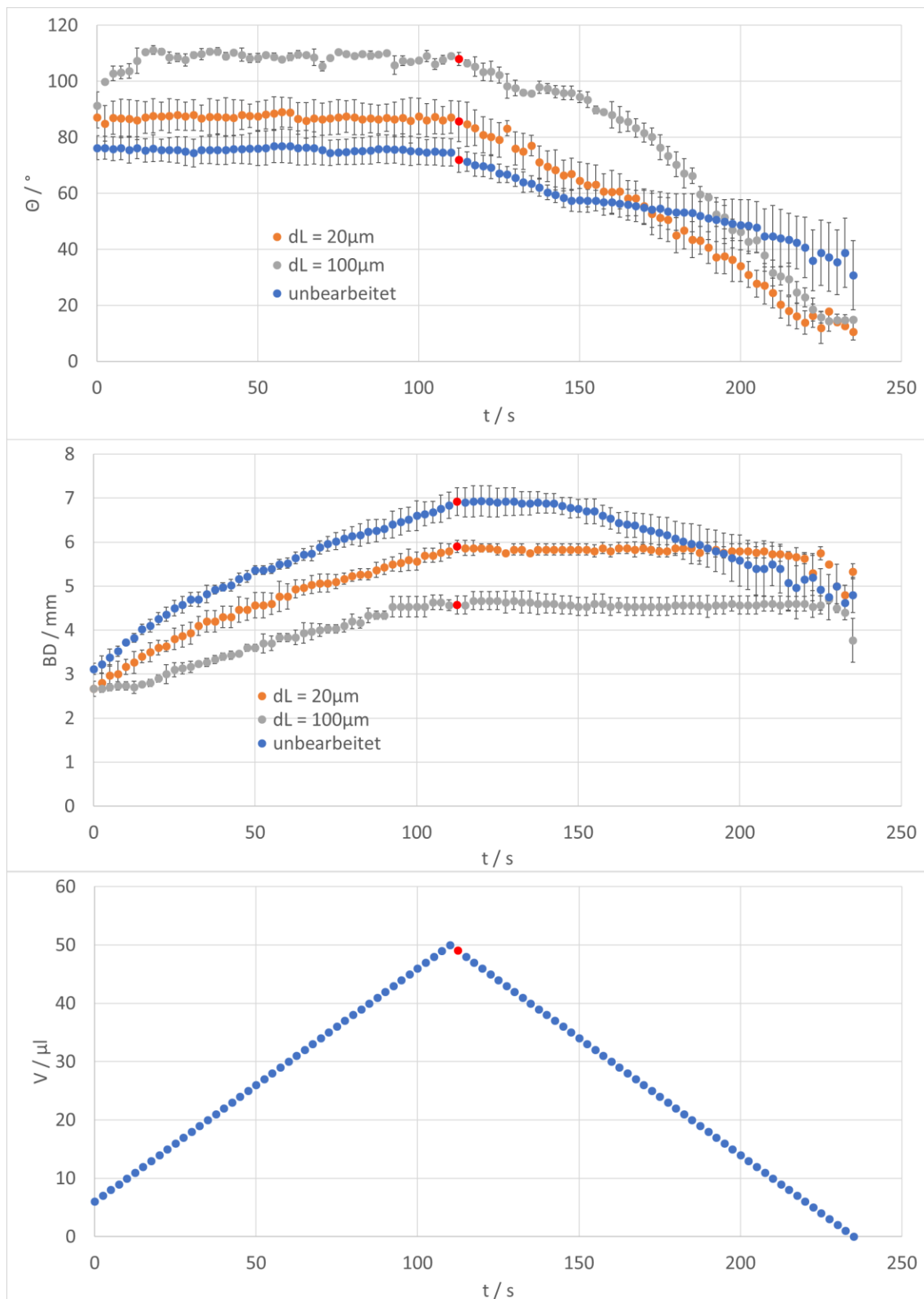


Abbildung 31: dynamische Kontaktwinkelmessungen von VE-Wasser auf PLLA-Bulkmaterial; Proben mit $dL = 20 \mu m$, $dL = 100 \mu m$ und unbearbeitet; Kontaktwinkel und Basisdurchmesser mit Standardabweichungen; theoretischer Volumenverlauf ohne Berücksichtigung eventueller Absorption oder Verdunstung

PLLA-Nanofaservlies:

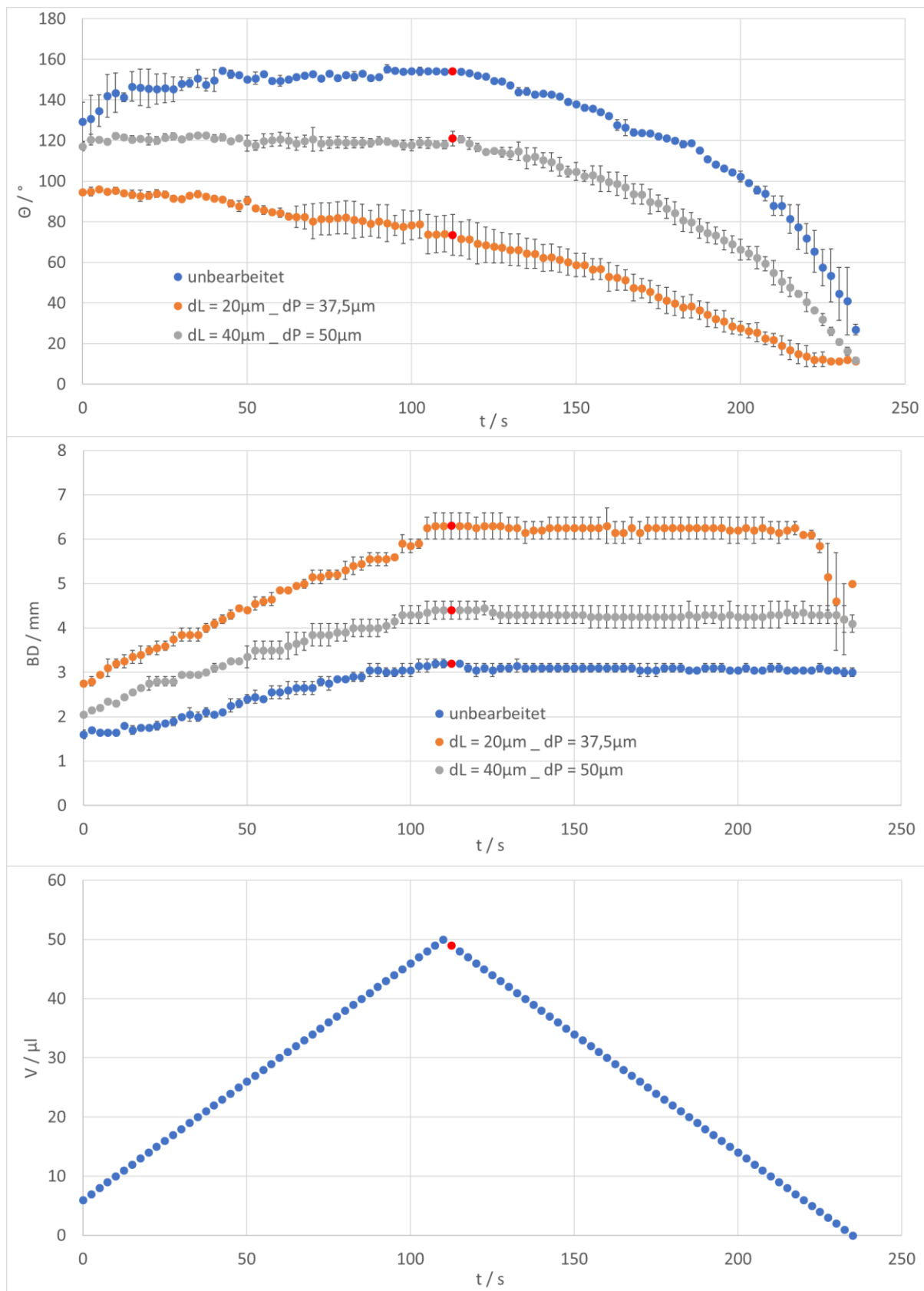


Abbildung 32: dynamische Kontaktwinkelmessungen von VE-Wasser auf PLLA-Nanofaservlies; Proben mit $dL = 20 \mu m$ und $dP = 37,5 \mu m$ bzw. $dL = 40 \mu m$ und $dP = 50 \mu m$ und unbearbeitet; Kontaktwinkel und Basisdurchmesser mit Standardabweichungen; theoretischer Volumenverlauf ohne Berücksichtigung eventueller Absorption oder Verdunstung

Tabelle 18: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 5 \text{ mm/s}$ ($dP = 25 \text{ }\mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) (1000x Vergrößerung)

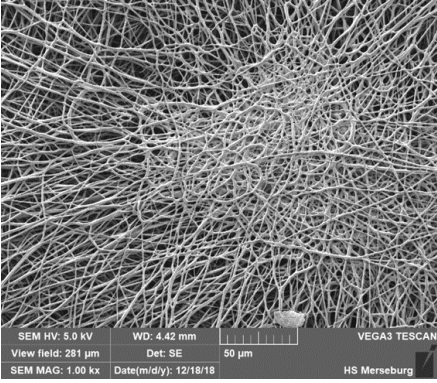
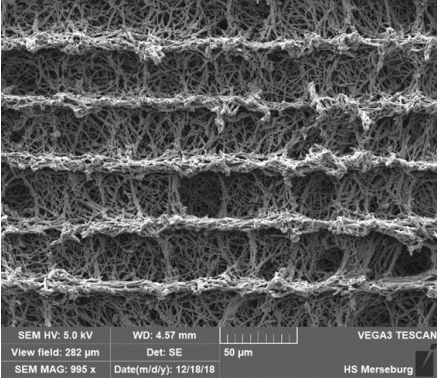
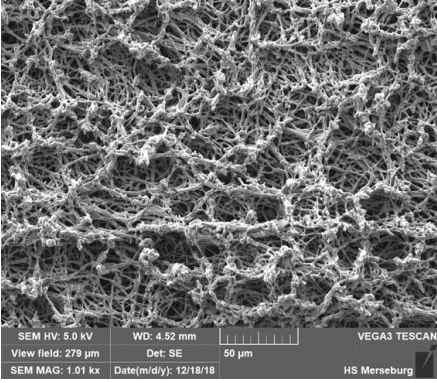
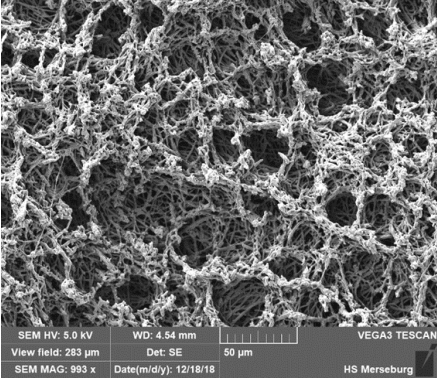
$dL / \mu\text{m}$	REM-Aufnahmen (1000x Vergrößerung)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet		135	$sRa = 0,78$ $sRzDIN = 6,91$ $sRzISO = 10,2$
40		65,75	$sRa = 3,33$ $sRzDIN = 22$ $sRzISO = 30,9$
30		29,25	$sRa = 2,08$ $sRzDIN = 17,1$ $sRzISO = 27,1$
20		23,25	$sRa = 3,24$ $sRzDIN = 22,9$ $sRzISO = 33$

Tabelle 19: Übersichtstabelle; 2D-Profil, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 5 \text{ mm/s}$ ($dP = 25 \mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV)

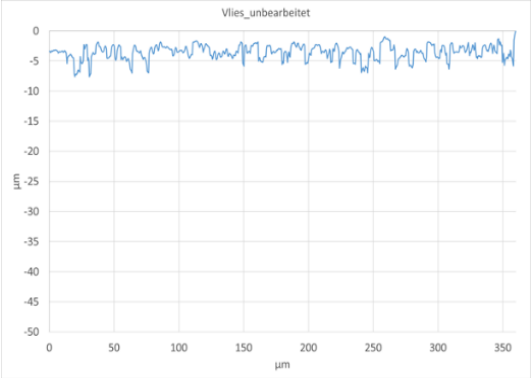
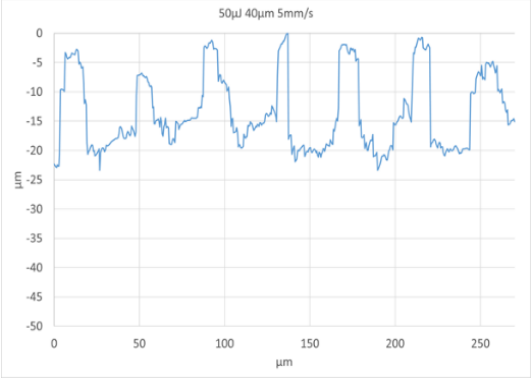
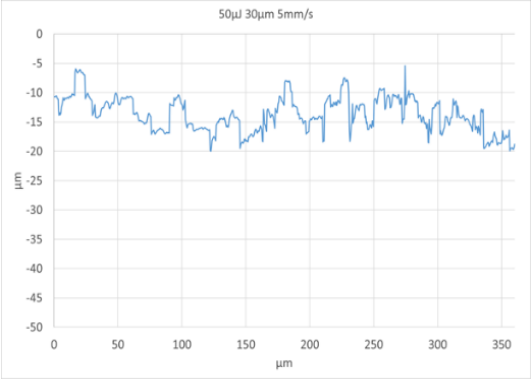
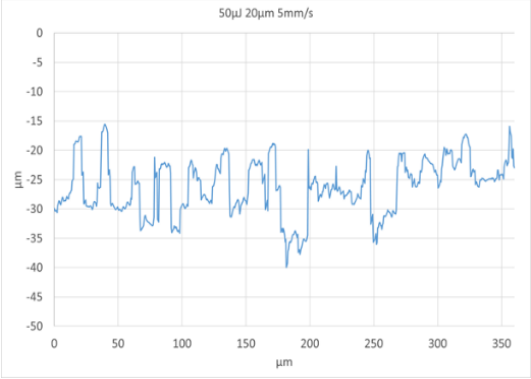
$dL / \mu\text{m}$	2D-Profil (konfokales M.)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet		135	$sRa = 0,78$ $sRzDIN = 6,91$ $sRzISO = 10,2$
40		65,75	$sRa = 3,33$ $sRzDIN = 22$ $sRzISO = 30,9$
30		29,25	$sRa = 2,08$ $sRzDIN = 17,1$ $sRzISO = 27,1$
20		23,25	$sRa = 3,24$ $sRzDIN = 22,9$ $sRzISO = 27,1$

Tabelle 20: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 7,5 \text{ mm/s}$ ($dP = 37,5 \text{ }\mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) (1000x Vergrößerung)

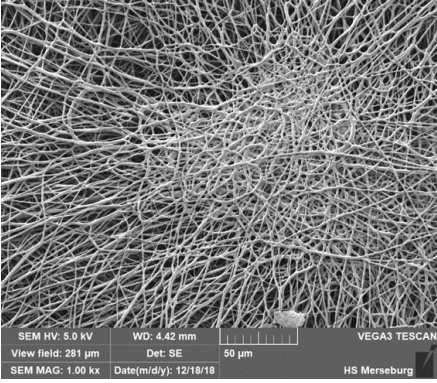
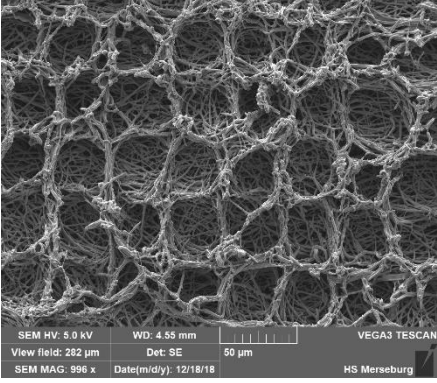
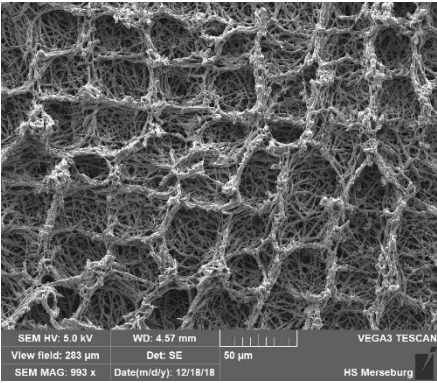
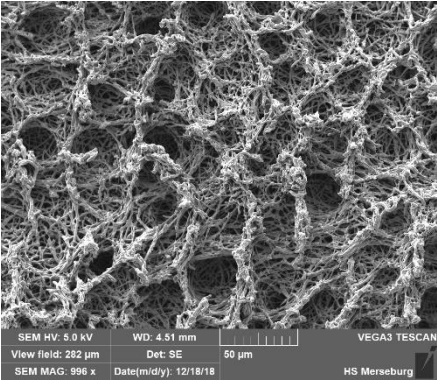
$dL / \mu\text{m}$	REM-Aufnahmen (1000x Vergrößerung)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet		135	$sRa = 0,78$ $sRzDIN = 6,91$ $sRzISO = 10,2$
40		93	$sRa = 3,68$ $sRzDIN = 21,8$ $sRzISO = 32,6$
30		70,25	$sRa = 3,76$ $sRzDIN = 24$ $sRzISO = 34,6$
20		53,25	$sRa = 3,87$ $sRzDIN = 25,8$ $sRzISO = 38,6$

Tabelle 21: Übersichtstabelle; 2D-Profil, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 7,5 \text{ mm/s}$ ($dP = 37,5 \mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV)

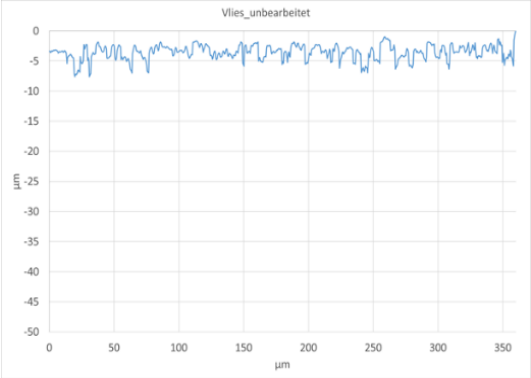
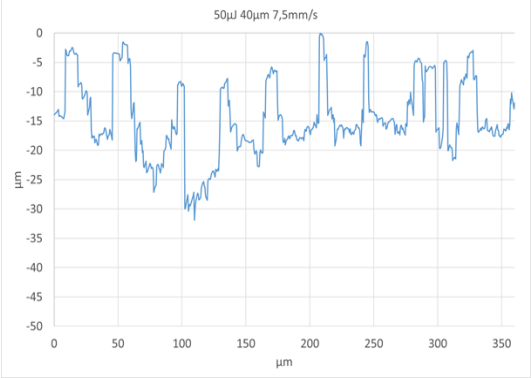
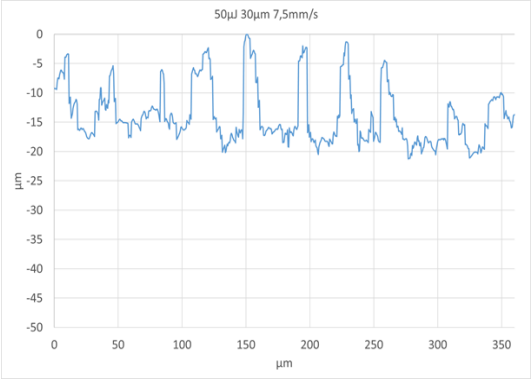
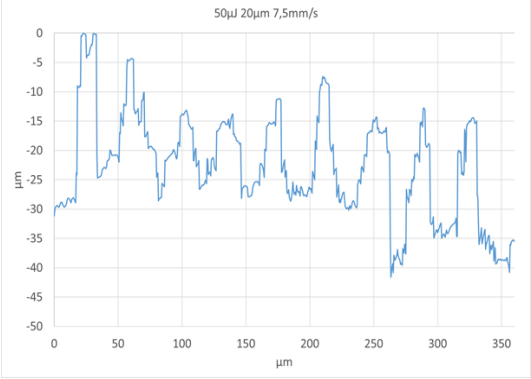
$dL / \mu\text{m}$	2D-Profil (konfokales M.)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet		135	$sRa = 0,78$ $sRzDIN = 6,91$ $sRzISO = 10,2$
40		93	$sRa = 3,68$ $sRzDIN = 21,8$ $sRzISO = 32,6$
30		70,25	$sRa = 3,76$ $sRzDIN = 24$ $sRzISO = 34,6$
20		53,25	$sRa = 3,87$ $sRzDIN = 25,8$ $sRzISO = 38,6$

Tabelle 22: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 10 \text{ mm/s}$ ($dP = 50 \text{ }\mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV) (1000x Vergrößerung)

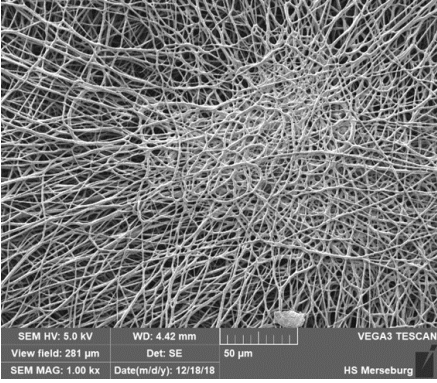
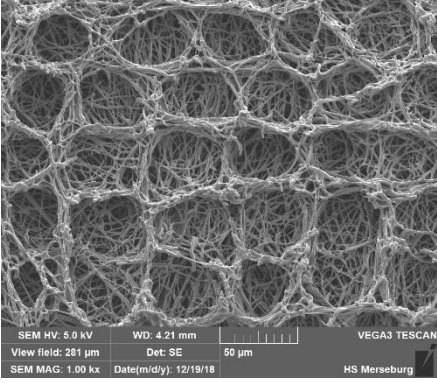
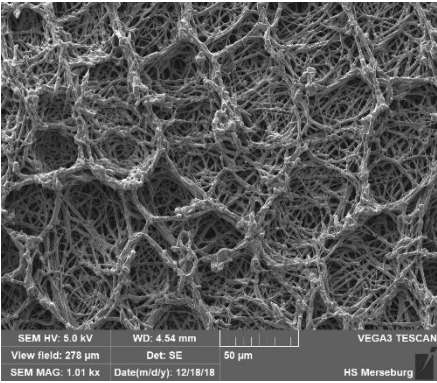
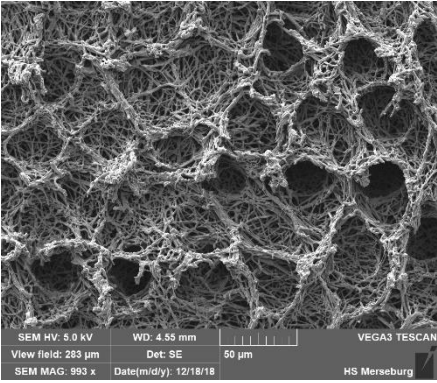
$dL / \mu\text{m}$	REM-Aufnahmen (1000x Vergrößerung)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet		135	$sRa = 0,78$ $sRzDIN = 6,91$ $sRzISO = 10,2$
40		109,5	$sRa = 4,01$ $sRzDIN = 23,1$ $sRzISO = 37,1$
30		106,5	$sRa = 2,15$ $sRzDIN = 14,1$ $sRzISO = 19$
20		83,25	$sRa = 4,28$ $sRzDIN = 27,7$ $sRzISO = 41,3$

Tabelle 23: Übersichtstabelle; 2D-Profil, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $v = 10 \text{ mm/s}$ ($dP = 50 \text{ }\mu\text{m}$) und verschiedenen Linienabständen dL (NV)

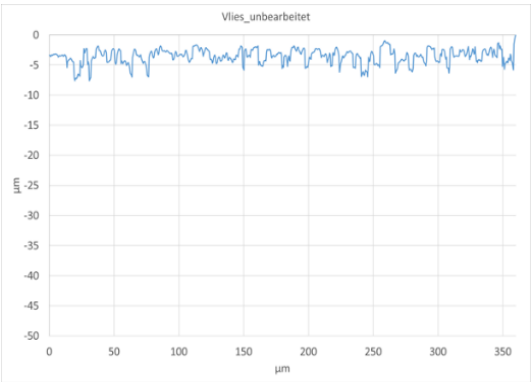
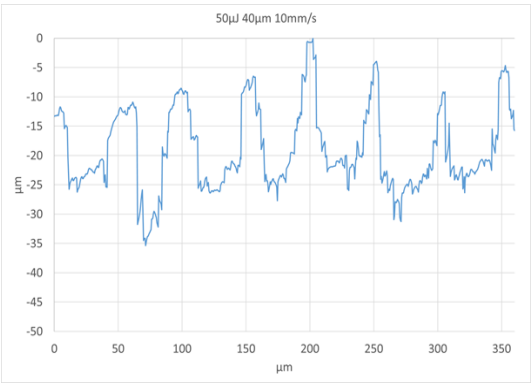
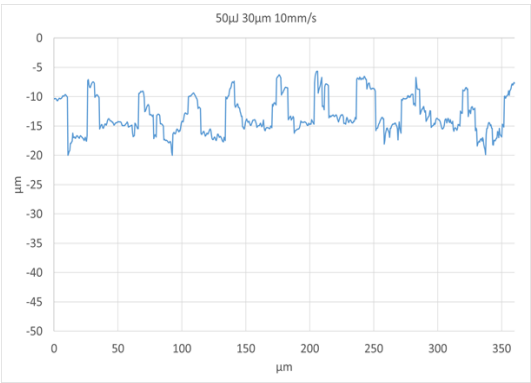
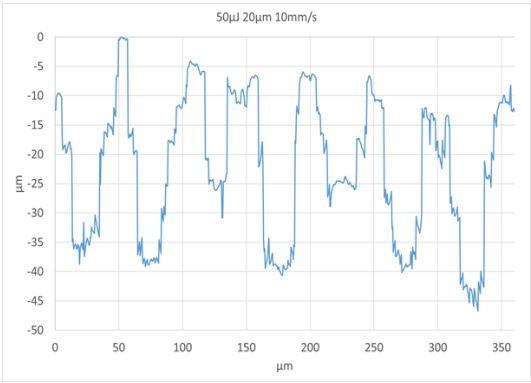
$dL / \mu\text{m}$	2D-Profil (konfokales M.)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet		135	$sRa = 0,78$ $sRzDIN = 6,91$ $sRzISO = 10,2$
40		109,5	$sRa = 4,01$ $sRzDIN = 23,1$ $sRzISO = 37,1$
30		106,5	$sRa = 2,15$ $sRzDIN = 14,1$ $sRzISO = 19$
20		83,25	$sRa = 4,28$ $sRzDIN = 27,7$ $sRzISO = 41,3$

Tabelle 24: Übersichtstabelle; REM-Aufnahmen, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 25 \mu\text{m}$ und $dL = 20 \mu\text{m}$ und verschiedenen Pulsenergien (NV) (1000x Vergrößerung)

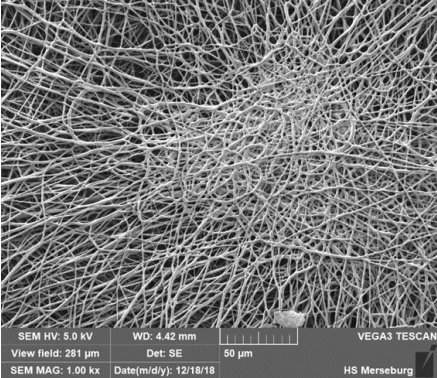
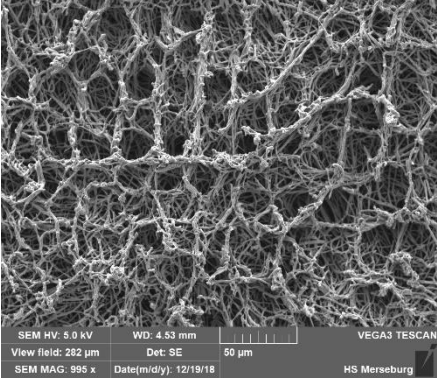
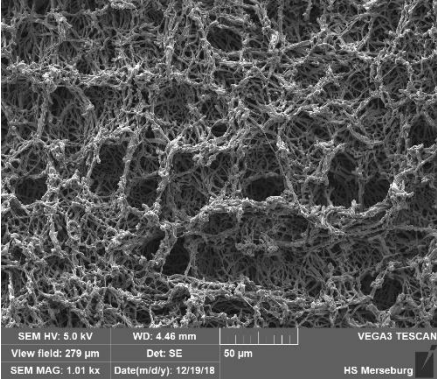
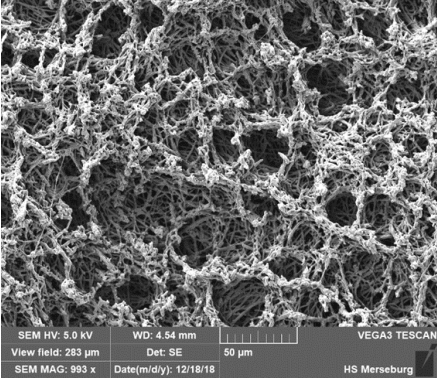
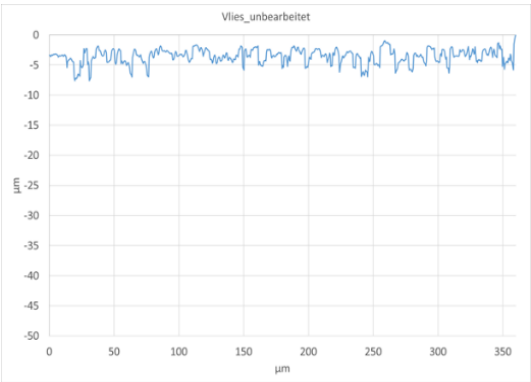
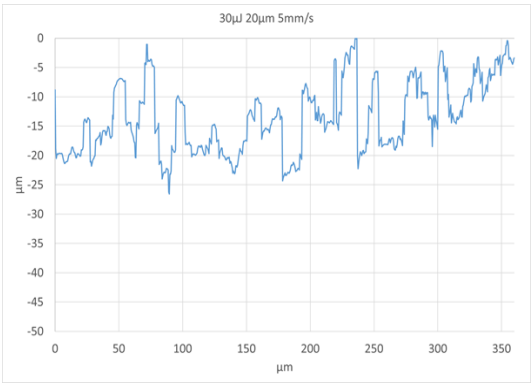
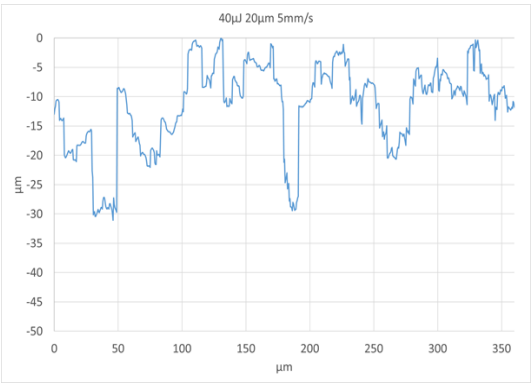
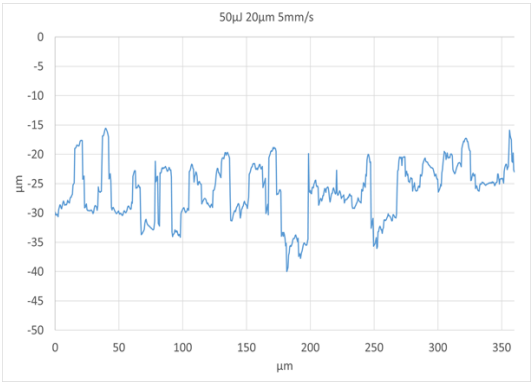
$Q / \mu\text{J}$	REM-Aufnahmen (1000x Vergrößerung)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet	 SEM HV: 5.0 kV WD: 4.42 mm VEGA3 TESCAN View field: 281 μm Det: SE 50 μm SEM MAG: 1.00 kx Date(m/d/y): 12/18/18 HS Merseburg	135	$sRa = 0,78$ $sRzDIN = 6,91$ $sRzISO = 10,2$
30	 SEM HV: 5.0 kV WD: 4.53 mm VEGA3 TESCAN View field: 282 μm Det: SE 50 μm SEM MAG: 995 x Date(m/d/y): 12/19/18 HS Merseburg	88	$sRa = 2,66$ $sRzDIN = 22,8$ $sRzISO = 33,7$
40	 SEM HV: 5.0 kV WD: 4.46 mm VEGA3 TESCAN View field: 279 μm Det: SE 50 μm SEM MAG: 1.01 kx Date(m/d/y): 12/19/18 HS Merseburg	51	$sRa = 3,03$ $sRzDIN = 23,3$ $sRzISO = 39,5$
50	 SEM HV: 5.0 kV WD: 4.54 mm VEGA3 TESCAN View field: 283 μm Det: SE 50 μm SEM MAG: 993 x Date(m/d/y): 12/18/18 HS Merseburg	23,25	$sRa = 3,24$ $sRzDIN = 22,9$ $sRzISO = 33$

Tabelle 25: Übersichtstabelle; 2D-Profil, stat. Kontaktwinkel, Rauheiten; Bearbeitung mit $dP = 25 \mu\text{m}$ und $dL = 20 \mu\text{m}$ und verschiedenen Pulsenergien (NV)

$Q / \mu\text{J}$	2D-Profil (konfokales M.)	$\theta / ^\circ$	Rauheiten / μm
unbearbeitet		135	$sRa = 0,78$ $sRzDIN = 6,91$ $sRzISO = 10,2$
30		88	$sRa = 2,66$ $sRzDIN = 22,8$ $sRzISO = 33,7$
40		51	$sRa = 3,03$ $sRzDIN = 23,3$ $sRzISO = 39,5$
50		23,25	$sRa = 3,24$ $sRzDIN = 22,9$ $sRzISO = 33$

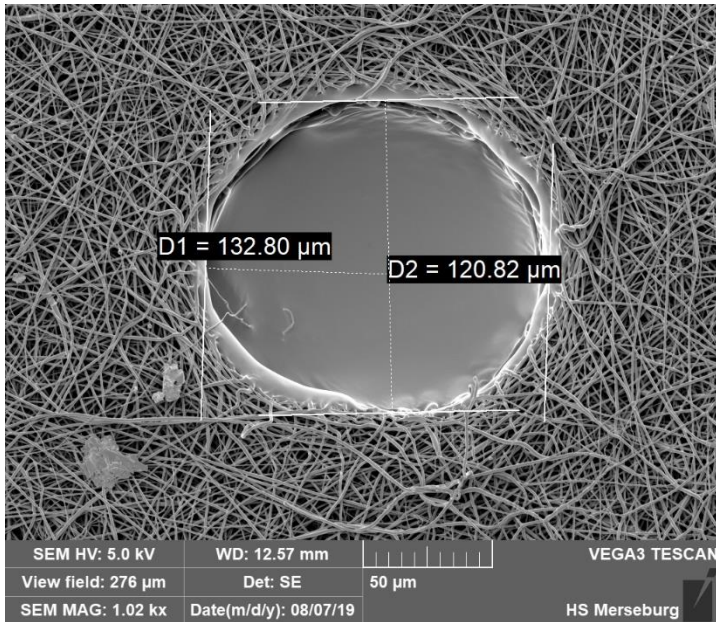


Abbildung 33: gelaserte Lochstruktur in PLLA-Nanofaservlies mit dem UVPS-Lasersystem (1000x)

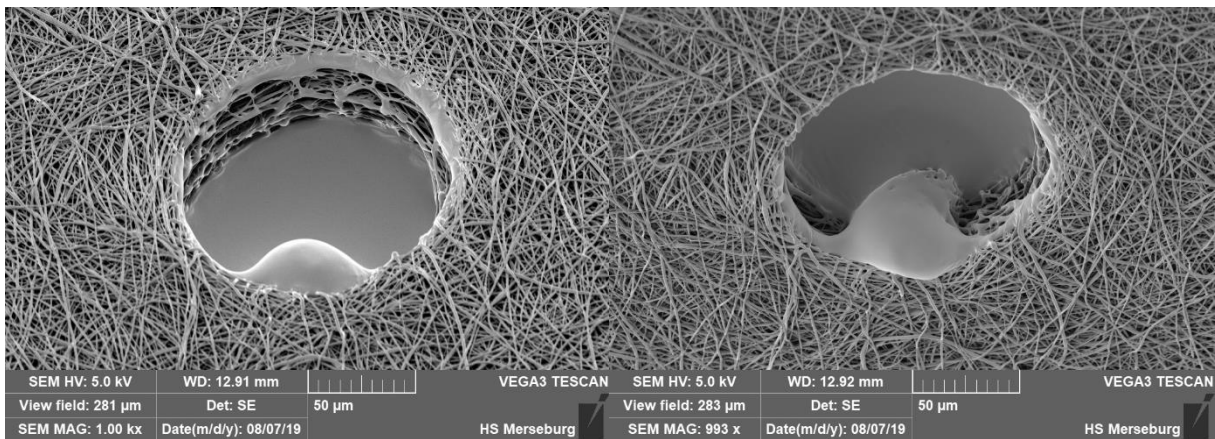


Abbildung 34: Lochstruktur mit Blase, geneigt; links: -30° , rechts: 45° (1000x)

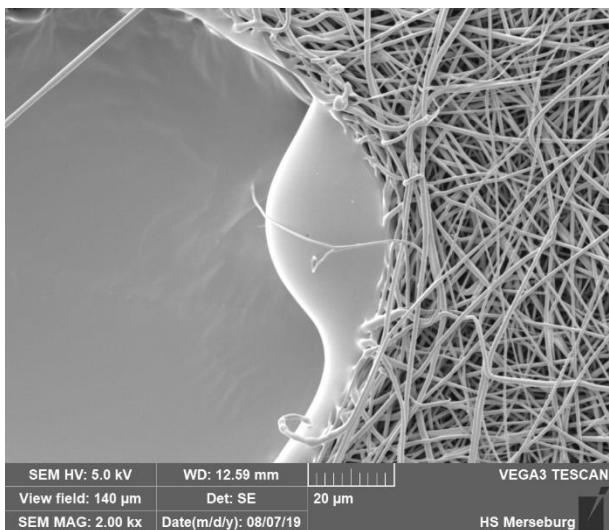


Abbildung 35: Blase am Rand einer Lochstruktur (2000x)

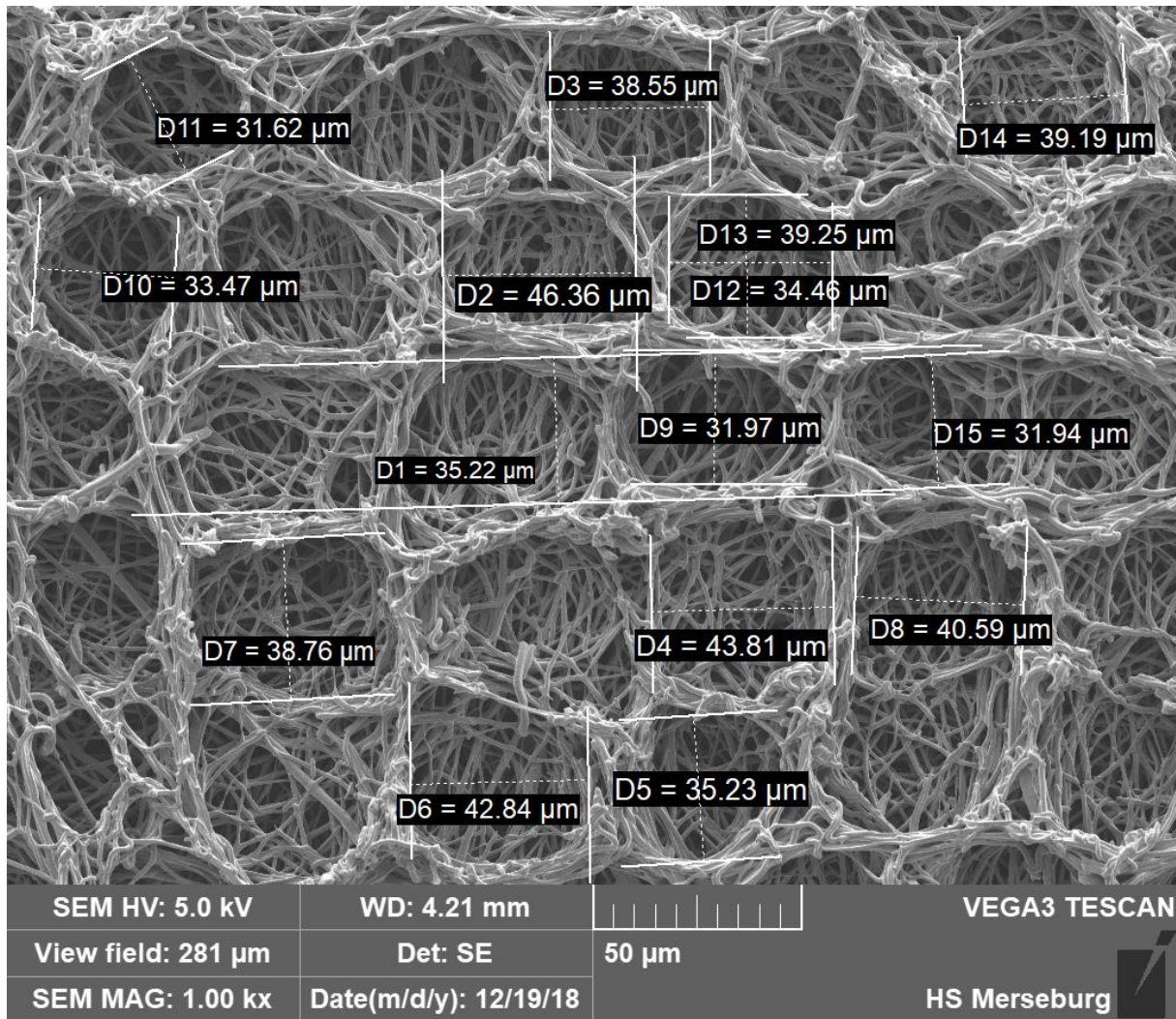


Abbildung 32: Messung der Spotdurchmesser des UVNS1-Lasersystems auf PLLA-Nanofaservlies; Probe mit $Q = 50 \mu\text{J}$, $dL = 40 \mu\text{m}$ und $v = 10 \text{ mm/s}$ ($dP = 50 \mu\text{m}$); 1000x Vergrößerung (REM); mittlerer Spotdurchmesser = $37,55 \mu\text{m}$