

Laserbasierte Strukturierung und Konfektionierung
biomedizinischer Nanofaservliese aus elektrogesponnenen
Polymeren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

Herrn Marco Götze
geb. am 22.04.1983 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. Georg Hillrichs, Hochschule Merseburg
3. Prof. Dr. Karl-Friedrich Klein, Technische Hochschule Mittelhessen

Datum der Einreichung: 17.02.2020

Datum der öffentlichen Verteidigung: 28.09.2020

Für meine Familie

Kurzfassung

Elektrogesponnene Polymere besitzen ein großes Potential für den Einsatz in der regenerativen Medizin, da diese ein Nanofasernetzwerk aufweisen, das der extrazellulären Matrix in menschlichem Gewebe ähnelt. Verschiedene Arten von Polymeren können bereits erfolgreich versponnen werden, darunter Thermoplaste, aber auch Biopolymere wie Kollagen und Elastin. Zur Verwendung als Zellträger stehen den positiven Eigenschaften der Nanofaservliese, wie z.B. das sehr gute Volumen-Oberflächen-Verhältnis, meist zu kleine Porengrößen gegenüber. Diese verhindern eine erfolgreiche Zellbesiedlung auch in das Vlies hinein. Laserbasierte Methoden ermöglichen eine präzise und berührungslose Modifikation der Nanofaservliese. So werden bereits gepulste Laserquellen mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich zur Erzeugung größerer Poren im Material eingesetzt. Eine weiterführende Verwendung ist trotz großer Potentiale laserbasierter Verfahren für die nachgeschaltete Modifikation der Nanofaservliese nicht bekannt. Deshalb wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neue Anwendungsmöglichkeiten für laserbasierte Verfahren wie die großflächige Laserstrukturierung, die Laserkonfektionierung und die Erzeugung dreidimensionaler Zellträgerstrukturen anhand von Nanofaservliesen aus Polyamid-6 (PA-6), Poly-L-lactid (PLLA) und Gelatine untersucht. Durch den Einsatz von gepulsten Laserquellen mit Nano-, Piko- und Femtosekundenpulsen im ultravioletten und grünen Wellenlängenbereich wurde der Einfluss der Pulsdauer und Wellenlänge auf die Einzelpulsablationsschwellen und die Schnittqualität nach dem Laserschneiden untersucht. Ziel war es, geeignete Laserquellen und Prozessparameter für die Bearbeitung der Nanofaservliese zu finden. Es zeigte sich, dass Pikosekundenlaser vergleichbare Schnittqualitäten wie Femtosekundenlaser ermöglichen. Im grünen Wellenlängenbereich sind dabei bessere Ergebnisse erreichbar als im UV-Bereich. Da eine Konfektionierung bereits zellbesiedelter Nanofaservliese eine realistische Anwendungsmöglichkeit darstellt, wurde anhand von Polyamid-6-Nanofaservliesen exemplarisch die Konfektionierung feuchter und in Wasser befindlicher Proben betrachtet. Während eine schädigungsarme Konfektionierung trockener Nanofaservliese mit den Ultrakurzpulslasern möglich ist, zeigten feuchte und eingetauchte Proben eine ausgeprägte Schädigungszone entlang der Schnittkanten.

Das Benetzungsverhalten von Oberflächen ist häufig ein wichtiger Indikator für eine erfolgreiche Zellbesiedlung. Die Änderung des Benetzungsverhaltens auf PA-6- und PLLA-Nanofaservlies wurde daher nach großflächiger Laserstrukturierung mittels UV-Nano- und Pikosekundenlasern untersucht. Der Einfluss der teilweise erfolgreichen Änderung des Benetzungsverhaltens sowie der erzeugten Oberflächenstruktur auf die Zelladhäsion wurde anhand von Zellbesiedlungsversuchen mit Chondrozyten und Fibroblasten ergänzt. Dabei zeigte sich, dass die Zellen bevorzugt auf den laserstrukturierten Bereichen auf PA-6-Nanofaservliesen siedeln.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Konfektionierungs- und Strukturierungsversuche wurden zudem zwei Ansätze zur laserbasierten Herstellung von dreidimensionalen Zellträgern aus elektrogesponnenen Nanofaservliesen entwickelt. Im ersten Ansatz werden unterschiedlich große, mittels Laser konfektionierte injizierbare Nanofaservlies-Fragmente in Suspension gebracht, wodurch sich dreidimensionale Agglomerate bilden. Im zweiten Ansatz werden vorstrukturierte Nanofaservlieseschichten gestapelt und mittels Laserstrahlung verschweißt. Hierdurch entstehen skalierbare, stabile Zellträger mit einer komplexen inneren Struktur aus Kanälen und Hohlräumen. Beide Ansätze wurden anhand erster Zellbesiedlungsversuche mit Chondrozyten evaluiert. Ergänzt wurden die beschriebenen Untersuchungen durch die Messung der Porosität und der Streuung des Lichtes in den Nanofaservliesen.

Abstract

Electrospun polymers have great potential for use in regenerative medicine because they have a nanofiber network that resembles the extracellular matrix in human tissue. Various types of polymers could be used for electrospinning, including thermoplastics, but also biopolymers such as collagen and elastin. The positive properties of the nanofiber nonwovens, e.g. the very good volume-surface ratio, mostly compared to pore sizes that are too small. These also prevent successful cell colonization into the nonwovens. Laser-based methods enable precise and non-contact modification of the nanofiber nonwovens. For example, already pulsed laser sources with pulse durations in the femtosecond range are used to generate larger pores in the material. A further use is not known despite the great potential of laser-based processes for the downstream modification of the nanofiber nonwovens. Therefore, within the scope of the present work, new application possibilities for laser-based processes such as large-area laser structuring, laser cutting and the generation of three-dimensional cell carrier structures using nanofiber nonwovens made of polyamide-6 (PA-6), poly-L-lactide (PLLA) and gelatin were investigated. By using pulsed laser sources with nano, picosecond and femtosecond pulses in the ultraviolet and green wavelength range, the influence of the pulse duration and wavelength on the single pulse ablation thresholds and the quality of the edges after laser cutting was investigated. The aim was to find suitable laser sources and process parameters for processing the nanofiber nonwovens. It turned out that picosecond lasers enable cutting qualities comparable to femtosecond lasers. Better results can be achieved in the green wavelength range than in the UV range. Since the cutting of already cell-populated nanofiber nonwovens represents a realistic application, the cutting of moist samples and samples in water was examined using polyamide 6 nanofiber nonwovens. While it is possible to process dry nanofiber nonwovens with little damage using the ultra-short pulse lasers, moist and immersed samples showed a pronounced damage zone along the cut edges.

The wetting behavior of surfaces is often an important indicator for successful cell colonization. The change in the wetting behavior on PA-6 and PLLA nanofiber nonwovens was therefore investigated after large-area laser structuring using UV nano and picosecond lasers. The influence of the partially successful change in the wetting behavior and the surface structure generated on cell adhesion was supplemented by cell colonization experiments with chondrocytes and fibroblasts. It was found that the cells preferentially settle on the laser-structured areas on PA-6 nanofiber nonwovens.

On the basis of the results of the cutting and structuring tests, two approaches for the laser-based production of three-dimensional cell carriers from electrospun nanofiber nonwovens were developed. In the first approach, injectable nanofiber nonwoven fragments of different sizes, cut by a laser, are brought into suspension, whereby three-dimensional agglomerates are formed. In the second approach, pre-structured nanofiber nonwoven layers are stacked and welded using laser radiation. This creates scalable, stable cell carriers with a complex internal structure of channels and cavities. Both approaches were evaluated by initial cell colonization experiments with chondrocytes. The investigations described were supplemented by measuring the porosity and the scattering of light in the nanofiber nonwovens.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Probenherstellung	4
2.1. Elektrosppinnprozess	4
2.2. Laserablation von Polymeren.....	4
2.2.1. Photothermische Ablation von Polymeren.....	6
2.2.2. Photochemische Ablation von Polymeren	10
2.2.3. Streuung der Laserstrahlung	11
2.2.4. Ablationsparameter	11
2.3. Kontaktwinkeländerung durch Laserstrukturierung.....	14
2.4. Verwendete Polymere	16
2.5. Laserquellen.....	17
3. Material und Analysemethoden	20
3.1. Mikroskopie und Spektroskopie	20
3.1.1. Rasterelektronenmikroskopie.....	20
3.1.2. Lichtmikroskopie	20
3.1.3. Konfokalmikroskopie	20
3.1.4. FTIR und XPS	20
3.1.5. UV-VIS-Spektroskopie.....	21
3.2. Kontaktwinkelmessungen	21
3.3. Zellbesiedlung.....	22
4. Ergebnisse.....	23
4.1. Ablationsschwellen und thermische Schwellfluenzen	23
4.1.1. Polyamid-6.....	23
4.1.2. Poly-L-Lactid.....	26
4.1.3. Gelatine.....	27
4.2. Porosität und optische Eigenschaften.....	29
4.2.1. Porosität	29
4.2.2. Absorptionsmessungen	29
4.2.3. Streuung in Nanofaservliesen	30
4.3. Laserstrukturierung von Poly-L-Lactid-Nanofaservlies.....	33
4.3.1. Laserstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies mit UV-Nanosekundenlaser.....	34
4.3.2. Laserstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies mit UV-Pikosekundenlaser.....	38
4.4. Zellbesiedlungsversuche laserstrukturierter Nanofaservliese	42
4.4.1. Zellbesiedlung auf PLLA-Nanofaservlies.....	42
4.4.2. Zellbesiedlung auf PA-6-Nanofaservlies	44
4.5. Konfektionierung elektrogenespinnener PA-6-Nanofaservliese	48
4.5.1. Experimenteller Aufbau.....	48

4.5.2. Konfektionierung trockener PA-6-Nanofaservliese	49
4.5.3. Konfektionierung feuchter PA-6-Nanofaservliese	52
4.5.4. Konfektionierung von PA-6-Nanofaservlies im eingetauchten Zustand.....	53
4.5.5. Abtragsvolumen und effektive optische Eindringtiefe.....	55
4.6. Herstellung dreidimensionaler Zellträgerstrukturen.....	57
4.6.1. Herstellung von Nanofaservlies-Fragmenten für Suspensionen	57
4.6.2. Laserschweißen konfektionierter Nanovliese	58
5. Diskussion.....	63
5.1. Oberflächenstrukturierung elektrogesponnener Polymere durch Laserablation	63
5.2. Großflächige Laserstrukturierung elektrogesponnener Polymere	72
5.3. Konfektionierung elektrogesponnener Polymere	79
5.4. Erzeugung dreidimensionaler Trägerstrukturen	86
6. Zusammenfassung	89
7. Ausblick	92
Literaturverzeichnis.....	94
Anhang	103
A. Abkürzungsverzeichnis	104
B. Verwendete Formelzeichen und Konstanten.....	106
C. Fehlerrechnung für das D ² -Modell.....	109
D. Konfektionierung trockener PLLA- und Gelatinenano-faservliese	110
PLLA-Nanofaservlies	110
Gelatine-Nanofaservlies	112
E. Ergebnisse der XPS-Messungen von laserstrukturierten Oberflächen.....	113
F. Berechnung des Flächenanteils laserstrukturierter Flächen	114
G. Berechnung der Temperaturverteilung in PA-6.6-Bulkmaterial und PA-6-Nanofaservlies nach Laserbestrahlung	115
Danksagung.....	118
Lebenslauf	119
Publikationsliste und Tagungsbeiträge	121
Selbstständigkeitserklärung	122

1. Einleitung

Vliese, Matten und Filze (engl. nonwovens) aus Nanofasern werden seit längerem für verschiedene technische Anwendungen, wie z.B. als Filtermaterial hergestellt [1–3]. In der Medizintechnik sind z.B. synthetische bioresorbierbare Nanofaservliese zur Versorgung von Verbrennungen und anderen Hautverletzungen bzw. schlecht heilenden Wunden in der Entwicklung [4–7]. Als mögliche Trägerstrukturen für das Tissue Engineering, d.h. die Regeneration oder Substitution defekter Gewebe wie Knorpel, Knochen oder Haut, haben Nanofaservliese ein großes potenzielles Anwendungsfeld, da sie der Fasermatrix aus Kollagen- und Elastinfasern in der extrazellulären Matrix (EZM) in Geweben ähneln. Die EZM dient vor allem der räumlichen Anordnung der Zellen im Gewebe und zur Übertragung von Informationen in Zellverbänden. Die Wechselwirkung mit den Zellen erfolgt dabei über Oberflächenproteine und Proteoglykane [8]. Bei Gewebeersatzsystemen wird angestrebt, dass diese möglichst viele dieser Funktionen übernehmen können. Ein Verfahren zur Herstellung von Nanofaservliesen ist das Elektrosponnen, bei dem gelöste Polymere in einem elektrischen Feld zu Nanofasern gestreckt werden. Es gibt zahlreiche Ansätze, verschiedene Gewebearten wie Knorpelgewebe [9], Knochengewebe [10], Herzklappen, Muskeln [11, 12] und Hautgewebe [13] mit Hilfe von elektrogesponnenen Nanofaservliesen nachzubilden und zu ersetzen. Auch die gezielte Freisetzung von Wirkstoffen aus Nanofaservliesen zur Unterstützung des Heilungsprozesses wurde erfolgreich getestet [5–7, 14, 15]. Zum Einsatz kommen dabei auch modifizierte Elektrosponnverfahren, bei denen die Wirkstoffe bereits in die Polymerlösung eingebracht sind [16].

Vliesoberflächen aus Polymeren können auch mit Zellen, wie z.B. Chondrozyten, Osteoblasten oder Fibroblasten, besiedelt werden [17, 18]. Dabei sind die Porosität, der Faserdurchmesser und die Porengröße entscheidend für den Erfolg der Zellbesiedlung. Der Einfluss von Faserdurchmesser und Porengröße auf das Zellwachstum wurde in [19] untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass kleine Porendurchmesser das Oberflächenwachstum von Zellen verbessern, was mit einer vergrößerten Oberfläche erklärt wurde [20]. Größere Löcher ermöglichen hingegen das leichtere Einwachsen von Zellen in das Vliesmaterial bzw. die Proliferation durch Durchgangslöcher [21, 22]. Dabei ist immer die Zellgröße zu berücksichtigen, die bei autologen Zellen in der Größenordnung von 2 bis 120 μm liegt [23]. Während der Faserdurchmesser der elektrogesponnenen Vliese durch Variation der Elektrosponnparameter verändert werden kann, stehen ihnen für eine Zellbesiedlung günstigen Eigenschaften wie das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis und die gute Nährstoffversorgung adhärierter Zellen häufig gegenüber [24]. Ansätze zur Modifizierung der Porengröße, wie die Integration von Partikeln während des Elektrosponnprozesses, die anschließend in einer Flüssigkeit wieder herausgelöst werden, ermöglichen zwar die Erzeugung großer Poren, jedoch sind diese zufällig verteilt [25]. Zudem verringert sich dabei die Porengröße im umliegenden Vliesmaterial durch den Kontakt mit dem Lösungsmittel. Ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung von definierten Poren oder Kanälen in dem Nanofasernetzwerk ist die Verwendung von laserbasierten Verfahren [22, 26, 27]. Zur Verbesserung der Zellbesiedlung wurden Laser bisher erfolgreich zur Erzeugung von Löchern in Vliesstoffen aus Polycaprolacton (PCL), Gelatine und Poly(lactid-co-Glycolid) (PLGA) eingesetzt, um geschädigtes Zahngewebe, Knochengewebe und Hornhautimplantate zu ersetzen [20, 21, 28]. Neben Löchern und Bohrungen, die meist mit Einzelpulsablation bzw. mit geringer Pulsanzahl erzeugt werden, wurden auch Oberflächenstrukturen mit Direct-Write-Techniken erzeugt [29]. Dieser Ansatz mittels Femtosekundenlaser beschränkt sich derzeit jedoch eher auf die Untersuchung der Machbarkeit als auf konkrete medizinische Anwendungen. Eine großflächige Laserstrukturierung, wie sie bei zahlreichen soliden (Bulk) Materialien zum Einsatz kommt, ist für

elektrogesponnene Vliese zur Modifikation des Benetzungsverhaltens in der Literatur bisher nicht beschrieben. Bei einer Vielzahl von Arbeiten zur Oberflächenstrukturierung von Bulkmaterial kamen verschiedene gepulste Laserquellen mit Pulsdauern von wenigen Mikrosekunden bis Femtosekunden und Wellenlängen im ultravioletten, grünen und infraroten Wellenlängenbereich zum Einsatz. Zahlreiche Arbeiten wurden mittels Argonfluorid-Excimerlaser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) mit Nanosekunden-Pulsen durchgeführt [30], da die große Photonenenergie im UV-Wellenlängenbereich eine photochemische Bearbeitung begünstigt und daher ohne große thermische Schädigung erfolgt. Insbesondere zur Erzeugung von Löchern und Kanälen in Vliesstoffen werden verstärkt Ultrakurzpulslaser mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich verwendet, da sie Material ohne wesentliche thermische Schädigung abtragen und dadurch die Struktur der Vliesstoffe erhalten können [26, 31, 32]. Neben den Femtosekundenlasern (FS-Laser) gehören auch Laser mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich zu den Ultrakurzpulslasern, deren große Laserintensitäten eine schädigungsarme Bearbeitung ermöglichen. Obwohl Pikosekundenlaser (PS-Laser) im Vergleich zu FS-Lasern eine preisgünstigere und kompaktere Alternative darstellen und besonders im ultravioletten Wellenlängenbereich eine hohe Präzision aufweisen, werden diese bisher kaum für die Bearbeitung elektrogesponnener Vliese eingesetzt. Pikosekundenlaser werden beispielsweise im IR-Wellenlängenbereich verwendet, um elektrogesponnenes PLGA zu bearbeiten [21].

Ziele dieser Arbeit

Ein Fokus der vorliegenden Arbeit liegt darin zu untersuchen, ob die Zellbesiedlung von elektrogesponnenen Nanofaservliesen mittels großflächiger Laserstrukturierung beeinflussbar ist. Während z.B. osteoplastische und fibroblastische Zellkulturen vorzugsweise auf hydrophilen Oberflächen adhäreren, gibt es andere Zellen (Makrophagen, Endothelzellen, Leberzellen), deren Proteine für ihre bessere Haftung auf hydrophoben Oberflächen verantwortlich sind [33, 34]. Die zu untersuchenden Nanofaservliese werden unter Anwendung verschiedener Laserparameter bestrahlt und die daraus erzielte Änderung der Oberflächenstruktur und des Benetzungsverhaltens untersucht. Es ist zu klären, ob die großflächige Laserstrukturierung von Nanofaservliesen eine Alternative zu anderen Modifizierungsverfahren wie Plasmabehandlungen und Ätzen darstellen kann [35].

Ein weiterer zu untersuchender Anwendungsfall für die Laserbearbeitung elektrogesponnener Nanofaservliese stellt die Herstellung von Nanofaservlies-Fragmenten (auch „Flakes“ genannt) mit Kantenlängen im Millimeter- und Mikrometerbereich dar. Diese können nach Dispergierung in geeigneten Nährmedien als Zellträgersuspensionen oder zur Herstellung pastöser Massen verwendet werden [36]. Laserschneidverfahren zur Konfektionierung dieser Nanofaservlies-Fragmente aus elektrogesponnenen Nanofaservliesen sind bisher nur wenig erforscht und sollen im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden. In diesem Zusammenhang ist auch zu beachten, dass es Unterschiede zwischen dem Schneiden von trockenen, feuchten und eingetauchten Nanofaservliesen geben kann. Einerseits liegen die Vliese teilweise in diesen Zuständen vor, andererseits kann die feuchte Umgebung die Vermeidung oder Entfernung von Abtragungsprodukten aus dem Konfektionierungsprozess erleichtern. Weiterhin soll untersucht werden, ob der Einsatz von UV-Nanosekundenlasern (UVNS-Laser) und Pikosekundenlasern anstelle von Femtosekundenlasern eine Alternative zur Konfektionierung elektrogesponnener Polymere darstellt. Der dritte zu untersuchende Anwendungsfall für die Laserbearbeitung elektrogesponnener Polymere ist die Herstellung dreidimensionaler Zellträgerstrukturen. Diese sind notwendig, um auch größere dreidimensionale Gewebedefekte erfolgreich therapieren zu können. Zellen sollen hier nicht nur oberflächlich auf Zellträgern adhäreren,

sondern auch hineinwachsen. Es gibt bereits verschiedene Ansätze zur Herstellung dreidimensionaler Zellträger aus elektrogenesponnenen Nanofaservliesen, wie z.B. die Verwendung beweglicher Elektroden in einer Flüssigkeit [37] oder die Kombination von 3D-Druckverfahren und Elektrosponnen. Dabei werden Trägerstrukturen aus extrudiertem Polylactid (PLA) oder PCL mittels FDM-Verfahren (Fused Deposition Modeling) erzeugt und anschließend mit elektrogenesponnenen Fasern überzogen, um das Zellwachstum zu verbessern [38]. Auch können speziell geformte Elektroden verwendet werden, um den relativ flachen Nanofaservliesen bereits eine dreidimensionale Form, wie z.B. die von Herzklappen zu geben [39]. Laserbasierte Ansätze zur Herstellung dreidimensionaler Zellträger basieren derzeit auf dem Fügen vorstrukturierter Zellträger mittels CO₂-Laser und der Erzeugung von Löchern und Kanälen [39]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitere Ansätze zur Herstellung dreidimensionaler Zellträger entwickelt und evaluiert werden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde als nicht biodegradierbarer Thermoplast Polyamid-6 (PA-6), als biodegradierbarer Thermoplast Poly-L-lactid (PLLA) und als biodegradierbares Biopolymer Gelatine verwendet.

2. Grundlagen und Probenherstellung

2.1. Elektrosponnenprozess

Der Elektrosponnenprozess wurde 1934 erstmals von A. Formhals [40] patentiert und gewinnt seit den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts an Bedeutung. Beim Elektrosponnenprozess werden Polymerlösungen verwendet. Die Polymerlösung wird in einer Spritze mittels einer einstellbaren Dosiereinheit während des Elektrosponnenprozesses dosiert. Durch das Anlegen einer Hochspannung zwischen der Dosiernadel (+) und einer Gegenelektrode (-) entsteht ein elektrisches Feld. Die Oberfläche der Polymerlösung wird durch das angelegte Feld elektrisch aufgeladen, wodurch es zu einer Verformung des Tropfens kommt. Sobald die durch das elektrische Feld erzeugte Kraft einen bestimmten Schwellenwert überschreitet, wird ein Strahl aus dem konisch geformten Tröpfchen gezogen, dessen Konus als Taylor-Konus bezeichnet wird (Abb. 2-1, a) und erstmals von Taylor 1969 beschrieben wurde [41]. Der elektrisch geladene Strahl bewegt sich zwischen der Spitze der Kapillare und dem Bereich mit Kollektor. Dabei verdunstet das Lösungsmittel und Polymerfasern werden auf dem Kollektor abgeschieden [42]. Durch Variation der Polymerkonzentration, der Spannung und des Arbeitsabstandes zwischen den Elektroden können Faserdurchmesser, Porosität und Porengröße des Vlieses beeinflusst werden. Speziell geformte oder bewegliche Kollektoren ermöglichen es, die Form der so entstehenden Vliese und die Ausrichtung ihrer Fasern zu variieren [43].

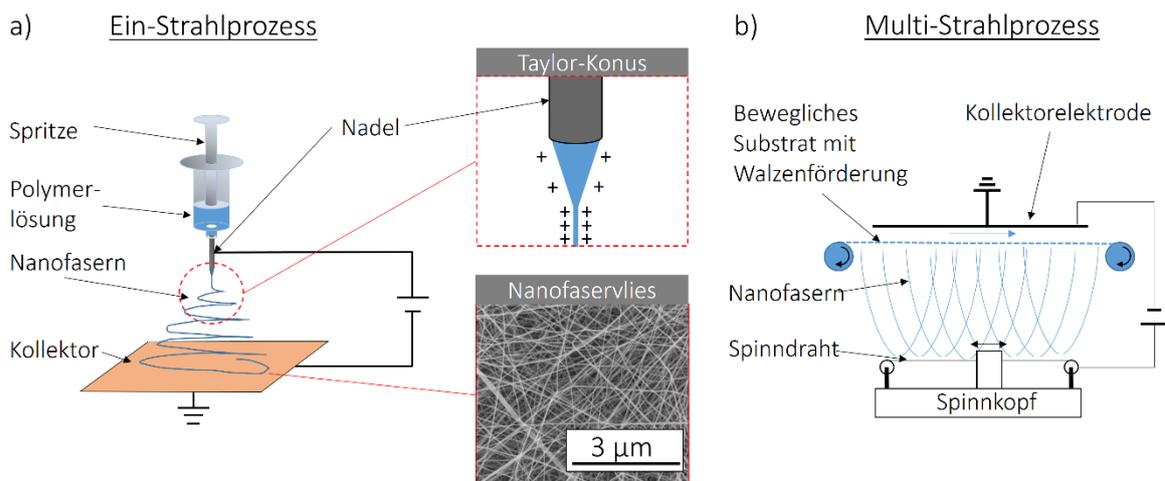


Abb. 2-1: Schematische Darstellung des **Elektrosponnenprozesses**. **a)** Elektrosponnanlage im **Labormaßstab** mit Detailansicht des entstehenden Taylorkonus und REM-Aufnahme eines elektrosponnenen Polyamid-6-Nanofaservlieses. **b)** Elektrosponnenprozess beim **Nanospider-Verfahren** (Fa. Elmarco). Modifiziert nach [44].

Eine modifizierte Variante stellt der nadelfreie Elektrosponnen-Prozess der Fa. Elmarco, bei dem anstelle einer Nadel ein Draht verwendet wird, der permanent mit der Polymerlösung benetzt wird dar. Hierdurch entsteht ein Multi-strahlprozess, der es ermöglicht, in kurzer Zeit eine große Menge an Vliesmaterial herzustellen (Abb. 2-1, b). Durch Walzenförderung des Kollektormaterials entsteht so ein kontinuierlicher Herstellungsprozess.

2.2. Laserablation von Polymeren

Laser werden seit vielen Jahren bei der Bearbeitung von Polymeren zum Schneiden, Schweißen, Oberflächenfunktionalisieren und Polieren bis hin zum Markieren und Kleben von Polymerfolien und Halbzeugen verwendet [45, 46]. Auch die Herstellung mikroskopisch kleiner Bauteile mittels Photopolymerisation und 2-Photonenstereolitho-

graphie mit Hilfe von UV-Lasern und Ultrakurzpulslasern gewinnt an Bedeutung [47]. Laserablation von Polymeren wurde erstmals 1982 in [48] und [49] beschrieben. Zum Einsatz kam dabei ein UV-Excimerlaser zur Ablation von Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyethylenterephthalat (PET). Seit einigen Jahren werden vor allem gepulste Laser mit Pulsdauern im Nano-, Piko- und Femtosekundenbereich für die Bearbeitung von Polymeren eingesetzt.

Die physikalischen und chemischen Prozesse bei der Ablation von Polymeren sind seit vielen Jahren Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion [45, 50]. Es wird davon ausgegangen, dass es neben der photothermischen Ablation einen photochemischen Ablationsmechanismus gibt. Insbesondere bei den UV- und Ultrakurzpulslasern (UKP-Laser) besteht die Möglichkeit, dass chemische Veränderungen im Polymer aufgrund der hohen Photonenenergien im ultravioletten Wellenlängenbereich oder durch Mehrphotonenabsorption erzeugt werden. Wenn photothermische und photochemische Prozesse parallel stattfinden, wird Polymerablation als photophysikalischer Prozess beschrieben [45, 50]. Ablation von anorganischen Materialien oder Metallen basiert auf dem Schmelzen und Verdampfen des Materials. Polymere zersetzen sich dagegen in der Regel vor dem Verdampfen [51]. Die langen Polymerketten werden in kleinere Kettenfragmente und/oder flüchtige Verbindungen gespalten [52]. Die damit einhergehende Volumenvergrößerung ist mit einem explosionsartigen Materialausstoß verbunden [52–54]. Dabei erfolgt ein Materialabtrag erst oberhalb eines materialspezifischen Wertes der Laserfluenz (Ablationsschwelle). Bei der Bestrahlung eines Körpers mit Laserstrahlung wird die Leistung P des Laserstrahls entweder absorbiert, reflektiert, gestreut oder transmittiert.

$$P = P_A + P_R + P_T + P_S \quad (2.1)$$

Die daraus resultierende Wirkleistung, die für Ablationsprozesse zur Verfügung steht, ist die absorbierte Leistung P_A . Die Leistungen des reflektierten P_R , des gestreuten P_S und des transmittierten Lichtes P_T stehen dem Ablationsprozess dagegen nicht zur Verfügung. Die Anteile von Reflexion, Streuung, Transmission und Absorption sind stark von den verwendeten Laserparametern wie Wellenlänge und Laserleistung sowie von der Oberflächenqualität und den Eigenschaften des zu bearbeitenden Werkstoffes abhängig.

Um einen Materialabtrag durch Laserstrahlung zu erzielen, muss diese zunächst im Material absorbiert werden. Die Änderung der Laserintensität $I(z)$ infolge linearer Absorption in einem Werkstück der Dicke z wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha_0 z} \quad (2.2)$$

beschrieben, wobei α_0 der lineare Absorptionskoeffizient und I_0 die Lasereingangsintensität sind. Der reziproke lineare Absorptionskoeffizient

$$l_\alpha = \frac{1}{\alpha_0} \quad (2.3)$$

wird als optische Eindringtiefe l_α bezeichnet [46].

Bei hoher Laserintensität können nichtlineare optische Effekte wie Zwei- und Mehrphotonenabsorption auftreten, die zu einer verstärkten oberflächennahen Absorption führen. Dadurch verändert sich das Verhältnis photothermischer und photochemischer Mechanismen bei der Ablation. Dies reduziert zum einen die Größe des ablatierten Bereiches, ermöglicht aber zum anderen auch die Ablation von Materialien, bei denen dies bei linearer Absorption

nicht möglich wäre [55]. Die Transmission T der Laserstrahlung infolge von Ein- und Zweiphotonenabsorption ist durch Gleichung 2.4 gegeben:

$$\frac{1}{T} = (1 + \beta) \exp(\alpha_0 z) - \beta \quad (2.4)$$

mit

$$\beta = \frac{\alpha_1 \cdot I_0}{\alpha_0} \quad (2.5)$$

Dabei ist α_1 der nichtlineare Absorptionskoeffizient [56,57].

2.2.1. Photothermische Ablation von Polymeren

Zahlreiche Arbeiten zur Laserablation von Materialien beschäftigen sich vor allem mit der Ablation von Metallen und Halbleitern. Die photothermische Ablation dieser Materialien wird dabei mit einem 1T- oder einem 2T-Modell beschrieben, wobei dabei vor allem der Einfluss der Pulsdauer der Laserpulse und der stattfindenden Prozesse und deren charakteristische Zeiten berücksichtigt werden [58, 59]. Nach dem 2T-Modell (Zwei-Temperatur-Modell) für die Metallablation mittels Ultrakurzpulslasern erfolgt eine sehr schnelle Absorption der Laserstrahlung durch die frei beweglichen Elektronen, wodurch ein heißes Elektronengas entsteht während das Atomgitter noch kalt bleibt. Durch Stöße erfolgt die Energieübertragung der Elektronen an die Atomrümpfe wodurch sich das Material erwärmt. Laserablation von Polymeren mittels UKP-Laser kann zur Erzeugung hochangeregter Elektronen ähnlich dem Elektronengas bei der Ablation von Metallen führen [60, 61]. Somit sind manche Aspekte der Metallablation auch bei der Ablation von Polymeren zu berücksichtigen.

Bei der photothermischen Ablation von Polymeren führt die Absorption der Laserstrahlung zu einer Schwingungsanregung in den Polymerketten oder zu Mehrphotonenionisation. Dadurch kommt es zu einer drastischen lokalen Temperaturerhöhung im Material, die Folgeprozesse in Form von Energie- und Materialtransport auslöst. Die teilweise parallel ablaufenden Prozesse sind dabei:

- Anregung der Schwingungsmoden der Moleküle infolge von Relaxationsprozessen nach elektronischer Anregung durch die Laserstrahlung
- Photochemisches Aufbrechen von Atombindungen und Erzeugung von Radikalen [45]
- Aufschmelzen und Verdampfen des Materials
- Energietransport durch Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion
- Materialausstoß (Plume) von der Oberfläche infolge von Abstoßungskräften der aufbrechenden Molekülketten
- Ionisierung des Dampfes durch Wechselwirkung von Laserstrahlung und Materialdampf sowie Plasmaabildung [62]
- Austreiben der Schmelze aus dem bestrahlten Bereich durch Rückstoßimpuls [63]
- Entstehung von mechanischen Druck- und Zugspannungen im Material und Erzeugung von Druckwellen

Die Prozesse haben unterschiedliche charakteristische Zeiten und laufen teilweise parallel zueinander ab. Der Anteil der genannten Prozesse am Ablationsprozess ist u.a. abhängig von der eingesetzten Laserpulsdauer und von der Dauer, der durch die Laserphotonen erzeugten, angeregten Zustände der Elektronen. Details zu den einzelnen Effekten sind in [50] zu finden.

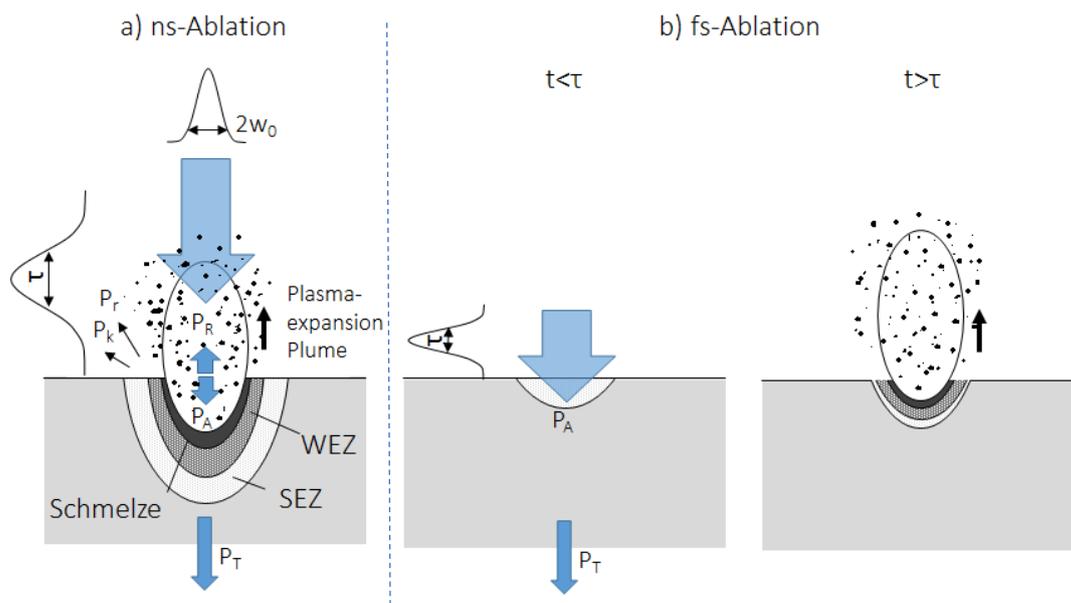


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der **Laser-Material-Wechselwirkung a)** bei **Nanosekundenpulsen** und **b)** bei **Femtosekundenpulsen** mit der Pulsdauer τ , der absorbierten (P_A), der reflektierten (P_R), der transmittierten Leistung (P_T). P_r und P_k kennzeichnen die durch Strahlung und Konvektion entstehenden Wärmeverluste und WEZ die Wärme- und SEZ die Schockeinflusszone. Modifiziert nach [64].

Die Abhängigkeit der beschriebenen Prozesse von der eingesetzten Pulsdauer der verwendeten Laserstrahlung ist vereinfacht in Abb. 2-2 dargestellt. Bei der ns-Bearbeitung dominiert die photothermische Ablation mit einer ausgeprägten Wärmeeinflusszone (WEZ) und Schmelzbildung. Durch Materialauswurf infolge von Verdampfungsprozessen (Plume) und Plasmabildung, wird die Laserstrahlung teilweise abgeschwächt [50]. Mit abnehmender Pulsdauer erhöht sich die Laserintensität, was zu einem deutlichen Temperaturanstieg im Material und zu einer sofortigen Verdampfung des Materials führt. Da die Bestrahlungsdauer deutlich kürzer ist als die charakteristischen Zeiten für einen Energietransport im Material, bildet sich weniger Schmelze und die Wärmeeinflusszone wird deutlich reduziert. Durch den schnellen Temperaturanstieg im Material bei ns- und UKP-Lasern findet auch thermomechanische und photomechanische Ablation statt, bei der mechanische Spannungen durch thermische Ausdehnung, Verdampfung, thermische und nichtthermische Defektbildung und Ausdehnung infolge von Bindungsbrüchen entstehen. Hierdurch können sich starke Schockwellen im Material ausbilden, die den Ablationsprozess verstärken [51]. Dies führt sowohl zum Abströmen des Gases einschließlich geschmolzener und fester Bestandteile als auch zur Schädigung des Materials. Bei UKP-Bearbeitung können diese Schockwellen als Teil des Ablationsmechanismus betrachtet werden („shock assisted ablation“) [51].

In der Literatur wird der Begriff „Spannungseinschluss“ verwendet, wenn die Pulsdauer kleiner als die Propagationszeit der Schockwelle im thermisch aktivierten Volumen ist [65]. Die Propagationszeit t_m wird dabei nach

$$t_m = \frac{l_{th}}{c_a} \quad (2.6)$$

aus der Schallgeschwindigkeit im Medium c_a und der thermischen Eindringtiefe l_{th} (Gl. 2.11) berechnet. Wenn die Pulsdauer $\tau < t_m$ ist, kann die Schockwelle aufgrund des Materialabtrages das weiter entfernte Material nicht erreichen [63].

Rückstoßimpuls und Plasma

Der durch Ablation entstehende und aus dem Material ausgestoßene Materialdampf überträgt aufgrund der Impulserhaltung einen Rückstoßimpuls auf das verbleibende Material. Dieser Rückstoßimpuls kann einen weiteren Auswurf von geschmolzenem Material und mechanische Spannungen im Material induzieren (Abb. 2-3) [63].

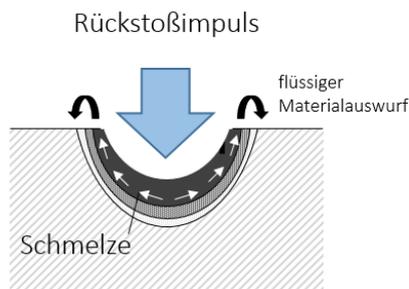


Abb. 2-3: Seitlicher Materialauswurf der Schmelze durch den Rückstoßimpuls des verdampften Materials [66]

Die Wechselwirkung von Laserstrahlung und ausgestoßenem Materialdampf kann bei ausreichender Laserintensität zur Ionisierung des Dampfes und zur Bildung von Plasma führen. Zusätzlich zum thermischen Einfluss des Plasmas erfolgt eine Abschirmung der Oberfläche des Polymers, da die Plasmabestandteile wie Ionen, Elektronen, Moleküle und Partikel die auftreffende Laserstrahlung absorbieren oder streuen. Eine hohe Pulsdauer oder Pulsfolgefrequenz führt daher zu einer Abschirmung des folgenden Laserpulses und ggf. zur Verformung des Strahlprofils. Im Gegensatz zu Pulsdauern im Nano- und Mikrosekundenbereich wird der Laserstrahl bei Piko- und Femtosekundenpulsen nicht wesentlich vom entstehenden Plasma abgeschirmt, da der Puls bereits beendet ist, bevor dieses entsteht. Dies trifft nicht bei hohen Pulsfolgefrequenzen zu. Zudem ist bei den UKP-Lasern (PS- und FS-Pulse) die Entstehung eines Plasmas auch in der Atmosphäre oberhalb der Probe möglich [62].

Temperatur im bestrahlten Bereich

Ein einfacher energetische und kalorimetrischer Ansatz zur Berechnung der Temperatur im bestrahlten Bereich der Probe infolge eines gaußförmigen Laserpulses wurde in [50, 67] beschrieben. Ausgehend von vollständiger Absorption der Energie des Laserpulses an der Oberfläche des Materials kann bei angenommenem gaußförmigem Energieprofil mit der Laserfluenz F_0 und linearer Absorption im Material die Temperaturänderung ΔT nach

$$\Delta T = \frac{\alpha_0}{\rho \cdot c_p} \cdot F_0 \cdot e^{\left(-2\frac{r^2}{w_0^2}\right)} \cdot e^{-\alpha_0 \cdot z} \quad (2.7)$$

beschrieben werden, wobei r der laterale Abstand, c_p die spezifische Wärmekapazität, w_0 der Radius der Strahltafle, ρ die Dichte, α_0 der lineare Absorptionskoeffizient und z der Abstand in Strahlrichtung sind. Dabei werden sowohl Reflexion, Streuung als auch Transmission sowie Einflüsse durch mechanische Spannungen ausgeschlossen.

Wärmeleitung

Die infolge der Laserablation lokal im Festkörper erhöhte Temperatur löst Wärmetransportprozesse in Form von Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion aus. Die drei Prozesse sind zu unterschiedlichen Anteilen an der

Ablation mit gepulsten Lasern beteiligt. Aufgrund der mit ihnen verbundenen charakteristischen Zeiten hängt ihr Anteil von der Pulsdauer des Laserstrahls ab. Die Wärmeleitung basiert auf der Wärmeleitungsgleichung von Fourier

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\lambda_{th}} \cdot q(x, y, z, t) \quad (2.8)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit des Materials λ_{th} , dem Wärmefluss q und der Temperaturleitfähigkeit κ . Diese kann nach

$$\kappa = \frac{\lambda_{th}}{c_p \cdot \rho} \quad (2.9)$$

aus der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ berechnet werden [46].

Ein analytischer Ansatz zur Berechnung der Temperatur im Fokus eines gaußförmigen Laserstrahls wurde in [46, 68] abgeleitet

$$T(0,0,0, t) = T_0 + \frac{A \cdot I_0 \cdot d_f}{\lambda_{th} \cdot \sqrt{8} \cdot \pi} \cdot \arctan \frac{l_{th} \cdot \sqrt{8}}{d_f} \quad (2.10)$$

wobei $d_f=2w_0$ der Fokusbereich, A der Absorptionsgrad und l_{th} die thermische Eindringtiefe sind. Die thermische Eindringtiefe

$$l_{th} = 2 \cdot \sqrt{\kappa \cdot \tau} \quad (2.11)$$

ergibt sich aus der Pulsdauer τ und der Temperaturleitfähigkeit κ . Sie entspricht der Entfernung von dem Bereich der maximalen Temperatur bis zum Bereich mit dem $e^{-1/2}$ -ten Teil der maximalen Temperatur [69].

Das Verhältnis zwischen thermischer Eindringtiefe l_{th} und Fokusbereich d_f bestimmt die Form der Isothermen und ob es sich näherungsweise um eine eindimensionale oder eine dreidimensionale Wärmeleitung handelt. In Abb. 2-4 ist die Lage und Form dieser Isothermen für die beiden Extremfälle $l_{th}/d_f \ll 1$ und $l_{th}/d_f \gg 1$ bei konstantem Fokusbereich und konstanter Pulsdauer dargestellt.

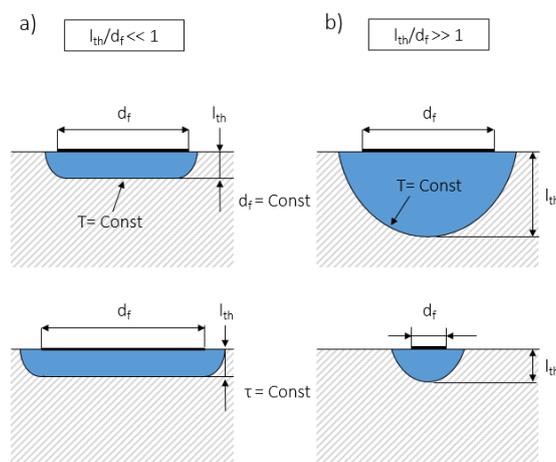


Abb. 2-4: Isothermen der Fest/Flüssig-Phasengrenze im Werkstück in Abhängigkeit von der thermischen Eindringtiefe l_{th} , des Fokusbereichs d_f und der Pulsdauer τ . **a) 1D-Wärmeleitung. b) 3D-Wärmeleitung.** Modifiziert nach [46]

Die Ausdehnung der thermischen Einflusszone durch Wärmeleitung im Material ist von dem Verhältnis der Pulsdauer τ zu der thermischen Diffusionszeit t_d im Material abhängig. Die thermische Diffusionszeit wird nach [70]

$$t_d = \frac{1}{\kappa \cdot \alpha_0^2} \quad (2.12)$$

mit der Temperaturleitfähigkeit κ und dem linearen Absorptionskoeffizienten α_0 definiert. Ist der Laserpuls deutlich kürzer als die thermische Diffusionszeit $\tau \ll t_d$, so ist die Bedingung für einen thermischen Einschluss gegeben.

Wärmestrahlung und Konvektion

Da die infolge der Absorption der Laserstrahlung stattfindenden Prozesse sehr kurze charakteristische Zeiten besitzen, kann die Wärmeleitung bei der Betrachtung der Energiebilanz in den meisten Fällen vernachlässigt werden [67]. Aufgrund der großen Oberfläche der Nanofaservliese sind Wärmetransportprozesse in Form von Wärmestrahlung und Konvektion zu berücksichtigen. Die durch Wärmestrahlung abgegebene Energie eines Körpers kann für einen idealen schwarzen Körper mit dem Volumen V und der Temperatur T nach

$$E = a \cdot T^4 V \quad (2.13)$$

mit der Strahlungskonstanten a bestimmt werden. Der Wärmestrom ergibt sich nach

$$\dot{Q}_s = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (2.14)$$

aus dem Emissionsgrad ε , der Oberfläche A , der Stefan-Boltzmann-Konstante σ , der Oberflächentemperatur T_s und der Umgebungstemperatur T_∞ .

Der Wärmestrom der Probe an die umgebende Atmosphäre infolge von Konvektion kann nach

$$\dot{Q}_k = h_w \cdot A \cdot (T_s - T_\infty) \quad (2.15)$$

mit dem Wärmeübergangskoeffizienten h_w bestimmt werden [67].

2.2.2. Photochemische Ablation von Polymeren

Die Ablation von Polymeren wird als Kombination von photothermischen und photochemischen Prozessen betrachtet [50, 52, 71]. Es besteht ein Zusammenhang zwischen den eingesetzten Laserwellenlängen und Pulsdauern und der Art des Ablationsprozesses. So ermöglichen Excimerlaser mit Wellenlängen im ultravioletten Wellenlängenbereich bereits die photochemische Ablation vieler Polymere aufgrund der großen Photonenenergie [48, 49, 72]. Bei photochemischen Ablationsprozessen erzeugen absorbierte Photonen die Anregung der Elektronen in den kovalenten Bindungen im Polymer. Wenn die Photonenenergie E_P größer als die Bindungsenergie E_B ist, kann die Bindung aufgebrochen und das Polymer fragmentiert werden. Dabei wird lediglich ein kleiner Teil an Restenergie in Form von Schwingungsanregung in Wärme umgewandelt, weshalb für photochemische Ablation auch der Begriff der „kalten Ablation“ verwendet wird [52, 71]. Die Bindungsenergie ist abhängig von der Art der Bindung und von den beteiligten Elementen. Kovalente Bindungen besitzen z.B. höhere Bindungsenergien als van der Waals-Wechselwirkungen. Die Anwesenheit sogenannter Chromophore begünstigt diesen photochemischen Pro-

zess [73]. Bei hohen Laserintensitäten, wie sie bei den Ultrakurzpulslasern mit Pulsdauern im Piko- und Femtosekundenbereich erzielt werden können, besteht die Möglichkeit, nichtlineare optische Effekte wie die Zwei- oder Mehrphotonenabsorption für photochemische Ablation zu verwenden. Die Mehrphotonenabsorption ermöglicht das Aufbrechen von Atombindungen, selbst wenn die Photonenenergie E_P kleiner ist als die Bindungsenergie E_B [52, 74]. Reine photochemische Ablation von Polymeren tritt allerdings selten auf.

2.2.3. Streuung der Laserstrahlung

In inhomogenen Materialien wie Gewebe oder Nanofaservliesen kann es zur Streuung der Laserstrahlung kommen. Die Streuung ist von der eingesetzten Wellenlänge und der Größe der Streukörper abhängig und wird grob in Rayleigh-, Mie- und Fraunhoferstreuung eingeteilt. Mie-Streuung kann auftreten, wenn die Größe der Streukörper etwas $1/10$ der Wellenlänge der Laserstrahlung übersteigt. Bei Mie-Streuung überwiegt die Vorwärtsstreuung (Abb. 2-5).

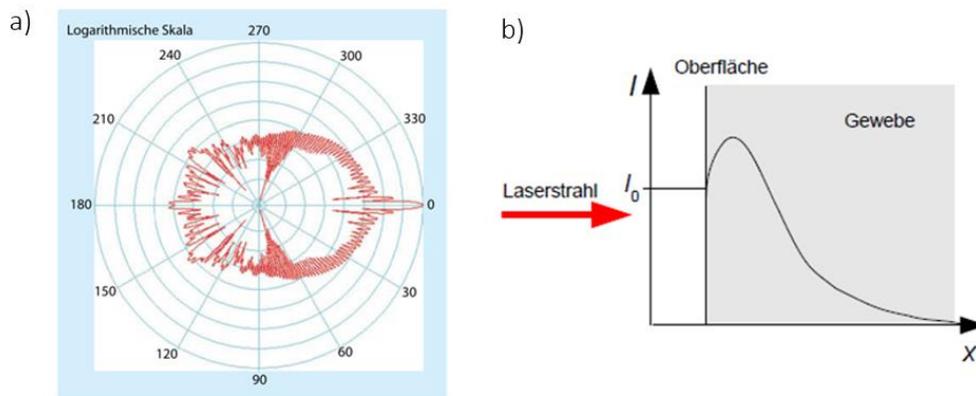


Abb. 2-5: a) Mie-Streuung an Wassertropfen mit dem Durchmesser $10\mu\text{m}$ und einer Wellenlänge $\lambda=650\text{nm}$ [65], b) Intensitätsverteilung der Laserstrahlung im Gewebe durch Streu- und Rückstreuungsprozesse [66].

Neben der Mie-Streuung tritt bei sehr kleinen Strukturen Rayleigh-Streuung auf. Rayleigh-Streuung ist von der Polarisation und Wellenlänge der Eingangsstrahlung abhängig. Je nach Partikelgrößenverteilung können sowohl Mie- als auch Rayleighstreuung gleichzeitig auftreten. Die Streuung kann durch den Streukoeffizienten μ_s beschrieben werden. $1/\mu_s$ wird als Streulänge bezeichnet.

Durch Streu- und Rückstreuungsprozesse ist es zudem möglich, dass die Intensität nahe der Oberfläche größer ist als die eingestrahelte Intensität (Abb. 2-5, b).

2.2.4. Ablationsparameter

Ablationsschwelle und Schwellfluenz

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Ablationsprozesse und Laser-Material-Wechselwirkungen sind neben der Art der verwendeten Laserquelle und der eingesetzten Pulsenergie auch von den Materialeigenschaften des Polymers abhängig. Neben den Materialkennwerten wie Dichte, Wärmeleitfähigkeit und spezifischer Wärmekapazität, die gerade für thermische Prozesse wichtig sind, spielt bei Polymeren die chemische Struktur besonders für den photochemischen Anteil an der Ablation eine wichtige Rolle. Ein wichtiger Materialparameter für die

Laserbearbeitung ist die Ablationsschwelle F_{th} . Die Ablationsschwelle, auch Schwellfluenz genannt, kennzeichnet die Fluenz, ab der ein sichtbarer oder „signifikanter“ Materialabtrag erfolgt [50]. Die Schwellfluenz ist material-spezifisch und von der Mikrostruktur und der Konzentration physikalischer und chemischer Defekte im Material sowie von der Wellenlänge, Pulsdauer und Pulsanzahl der Laserpulse abhängig. Zur Bestimmung der Ablationsschwelle können verschiedene experimentelle Ansätze angewandt werden. Eine häufig verwendete Methode stellt die Anwendung des D^2 -Modells nach Liu [75] dar, bei dem durch Messung der Durchmesser des ablatierten Bereiches die Schwellfluenz in Abhängigkeit von der Pulsanzahl und der effektive Fokusradius des Laserstrahls auf der Probenoberfläche ermittelt werden kann. Des Weiteren kann das h-Modell [76, 77] angewandt werden, bei dem die Schwellfluenz und der effektive Absorptionskoeffizient α_{eff} durch die Bestimmung der Abtragstiefe bestimmt wird. Beide Ansätze werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

D^2 -Modell

Werden ultrakurze Laserpulse mit einer räumlich gaußförmigen Intensitätsverteilung genutzt, kann nach [75] die Ablationsschwelle $F_{th}(N)$ in Abhängigkeit von der Pulsanzahl N durch Messen des Strukturdurchmessers D bei verschiedenen Laserfluenzen F_0 und unter Verwendung der linearen Beziehung zwischen D^2 und $\ln(F_0)$ berechnet werden. Ausgehend von einer gaußförmigen radialen Verteilung der Laserfluenz

$$F(r) \propto F_0 \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot r^2}{w_0^2}\right) \quad (2.16)$$

wobei w_0 der Radius der Strahltaile des fokussierten Laserstrahls bei $F(w_0)=F_0e^{-2}$ und F_0 die Laserfluenz nach

$$F_0 = \frac{Q}{\pi \cdot w_0^2} \quad (2.17)$$

mit der Pulsenergie Q sind. Sobald die Laserfluenz F_0 die Schwellfluenz F_{th} überschreitet, wird auf der Probe ein Bereich mit dem Durchmesser D abgetragen [75]. Für unterschiedliche Laserfluenzen F_0 werden unterschiedlich große Löcher erzeugt. Bei $D=0$ entspricht die Fluenz $F(D=0)$ der Schwellfluenz F_{th} . Für $r=D/2$ lässt sich die Schwellfluenz F_{th} somit für verschiedene F_0 nach (Gl. 2.18) als Funktion von D beschreiben.

$$F_{th} = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{D^2}{2 \cdot w_0^2}\right) \quad (2.18)$$

Damit ergibt sich

$$D^2 = -2 \cdot w_0^2 \cdot \ln\left(\frac{F_{th}}{F_0}\right) = 2 \cdot w_0^2 \cdot \ln\left(\frac{F_0}{[F_0]}\right) - 2 \cdot w_0^2 \cdot \ln\left(\frac{F_{th}}{[F_{th}]}\right) \quad (2.19)$$

In Kombination mit (Gl. 2.17) kann (Gl. 2.19) als lineare Funktion wie folgt dargestellt werden

$$\underbrace{D^2}_Y = \underbrace{2 \cdot w_0^2}_m \cdot \underbrace{\ln\left(\frac{Q}{[Q]}\right)}_X - \underbrace{2 \cdot w_0^2 \cdot \ln\left(\frac{\pi \cdot w_0^2}{[w_0^2]}\right) - 2 \cdot w_0^2 \cdot \ln\left(\frac{F_{th}}{[F_{th}]}\right)}_n \quad (2.20)$$

In [75] wird an Stelle der mittleren Laserfluenz F_0 die Peakfluenz $F_{Peak}=2 \cdot F_0$ verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird, wie z.B. in [76], die mittlere Laserfluenz F_0 verwendet.

Aus dem Anstieg $m=2 \cdot w_0^2$ der linearen Funktion $D^2(Q)$ (Gl. 2.20) kann der effektive Fokusradius w_{0eff} auf der untersuchten Probe mit

$$w_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{m}{2}} \quad (2.21)$$

berechnet werden. Mit Hilfe des Achsenabschnittes n

$$n = -2 \cdot w_{\text{eff}}^2 \cdot \ln\left(\frac{\pi \cdot w_{\text{eff}}^2 \cdot F_{\text{th}}}{[w_{\text{eff}}^2 \cdot F_{\text{th}}]}\right) \quad (2.22)$$

wird die Schwellfluenz F_{th} für den ermittelten Fokusradius nach (Gl. 2.23) bestimmt.

$$\frac{F_{\text{th}}}{[w_{\text{eff}}^2 \cdot F_{\text{th}}]} = \frac{e\left(\frac{n}{-2 \cdot w_{\text{eff}}^2}\right)}{\pi \cdot w_{\text{eff}}^2} \quad (2.23)$$

In Abb. 2-6a sind die Quadrate der Strukturdurchmesser D^2 in Abhängigkeit vom natürlichen Logarithmus der Pulsenergie Q für PA-6-Nanofaservlies dargestellt. Durch lineare Regression der Messwerte werden der Anstieg m und der Achsenabschnitt n bestimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich in verschiedenen Fluenzbereichen unterschiedliche Anstiege ergeben können (siehe Abb. 2-6, a). Nach [52] und [78] kennzeichnet der Bereich mit dem geringeren Anstieg den Bereich überwiegend photochemischer Ablation, während bei höheren Pulsenergien in dem Bereich mit dem größeren Anstieg der Messwerte die Ablation durch thermische Effekte verstärkt wird. In diesen Fällen ergibt lediglich die Extrapolation der Trendlinie des unteren Fluenzbereiches die Schwellfluenz. Die Fluenz, ab der die Messwerte stärker ansteigen, kennzeichnet die thermische Schwellfluenz $F_{\text{th,t}}$ (Abb. 2-8, b). Auf Grundlage von m und n wird nach (Gl. 2.21) w_{eff} und aus (Gl. 2.23) F_{th} für den Bereich des geringeren Anstieges berechnet.

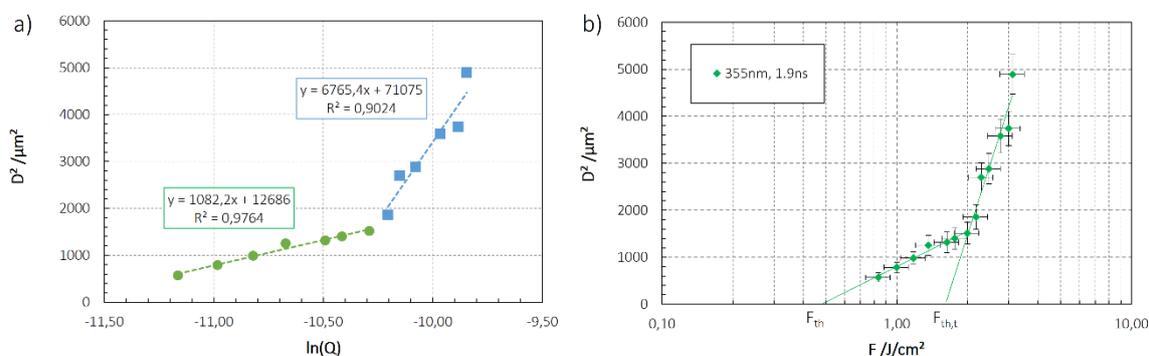


Abb. 2-6: Schematische Darstellung der Ablationsschwellenbestimmung nach dem D^2 -Modell. **a)** Die Quadrate der Strukturdurchmesser für die UVNS1-Bearbeitung von PA-6-Nanofaservlies in Abhängigkeit der Pulsenergie ($\ln Q$). Der Anstieg m und der Achsenabschnitt n der grünen Anpassungsfunktion wird zur Berechnung des effektiven Fokusradius w_{eff} sowie der Laserfluenz F nach Gleichung (2.20) und (2.22) verwendet. **b)** D^2 in Abhängigkeit der aus w_{eff} und Q berechneten Laserfluenz F .

h-Modell

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der Ablationsschwelle ist die logarithmische Abhängigkeit der Ablationstiefe h im Zentrum des Loches von der Fluenz F_0 , wie sie in [52, 76, 77] beschrieben wird:

$$h = \alpha_{\text{eff}}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{F_0}{F_{\text{th}}}\right) \quad (2.24)$$

Der Anstieg des linearen Fits der Daten von $h(\ln(F_0))$ ergibt den effektiven Absorptionskoeffizienten α_{eff} [50]. Der effektive Absorptionskoeffizient α_{eff} unterscheidet sich vom linearen Absorptionskoeffizienten α_0 . Bei den meisten Polymeren sind diese beiden Koeffizienten unterschiedlich groß. Zudem ist α_{eff} im Gegensatz zu α_0 von der Fluenz abhängig [45].

2.3. Kontaktwinkeländerung durch Laserstrukturierung

Laserstrukturierung zur Änderung des Benetzungsverhaltens von Polymeren ist seit vielen Jahren Stand der Technik. Durch verschiedene Laserquellen und Methoden wie die Laserinterferenzstrukturierung kann das Benetzungsverhalten von Oberflächen von Polymeren wie Polycarbonat, Polyimid oder Polyamid so verändert werden, dass diese z.B. wasserabweisend werden [79–81]. Ziel ist die Nachbildung funktionaler Oberflächen aus der Natur, um z.B. schmutzabweisende Oberflächen zu erzeugen [82], aber auch die Zelladhäsion auf polymerbasiertem Implantatmaterial zu beeinflussen [83]. Verschiedene Experimente haben gezeigt, dass das Besiedlungsverhalten von Zellen auf Polymeroberflächen von den Oberflächeneigenschaften wie dem Benetzungsverhalten, der Oberflächenchemie, der Rauigkeit, der Oberflächenladung und der Festigkeit beeinflusst wird [34, 84]. Zur Veränderung der Oberflächenchemie und Rauigkeit von elektrogenesponnenen Polymeroberflächen werden bisher vor allem Plasma- und Nassätzverfahren eingesetzt. Auch das Aufpfropfen funktioneller Gruppen, das Mischen mehrerer Materialien oder das Beschichten der Nanofaservliese mit reaktiven Materialien oder Nanopartikeln werden zur Veränderung des Benetzungsverhaltens angewendet [35].

Bei „glatten“ Bulkmaterialien wird der Kontaktwinkel (KW) von der Oberflächenchemie der obersten molekularen Schichten bestimmt. Bei elektrogenesponnenen Polymeren wird der Kontaktwinkel dagegen zum einen von den Faserdurchmessern der Nano- und Mikrofasern, deren Rauigkeit sowie der Größe der luftgefüllten Poren und zum anderen von der Oberflächenchemie der Fasern beeinflusst [35]. Die Benetzungseigenschaften der elektrogenesponnenen Nanofaservliese unterscheiden sich qualitativ und quantitativ von den Benetzungseigenschaften des Bulkmaterials.

Ein quantitatives Maß für das Benetzungsverhalten von Oberflächen ist der Kontaktwinkel. Der Kontaktwinkel θ ist der Winkel, der sich bei Benetzung der Oberfläche eines Feststoffes an der Dreiphasengrenze zwischen Flüssigkeit und Feststoff sowie zwischen Flüssigkeit und umgebender Gasphase einstellt (Abb. 2-7). Er wird durch die Gleichung nach Young

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.25)$$

durch die Grenzflächenspannungen γ_{SL} (fest-flüssig) und die Oberflächenspannungen γ_{SG} (fest-gasförmig) und γ_{LG} (flüssig-gasförmig) definiert. Der Kontaktwinkel kann durch optische Messung mit einer Tropfenkonturanalyse bestimmt werden. Dabei wird ein Tropfen einer Flüssigkeit mit definiertem Tropfenvolumen auf der Testoberfläche abgelegt. Die Messung ist zeit- und ortsabhängig. Diese statische Kontaktwinkelmessung eignet sich zur Erfassung der Inhomogenität von Oberflächen und zur Untersuchung des zeitabhängigen Verlaufes des Benetzungsvorgangs, wie z.B. auf saugfähigen Materialien. Auf saugfähigen Materialien ist eine Messung nur in einem kurzen Zeitintervall nach Aufbringen des Tropfens möglich, da dieser anschließend in das Volumen des Materials eindringt und der Tropfen verschwindet. Auch bei nicht saugfähigen Materialien ändert sich die Tropfengröße infolge

von Verdunstung, da die Messung nicht in einer Gasatmosphäre mit dem Gleichgewichtspartialdruck der Flüssigkeit durchgeführt wird.

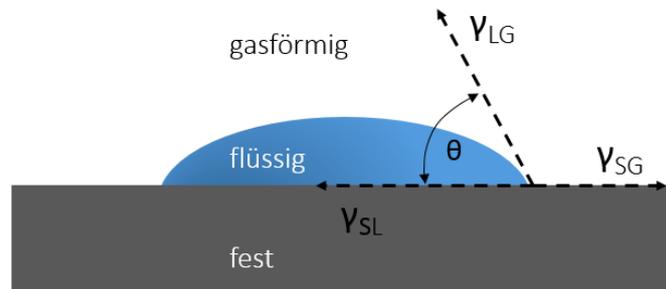


Abb. 2-7: Grenzflächen- und Oberflächenspannungen und statischer Kontaktwinkel an der 3-Phasengrenze zwischen Festkörper, benetzender Flüssigkeit und Gasatmosphäre

Wird Wasser als Testflüssigkeit verwendet, wird das Benetzungsverhalten in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel als hydrophil ($\theta < 90^\circ$), hydrophob ($90^\circ < \theta < 140^\circ$) oder superhydrophob ($\theta > 140^\circ$) bezeichnet.

Wie in Abb. 2-7 dargestellt, geht die Definition des Kontaktwinkels von einer ideal planaren Oberfläche aus. Reale Oberflächen sind rau, wodurch der Kontaktwinkel beeinflusst wird. Die Beeinflussung des Kontaktwinkels durch Oberflächenstrukturierung bzw. durch Veränderung der Oberflächenrauigkeit wurde für Bulkmaterialien von Adam und Wenzel [85,86] sowie von Cassie und Baxter [87] beschrieben. In [85, 86] wird der Kontaktwinkel θ_w für die raue Oberfläche durch die Gleichung

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta_0 \quad (2.26)$$

zum Kontaktwinkel θ_0 der zugehörigen planaren Oberfläche ins Verhältnis gesetzt, wobei r das Verhältnis von tatsächlicher Fläche zu projizierter Fläche ist (Abb. 2-8). Die tatsächlich benetzte Oberfläche ist demnach größer als die projizierte Fläche, da die Flüssigkeit die Mikrostruktur vollständig benetzt (Abb. 2-8, a). Dadurch verstärkt die Mikrostrukturierung die vorhandenen Benetzungseigenschaften der unstrukturierten Oberfläche. Der Kontaktwinkel wird mit zunehmender Rauigkeit für eine hydrophile Oberfläche kleiner und für eine hydrophobe Oberfläche größer.

Nach der Theorie von Cassie und Baxter ist die benetzte Oberfläche kleiner als die projizierte Fläche, da der Tropfen nur auf den Erhebungen der strukturierten Oberfläche aufsitzt und eine vollständige Benetzung durch Luftkissen in der Struktur verhindert wird (Abb. 2-8, b). Danach wird der Kontaktwinkel nach

$$\cos \theta_{CB} = f \cdot (\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (2.27)$$

berechnet, wobei f der Anteil der Oberfläche ist, die benetzt wird. Der Winkel θ_0 ist in beiden Ansätzen für eine idealisierte ebene Oberfläche zu bestimmen (Abb. 2-8, c).

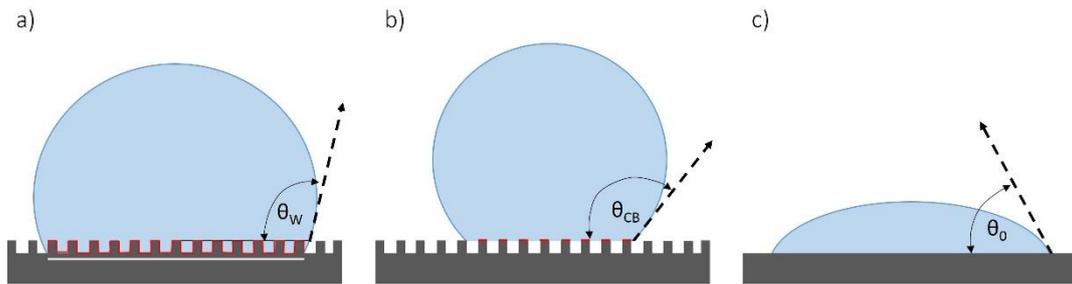


Abb. 2-8: Schematische Darstellung des durch **Oberflächenstrukturierung** veränderten Kontaktwinkels. **a)** Nach **Adam und Wenzel** passt sich der Tropfen an die Geometrie der Oberfläche an. Der Kontaktwinkel ist vom Verhältnis r aus tatsächlich benetzter Fläche (rote Linie) und der projizierten Fläche (weiße Linie) abhängig. **b)** Nach dem Modell von **Cassie und Baxter** wird die vollständige Benetzung durch Luftkissen verhindert und der Tropfen liegt nur auf der benetzten Fläche (rote Linien) auf. **c)** Kontaktwinkel θ_0 auf einer **planaren unstrukturierten Oberfläche**.

2.4. Verwendete Polymere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Polymere verwendet:

- Polyamid-6 (PA-6)
- Poly-L-Lactid (PLLA)
- Gelatine

Die wesentlichen Elektrosppinnparameter zur Erzeugung der Nanofaservliese aus den genannten Polymeren sind in Tab. 2-1 zusammengefasst. Während die PA-6- und Gelatinevliese mit der Elmarco-Anlage (Nanospider, Fa. Elmarco) hergestellt wurden, wurde für die Produktion der PLLA-Vliese eine Eigenbauanlage (vgl. Abb. 2-10) verwendet. Die Vliese wurden im Fraunhofer IMWS (Halle/S.) hergestellt und für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Polyamid-6 und Poly-L-Lactid sind thermoplastische Polymere. Polyamid-6 wird als Naht- und Schlauchmaterial in der Medizin eingesetzt. PLLA gehört zudem zu den biodegradierbaren Polymeren und wird im Körper in einem Zeitraum von 1 bis 2 Jahren abgebaut. Es ist ein in der Medizintechnik etabliertes Material und wird als Implantantmaterial verwendet. Gelatine ist ein Biopolymer, das aus der hydrolytischen Spaltung von Kollagen gewonnen wird. Es besteht aus verschiedenen Aminosäuren, von denen Glycin, Glutamin und Asparagin besonders stark vertreten sind.

Tab. 2-1: Ausgangsmaterialien und Elektrosppinnparameter der untersuchten Nanofaservliese¹

Ausgangsmaterial	Lösung /%	Lösungsmittel	Spannung /kV	Elektroden- abstand
Polyamid 6 (Goodfellow)	20	Mischung aus Essigsäure und Ameisensäure (50%/50%)	30	10 cm
PLLA (Sigma Aldrich)	10	Hexafluoroisopropanol (HFIP)	25	12 cm
Gelatine (Gelita Imigel HP)	20	Essigsäure (50%ig)	80	24 cm

¹ Zur Verfügung gestellt von T. Kürbitz, Hochschule Anhalt (Köthen)/Fraunhofer IMWS (Halle/S.)

Die aus diesen Materialien hergestellten elektrogenesponnenen Vliese besitzen unterschiedliche Strukturen, von denen einige exemplarisch in Abb. 2-9 dargestellt sind. Aus diesen Strukturen wurden die Verteilungen der Faserdurchmesser bestimmt. Die Faserdurchmesser wurden aus REM-Aufnahmen gewonnen. PLLA-Vlies besitzt im Vergleich zu PA-6- und Gelatinevlies deutlich größere Faserdurchmesser.

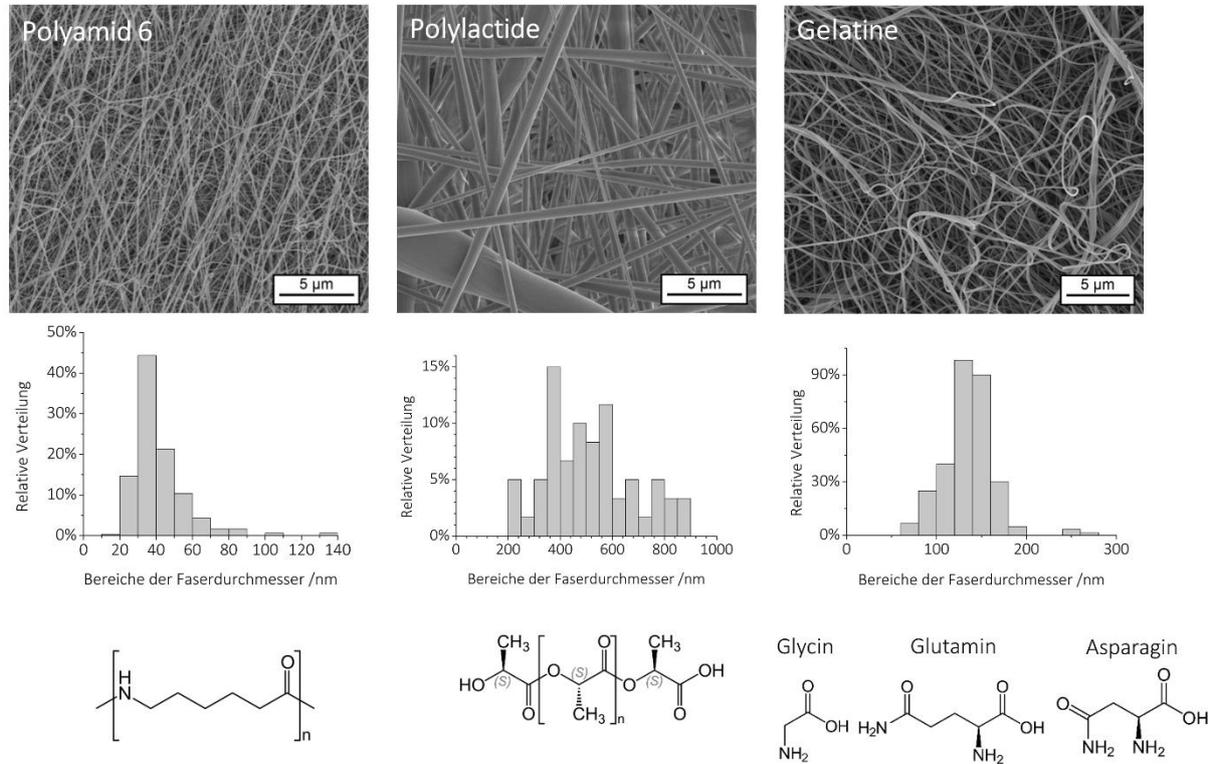


Abb. 2-9: Oben: REM-Aufnahmen, Mitte: Faserdurchmesserverteilung, Unten: chemische Struktur der Ausgangsmaterialien der untersuchten **Nanofaservliese**²

Für vergleichende Untersuchungen wurden Bulkproben aus PA-6 und PLLA verwendet. In Tab. 2-2 sind die wichtigsten Materialparametern der Bulkmaterialien zusammengestellt.

Tab. 2-2: Ausgewählte **Eigenschaften** der untersuchten **Bulkmaterialien**

Material	Lieferant	Probendicke μm	c_p $\text{J}^*\text{K}^{-1}*\text{kg}^{-1}$	λ_{th} $\text{W}/\text{m}^*\text{K}$	ρ kg^*m^{-3}	T_m $^{\circ}\text{C}$	T_z $^{\circ}\text{C}$	H_c J/g
Polyamid 6.6	Goodfellow	1000/50	1520	0,25	1140	265	430	185
Poly-L-lactid	Goodfellow	50	730	0,29	1250	160	-	40

2.5. Laserquellen

Um den Einfluss der verschiedenen Laserparameter, wie z.B. der Wellenlänge und der Pulsdauer, auf die Ergebnisse der Laserbearbeitung der elektrogenesponnenen Vliese zu untersuchen, wurden verschiedenen gepulste Laser-

² Zur Verfügung gestellt vom Fraunhofer IMWS (Halle/S.)

quellen mit Pulsdauern von Nanosekunden bis Femtosekunden im ultravioletten und im grünen Wellenlängenbereich verwendet. Je nach Laserquelle wurde entweder eine Bearbeitungsstation, bei der der Laserstrahl mittels Galvoscanner und F-Theta-Linse über die Probe geführt wird (Bearbeitungsstation 1, Abb. 2-10), oder eine Bearbeitungsstation mit beweglichem X-Y-Bearbeitungstisch und fixiertem Strahlengang (Bearbeitungsstation 2, Abb. 2-11) verwendet.

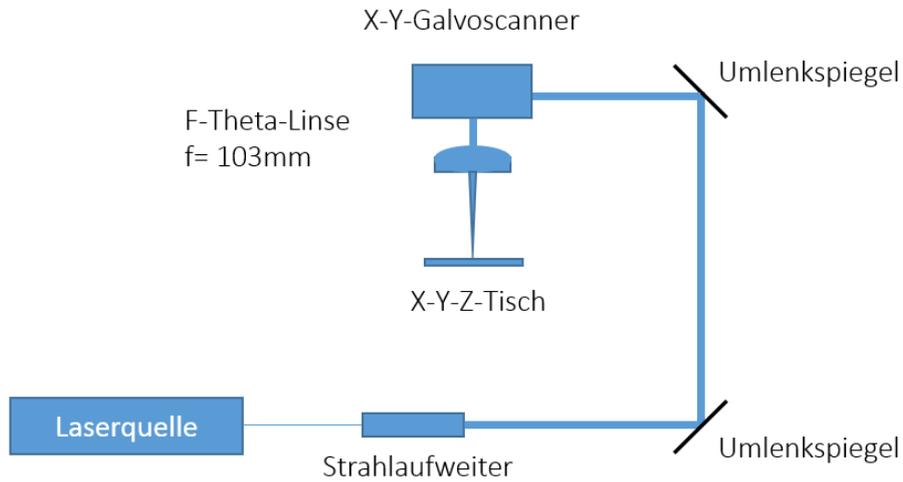


Abb. 2-10: Laser-Mikrobearbeitungsstation 1

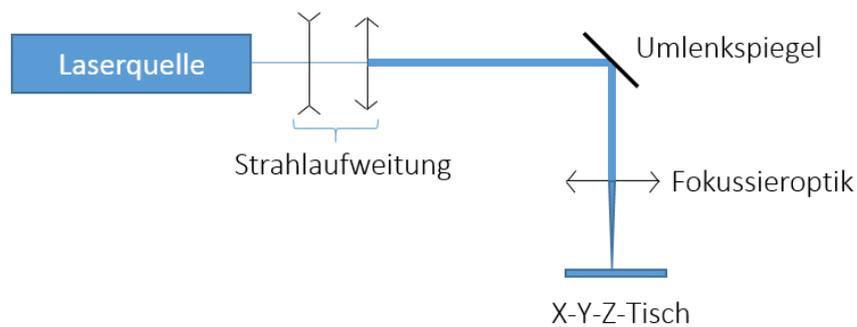


Abb. 2-11: Laser-Mikrobearbeitungsstation 2

In Tab. 2-3 sind die wichtigsten Arbeitsparameter der verwendeten Laserquellen aufgeführt.

Tab. 2-3: Übersicht der verwendeten Laserquellen

Lasertyp	Nexlase	Coherent: Matrix 355-1-60	Coherent: Talisker		Light Conversion: Carbide		Matrix 355-5-50	CO ₂ - Laser
			UVPS	GrPS	UVFS	GrFS		
Kurzbezeichnung	UVNS1	UVNS2	UVPS	GrPS	UVFS	GrFS	UVNS3	CO ₂
Wellenlänge in nm	355	355	355	532	343	515	355	10600
Pulsdauer	1,9 ns	15 ns	15 ps		229 fs		30 ns	cw
Fokus (2*w ₀) in µm	11,6	14	14	23	14	23	14	<100 µm
Pulsfolgefrequenz	200 Hz	20 kHz	200 kHz		60 kHz		50 kHz	-
Max. Pulsenergie Q	53 µJ	82 µJ	21 µJ	41 µJ	16 µJ	26 µJ	88 µJ	-
Mittlere Leistung P _{av}	0,01 W	2 W	4 W	8 W	1 W	1,5 W	5 W	40 W
M ²	< 2	< 1,1	< 1,3		< 1,2		< 1,1	< 1,3
Fokussier- winkel (Voll)	6,9°	~3,1°						-
Bearbeitungsstation	2	1						-

3. Analysemethoden

3.1. Mikroskopie und Spektroskopie

3.1.1. Rasterelektronenmikroskopie

Für die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden das Modell Vega 3 der Fa. Tescan und das Modell Phenom der Fa. LOT verwendet. Die Proben wurden mit Kohlenstoff bedampft oder mit Gold besputtert um die Leitfähigkeit der Proben zu erhöhen.

3.1.2. Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Mikroskop der Fa. Olympus (BX50) durchgeführt.

3.1.3. Konfokalmikroskopie

Um eine dreidimensionale Darstellung der oberflächennahen Schichten der Proben zu erhalten, wurde ein Konfokalmikroskop (KPM) der Fa. OPM Messtechnik GmbH mit einem Objektiv mit 50-facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,8 verwendet. Die maximale laterale optische Auflösung beträgt 0,42 μm . Axial kann die Probe in Schritten von minimal 2 nm positioniert werden.

Mit dem Konfokalmikroskop wurden die Oberflächenrauigkeiten von laserstrukturierten und unstrukturierten Materialproben aus Bulkmaterial und Nanofaservliesen ermittelt. Dabei wird ein Oberflächenprofil des betrachteten Bereichs von 356x267 μm^2 erstellt. Die Rauigkeit der Flächen wird durch die Größen sR_a und sR_z quantitativ beschrieben, die nach

$$sR_a = \frac{1}{L} * \frac{1}{H} * \int_0^H \int_0^L |z(x,y)| dx dy \quad (3.1)$$

und

$$sR_z = \frac{1}{25} \sum_{j=1}^5 \sum_{i=1}^5 Rz_{ij} \quad (3.2)$$

berechnet werden. H und L sind die Kantenlängen des betrachteten Bereiches. Die Variablen i und j kennzeichnen die Messbereiche in X- und Y-Richtung und z die gemessene Profiltiefe.

3.1.4. FTIR und XPS

Für die spektroskopischen Untersuchungen mittels Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FTIR) wurde ein ATR-FTIR-Spektroskop Vertex 70 (Fa. Bruker) mit einem Spektralbereich von 50-8000 cm^{-1} und einer Auflösung von 0,4 cm^{-1} verwendet.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde am Fraunhofer Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (IMWS) in Halle/S. durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten mit Hilfe eines UltraDLD-Spektrometers (Fa. Kratos) mit monochromatischer $\text{AlK}\alpha$ -Strahlquelle. Für den untersuchten Spektralbereich (Bindungsenergien: 0-1200 eV, untersuchte Fläche: 300x700 μm^2) wurde eine Durchgangsenergie von 160 eV und eine Ladungsneutralisation verwendet. Die erzeugten Spektren wurden auf den C1s-Peak (285 eV) normalisiert und mittels der CasaXPS 2.3.15-Software ausgewertet. Die maximale Messtiefe beträgt ca. 5-10 nm und die

Elementauflösung ca. 0,1 at%. Die Messung wurde an drei verschiedenen Messpunkten auf der Probe durchgeführt.¹

3.1.5. UV-VIS-Spektroskopie

Für die UV-VIS-Spektroskopie wurde ein Evolution 300-Spektroskop (Fa. Thermo Fisher) mit einem Spektralbereich von 190 bis 1100 nm (Bandbreite 0,5 bis 4 nm) verwendet. Als Strahlquelle wurden Xenon-Blitzlampen eingesetzt.

3.2. Kontaktwinkelmessungen

Im Rahmen der Untersuchungen zur Veränderung der Benetzbarkeit von Bulk- und Vliesoberflächen durch Laserstrukturierung wurde der statische Kontaktwinkel mit Hilfe eines Kontaktwinkelmessgerätes (DSA25E der Fa. Krüss GmbH) bestimmt. Die Dosierung der Testflüssigkeit Wasser erfolgt automatisiert, wobei Tropfenvolumen und Dosierrate variiert werden können. Bei der statischen Kontaktwinkelmessung wird der an der Spritze hängende Tropfen durch einen verstellbaren Z-Tisch „abgeholt“. Der Benetzungsvorgang wird mittels Kamera mit bis zu 75 Bildern pro Sekunden aufgezeichnet. Durch eine einstellbare Hintergrundbeleuchtung wird nur die Kontur des Tropfens erfasst. Die Software Advance führt eine Konturerkennung durch Graustufenanalyse durch. Im Anschluss wird ein geometrisches Modell dieser Kontur angepasst und der Kontaktwinkel ermittelt (Abb. 3-1).

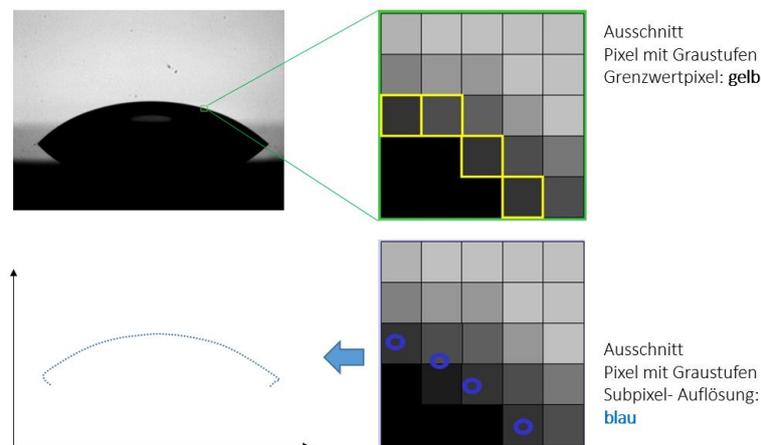


Abb. 3-1: Tropfenkonturanalyse mittels Grauwertanalyse bei der Kontaktwinkelmessung. Aus den Aufnahmen des Tropfens wird die Kontur des Tropfens durch Grauwertanalyse der einzelnen Pixel angefitzt und der Kontaktwinkel berechnet. Modifiziert nach [88, 89].

Der liegende Tropfen (Sessile Drop) ist die Standardanordnung für die optische Messung des Kontaktwinkels mittels Tropfenkonturanalyse. Zur Analyse der Tropfenkontur stehen verschiedene Modelle (Fitmethoden) zur Verfügung, die die Kontur des Tropfens nachbilden und zur Berechnung des Kontaktwinkels verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Young-Laplace-Modell mit manueller Basislinie verwendet. Grundlage des Young-Laplace-Modells ist der Zusammenhang zwischen Krümmungsradien des Tropfens r_1 und r_2 , der Oberflächenspannung σ_{OF} und dem Laplace-Druck Δp nach

¹ Zur Verfügung gestellt von M. Jablonska, Fraunhofer IMWS (Halle/S.)

$$\Delta p = \sigma_{OF} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.3)$$

Mit dem Young-Laplace-Fit wird auf Grundlage der bestimmten Schnittpunkte von Flüssigkeit und Basislinie (Dreiphasenpunkt) die Kontur des Tropfens modelliert [90].

Bulkmaterialien wurden für die Kontaktwinkelmessungen gereinigt. Zur Reinigung nach der Laserbearbeitung wurden die Proben 10 Minuten in ein Ultraschallbad mit Isopropanol gegeben und anschließend in einem Ofen für 15 Minuten bei 45°C getrocknet.

3.3. Zellbesiedlung

Auf laserstrukturierten Nanofaservliesproben aus PA-6 und PLLA erfolgten im Rahmen dieser Arbeit Zellbesiedlungsexperimente mit 3T3-Fibroblasten und SW1353-Chondrozyten. Die Zellbesiedlung und die hier beschriebenen Probenpräparationen wurden am Fraunhofer Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS in Halle (Saale) durchgeführt.

Für die Zellbesiedlungsexperimente wurden die lasermodifizierten Vliese geschnitten (Durchmesser 0,5 Zoll) und in 24er-Multiwell-Gewebekulturplatten gegeben. Nach der Sterilisation (2 bis 4 Stunden in 70% Ethanol) wurden die Proben in phosphatgepufferter Salzlösung (PBS, c-c-pro Oberdorla) gespült. Die Vorkonditionierung der Zellen wurde unter Verwendung eines vollständigen Wachstumsmediums (DMEM mit 10% fötalem Rinderserum + 1% Glutamin 100x + 1% Penicillin-Streptomycin-Gemisch, cc-pro Oberdorla) fortgesetzt und die Proben in einem Inkubator (5% Kohlendioxid, 95% Luft, 37 °C, Luftfeuchtigkeit 95%) gelagert. In die mit Vliesen belegten Wells wurden SW-1353-Chondrozyten ($2 \cdot 10^4$ Zellen pro Well) oder 3T3-Fibroblasten (10^4 Zellen pro Well) mit Nährmedium gefüllt. Nach der Beendigung der Zellwachstumsexperimente wurden die besiedelten Vliese entnommen und in einer Kulturplatte mit 12 Vertiefungen mit PBS gespült und mit 2,5% Glutardialdehyd fixiert. Nach mehreren Spülschritten mit PBS wurden die Proben unter Verwendung von Hexamethyldisilazan luftgetrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Proben mit Klebepads auf REM-Probenhalter aufgeklebt. Um eine Oberflächenaufladung zu verhindern, wurden die Proben durch Magnetronspütern mit einer dünnen Platinschicht beschichtet. Schließlich wurden die Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Quanta 30 FEI in verschiedenen Vergrößerungen untersucht.

4. Ergebnisse

4.1. Ablationsschwellen und thermische Schwellfluenzen

Zur Bestimmung der Einzelpulsschwellfluenz $F_{th}(N=1)$ wurde von den Proben in der Fokusebene der Fokulinse Material abgetragen. Durch Variation der eingesetzten Pulsenergie wurden unterschiedlich große Löcher erzeugt und die Strukturdurchmesser anhand von REM-Aufnahmen gemessen. Die Bestimmung der Schwellfluenz F_{th} und des Fokusradius w_{0eff} erfolgte mittels D^2 -Modell. Zum Einsatz kamen UV-Laserquellen mit Pulsdauern im Nano-, Piko- und Femtosekundenbereich sowie zwei grüne Laserquellen mit Piko- und Femtosekundenpulsen. Die Untersuchungen wurden für trockene und feuchte Polyamid-6-Nanofaservliesproben, die mit deionisiertem Wasser getränkt sind, durchgeführt. Zur Bestimmung der Schwellfluenz von Proben im feuchten Zustand wurden diese für 30 Minuten in deionisiertes Wasser gegeben. Nach dem Entnehmen aus dem Wasser erfolgte die Laserbearbeitung innerhalb von wenigen Minuten. PLLA- und Gelatine-Nanofaservliese, sowie PA-6.6-Bulkmaterial wurden nur im trockenen Zustand untersucht.

4.1.1. Polyamid-6

Laserbearbeitung von trockenen Materialproben

Die Ablationsschwellen von elektrogenesponnenem Polyamid-6-Nanofaservlies und Polyamid-6.6-Bulkmaterial wurden für UV-Nanosekundenlaser (UVNS1, $\lambda=355$ nm, $\tau=1,9$ ns), UV-Pikosekundenlaser (UVPS, $\lambda=355$ nm, $\tau=15$ ps) und UV-Femtosekundenlaser (UVFS, $\lambda=343$ nm, $\tau=229$ fs) sowie für grüne Piko- und Femtosekundenlaser (GrPS, $\lambda=532$ nm, $\tau=15$ ps und GrFS, $\lambda=515$ nm, $\tau=229$ fs) bestimmt. Dabei sollten sowohl der Einfluss der Pulsdauer als auch der Wellenlänge auf die Ablationsschwellen untersucht werden. Entsprechend dem D^2 -Modell wurden Sacklöcher durch einzelne Laserpulse erzeugt und bei jedem neuen Loch die Pulsenergie verändert. Die Bestimmung der Lochdurchmesser in Abhängigkeit von der Pulsenergie Q erfolgte anhand von REM-Aufnahmen. Exemplarisch sind die erhaltenen Lochstrukturen von Polyamid-6-Nanofaservlies nach der Einzelpulsbearbeitung mit einem UVPS-Laser in Abb. 4-1 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass der Durchmesser der Strukturen mit der Laserfluenz abnimmt.

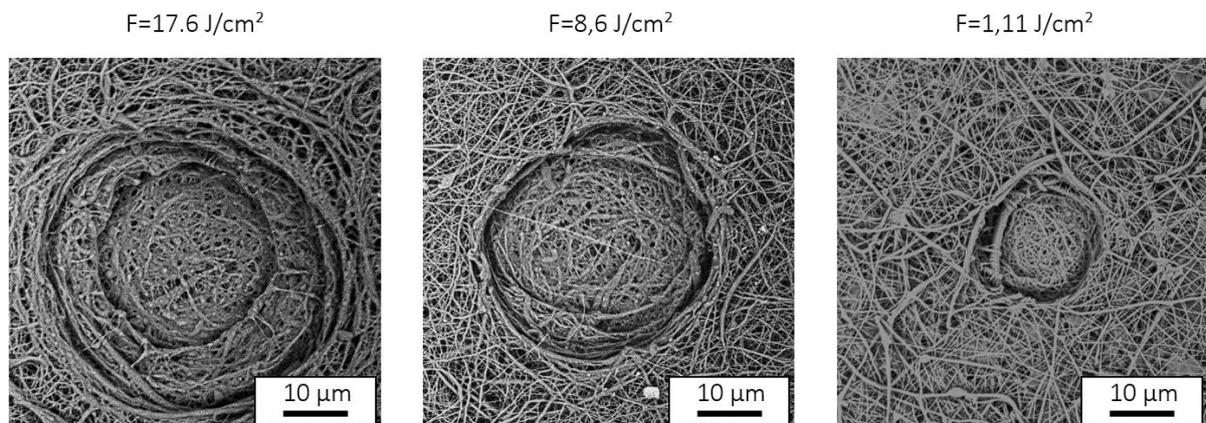


Abb. 4-1: REM-Aufnahmen von Einzelpulslöchern in PA-6-Nanofaservlies nach Bearbeitung durch einen UV-Pikosekundenlaser (UVPS, $\lambda=355\text{nm}$, $\tau=15\text{ps}$).

Entsprechend dem D^2 -Modell sind die ermittelten Lochdurchmesser in Abhängigkeit von der Laserfluenz für alle untersuchten Laserquellen dargestellt. Bei den in Abb. 4-2 dargestellten Messwerten sind für die meisten Laserquellen zwei lineare Bereiche zu erkennen, wodurch eine Bestimmung der thermischen Schwellfluenzen ermöglicht wird. Die Ablationsschwelle für die UVNS-Bearbeitung ist größer als für die anderen Laserquellen, jedoch kleiner als die von PA-6.6-Bulkmaterial. Zudem sind die Schwellfluenzen für die Femtosekundenbearbeitung sowohl im UV- als auch grünen Wellenlängenbereich kleiner als bei der Pikosekundenbearbeitung. Die Berechnung der Messfehler ist in Anhang C dargestellt.

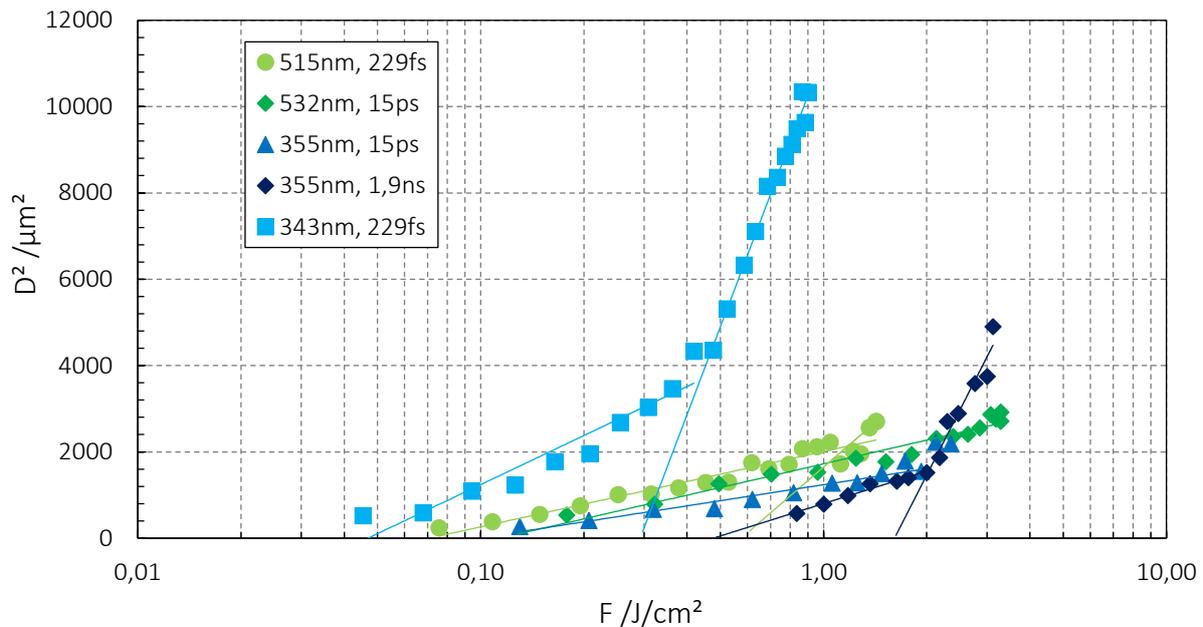


Abb. 4-2: Ergebnisse der Ablationsschwellenbestimmung nach dem D^2 -Modell für **trockenes PA-6-Nanofaservlies** für verschiedene gepulste Laserquellen im UV- und grünen Wellenlängenbereich.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung der Ablationsschwelle F_{th} und die berechneten effektiven Fokusradien w_{0eff} sind in Tab. 4-1 für PA-6-Nanofaservlies und PA-6.6-Bulkmaterial zusammengefasst. Wenn die thermische Schwellfluenz $F_{th,t}$ bestimmt wurde, ist diese ebenfalls aufgeführt.

Tab. 4-1: Schwellfluenz F_{th} , thermische Schwellfluenz $F_{th,t}$ und berechneter Fokusradius w_{0eff} für die Einzelpulsbearbeitung von **PA-6-Nanofaservlies** mit Laserquellen mit unterschiedlicher Pulsdauer.

Material	Laser	$F_{th} / J/cm^2$	$F_{th,t} / J/cm^2$	$w_{0eff} / \mu m$
PA-6-Vlies	UVNS1	0,48	2,1	23,2
	UVPS	0,12	2,1	17,8
	UVFS	0,05	0,5	28,6
	GrPS	0,14	2,9	18,2
	GrFS	0,07	1,1	19,5
PA-6.6-Bulk	UVPS	1,5	>3,5	7,7

Laserbearbeitung von **feuchten Materialproben**

Die Ergebnisse der Ablationsschwellen für feuchte Vliese sind in Abb. 4-3 und Tab. 4-2 dargestellt.

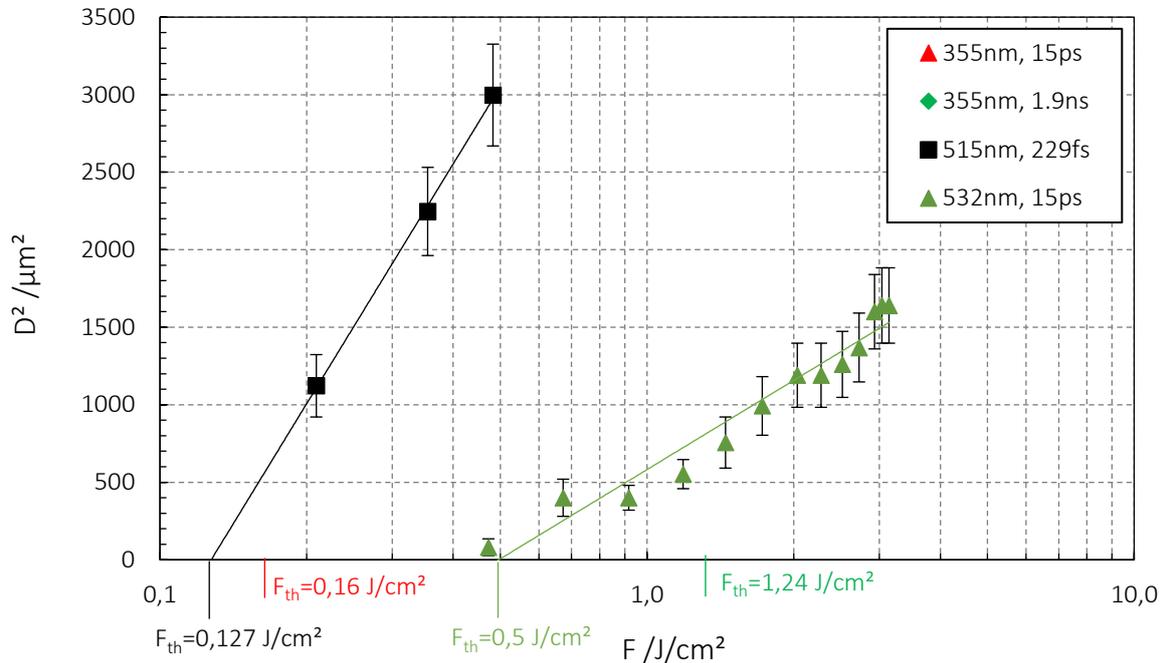


Abb. 4-3: Ergebnisse der Einzelpulsablationsschwellenbestimmung nach der Laserbearbeitung **feuchter Polyamid-6-Vliese** im grünen und ultravioletten Wellenlängenbereich in Abhängigkeit von der Pulsdauer.

Die in Abb. 4-3 dargestellten Messwerte der Bearbeitung mit unterschiedlichen Laserquellen zeigen jeweils nur einen linearen Bereich. Dadurch ist die Bestimmung einer thermischen Schwellfluenz nicht möglich. Wie bereits beim Polyamid-6-Nanofaservlies im trockenen Zustand beobachtet wurde, sinkt die Schwellfluenz mit abnehmender Pulsdauer. Die Schwellfluenz bei der Probenbearbeitung im feuchten Zustand ist höher als die der Bearbeitung im trockenen Zustand (siehe Tab. 4-1). Zudem ist zu erkennen, dass der Durchmesser der erzeugten Strukturen mit abnehmender Pulsdauer größer wird. Der Strukturdurchmesser ist nach Femtosekundenbearbeitung deutlich größer als nach der Nanosekundenbearbeitung. Für Einzelpulsbearbeitung mittels UVFS-Laser führte der Trocknungsprozess für die REM-Präparation zu einer starken Probenveränderung, wodurch eine Auswertung der Untersuchungen nicht mehr möglich war.

Tab. 4-2: Schwellfluenz F_{th} und berechneter effektiver Fokusradius w_{0eff} für die Einzelpulsbearbeitung von **feuchtem PA-6-Nanofaservlies** mit grünen und UV-Laserquellen bei unterschiedlicher Pulsdauer.

Laser		F_{th} / J/cm ²	w_{0eff} /μm
UVNS1	(355 nm, 1,9 ns)	1,24	14,3
UVPS	(355 nm, 15 ps)	0,16	16,1
GrFS	(515 nm, 229 fs)	0,13	33,4
GrPS	(532 nm, 15 ps)	0,5	20,4

4.1.2. Poly-L-Lactid

Die Bestimmung der Ablationsschwellen von trockenem PLLA-Nanofaservlies und PLLA-Bulkmaterial erfolgte mittels UVPS- und UVNS-Laser (UVNS3, siehe Tab. 2-3). Exemplarisch für die erzeugten Lochstrukturen sind in Abb. 4-4 REM-Aufnahmen von PLLA-Nanofaservlies nach einer Pikosekundenbearbeitung (UVPS) mit Einzelpulsen unterschiedlicher Laserfluenz dargestellt. Der Durchmesser der erzeugten Strukturen ist abhängig von der eingesetzten Laserfluenz und beträgt ca. $24\ \mu\text{m}$ bei $F=13,46\ \text{J}/\text{cm}^2$ und $10\ \mu\text{m}$ bei $F=1,11\ \text{J}/\text{cm}^2$. An den Rändern der erzeugten Löcher ist keine oder nur eine geringe thermische Schädigung zu erkennen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-5 und Tab. 4-3 dargestellt. Zusätzlich sind auch die thermischen Ablationsschwellen $F_{\text{th,t}}$ aufgeführt. Die Schwellfluenz nimmt mit der Pulsdauer ab. Die Einzelpulsschwelle der untersuchten Vliesstoffe ist bei ps-Bearbeitung (UVPS) mit $F_{\text{th}}=0,39\ \text{J}/\text{cm}^2$ kleiner als bei ns-Bearbeitung ($F_{\text{th}}=5,78\ \text{J}/\text{cm}^2$, UVNS3). Die Schwellfluenz von PLLA-Bulkmaterial ist hingegen deutlich höher als bei den Vliesmaterialien.

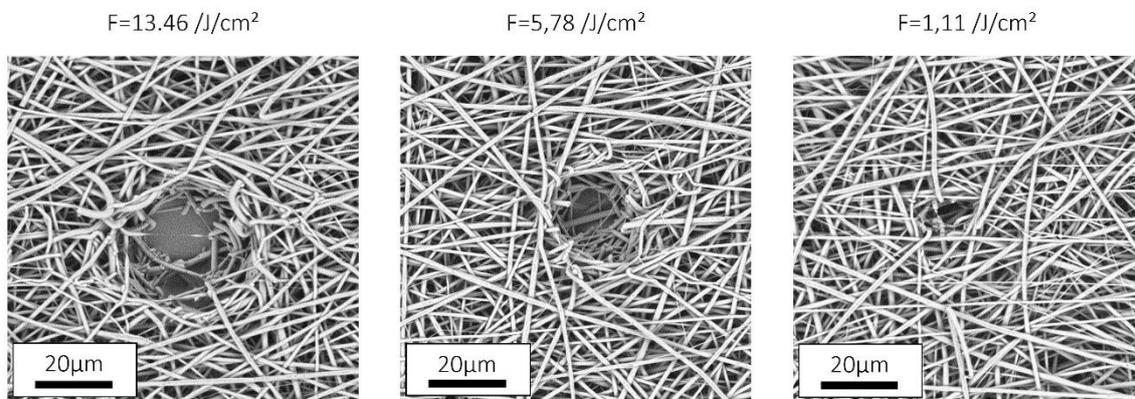


Abb. 4-4: REM-Aufnahmen der gelaserten Strukturen in PLLA-Nanofaservlies. Es wurde jeweils nur 1 Laserpuls mit einer Pulsdauer von 15ps (UVPS) verwendet und die Laserfluenz variiert.

Ergänzend wurden die Lochtiefen der mittels UVPS-Laser erzeugten Sacklöcher durch Konfokalmikroskopie bestimmt. Hierdurch ist die Messung des effektiven Absorptionskoeffizienten α_{eff} entsprechend dem h-Modell nach (Gl. 2.23) möglich. Die gemessenen Lochtiefen der PLLA-Nanofaservliese sind in Abhängigkeit von der Laserfluenz in Abb. 4-5 (b) dargestellt. Die aus dem Anstieg der Messwerte ermittelten effektiven Absorptionskoeffizienten α_{eff} betragen $0,175\ \mu\text{m}^{-1}$ (UVPS) und $0,016\ \mu\text{m}^{-1}$ (UVNS3). Daraus ergibt sich eine effektive optische Eindringtiefe $l_{\text{eff}}=1/\alpha_{\text{eff}}$ von $5,7\ \mu\text{m}$ (UVPS) und $60\ \mu\text{m}$ (UVNS3).

Tab. 4-3: Schwellfluenzen F_{th} , thermische Schwellfluenz $F_{\text{th,t}}$ und berechneter Fokusradius w_{eff} für die Einzelpulsbearbeitung von PLLA-Nanofaservlies und PLLA-Bulkmaterial mit UV-Laserquellen bei unterschiedlicher Pulsdauer

Materials	Laser	$F_{\text{th}}/\text{J}/\text{cm}^2$ (D ² -Modell)	$F_{\text{th,t}}/\text{J}/\text{cm}^2$	$w_{\text{eff}}/\mu\text{m}$
PLLA-Vlies	UVPS	0.4	3	13.1
	UVNS3	5.8	-	13.6
PLLA-Bulk	UVPS	1.4	-	4.4
	UVNS3	6.8	-	6.4

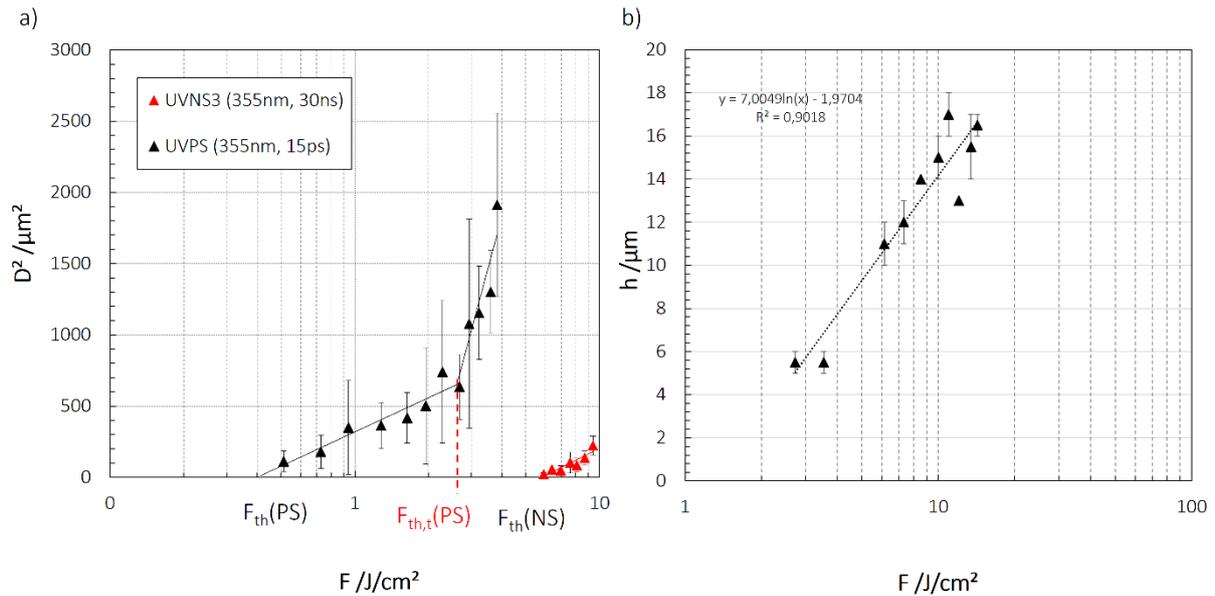


Abb. 4-5: a) Ergebnisse der Einzelpuls-Ablationsschwellenbestimmung **trockener PLLA-Nanofaservliese** nach Laserbearbeitung (UVPS und UVNS3). b) Lochtiefen von Einzelpulslöchern die durch UV-Pikosekundenpulse ($\lambda=355\text{nm}$, $\tau=15\text{ps}$) erzeugt wurden in Abhängigkeit von der eingesetzten Laserfluenz für **PLLA-Nanofaservliese**.

Die nach dem h-Modell bestimmte Einzelpulsablationsschwelle für die UVPS-Bearbeitung beträgt $0,8 \text{ J}/\text{cm}^2$ und ist damit größer als die Ablationsschwelle nach dem D^2 -Modell.

4.1.3. Gelatine

Die Ergebnisse der Einzelpulsablationsschwellenbestimmung $F_{th}(N=1)$ für Gelatine-Nanofaservlies sind in Abb. 4-7 (a) und Tab. 4-4 dargestellt. Abb. 4-6 zeigt REM-Aufnahmen der durch UV-Pikosekundenlaser erzeugten Einzelpulslöcher bei verschiedenen Laserfluenzen. Mit abnehmender Laserfluenz sinkt der Durchmesser der erzeugten Strukturen von ca. $40 \mu\text{m}$ bei $F=13,46 \text{ J}/\text{cm}^2$ auf ca. $15 \mu\text{m}$ bei $1,11 \text{ J}/\text{cm}^2$. Die Durchmesser sind damit größer als bei PLLA- und PA-6-Nanofaservliesen, wenn gleiche Pulsdauer und Laserfluenz verwendet werden. Die Faserstruktur blieb in den Löchern erhalten und an den Rändern sind keine signifikanten thermischen Schädigungen zu erkennen.

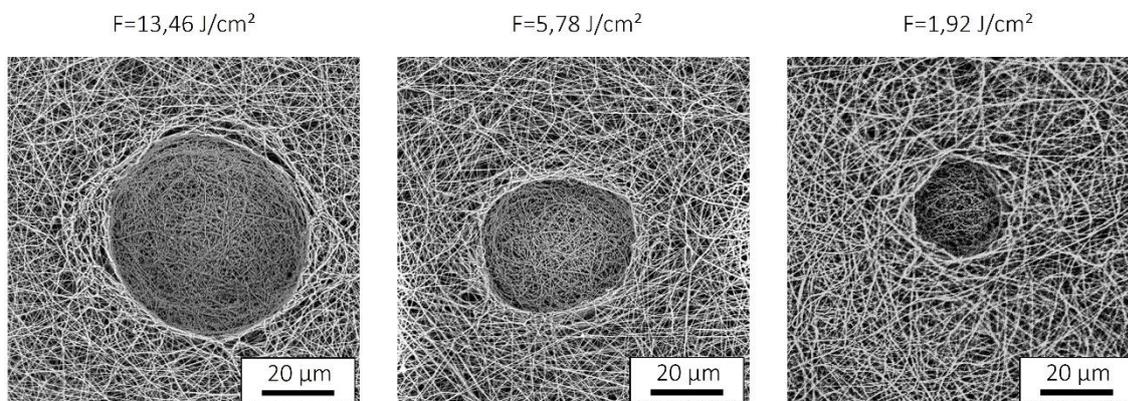


Abb. 4-6: REM-Aufnahmen von durch UVPS-Pulse erzeugten Löchern in **Gelatine-Nanofaservliese** (Einzelpuls) bei verschiedenen Laserfluenzen.

Tab. 4-4: Schwellfluenz F_{th} , thermische Schwellfluenz $F_{th,t}$ und berechneter effektiver Fokusradius w_{0eff} für die Einzelpulsbearbeitung von **Gelatine-Nanofaservlies** mit UV-Laserquellen bei unterschiedlicher Pulsdauer.

Laser	F_{th} /J/cm ²	$F_{th,t}$ /J/cm ²	w_{0eff} / μ m
UVPS (355nm,15ps)	0.13	3	30.4
UVNS3 (355nm,30ns)	3.13	20	9.6

Die Einzelpuls-Ablationsschwellenbestimmung von Gelatine-Nanofaservlies erfolgte anhand von Einzelpulsstrukturen nach der Laserbearbeitung mit UV-Laserquellen in Abhängigkeit von der Pulsdauer. Die Quadrate der gemessenen Durchmesser der erzeugten Strukturen sind dabei in Abhängigkeit von der Laserfluenz in Abb. 4-7 (a) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei der Nanosekundenbearbeitung zwei lineare Bereiche entstehen, wodurch die thermische Schwellfluenz $F_{th,t}$ (N=1) bestimmt werden kann. Die Messwerte bei ps-Bearbeitung (UVPS) zeigen hingegen nur einen linearen Bereich, und die ermittelten Strukturdurchmesser sind größer. Die Schwellfluenz $F_{th}(N=1)$ ist bei der ps-Bearbeitung mit 0,13 J/cm² kleiner als bei der ns-Bearbeitung ($F_{th}(N=1)=3,13$ J/cm², Tab. 4-4).

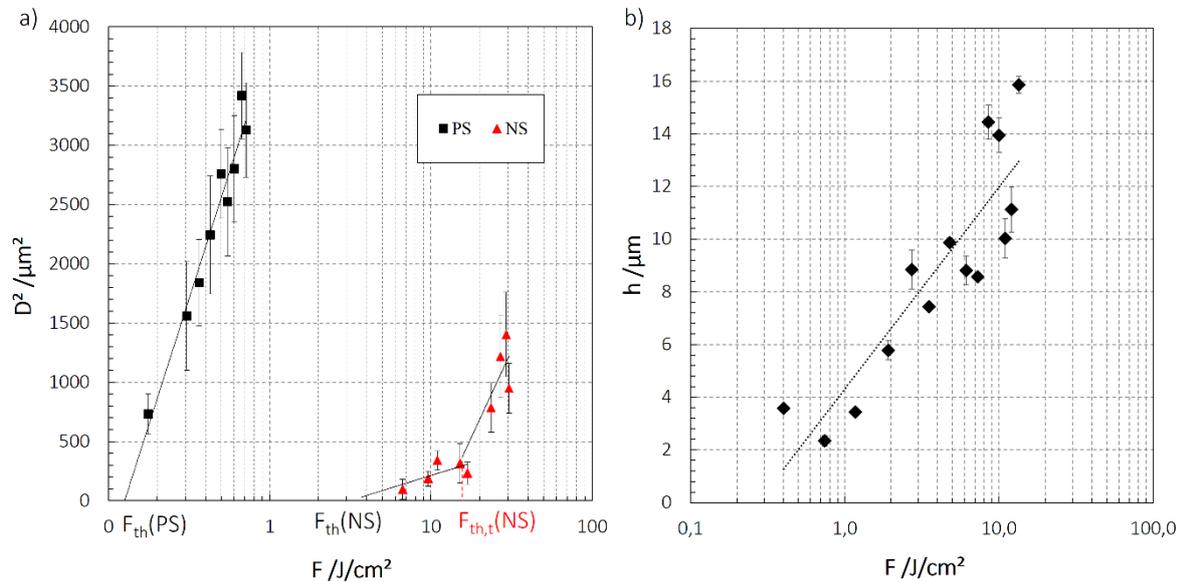


Abb. 4-7: a) Quadrat der Strukturdurchmesser auf **Gelatine-Nanofaservlies** nach Laserbearbeitung (UVPS und UVNS3) in Abhängigkeit von der Laserfluenz. b) Abtragstiefen nach Einzelpulsbearbeitung (UVPS) in Abhängigkeit von der verwendeten Laserfluenz.

In Abb. 4-7 (b) sind die ermittelten Lochtiefen der durch UVPS-Bearbeitung erzeugten Löcher in Abhängigkeit von der Laserfluenz dargestellt. Die Lochtiefen wurden mittels Konfokalmikroskopie bestimmt. Die daraus berechnete Einzelpulsablationsschwelle $F_{th}=0,27$ J/cm² für die UVPS-Bearbeitung ist etwas größer als die mittels D^2 -Modell bestimmte Ablationsschwelle. Die effektive optische Eindringtiefe beträgt für die UVPS-Bearbeitung (UVPS) 3 μ m und für die UVNS-Bearbeitung (UVNS3) 60 μ m.

4.2. Porosität und optische Eigenschaften

Im Gegensatz zu Bulkmaterialien besitzen elektrogewebene Nanofaservliese eine hochporöse Nanofaserstruktur, die einen direkten Einfluss auf die Laser-Material-Wechselwirkung haben kann. Aus diesem Grund wurde ein einfacher Ansatz zur Bestimmung der Porosität der untersuchten Nanofaservliese ausgewählt und das Absorptions- und Streuverhalten der Nanofaservliese mittels UV-VIS-Spektroskopie untersucht.

4.2.1. Porosität

Für die Porositätsmessung der Vliesmaterialien wurden mit einem CO₂-Laser (Tab. 2-3) 10 gleich große Proben aus Vliesmaterial und Bulkmaterial ausgeschnitten und deren Gewicht mit einer Mikrogrammwaage ermittelt. Zusätzlich wurde die Dicke der elektrogewebenen Vliese mittels Konfokalmikroskopie bestimmt. Aufgrund des bekannten Volumens der Proben und der Dichte des Bulkmaterials ρ_B , kann die Porosität der Vliesmaterialien p_{nw} nach [91] berechnet werden:

$$p_{nw} = \frac{\rho_B - \rho_{nw}}{\rho_B} \quad (4.1)$$

ρ_{nw} ist die Dichte des Nanofaservlieses (Tab. 4-5).

Tab. 4-5: Ergebnisse der Porositätsmessungen für verschiedene Nanofaservlies- und Bulkmaterialien

Material	Dicke /μm	Dichte /g/cm³	Porosität /%
PA-6.6 (Bulk)	1046 ± 13	1,126 ± 0,008	-----
PA-6-Vlies	77 ± 3	0,090 ± 0,004	91 ± 5
PA-6-Vlies (Feucht)	28 ± 13	0,38 ± 0,13	66 ± 22
PLLA-Vlies	132 ± 3	0,187 ± 0,006	85,0 ± 0,6
Gelatine-Vlies	124 ± 2	0,109 ± 0,005	86,0 ± 0,5

4.2.2. Absorptionsmessungen

Mittels UV-VIS-Spektroskopie wurde die Transmission der verwendeten Bulkmaterialien und der trockenen Nanofaservliese im Wellenlängenbereich von 200 bis 600nm gemessen. Bei allen Materialien ist eine Wellenlängenabhängigkeit zu beobachten. Die transmittierte Strahlung nimmt mit zunehmender Dicke ab. Eine starke Absorption tritt vor allem im UV-Bereich auf. Während bei PLLA-Bulkmaterial und PLLA-Nanofaservlies die transmittierte Strahlung ab 220nm sprunghaft ansteigt, nimmt diese bei PA-6.6-Bulkmaterial kontinuierlich bis in den sichtbaren Wellenlängenbereich zu. Beim Vergleich von PLLA-Bulkmaterial und PLLA-Nanofaservlies kann eine ähnliche Wellenlängenabhängigkeit beobachtet werden, jedoch ist die transmittierte Strahlung bei gleicher Materialdicke bei den Nanofaservliesen geringer als beim Bulkmaterial, obwohl das exponierte Volumen bei den Nanofaservliesen geringer ist. Bei PA-6-Nanofaservlies ist die transmittierte Strahlung deutlich geringer als bei PA-6.6-Bulkmaterial. Sowohl PA-6.6-Bulkmaterial als auch PA-6-Nanofaservlies transmittieren weniger Strahlung als PLLA-Bulkmaterial und PLLA-Nanofaservlies. Die aus den UV-VIS-Messungen berechneten optischen Eindringtiefen sind für verschiedene Materialdicken und für die untersuchten Wellenlängen in Tab. 4-6 dargestellt.

Tab. 4-6: optische Eindringtiefe l_a für verschiedene Materialdicken von Nanofaservlies und Bulkmaterial aus PA-6 und PLLA für die untersuchten Wellenlängen

Material	Wellenlänge			
	343 nm	355 nm	515 nm	532 nm
PA Bulk 25 μm	32,8 μm	35 μm	60,1 μm	64 μm
PA Bulk 1 mm	150,4 μm	158,2 μm	206,5 μm	211,2 μm
PA-NFV 37 μm	-	9,6 μm	13,1 μm	17,4 μm
PA-NFV 80 μm	-	-	-	25,8 μm
PLLA Bulk 50 μm	158,8 μm	158,8 μm	201,2 μm	201,2 μm
PLLA-NFV 66 μm	78,2 μm	77,3 μm	66,4 μm	72 μm
PLLA-NFV 81 μm	75 μm	76,3 μm	65 μm	69,1 μm
PLLA-NFV 106 μm	44,5 μm	36 μm	26 μm	57,4 μm

4.2.3. Streuung in Nanofaservliesen

Um die Rolle der Lichtstreuung bei der Laserbearbeitung elektrogewebener Vliese zu untersuchen, wurde mittels UV-VIS die Reflexion verschieden dicker Vliesproben bestimmt. Dabei kommt eine Ulbrichtkugel („integrating sphere“) zum Einsatz, die auch gestreute Strahlung auf den Detektor leitet. In einem zweiten Strahlengang wird die Eingangsleistung gemessen. Der Ansatz zur Messung der Streuparameter von elektrogewebtem Nanofaservlies geht auf [92] zurück und basiert auf der Kubelka-Munk-Theorie zur Lösung der Strahlungstransportgleichung [93–95]. Die Absorptions- und Streukoeffizienten μ_a und μ_s für eine unendlich dicke Probe für diffuse Strahlung und diffuse Reflexion werden nach

$$\frac{\mu_a}{\mu_s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad (4.2)$$

bestimmt. R_∞ ist die sich einstellende Reflexion bei einer unendlich dicken Probe. Um den Absorptionskoeffizienten μ_a und den Streukoeffizienten μ_s zu ermitteln, werden zudem zwei weitere Gleichungen benötigt. Die in [96] modifizierte Kubelka-Munk-Theorie für kollimierte Strahlung beschreibt das Verhältnis μ_a/μ_s des Absorptionskoeffizienten μ_a und des Streukoeffizienten μ_s nach

$$\frac{\mu_a}{\mu_s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \frac{6}{5 \cdot (R_\infty + 4)} \quad (4.3)$$

Die Abschwächung der Strahlung durch eine Probe nach (Gl. 2.2) mit dem Abschwächungskoeffizienten μ_t erfolgt bei einer homogenen Probe durch Absorption der Strahlung. Bei einer porösen Probe oder in Vliesmaterial trägt die Streuung dagegen ebenfalls zur Abschwächung bei, weshalb (Gl. 2.2) mit μ_a und μ_s als Absorptions- und Streukoeffizienten wie folgt geschrieben werden kann

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\mu_t \cdot z} = I_0 \cdot e^{-(\mu_a + \mu_s) \cdot z} \quad (4.4)$$

Für die Untersuchungen wurden Proben unterschiedlicher Dicke aus elektrogewebtem Polyamid-6 und PLLA mittels Ulbrichtkugel (Abb. 4-8, a) untersucht. Im ersten Schritt wurde die Reflexion R der Proben entsprechend

Anordnung (a) gemessen (Messung X). Sämtliche reflektierte und gestreute Strahlung wird durch die diffus streuende Beschichtung der Ulbrichtkugel auf den Detektor geleitet. In einer zweiten Messanordnung (Abb. 4-8, b) wird die maximal messbare Intensität durch Abdecken der oberen Öffnung mit einer diffus streuenden Verschlusskappe bestimmt (Messung Y). Die dritte Messanordnung (Abb. 4-8, c, Messung Z) dient der Messung der probenunabhängigen Intensität, die durch den Messaufbau immer detektiert wird. Hierfür bleibt die obere Öffnung geöffnet. Aus den Messwerten für X, Y und Z wird die Reflexion $R=(R_X-R_Z)/(R_Y-R_Z)$ für die unterschiedlich dicken Vliesproben berechnet. R_∞ beträgt 0,67 bei PLLA-Nanofaservliesen und 0,94 bei Vliesen aus PA-6 (Tab. 4-7). Durch Regression kann mit Hilfe der Gleichung

$$R = 1 - e^{(-\mu_t \cdot z)} \quad (4.5)$$

der Abschwächungskoeffizient μ_t bestimmt werden. Nach (Gl. 4.3) und (Gl. 4.4) werden μ_a und μ_s bestimmt (Tab. 4-7). Die Dicke z der Nanofaservliese wurde mittels Konfokalmikroskopie bestimmt.

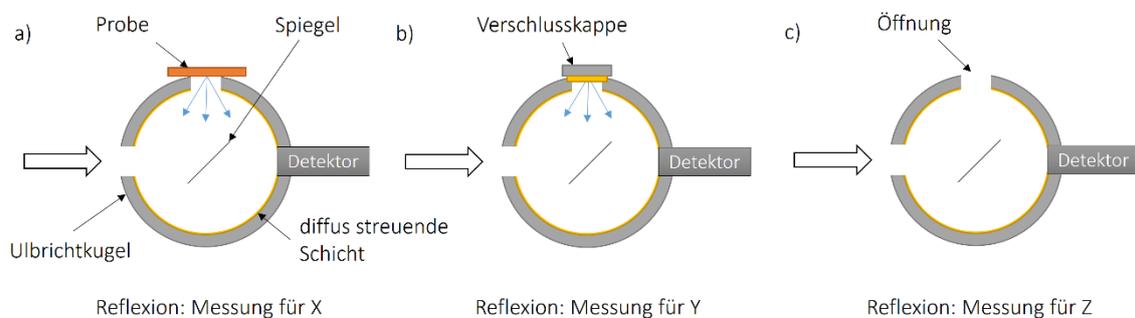


Abb. 4-8: Schematische Darstellung der verwendeten Messanordnungen zur Bestimmung der Streu- und Absorptionskoeffizienten mittels Ulbrichtkugel. a) Messanordnung X zur Messung der reflektierten Strahlung einer Nanofaservliesprobe. b) Messanordnung Y zur Messung der maximalen Intensität. c) Messanordnung Z zur Bestimmung der in der Ulbrichtkugel gestreuten Strahlung ohne Probe.

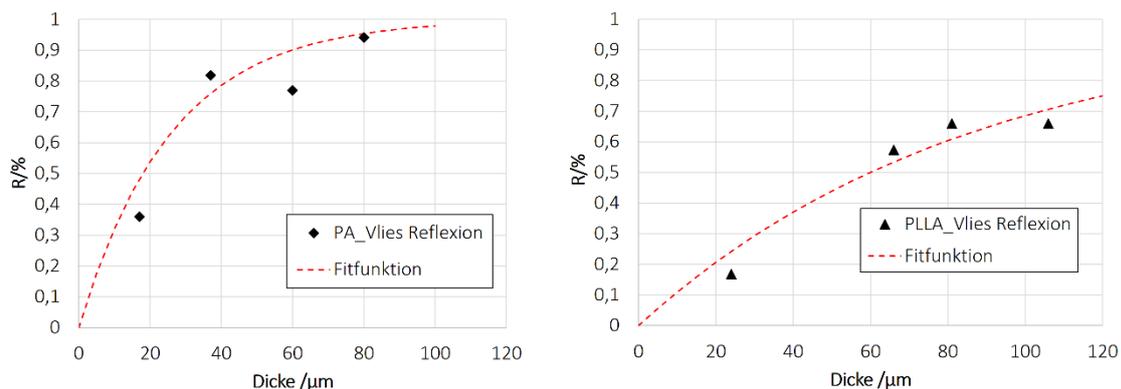


Abb. 4-9: Ergebnisse der Reflexionsmessungen von Proben verschiedener Dicke aus **PA-6-Nanofaservlies** (links) und **PLLA-Nanofaservlies** (rechts). Aus den Fitfunktionen nach (4.5) (rot) wird der Abschwächungskoeffizient μ_t mittels nichtlinearer Regression berechnet.

Tab. 4-7: Berechnete Absorptions- und Streukoeffizienten für PA-6- und PLLA-Nanofaservlies

	PLLA	PA-6
R_{∞}	0,67	0,94
μ_a/μ_s	0,02	0,0005
$\mu_t = \mu_a + \mu_s$ [μm^{-1}]	0,011	0,038
μ_s [μm^{-1}]	0,0113	0,0380
μ_a [μm^{-1}]	0,0002	0,0000
$1/\mu_s$ [μm]	88,26	26,3
$1/\mu_a$ [μm]	4226,5	-

Wie in Tab. 4-7 dargestellt, ist der Streukoeffizient μ_s sowohl bei den Nanofaservliesen aus PLLA als auch bei denen aus PA-6 deutlich größer als der Absorptionskoeffizient μ_a . Bei den Nanofaservliesen aus PA-6 erfolgt die Abschwächung fast vollständig durch Streuung, während bei PLLA-Nanofaservlies lediglich 67% zurückgestreut werden und die restliche Strahlung entweder absorbiert oder lateral gestreut wird. Die laterale Streuung kann durch diese Messung nicht näher bestimmt werden.

4.3. Laserstrukturierung von Poly-L-Lactid-Nanofaservlies

Durch Laserstrukturierung soll das Benetzungsverhalten elektrogessponnener Nanofaservliese verändert werden. Die Oberflächenstrukturierung der Proben wurde mit verschiedenen UV-Laserquellen mit Pulsdauern im Nano- und Pikosekundenbereich durchgeführt (UVPS und UVNS1, Tab. 2-3). Es wurden Vliese aus Polyamid-6 (PA-6) sowie Poly-L-Lactid (PLLA) verwendet. Nanofaservliese aus Gelatine sind nichtquervernetzt und lösen sich in Wasser. Deshalb konnten für sie keine Kontaktwinkel ermittelt werden.

Für die Strukturierung wurden $6 \times 6 \text{ mm}^2$ große Bereiche der zu untersuchenden Materialien bestrahlt. Es kamen verschiedene Laser-Scanstrategien zum Einsatz, bei denen der Pulsabstand (dP) entlang der zu lasernden Linie durch Änderung der Scangeschwindigkeit (v) und der Pulswiederholungsfrequenz f_{rep} ($dP = v / f_{\text{rep}}$) variiert wurde. Der Linienabstand zwischen den zu lasernden Linien (dL) wurde ebenfalls variiert. Beim Nanosekundenlaser geschieht dies mäanderförmig (Abb. 4-10a), während die PS-Laserscans immer in dieselbe Richtung durchgeführt wurden (Abb. 4-10b). Einige Proben wurden im sogenannten „Kreuzhatch“, d.h. durch um 90° verdrehte Laserlinien, erzeugt (Abb. 4-10c). Die Bewertung des Benetzungsverhaltens erfolgte mit Hilfe des Kontaktwinkels. Eine qualitative Bewertung der Strukturierungsergebnisse erfolgte mit REM- und Konfokal-aufnahmen.

Die Kontaktwinkelmessung wurde mit der Sessile Drop-Methode durchgeführt. Als Testflüssigkeit wurde filtriertes und entionisiertes Wasser mit einem Tropfenvolumen von $2 \mu\text{l}$ verwendet. Die zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels wurde durch Videoaufnahmen mit 75 Bildern pro Sekunde aufgenommen. Die Bulkproben und auch die Nanofaservliesproben wurden direkt nach der Laserstrukturierung untersucht. Neben den statischen Wasserkontaktwinkelmessungen wurden sowohl REM- als auch konfokalmikroskopische Aufnahmen erstellt, die als Grundlage für Strukturanalysen wie Rauigkeitsmessungen verwendet wurden.

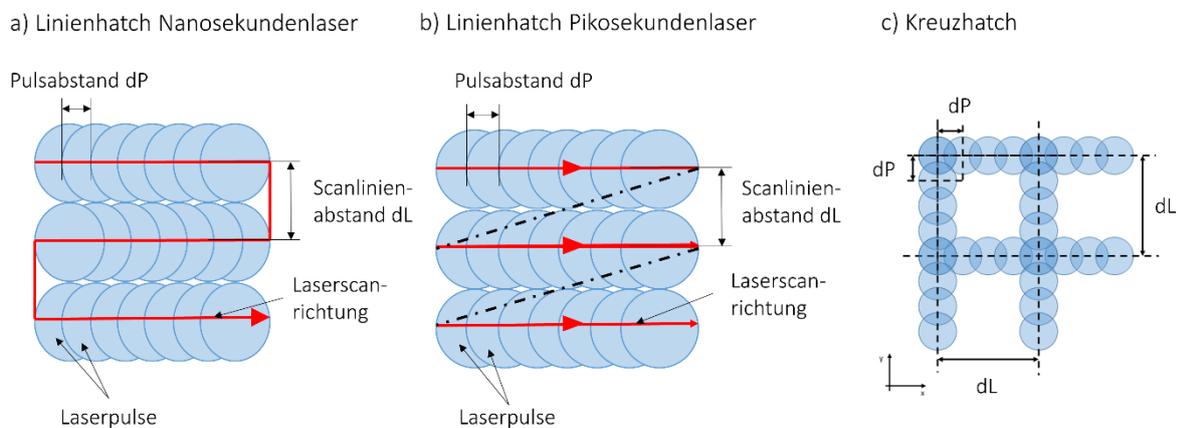


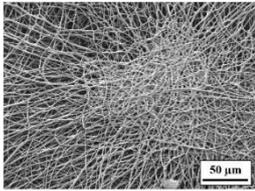
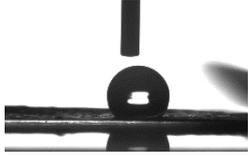
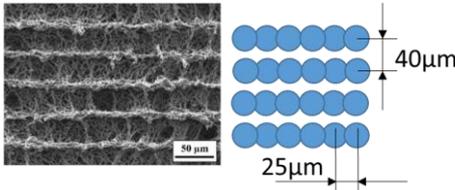
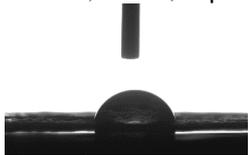
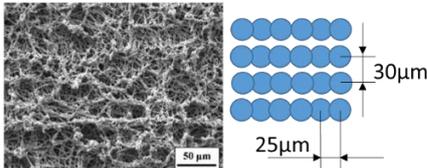
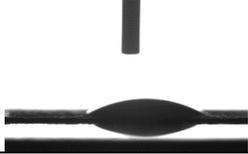
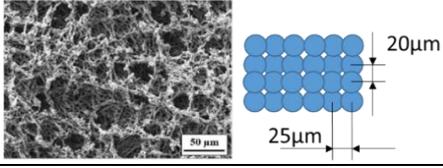
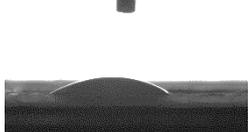
Abb. 4-10: Laserscanstrategien zur Oberflächenstrukturierung mittels Linienhatch für **a)** UV-Nanosekundenlaser, **b)** UV-Pikosekundenlaser und **c)** Kreuzhatch

Die elektrogessponnenen PLLA-Vliese wurden mit den oben beschriebenen Laserscanstrategien strukturiert. Der Einfluss der verwendeten Parameter Pulsabstand dP , Linienabstand dL , Laserfluenz F und Pulsdauer τ auf das Benetzungsverhalten mit Wasser sowie auf die Oberflächenrauigkeit wurde untersucht. Die Messung der Oberflächenrauigkeit erfolgte mittels Konfokalmikroskopie. Der Einfluss der Pulsdauer wird dabei durch den Einsatz zweier UV-Laserquellen mit gleicher Wellenlänge von 355 nm , jedoch unterschiedlichen Pulsdauern von $1,9 \text{ ns}$ (UVNS1) und 15 ps (UVPS) realisiert.

4.3.1. Laserstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies mit UV-Nanosekundenlaser

Die PLLA-Nanofaservliese wurden mit einem UVNS-Laser (UVNS1, Tab. 2-3) mit einer Wellenlänge von 355nm großflächig strukturiert, wobei die Laserpulsdauer 1,9 ns betrug. Dabei wurde der Einfluss des Pulsabstandes dP und des Scanlinienabstandes dL untersucht. In Tab. 4-8 sind die Ergebnisse der Oberflächenstrukturierungen durch Bearbeitung mit UVNS-Laserpulsen zusammengefasst. Der Scanlinienabstand dL variiert von 40 µm (Exp. N1) bis 20 µm (Exp. N3). Bei diesen Experimenten betrugen die Laserfluenz 47 J/cm², und der Abstand der Pulse dP 25 µm.

Tab. 4-8: REM- Aufnahmen, Kontaktwinkel und Rauigkeit sRa von PLLA-Nanofaservlies nach der Bearbeitung mit einem UV-Nanosekundenlaser ($F = 47 \text{ J/cm}^2$, $\tau = 1.9 \text{ ns}$, $dP = 25 \text{ }\mu\text{m}$) und **Variation des Linienabstandes dL.**

Exp. #	Laserparameter	REM-Aufnahmen	Kontaktwinkel, Rauigkeit
REF	Referenz: unbehandeltes PLLA-Nanofaservlies		$\theta = 135^\circ$, $sRa = 0,78 \text{ }\mu\text{m}$ 
N1	$F = 47 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 50 \text{ }\mu\text{J}$) $dL = 40 \text{ }\mu\text{m}$ $dP = 25 \text{ }\mu\text{m}$ $v = 5 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 78^\circ$, $sRa = 3,33 \text{ }\mu\text{m}$ 
N2	$F = 47 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 50 \text{ }\mu\text{J}$) $dL = 30 \text{ }\mu\text{m}$ $dP = 25 \text{ }\mu\text{m}$ $v = 5 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 31^\circ$, $sRa = 2,08 \text{ }\mu\text{m}$ 
N3	$F = 47 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 50 \text{ }\mu\text{J}$) $dL = 20 \text{ }\mu\text{m}$ $dP = 25 \text{ }\mu\text{m}$ $v = 5 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 21^\circ$, $sRa = 3,24 \text{ }\mu\text{m}$ 

Unbehandeltes PLLA-Nanofaservlies ist hydrophob und der Wasserkontaktwinkel beträgt 135° (siehe Tab. 4-8, REF). Ein einzelner Nanosekundenlaserpuls erzeugt auf PLLA-Nanofaservlies bei einer Laserfluenz von 47 J/cm² ein Sackloch mit einem Durchmesser von ca. 25-30 µm. Bei einem Pulsabstand von dP=25 µm (Exp. N1-N3) überlappen sich die einzelnen Laserpulse, wodurch eine Linienstruktur mit einer Tiefe von 15-20 µm entsteht (Exp. N1). Bei einem Linienabstand $dL > 30 \text{ }\mu\text{m}$ bleibt zwischen den gelaserten Linien ein Steg mit unbehandeltem Material übrig, und es entsteht eine Rillenstruktur (Abb. 4-11, Exp. N1) mit einem hydrophilen Benetzungsverhalten ($KW = 78^\circ$). Bei kleineren Linienabständen ($dL \leq 30 \text{ }\mu\text{m}$) erfolgt durch den Überlapp in X- und Y-Richtung ein großflächiger Materialabtrag (Tab. 4-8, Exp. N2 und N3). Dabei sinkt der Kontaktwinkel deutlich auf bis zu 21°. Die Fasern sind ungleichmäßig verteilt, wodurch kompaktere und weniger kompakte Bereiche entstehen.

(siehe z.B. N3). Die gemessene Oberflächenrauigkeit der laserstrukturierten Oberflächen ist stark verändert im Vergleich zum unbehandelten Nanofaservlies.

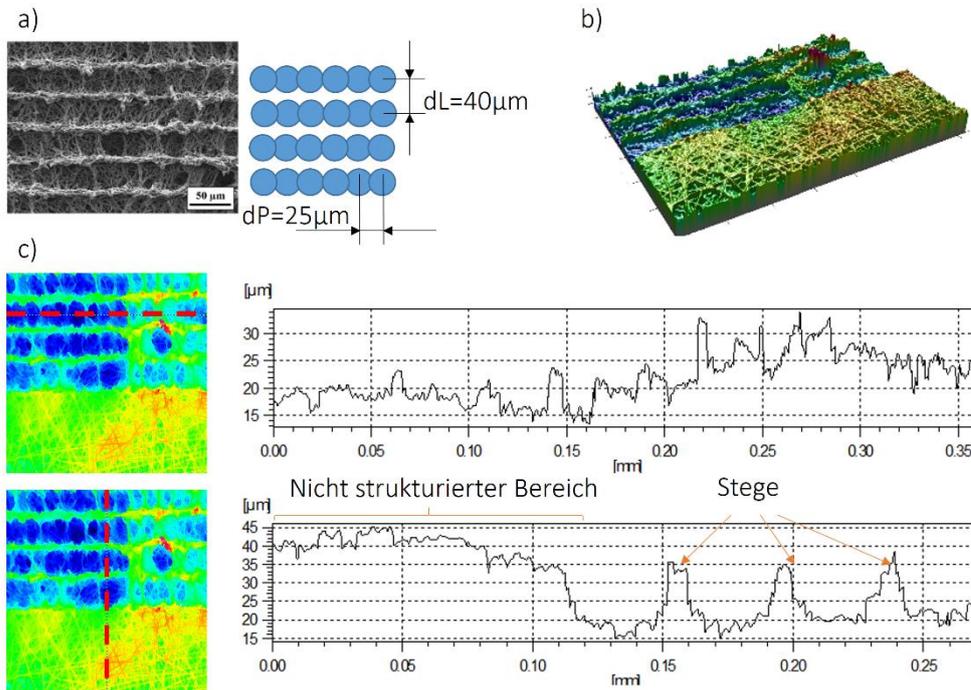


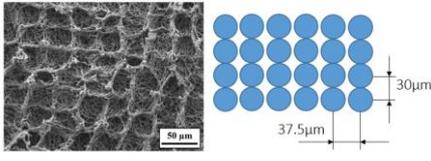
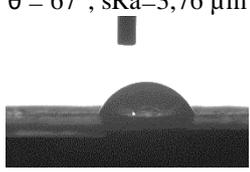
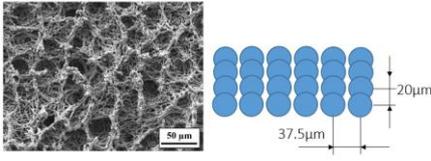
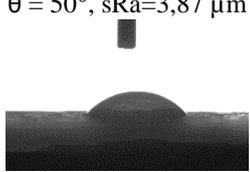
Abb. 4-11: REM-Aufnahmen und aus Konfokalaufnahmen ermittelte Oberflächenprofile von Experiment N1 aus Tab. 4-8. a) REM-Aufnahme mit schematischer Darstellung der Laserpuls. b) Isometrische Ansicht des konfokalen Messbereiches. c) konfokale Höhenprofile entlang der roten gestrichelten Linien.

Analog zu den in Tab. 4-8 dargestellten Ergebnisse wurde bei den in Tab. 4-9 dargestellten Ergebnissen ebenfalls der Scanlinienabstand dL zwischen 20 und 40 μm variiert. Die Fluenz betrug ebenfalls 47 J/cm^2 . Der Pulsabstand dP wurde jedoch durch Änderung der Scangeschwindigkeit auf 37,5 μm erhöht. Dadurch entsteht bei $dL \geq 30 \mu\text{m}$ ein Lochmuster mit deutlich erkennbaren Löchern (Tab. 4-9, N4 und N5). Bei $dL < 30 \mu\text{m}$ ist eine Rillenstruktur zu erkennen, die um 90° verdreht zur Bearbeitungsrichtung entsteht (Exp. N6). Durch einen Versatz der Startpunkte der gelaserten Linien kann dieses Rillenmuster verzerrt sein. Mit abnehmendem Linienabstand dL nimmt der gemessene Wasserkontaktwinkel deutlich ab (Tab. 4-9). Eine Reduzierung der Pulsabstände in X- und Y-Richtung durch Verringerung von dP und dL kann somit das Benetzungsverhalten von hydrophob in hydrophil verändern.

Tab. 4-9: REM- Aufnahmen, Kontaktwinkel und Rauigkeit sRa von PLLA-Nanofaservlies nach der Bearbeitung mit einem UV-Nanosekundenlaser ($F = 47 \text{ J}/\text{cm}^2$, $\tau = 1.9 \text{ ns}$, $dP = 37,5 \mu\text{m}$) und Variation des Linienabstandes dL .

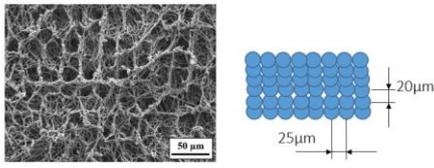
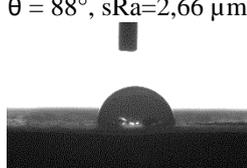
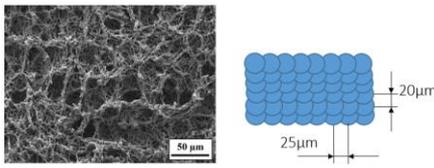
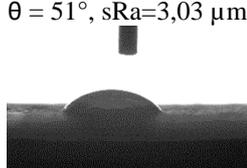
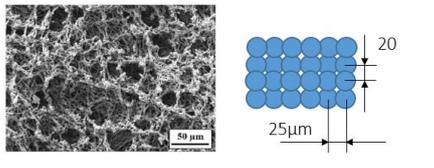
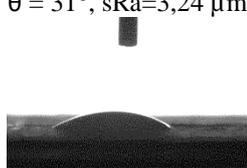
Exp. #	Laserparameter	REM-Aufnahmen	Kontaktwinkel, Rauigkeit
N4	$F = 47 \text{ J}/\text{cm}^2$ ($Q = 50 \mu\text{J}$) $dL = 40 \mu\text{m}$ $dP = 37.5 \mu\text{m}$ $v = 7,5 \text{ mm}/\text{s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 104^\circ$, $sRa = 3,68 \mu\text{m}$

Fortsetzung von Tab. 4-9: REM- Aufnahmen, Kontaktwinkel und Rauigkeit sRa von PLLA-Nanofaservlies nach der Bearbeitung mit einem UV-Nanosekundenlaser ($F = 47 \text{ J/cm}^2$, $\tau = 1.9 \text{ ns}$, $dP = 37,5 \mu\text{m}$) und Variation des Linienabstandes dL .

Exp. #	Laserparameter	REM-Aufnahmen	Kontaktwinkel, Rauigkeit
N5	$F = 47 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 50 \mu\text{J}$) $dL = 30 \mu\text{m}$ $dP = 37.5 \mu\text{m}$ $v = 7,5 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 67^\circ$, $sRa = 3,76 \mu\text{m}$ 
N6	$F = 47 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 50 \mu\text{J}$) $dL = 20 \mu\text{m}$ $dP = 37.5 \mu\text{m}$ $v = 7,5 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 50^\circ$, $sRa = 3,87 \mu\text{m}$ 

Der Einfluss der Fluenz des UV-Nanosekundenlasers (UVNS1, Tab. 2-3) auf die Benetzbarkeit der Oberfläche von PLLA-Nanofaservlies wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 4-10 für $dP = 25 \mu\text{m}$ und $dL = 20 \mu\text{m}$ zusammengefasst. Mit zunehmender Fluenz nimmt der Kontaktwinkel ab. Bei unterschiedlichen Laserfluenzen verändern sich die Durchmesser der erzeugten Strukturen von $14 \mu\text{m}$ ($F = 28 \text{ J/cm}^2$) auf $22 \mu\text{m}$ ($F = 38 \text{ J/cm}^2$) bzw. $30 \mu\text{m}$ ($F = 47 \text{ J/cm}^2$). Bei gleichen Puls- und Linienabständen wird der Überlapp der Pulse mit größerer Laserfluenz vergrößert, was zu einer Verringerung des gemessenen Kontaktwinkels von 88° bei $F = 28 \text{ J/cm}^2$ auf 21° bei $F = 47 \text{ J/cm}^2$ führt (Abb. 4-12).

Tab. 4-10: Änderung des Wasserkontaktwinkels auf PLLA-Nanofaservlies durch Variation der Laserfluenz F . $\tau = 1.9 \text{ ns}$, $dP = 25 \mu\text{m}$, $dL = 20 \mu\text{m}$.

Exp. #	Laserparameter	REM-Aufnahmen	Kontaktwinkel, Rauigkeit
N7	$F = 28 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 30 \mu\text{J}$) $dL = 20 \mu\text{m}$ $dP = 25 \mu\text{m}$ $v = 5 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 88^\circ$, $sRa = 2,66 \mu\text{m}$ 
N8	$F = 38 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 40 \mu\text{J}$) $dL = 20 \mu\text{m}$ $dP = 25 \mu\text{m}$ $v = 5 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 51^\circ$, $sRa = 3,03 \mu\text{m}$ 
N9	$F = 47 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 50 \mu\text{J}$) $dL = 20 \mu\text{m}$ $dP = 25 \mu\text{m}$ $v = 5 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (horizontal)		$\theta = 31^\circ$, $sRa = 3,24 \mu\text{m}$ 

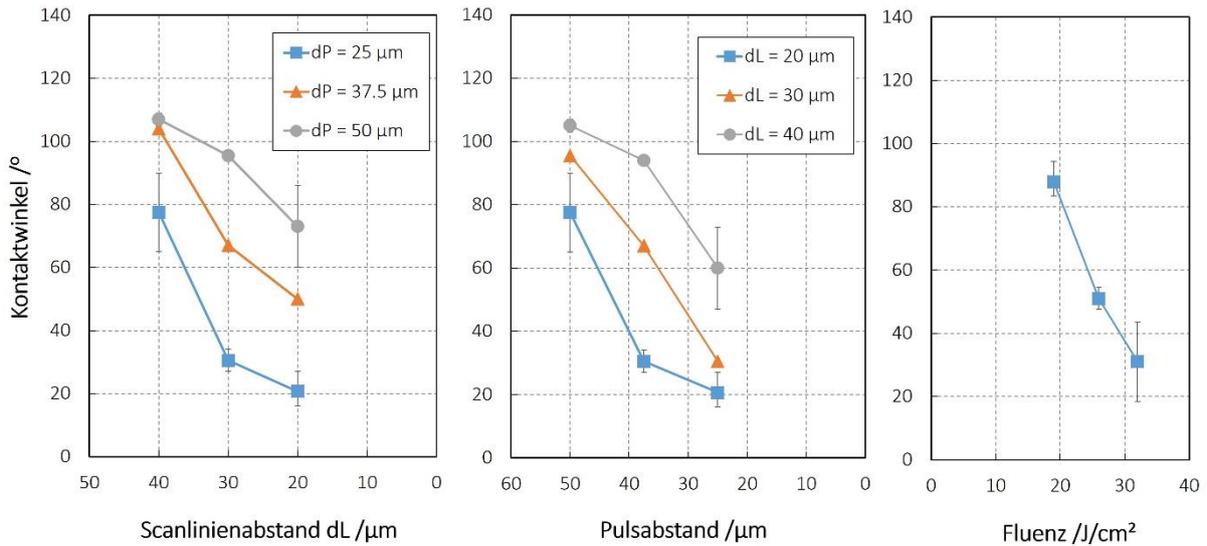


Abb. 4-12: Gemessene Kontaktwinkel nach UV-Nanosekundenstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies in Abhängigkeit von den eingesetzten Laserparametern. **a)** Der Kontaktwinkel als Funktion von dem Scanlinienabstand dL bei verschiedenen Pulsabständen dP bei $F=47 \text{ J}/\text{cm}^2$. **b)** Der Kontaktwinkel als Funktion von dP bei verschiedenen dL und $F=47 \text{ J}/\text{cm}^2$. **c)** Der Kontaktwinkel als Funktion von der Laserfluenz F bei $dL=20\mu\text{m}$ und $dP=25\mu\text{m}$.

Auf Grundlage der konfokalmikroskopisch bestimmten Oberflächenprofile (siehe bspw. Abb. 4-11) wurde die Oberflächenrauigkeit der laserstrukturierten Oberflächen gemessen. In Abb. 4-13 sind exemplarisch die beiden Rauigkeiten sRa und sRz in Abhängigkeit von den gemessenen Kontaktwinkeln dargestellt. Obwohl die Korrelation zwischen den Rauigkeiten und den gemessenen Kontaktwinkeln nur gering ist, zeichnet sich der Trend ab, dass in einem Bereich zwischen etwa 60° und etwa 100° die Rauigkeiten am größten sind. Es ist zu erkennen, dass bei gleichen Rauigkeiten unterschiedliche Kontaktwinkel gemessen werden können.

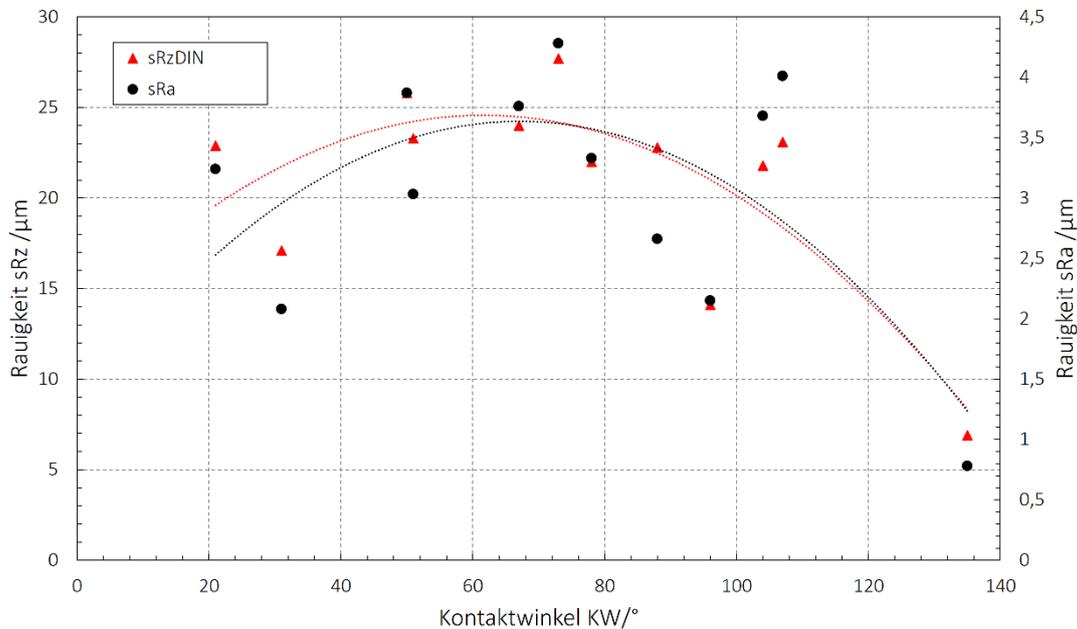


Abb. 4-13: Änderung des statischen Wasserkontaktwinkels KW in Abhängigkeit von den gemessenen Oberflächenrauigkeiten sRa und sRz für UV-Nanosekundenstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies. Die gestrichelten Linien sind unter der Annahme eines quadratischen Zusammenhangs zwischen Rauigkeit und Kontaktwinkel an die experimentellen Daten angepasst.

Auf Grundlage von REM-Aufnahmen wurde entsprechend dem Ansatz aus dem Cassie-Baxter-Modell die benetzte Fläche f durch Einfärbung der oberflächennahen hellen Bereiche bestimmt. Bei den stark strukturierten Proben, bei denen der gemessene Kontaktwinkel sehr klein ist, gibt es keine ausgeprägten Plateaus, so dass der Tropfen vollständig auf dem Material aufliegen kann. Daher ist die benetzte Fläche bei diesen Proben am größten. Bei weniger stark strukturierten Proben kann die Situation eintreten, dass der Tropfen nur auf den Plateaus aufliegt, während der Raum zwischen den Plateaus mit Luft gefüllt bleibt und daher dieser Teil der Fläche nicht benetzt ist. Dies trifft z.B. auf unbehandeltes Vlies zu. Wird das unbehandelte Vlies nicht berücksichtigt, ist ein linearer Zusammenhang zwischen der benetzten Fläche auf den gelaserten Proben und dem Kontaktwinkel zu beobachten (Abb. 4-14).

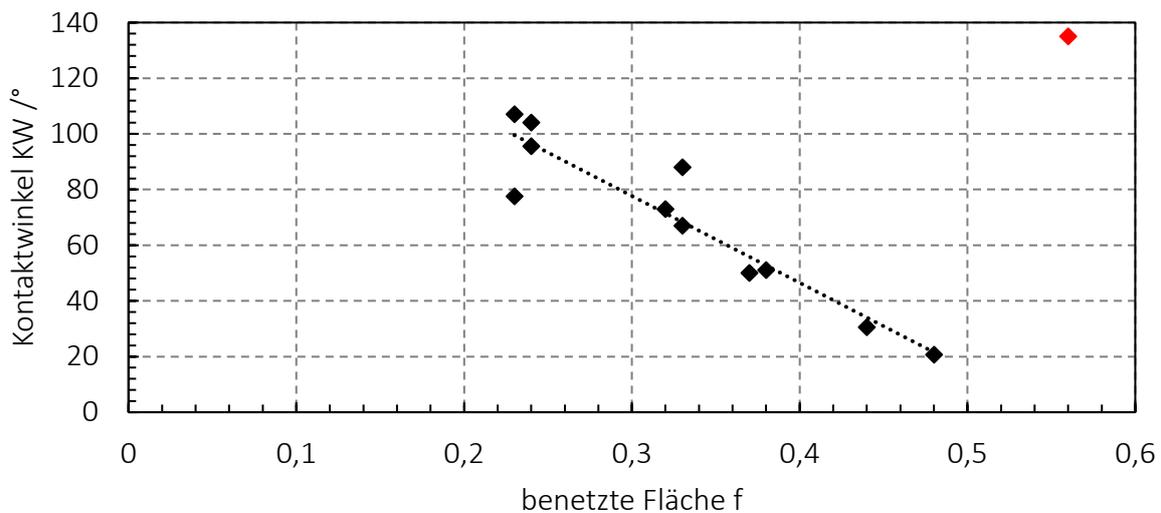


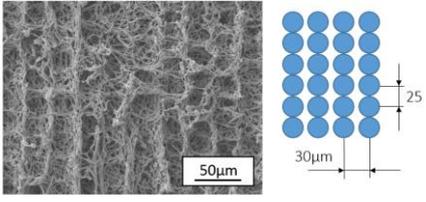
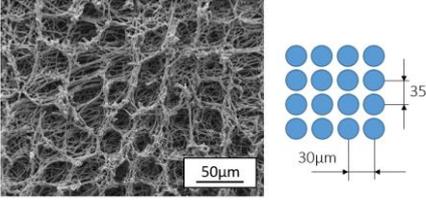
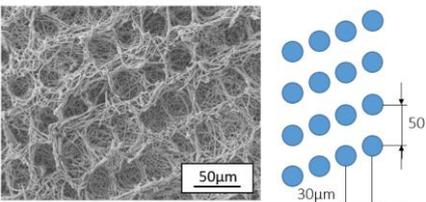
Abb. 4-14: Änderung des statischen Wasserkontaktwinkels bei unterschiedlicher benetzter Fläche f der laserstrukturierten Proben (UV-Nanosekundenlaser) aus **PLLA-Nanofaservlies** (Exp. N1-N9 und ergänzende Messungen). Der Messwert für das **unbehandelte Nanofaservlies** ist rot gekennzeichnet.

4.3.2. Laserstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies mit UV-Pikosekundenlaser

Die PLLA-Nanofaservliese wurden mit einem UV-Pikosekundenlaser (UVPS, $\lambda=355$ nm, $\tau=15$ ps) großflächig strukturiert, wobei der Einfluss der Laserparameter auf das Benetzungsverhalten durch Änderung des Pulsabstandes dP und des Scanlinienabstandes dL untersucht wurde. Die Änderung des Pulsabstandes erfolgte durch Änderung der Scangeschwindigkeit bei einer konstanten Pulsfolgefrequenz von 200 Hz. Der Einfluss des Pulsabstandes bei zwei verschiedenen Scanlinienabständen dL ist in Tab. 4-11 und in Tab. 4-12 dargestellt.

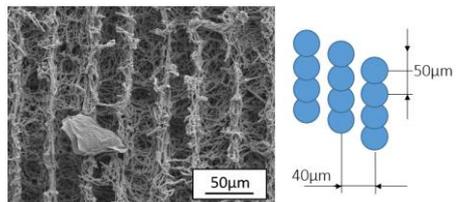
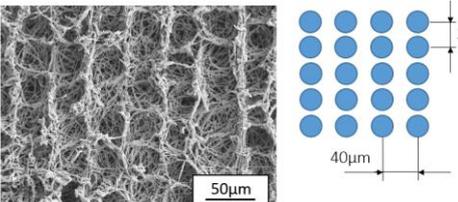
Die Fluenz beträgt bei allen Versuchen $13,46$ J/cm². Bei dieser Fluenz beträgt der Einzelpulsdurchmesser D auf PLLA-Nanofaservlies ca. $30-35$ μm (siehe Abb. 4-4). Die REM-Aufnahmen in Tab. 4-11 zeigen, wie sich mit zunehmendem Pulsabstand dP die Struktur des strukturierten PLLA-Nanofaservlieses bei gleichbleibendem Linienabstand dL verändert. Bei einem Pulsabstand von 25 μm (Tab. 4-11, Exp. P1) entstehen durch Überlappung der Pulse Rillen. Ein Pulsabstand von 35 μm führt zur Entstehung von Stegen zwischen ungelasertem Material und gelaserten Linien, während bei einem dP von 50 μm ein Lochmuster entsteht (P3). Der Kontaktwinkel ist dennoch unabhängig von dP und unterscheidet sich nur geringfügig von dem des unbehandelten Nanofaservlieses.

Tab. 4-11: Änderung des Wasserkontaktwinkels auf PLLA-Nanofaservlies durch **Variation des Pulsabstandes dP** bei $F = 13,46 \text{ J/cm}^2$, $\tau = 15 \text{ ps}$, und $dL = 30 \text{ }\mu\text{m}$.

Exp. #	Laserparameter	REM-Aufnahmen	Kontaktwinkel
P1	$F = 13,46 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 20 \text{ }\mu\text{J}$) $dL = 30 \text{ }\mu\text{m}$ $dP = 25 \text{ }\mu\text{m}$ $v=5 \text{ mm/s}$ $f=200 \text{ Hz}$ Linienhatch (vertikal)		$\theta = 128^\circ$
P2	$F = 13,46 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 20 \text{ }\mu\text{J}$) $dL = 30 \text{ }\mu\text{m}$ $dP = 35 \text{ }\mu\text{m}$ $v=7 \text{ mm/s}$ $f=200 \text{ Hz}$ Linienhatch (vertikal)		$\theta = 131^\circ$
P3	$F = 13,46 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 20 \text{ }\mu\text{J}$) $dL = 30 \text{ }\mu\text{m}$ $dP = 50 \text{ }\mu\text{m}$ $v=10 \text{ mm/s}$ $f=200 \text{ Hz}$ Linienhatch (vertikal)		$\theta = 133^\circ$

Bei einem konstanten dL von $40 \text{ }\mu\text{m}$ ist der Abstand der gelaserten Linien größer als der Einzelpulsdurchmesser. Dadurch wird eine Rillenstruktur erzeugt. Mit zunehmendem Linienabstand dL ist die Rillenstruktur deutlicher ausgeprägt (Tab. 4-12, Exp. P4-P6). Ein Lochmuster entsteht auf der Oberfläche (Exp. P2, P3 und P6), wenn der Pulsabstand (dP) größer ist als der Lochdurchmesser.

Tab. 4-12: Änderung des Wasserkontaktwinkels auf PLLA-Nanofaservlies durch **Variation des Pulsabstandes dP** bei $F = 13,46 \text{ J/cm}^2$, $\tau = 15 \text{ ps}$, und $dL = 40 \text{ }\mu\text{m}$.

Exp. #	Laserparameter	REM-Aufnahmen	Kontaktwinkel
P4	$F = 13,46 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 20 \text{ }\mu\text{J}$) $dL = 40 \text{ }\mu\text{m}$ $dP = 25 \text{ }\mu\text{m}$ $v=5 \text{ mm/s}$ $f=200 \text{ Hz}$ Linienhatch (vertikal)		$\theta = 129^\circ$
P5	$F = 13,46 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 20 \text{ }\mu\text{J}$) $dL = 40 \text{ }\mu\text{m}$ $dP = 35 \text{ }\mu\text{m}$ $v=7 \text{ mm/s}$ $f=200 \text{ Hz}$ Linienhatch (vertikal)		$\theta = 129^\circ$

Fortsetzung von Tab. 4-12: Änderung des Wasserkontaktwinkels auf PLLA-Nanofaservlies durch Variation des Pulsabstandes dP bei $F = 13,46 \text{ J/cm}^2$, $\tau = 15 \text{ ps}$, und $dL = 40 \mu\text{m}$.

Exp. #	Laserparameter	REM-Aufnahmen	Kontaktwinkel
P6	$F = 13,46 \text{ J/cm}^2$ ($Q = 20 \mu\text{J}$) $dL = 40 \mu\text{m}$ $dP = 50 \mu\text{m}$ $v = 10 \text{ mm/s}$ $f = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch (vertikal)		$\theta = 133^\circ$

Im Gegensatz zum Nanosekundenlaser (max. $f_{\text{rep}}=200 \text{ Hz}$) kann der Pikosekundenlaser mit einer Pulsfolgefrequenz von 200 kHz arbeiten, was eine deutlich schnellere Bearbeitung ermöglicht. Der Einfluss der Laserfluenz und der Pulsfolgefrequenz auf den statischen Wasserkontaktwinkel ist für die PS-Strukturierung in Abb. 4-15 dargestellt. Bei einer Pulsfolgefrequenz von $f_{\text{rep}}=1 \text{ kHz}$, einem Pulsabstand von $25 \mu\text{m}$ und einem Linienabstand von $20 \mu\text{m}$ hat der Kontaktwinkel ähnliche Werte wie der des unbehandelten Nanofaservlieses. Die Erhöhung der Laserfluenz reduziert dabei den Kontaktwinkel leicht. Bei kleinen Puls- und Linienabständen ($dP=4 \mu\text{m}$, $dL=8 \mu\text{m}$) und einer Pulsfolgefrequenz von 50 kHz beträgt der Kontaktwinkel 145° - 160° , und erzeugt damit eine hydrophobere Oberfläche im Vergleich zum unbehandelten PLLA-Nanofaservlies ($\text{KW}=135^\circ$). Mit zunehmender Laserfluenz steigt der Kontaktwinkel leicht.

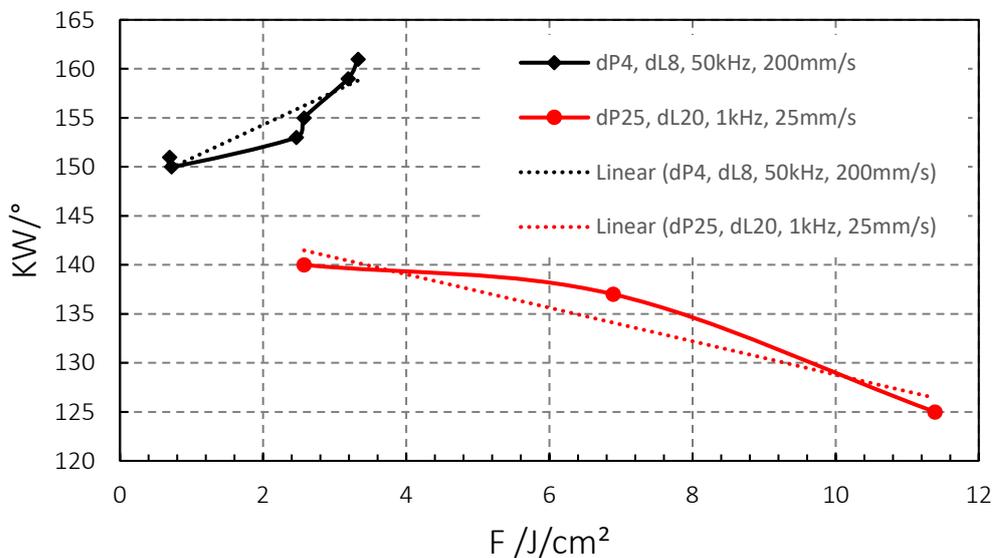


Abb. 4-15: Einfluss der Laserfluenz F auf den Wasserkontaktwinkel von PLLA-Nanofaservlies bei Pulsfolgefrequenzen von 1 kHz und 50 kHz . Scanstrategie: Linienhatch

Ergänzende FTIR- und XPS-Messungen sollten zeigen, ob der Einfluss der Laserstrukturierung auf das Benetzungsverhalten durch UVNS- und UVPS-Laser durch eine Änderung der Oberflächenchemie hervorgerufen wurde. In Abb. 4-16 ist das FTIR-Spektrum von unbehandelten Nanofaservlies im Vergleich zu einem mittels UV strukturierten PLLA-Nanofaservlies dargestellt. Anhand der charakteristischen Peaks kann keine chemische Änderung festgestellt werden. Mittels XPS-Messungen wurden zudem die Anteile von polaren Sauerstoffgruppen

und unpolaren Kohlenstoffgruppen auf der Oberfläche der Proben bestimmt, die die größte Änderung des Benetzungsverhaltens im Vergleich zum unbehandelten PLLA-Nanofaservlies aufzeigten (Tab. 4-13). Für unbehandeltes Vlies wurde ein Kohlenstoffanteil von ca. 65% und Sauerstoffanteil von ca. 34% gemessen. Ähnliche Werte konnten auf den mittels UVNS-Laser strukturierten Proben gemessen werden, die ein hydrophiles Benetzungsverhalten zeigen. Auf strukturierten superhydrophoben Nanofaservliesproben, die mittels UVPS-Laser bearbeitet wurden, konnte ein leicht erhöhter Sauerstoffanteil von ca. 40% und ein etwas geringerer Kohlenstoffanteil von ca. 61% gemessen werden.

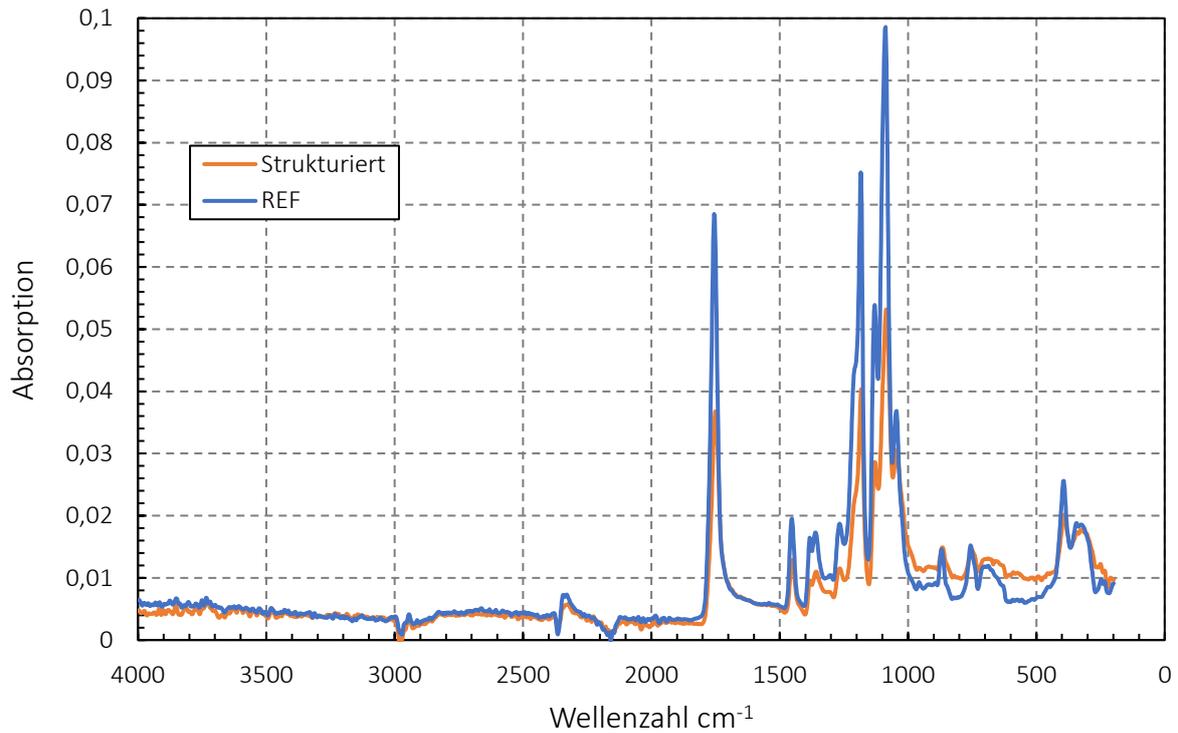


Abb. 4-16: FTIR-Spektrum von **unbehandeltem** und mittels UV-Nanosekundenlaser (UVNS1, $F=50\mu\text{J}$, $f=200\text{Hz}$, $v=5\text{mm/s}$, Linienhatch, $dL=30\mu\text{m}$, $dP=25\mu\text{m}$) **strukturierten PLLA-Nanofaservlies**.

Tab. 4-13: XPS-Messungen von unbehandeltem und laserstrukturiertem **PLLA-Nanofaservlies**.

Laserquelle	Unbehandeltes PLLA-Nanofaservlies	UVNS-Strukturierung	UVPS-Strukturierung
Laserparameter		$F = 47 \text{ J/cm}^2$ $dL = 30 \mu\text{m}$ $dP = 25 \mu\text{m}$ $f_{\text{rep}} = 200 \text{ Hz}$ Linienhatch	$F = 2.6 \text{ J/cm}^2$ $dL = 4 \mu\text{m}$ $dP = 4 \mu\text{m}$ $f_{\text{rep}} = 50 \text{ kHz}$ Linienhatch
Kontaktwinkel	Hydrophob $\theta: 135^\circ$	Hydrophil $\theta: 31^\circ$	Superhydrophob $\theta: 153^\circ$
C-Anteil	C: 65.5 %	C: 64.8%	C: 60.8%
O-Anteil	O: 34.1 %	O: 35.0%	O: 39.2%

4.4. Zellbesiedlungsversuche laserstrukturierter Nanofaservliese

Benetzungseigenschaften von Vliesen mit Wasser kann das Adhäsions- und Wachstumsverhalten von Zellen beeinflussen. Das Benetzungsverhalten von Materialien ist für das Tissue Engineering relevant, da zur Zellbesiedlung ein Nährmedium erforderlich ist, das die Nährstoffversorgung der Zellen während der Zellkultivierung gewährleistet. Das Benetzungsverhalten kann durch Laserstrukturierung verändert werden [82].

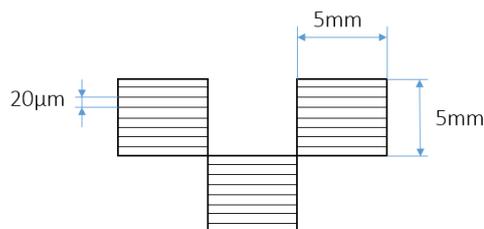
Die Beeinflussung der Zellbesiedlung durch Laserstrukturierung elektrogessponnener Nanofaservliese wurde anhand von strukturierten PLLA- und PA-6 Nanofaservliesen und einer Zellbesiedlung mit 3T3-Fibroblasten und SW-1353-Chondrozyten untersucht. Fibroblasten stellen eine essenzielle Komponente des Bindegewebes dar und spielen eine zentrale Rolle bei der Wundheilung und Regeneration [8]. Chondrozyten sind Knorpelgewebszellen, die in allen Knorpelgeweben (hyaliner Knorpel, elastischer Knorpel, Faserknorpel) im menschlichen Körper, wie z.B. in Bandscheiben oder Ohrmuscheln, vorkommen. Bei den SW-1353-Chondrozyten handelt es sich um eine Zelllinie aus menschlichen Knochenchondrosarkomen. Die Zellbesiedlungsversuche und REM-Aufnahmen wurden am Fraunhofer IMWS (Halle/S.) durchgeführt.

4.4.1. Zellbesiedlung auf PLLA-Nanofaservlies

Die Oberflächenstrukturierung der PLLA-Nanofaservliese fand entsprechend den Laserparametern und Hatchstrategien, wie in Abb. 4-17 illustriert, statt. Für die Strukturierung kam der UVNS-Laser (UVNS1, Tab. 2-3) zum Einsatz, da dieser, wie in den vorangegangenen Experimenten aufgezeigt, die Erzeugung von hydrophilen und hydrophoben Oberflächen ermöglicht. Es wurden zwei Parametersätze ausgewählt, um Proben mit leicht hydrophoben Bereichen ($KW \sim 107^\circ$) und Proben mit hydrophilen Bereichen ($KW \sim 21-31^\circ$) zu erzeugen. Die Proben wurden so bestrahlt, dass ein Schachbrettmuster mit strukturierten und unstrukturierten Bereichen entstand (Abb. 4-17). Die Kantenlänge der quadratischen Bereiche betrug 5 mm. Die Proben wurden anschließend mit SW-1353-Chondrozyten gemäß den für die PA-6-Nanofaservliesen beschriebenen Prozeduren (Abschnitt 3.5) besiedelt.

Parametersatz 1:

UVNS1 355nm, Linienhatch,
 $F=47 \text{ J/cm}^2$, $f=200\text{Hz}$,
 $v=5\text{mm/s}$, $NE=1$
 $KW=21-31^\circ$



Parametersatz 2:

UVNS1 355nm, Linienhatch,
 $F=47 \text{ J/cm}^2$, $f=200\text{Hz}$,
 $v=10\text{mm/s}$, $NE=1$
 $KW=107^\circ$

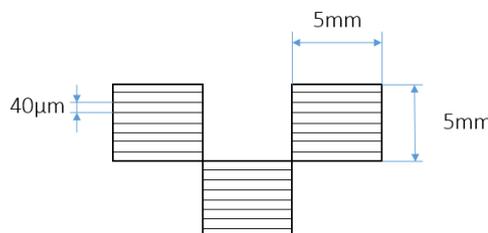


Abb. 4-17: Laserparameter und Bearbeitungsmuster der laserstrukturierten Proben aus PLLA-Nanofaservlies für die Zellbesiedlungsversuche. Der obere Parametersatz erzeugt eine hydrophile Oberfläche und der untere eine leicht hydrophobe Oberfläche.

Die Proben wurden nach 24, 48 und 72 Stunden fixiert und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse der Besiedlung auf Vliesen die nach dem ersten Parametersatz (hydrophob/hydrophil) behandelt wurden sind in Abb. 4-18 und die nach dem zweiten Parametersatz (hydrophob/hydrophob) behandelten in Abb. 4-19 dargestellt.

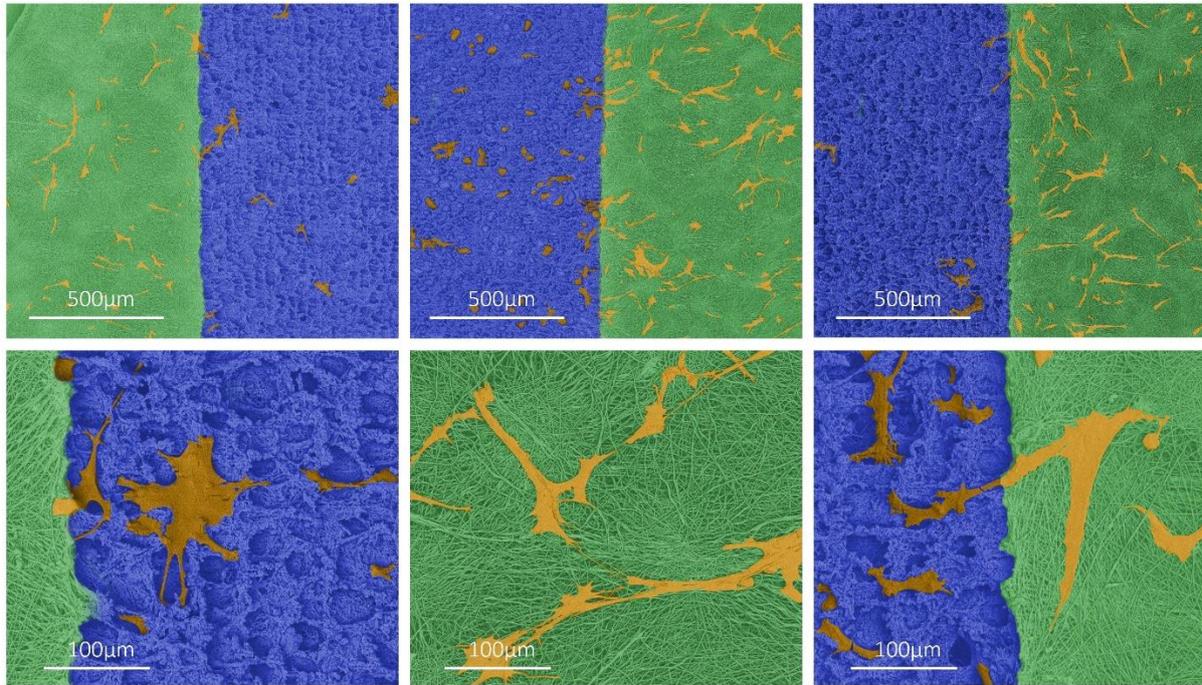


Abb. 4-18: REM-Aufnahmen von mit SW-1353-Chondrozyten besiedelten, laserstrukturierten (**Parametersatz 1**) PLLA-Nanofaservliesen nach **Links:** 24h, **Mitte:** 48h und **Rechts:** 72h Zellbesiedlung. Die Aufnahmen wurden eingefärbt. **grün:** unbehandeltes Vlies, **blau:** laserstrukturierter Bereich, **orange:** Zellen.

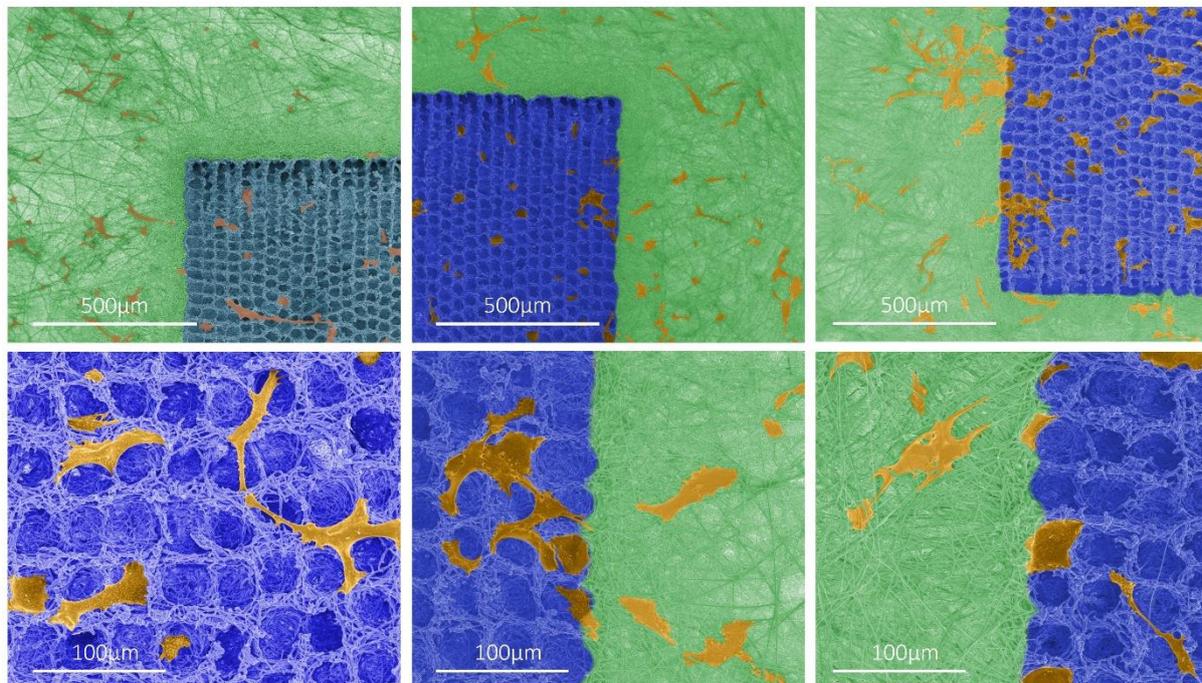


Abb. 4-19: REM-Aufnahmen von mit SW-1353-Chondrozyten besiedelten, laserstrukturierten (**Parametersatz 2**) PLLA-Nanofaservliesen nach **Links:** 24h, **Mitte:** 48h und **Rechts:** 72h Zellbesiedlung. Die Aufnahmen wurden eingefärbt. **grün:** unbehandeltes Vlies, **blau:** laserstrukturierter Bereich, **orange:** Zellen.

Bei allen in Abb. 4-19 gezeigten REM-Aufnahmen der Proben ist eine Zellbesiedlung zu erkennen, die jedoch auch nach 72 Stunden nicht flächendeckend ist. Es scheinen ähnlich viele Zellen auf den unbehandelten Bereichen zu siedeln wie auf den ebenfalls hydrophoben laserstrukturierten Bereichen. Es kann somit keine Präferenz beobachtet werden. Der Zellrasen bildet dabei eine eher längliche Form auf den unbehandelten Faserbereichen, während in den Waben der laserstrukturierten Bereiche eine entsprechend runde Form des Zellrasens ausgebildet wird. Bei den in Abb. 4-18 gezeigten REM-Aufnahmen kann eine leichte Präferenz der Zellen für die unbehandelten hydrophoben Bereiche des Vlieses im Vergleich zu den hydrophilen laserstrukturierten Bereichen beobachtet werden. Auch bei diesen Proben bildet der Zellrasen eher längliche Formen aus.

4.4.2. Zellbesiedlung auf PA-6-Nanofaservlies

Für Versuchsreihen auf Polyamid-6-Nanofaservlies wurden mittels UV-Pikosekundenlaserstrahlung schachbrettartige Strukturen mit gelaserten und nicht gelaserten Bereichen erzeugt. Die Größe jedes Schachbrettfeldes betrug $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Die Strukturierung der gelaserten Bereiche erfolgte kreuzweise, wobei zuerst Linien mit einer Scangeschwindigkeit von 400 mm/s , einer Pulsfolgefrequenz von 200 kHz und einer Laserfluenz von $0,4 \text{ J/cm}^2$ in einer Bearbeitungsrichtung erzeugt wurden. Der Abstand der parallelen Linien betrug $7 \mu\text{m}$. Im Anschluss wurde auf demselben Bereich mit denselben Bearbeitungsparametern ein zweiter Satz von parallelen Linien senkrecht zum ersten Satz von Linien erzeugt (Abb. 4-20).

UVPS 355nm, Kreuzhatch,
F=0,38 J/cm², f=200kHz,
v=400mm/s, NE=1

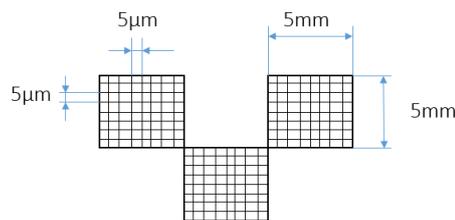


Abb. 4-20: Laserparameter und Bearbeitungsmuster für die Laserstrukturierung von **PA-6-Nanofaservliesproben** für die Zellbesiedlung mit SW-1353-Chondrozyten.

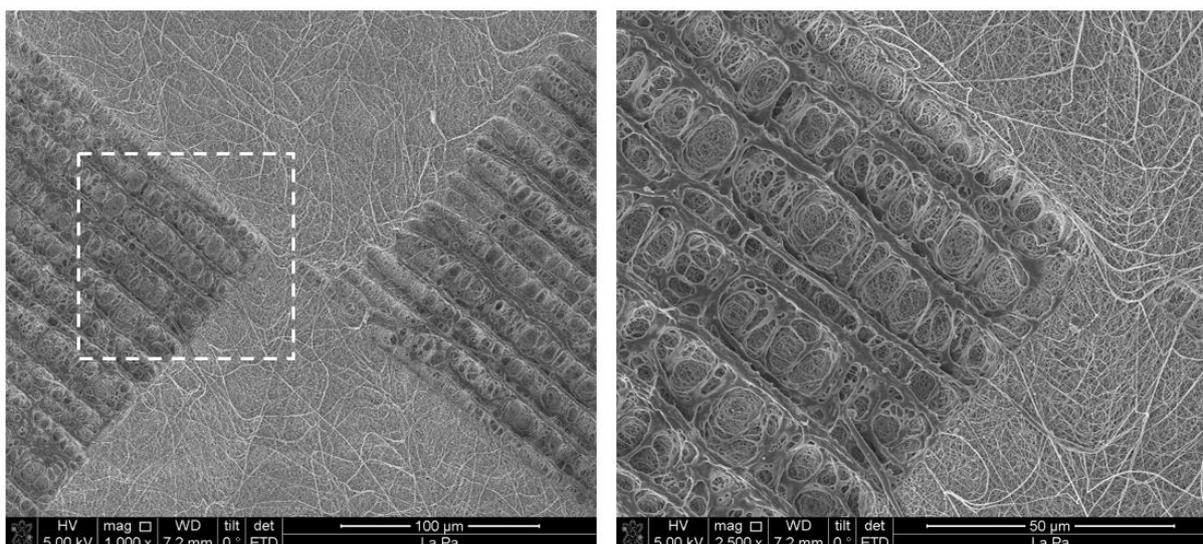


Abb. 4-21: REM-Aufnahmen eines **laserstrukturierten Nanofaservlieses aus PA-6**. **Links:** Eine schachbrettartige Struktur aus gelaserten (dunkel) und ungelaserten (hellere) Bereichen wurde auf einer Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ erzeugt. **Rechts:** Detailaufnahme des durch das weiße Rechteck gekennzeichneten Bereichs.

Im Gegensatz zur Primärstruktur des Nanofaservlieses ist an den Deckschichten der laserbestrahlten Bereiche die Faserstruktur nicht mehr sichtbar (Abb. 4-21). Anstelle von Nanofasern wird eine wabenartige oder längliche Hohlraumstruktur sichtbar. In den Waben sind die primären Nanofasern noch sichtbar (Abb. 4-22). Der typische Abstand der Waben beträgt ungefähr $5,5\ \mu\text{m}$ und entspricht genau dem Abstand zwischen den Scanlinien während der Bearbeitung.

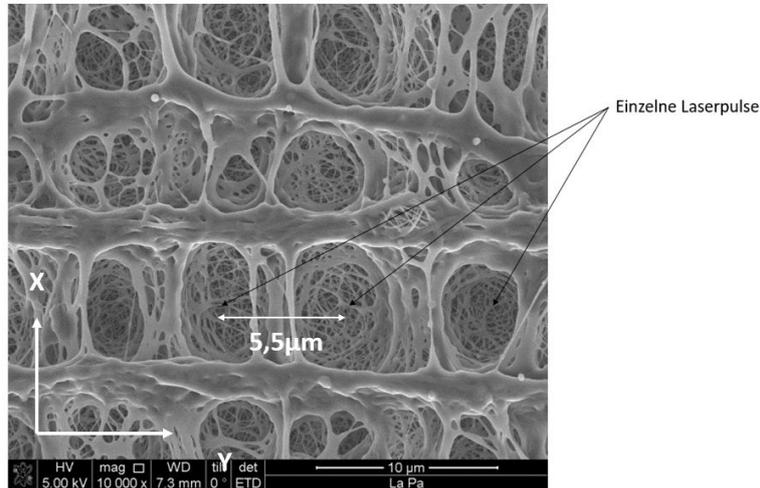


Abb. 4-22: REM-Aufnahme eines laserstrukturierten PA-6-Nanofaservlieses.

Ergänzend sind in Abb. 4-23 die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen der laserstrukturierten und unbehandelten Vliesbereiche gegenübergestellt. Wie bereits beschrieben, absorbiert das PA-6-Nanofaservlies die benetzende Flüssigkeit binnen weniger Sekunden. Der initiale Kontaktwinkel beträgt dabei rund 60° (Abb. 4-23, unbehandelt). Die laserstrukturierten Bereiche absorbieren ebenfalls die Flüssigkeit und weisen einen initialen Kontaktwinkel von $45\text{--}65^\circ$ auf.

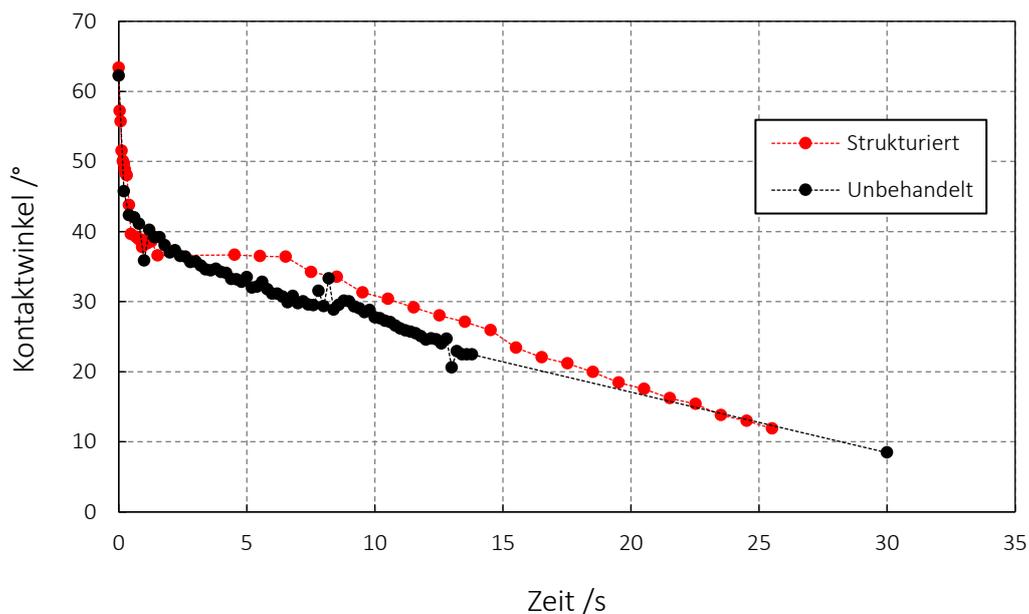


Abb. 4-23: Zeitliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels auf unbehandeltem PA-6-Nanofaservlies und nach dem Muster von Abb. 4-20 laserstrukturierten Proben.

Der Einfluss der unterschiedlichen Morphologie auf die Zelladhäsion wird mit der REM-Aufnahme in Abb. 4-24 gezeigt. Zur besseren Darstellung wurden die REM-Aufnahmen nachgefärbt. Die Aufnahme zeigt gelaserte und nicht gelaserte Vliesabschnitte nach 48 Stunden Zellkultivierung. Der obere Teil und der untere Teil stellen die Primärstruktur des Vlieses dar (grün eingefärbt), der linke und der rechte Teil zeigen die Zellen auf dem laserbestrahlten Bereich (blau eingefärbt). Die SW-1353-Chondrozyten sind orange eingefärbt.

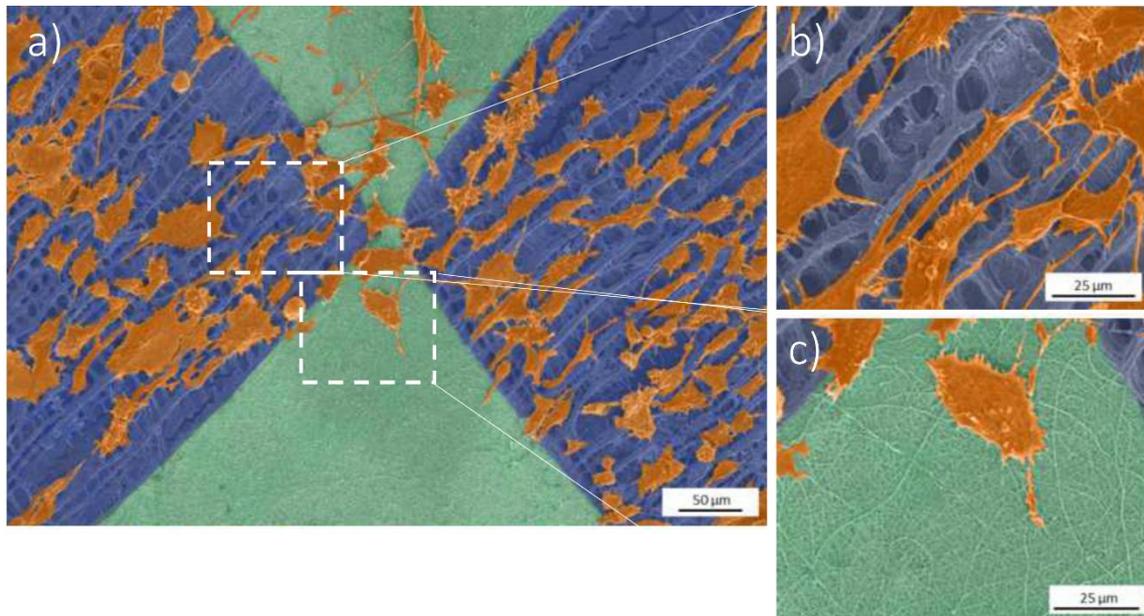


Abb. 4-24: a) REM-Aufnahme eines zellbesiedelten PA-6-Nanofaservlieses mit SW-1353-Chondrozyten nach 48h Zellkultivierung. Die Zellen (orange) siedeln überwiegend auf den laserstrukturierten Bereichen (blau) und weniger auf den ungelaserten Bereichen (grün). b) Detailansicht des gelaserten Bereiches c) Detailansicht des ungelaserten Bereiches. Modifiziert nach [97].

Der starke Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Zelladhäsion ist gut zu erkennen. Die strukturierten Bereiche sind fast vollständig mit Zellen bedeckt. Im Gegensatz dazu werden die unbehandelten Probenbereiche nicht durch Zellen besiedelt. Abb. 4-24b und Abb. 4-24c zeigen das inhomogene Zellwachstum im Detail. Der unbehandelte Vliesbereich ist außer im Randgebiet zu dem laserstrukturierten Bereich nicht mit Zellen bedeckt. Die Zellen orientieren sich hauptsächlich entlang der Stege der gelaserten Struktur.

In einer zweiten Versuchsreihe sollten die deutlichen Ergebnisse bei der Zellbesiedlung mit SW-1353-Chondrozyten anhand einer weiteren Zelllinie überprüft werden. Dazu wurden schachbrettartige Strukturen mittels Piko-sekundenlaserstrahlung (Wellenlänge von 532nm) aus gelaserten und nicht gelaserten Bereichen auf der Nanofaservliesoberfläche erzeugt und mit 3T3-Fibroblasten besiedelt. Die Größe der gelaserten Bereiche betrug jeweils $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Die Strukturierung der Bereiche erfolgte kreuzweise, wobei zuerst Linien mit einer Scangeschwindigkeit von 400 mm/s, einer Pulsfolgefrequenz von 200 kHz und einer Laserfluenz von $0,23 \text{ J/cm}^2$ in einer Bearbeitungsrichtung erzeugt wurden. Der Abstand der parallelen Linien betrug $2,5 \mu\text{m}$. Im Anschluss wurde im selben Bereich ein zweiter Satz von parallelen Linien senkrecht zum ersten Liniensatz mit gleichen Bearbeitungsparametern erzeugt (Abb. 4-25). Die Vliese wurden mit einer definierten Zellzahl inkubiert. Nach 14 und 21 Tagen Zellkultivierung wurden die Proben mittels REM untersucht.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4-26 und Abb. 4-27 dargestellt. In Abb. 4-26 ist zu erkennen, dass nach 14 Tagen ein Großteil der Zellen auf den gelaserten Bereichen (dunklere Bereiche) adhärirt sind. Deutlich weniger Zellen sind

in den unbehandelten Bereichen (hellere Bereiche) zu sehen, so dass hier noch die Vliesstruktur erkennbar ist. Ähnliche Ergebnisse konnten nach 21 Tagen Zellkultur beobachtet werden (Abb. 4-27).

GrPS 532nm, Kreuzhatch,
F=0,23 J/cm², f=200kHz,
v=400mm/s, NE=1

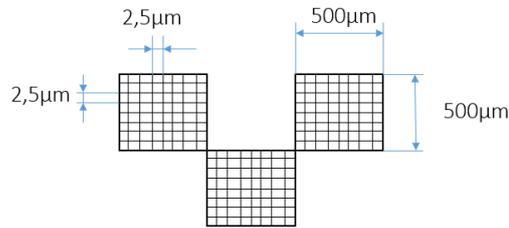


Abb. 4-25: Laserparameter und Bearbeitungsmuster für die Laserstrukturierung von PA-6-Nanofaservliesproben für die Zellbesiedlung mit 3T3-Fibroblasten.

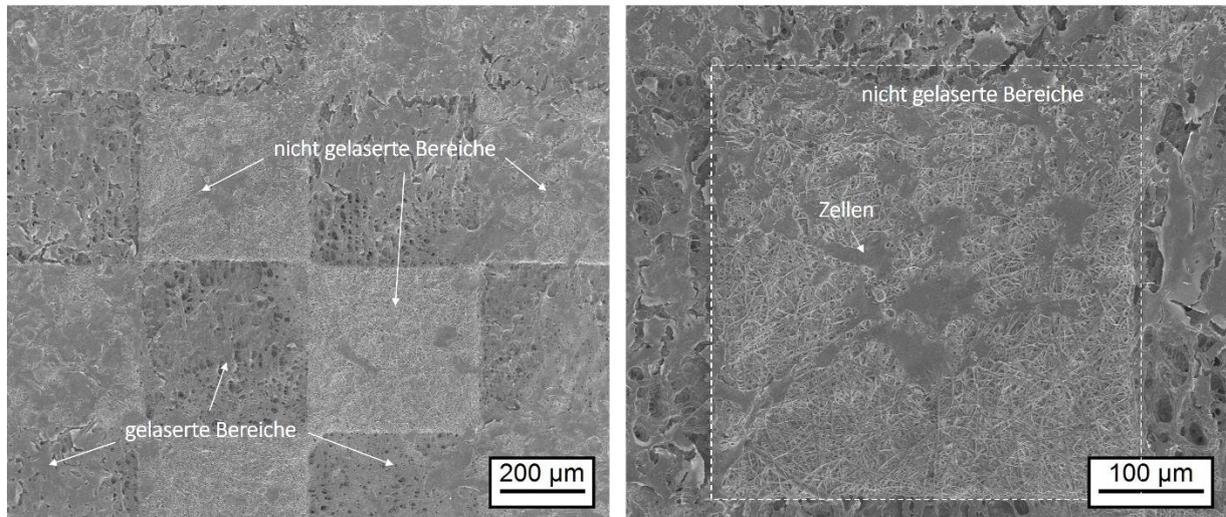


Abb. 4-26: REM-Aufnahmen eines laserstrukturierten PA-6-Nanofaservlies nach 14 Tagen Zellkultur (3T3-Fibroblasten). Links: Eine schachbrettartige Struktur aus gelaserten (dunkel) und ungelaserten (hellere) Bereichen wurde auf einer Fläche von 5x5 mm² erzeugt. Rechts: Detailaufnahme

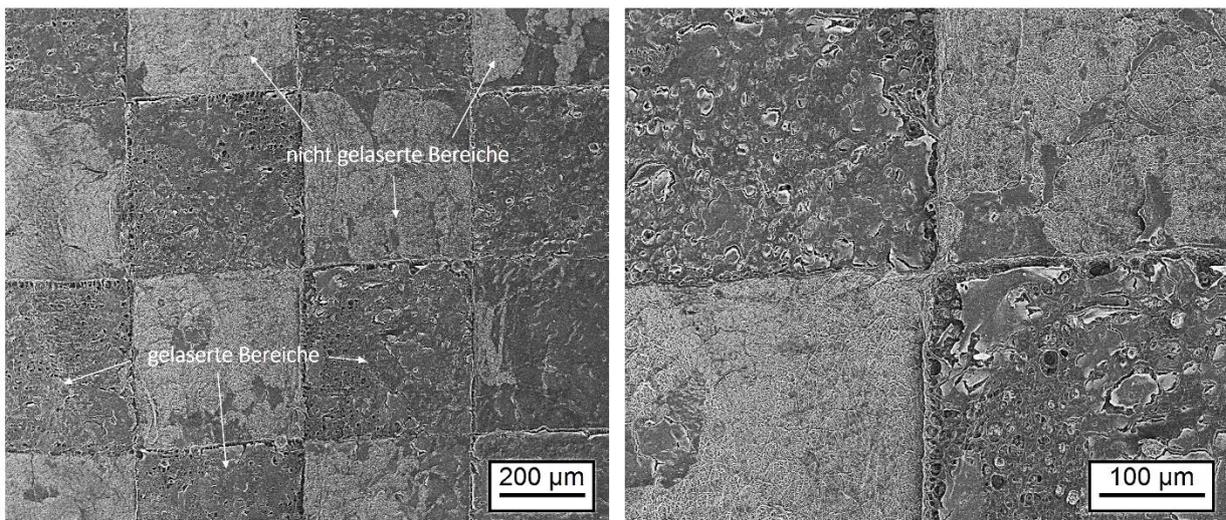


Abb. 4-27: REM-Aufnahmen eines laserstrukturierten PA-6-Nanofaservlies nach 21 Tagen Zellkultur (3T3-Fibroblasten). Links: Eine schachbrettartige Struktur aus gelaserten (dunkel) und ungelaserten (hellere) Bereichen wurde auf einer Fläche von 5x5 mm² erzeugt. Rechts: Detailaufnahme

4.5. Konfektionierung elektrogenespinnener PA-6-Nanofaservliese

4.5.1. Experimenteller Aufbau

Im Hinblick auf die Herstellung von injizierbaren Nanofaservlies-Fragmenten (Flakes) im Submillimeterbereich, aber auch zur Konfektionierung bereits besiedelter Vliese, ist die Untersuchung der laserbasierten Konfektionierung von elektrogenespinnenen Nanofaservliesen besonders interessant. Um die positiven Eigenschaften der Vliesstoffe zu erhalten, sollte die Schädigungszone so gering wie möglich sein. Die Schädigungszone kennzeichnet den Bereich um den Ablationsbereich in dem die Morphologie des Ausgangsmaterials verändert ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Konfektionierungsversuche mit verschiedenen Laserquellen durchgeführt, um eine qualitative Aussage über die Eignung der Laserquellen für die Konfektionierung elektrogenespinnener Nanofaservliese treffen zu können. Der Einfluss der Wellenlänge und der Pulsdauer auf die Schädigungszone wird durch den Einsatz von Laserquellen mit Pulsdauern im Nano-, Piko- und Femtosekundenbereich untersucht, die sowohl im UV- als auch im grünen Wellenlängenbereich arbeiten können. Die Größe der Schädigungszonen wird mit Hilfe von REM- und konfokalmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Für spezielle Anwendungsfälle, in denen z.B. bereits mit Zellen besiedelte Nanofaservliese im feuchten oder eingetauchten Zustand konfektioniert werden müssen, wurden ebenfalls entsprechende Versuche für feuchte und eingetauchte Vliesproben durchgeführt. Die Proben wurden für die Versuche in einen Probenhalter eingespannt, ohne auf einer definierten Unterlage aufzuliegen, um eine Kontamination des Materials durch Materialabtrag einer Unterlage zu vermeiden (Abb. 4-28). Somit erfolgten die Konfektionierungsversuche freitragend. Die dargestellten Schnittkanten basieren auf jeweils einem Laserschnitt ($NE=1$), d.h. einem einmaligen Überfahren der Probe mit dem Laserstrahl. Ergänzend zu der Betrachtung der Schädigungszonen wurden zudem die Volumenabtragsraten für verschiedene Laserquellen ermittelt. Die hier präsentierten Ergebnisse der Konfektionierungsversuche sind hinsichtlich des Zustands des Ausgangsmaterials (trocken, feucht oder eingetaucht) sowie hinsichtlich der verwendeten Laserquellen eingeteilt und exemplarisch für PA-6-Nanofaservliese dargestellt. Die Ergebnisse der Konfektionierungsversuche trockener PLLA- und Gelatine-Nanofaservliese mit UV-Nano- und Pikosekundenlasern sind in Anhang D zusammengefasst.

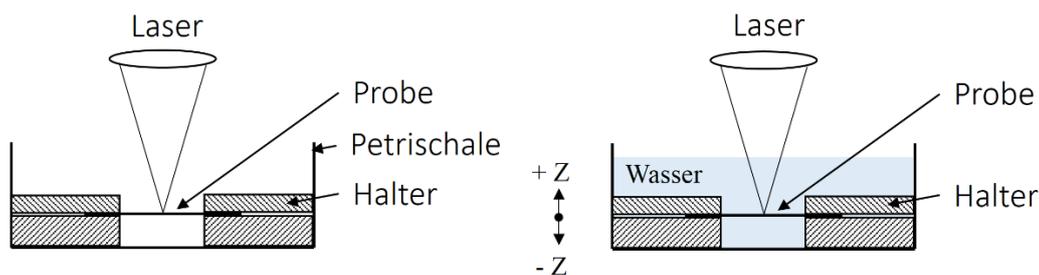


Abb. 4-28: Probenhalterung für die Konfektionierungsversuche im trockenen (links) und eingetauchten Zustand (rechts). Die Proben sind freitragend befestigt, um Kontaminationen zu vermeiden.

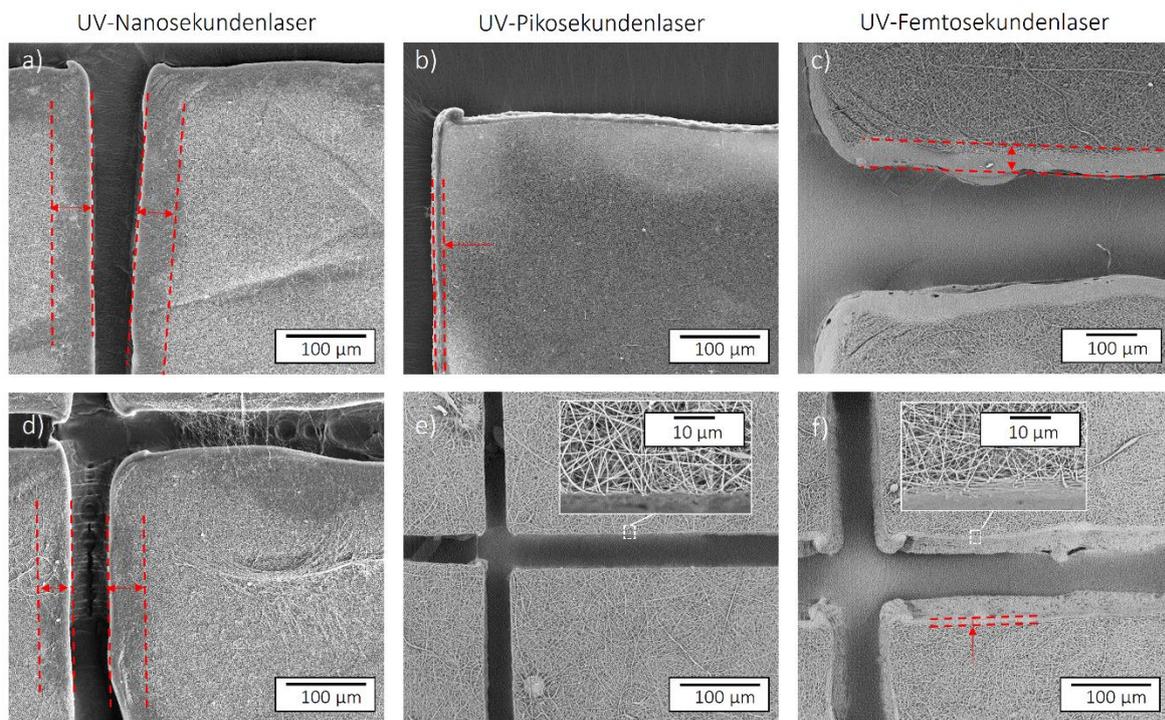
Die Proben für die Konfektionierungsversuche im feuchten Zustand wurden für 30 Minuten in deionisiertes Wasser gegeben und anschließend aus dem Wasser genommen. Im Anschluss erfolgte im feuchten Zustand die Laserbearbeitung. Die Laserbearbeitung von Proben im eingetauchten Zustand erfolgte hingegen unter einem definierten, etwa 10 mm hohen Wasserfilm in einer Quarzglaspetrischale. Die Fokusposition des Lasers wird durch die Wasserschicht über der Probe verändert. Die Änderung der Fokusposition durch die Wasserschicht mit der Dicke h_0 über der Probe wurde durch Absenken des Probenstischs in Z-Richtung um

$$\Delta z = h_0 \cdot \left(\frac{1}{n_w} - 1 \right) \quad (4.6)$$

berücksichtigt, wobei n_w der Brechungsindex von Wasser bei der Laserwellenlänge ist [98].

4.5.2. Konfektionierung trockener PA-6-Nanofaservliese

Durch Konfektionierung von Polyamid-6-Nanofaservlies wurde unter Verwendung verschiedener Laserquellen entlang der Schnittkante eine Schädigungszone auf der Vliesoberfläche beobachtet, in der die typische Vliesstruktur verändert ist (z.B. Abb. 4-29). Die Schnittkanten von PA-6-Nanofaservlies, die durch UV-Nano-, Piko- und Femtosekundenlaser erzeugt wurden, sind für hohe Laserfluenzen (obere Reihe) und für niedrige Laserfluenzen (untere Reihe) dargestellt. Die verwendete Linienenergie $LE=f_{rep} \cdot Q/v$ (f_{rep} -Pulsfolgefrequenz, Q -Pulsenergie, v -Scangeschwindigkeit) in den Fluenzbereichen ist für alle Laserquellen ähnlich. Bei hoher Laserfluenz ist, unabhängig von der Pulsdauer, eine Schädigungszone auf der Vliesoberfläche entlang der Schnittkante erkennbar (Abb. 4-29). Durch niedrige Laserfluenzen konnte die Schädigungszone bei der Piko- und Femtosekundenbearbeitung auf wenige Mikrometer reduziert werden. Bei der Nanosekundenbearbeitung ist unter Berücksichtigung einer Konfektionierung mit einem Schnitt eine Fluenz von über 20 J/cm^2 notwendig.



UVNS		UVPS		UVFS	
a)	d)	b)	e)	c)	f)
$F=57,23 \text{ J/cm}^2$	$F=24,53 \text{ J/cm}^2$	$F=13,34 \text{ J/cm}^2$	$F=1,42 \text{ J/cm}^2$	$F=9,28 \text{ J/cm}^2$	$F=4,74 \text{ J/cm}^2$
$Q=88,1 \mu\text{J}$	$Q=37,8 \mu\text{J}$	$Q=20,54 \mu\text{J}$	$Q=1,07 \mu\text{J}$	$Q=13,49 \mu\text{J}$	$Q=13,49 \mu\text{J}$
$LE=88,1 \mu\text{J}/\mu\text{m}$	$LE=37,8 \mu\text{J}/\mu\text{m}$	$LE=82,16 \mu\text{J}/\mu\text{m}$	$LE=4,14 \mu\text{J}/\mu\text{m}$	$LE=80,94 \mu\text{J}/\mu\text{m}$	$LE=4,38 \mu\text{J}/\mu\text{m}$
$f_{rep}=50 \text{ kHz}$		$f_{rep}=200 \text{ kHz}$		$f_{rep}=60 \text{ kHz}$	
$v=50 \text{ mm/s}$		$v=50 \text{ mm/s}$		$v=10 \text{ mm/s}$	$v=100 \text{ mm/s}$
Pulsabstand=1 μm		Pulsabstand=0,25 μm		PA=0,17 μm	PA=1,67 μm
$\tau=30 \text{ ns}$		$\tau=15 \text{ ps}$		$\tau=229 \text{ fs}$	

Abb. 4-29: Schnittkanten in PA-6-Nanofaservlies, die mit einem Laserschnitt erzeugt wurden. Die roten Pfeile kennzeichnen den Bereich der Schädigungszone.

In Abb. 4-30 ist die Breite der Schädigungszone in Abhängigkeit vom räumlichen Pulsabstand für die eingesetzten UV-Laserquellen dargestellt. Die Variation des Pulsabstandes erfolgte bei den Nano- und Femtosekundenlasern durch Anpassung der Scangeschwindigkeit. Beim Pikosekundenlaser wurde die Pulsfolgefrequenz bei konstanter Scangeschwindigkeit von 50 mm/s variiert. Es ist gut zu erkennen, dass die Breite der Schädigungszone mit steigender Laserfluenz zunimmt. Die Schädigungszone ist nach der Bearbeitung mit dem UV-Nanosekundenlaser (UVNS3, Tab. 2-3) mit bis zu 90 µm am größten. Beim UV-Femtosekundenlaser (UVFS) ist eine Abhängigkeit vom Pulsabstand erkennbar (Abb. 4-30, Mitte). Bei kleinen Pulsabständen ist die Schädigungszone dabei am größten. Die Konfektionierung mittels UVPS-Laser zeigte eine vergleichbare Schädigungszone wie beim Einsatz des UVFS-Lasers von maximal 30 bis 40 µm.

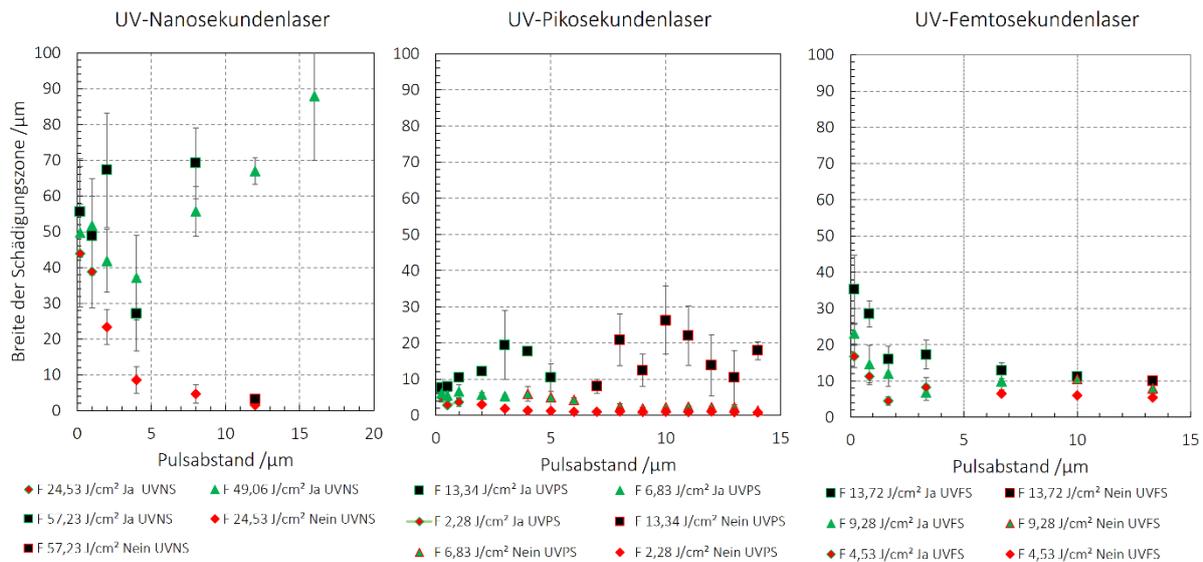


Abb. 4-30: Breite der Schädigungszone entlang der Schnittkante von **PA-6-Nanofaservlies** nach Konfektionierung mit **Links:** UVNS-Laser, **Mitte:** UVPS-Laser und **Rechts:** UVFS-Laser. Die grün umrandeten Messpunkte kennzeichnen die Werte bei denen ein vollständiger Schnitt durch das Material erzielt werden konnte. Die rot umrandeten Messwerte kennzeichnen eine unvollständige Konfektionierung.

Mittels UVPS-Laser mit einer Fluenz von 1,7 J/cm² erzeugte Nanofaservlies-Fragmente mit Kantenlängen im Submillimeterbereich sind in Abb. 4-31, sowie deren Schnittkanten für verschiedene Laserfluenzen in Abb. 4-32, dargestellt. Unabhängig von der Größe der Nanofaser-Fragmente konnte auf der Vliesoberfläche bei einer Fluenz von 1,7 J/cm² (Abb. 4-32, obere Reihe) ein Verschmelzen oder Kollabieren einzelner Nanofasern in der Schädigungszone von etwa 2,8 bis 5,4 µm beobachtet werden. Mit Reduzierung der Laserfluenz auf 0,65 J/cm² (untere Reihe) verringert sich auch die Breite der Schädigungszone auf etwa 2 µm.

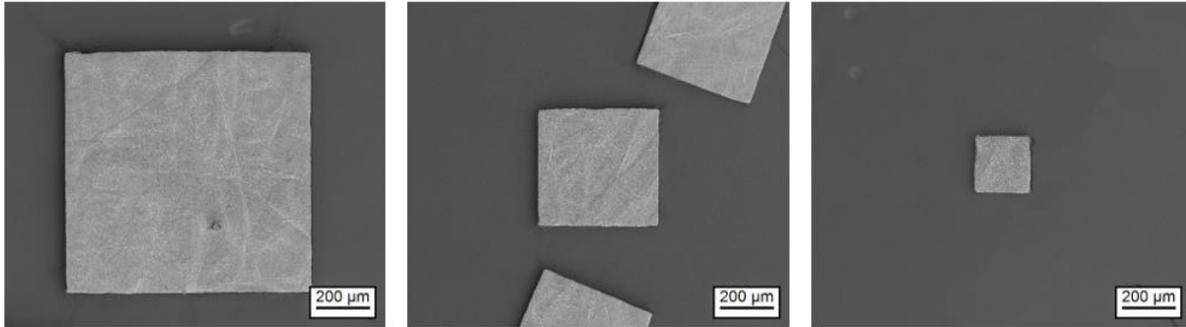


Abb. 4-31: REM-Aufnahmen von **Nanofaservlies-Fragmenten** aus **PA-6-Nanofaservlies** mit unterschiedlichen Kantenlängen. (UVPS-Laser, $F = 1.7 \text{ J/cm}^2$, $f = 200 \text{ kHz}$; $v = 50 \text{ mm/s}$, $NE = 1$)

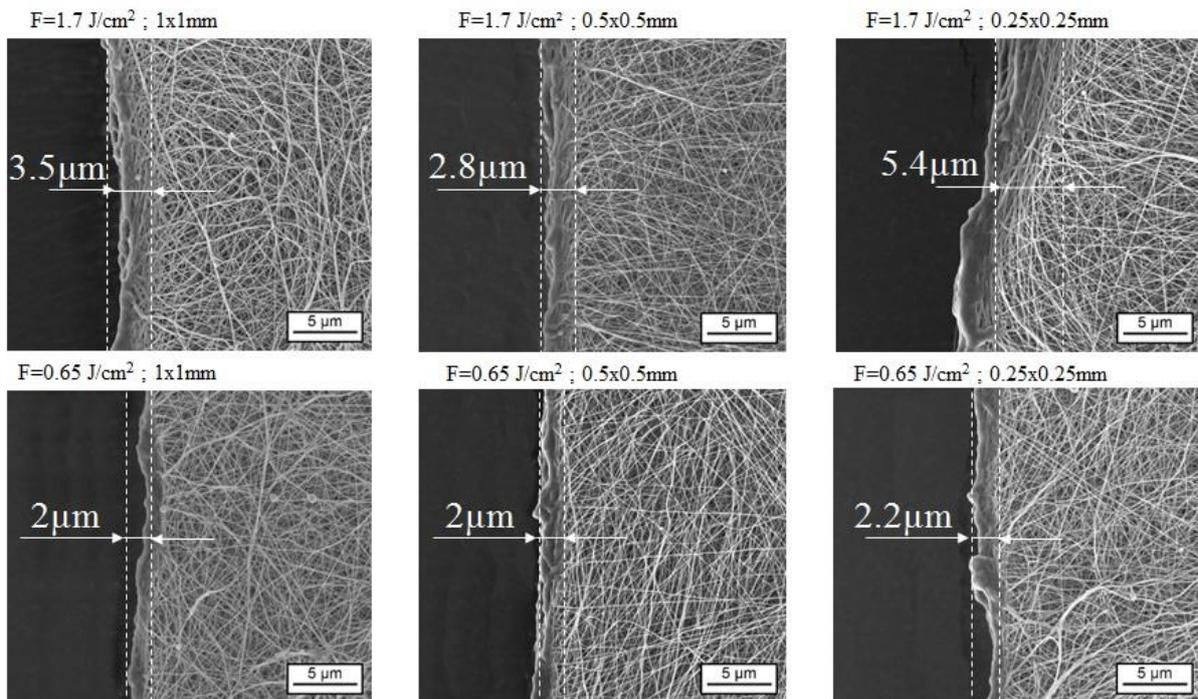


Abb. 4-32: REM-Aufnahmen der Schnittkanten von Nanofaservlies-Fragmenten aus **PA-6-Nanofaservlies**, die mittels **UVPS-Laser** ($f = 200 \text{ kHz}$; $v = 50 \text{ mm/s}$, $NE = 1$) und unterschiedlicher Laserfluenz konfektioniert wurden. **Obere Reihe:** $F = 1.7 \text{ J/cm}^2$, **Untere Reihe:** $F = 0.65 \text{ J/cm}^2$. Die Größe der Fragmente entspricht denjenigen aus **Abb. 4-31**.

Laserbearbeitung mit grünem Laser

Bei der Konfektionierung von PA-6-Nanofaservlies mittels Piko- und Femtosekundenlaser im grünen Wellenlängenbereich konnten lediglich kleine Schädigungszonen von $5 \mu\text{m}$ (GrPS) und $2 \mu\text{m}$ (GrFS) auf der Vliesoberfläche beobachtet werden (Abb. 4-33).

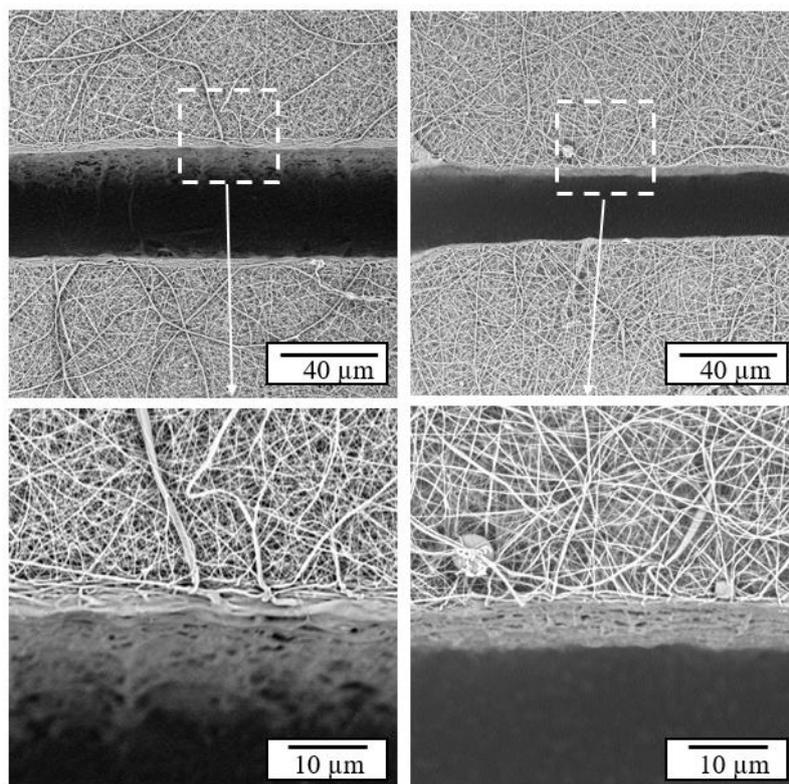
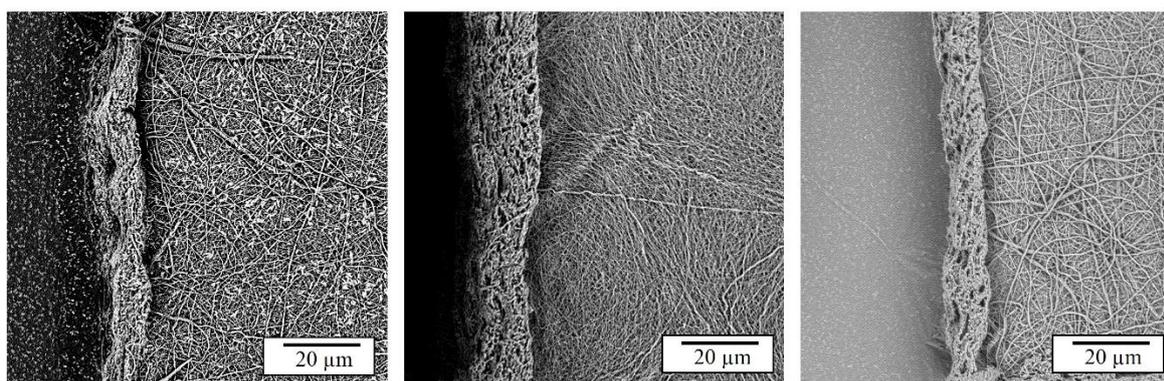


Abb. 4-33: REM-Aufnahmen von Schnittkanten von konfektioniertem PA-6-Nanofaservlies. **Links: GrPS-Laser**, $\lambda=532$ nm, $F=0.81$ J/cm², $v=200$ mm/s, $f_{\text{rep}}=200$ kHz, $LE=4$ µJ/µm. **Rechts: GrFS-Laser**, 515 nm, 0.79 J/cm², 50 mm/s, 60 kHz, 3.6 µJ/µm. Die weißen Quadrate in der oberen Reihe kennzeichnen die vergrößerten Bereiche, die in der unteren Reihe dargestellt sind.

4.5.3. Konfektionierung feuchter PA-6-Nanofaservliese

Die Konfektionierungsversuche für feuchte PA-6-Nanofaservliese wurden mit verschiedenen Laserquellen mit Pulsdauern im NS-, PS- und FS-Bereich sowie im ultravioletten- und grünen Wellenlängenbereich durchgeführt. Die Wellenlängen im UV-Bereich betragen 343 nm, 355 nm und im grünen Wellenlängenbereich 515 nm, 532 nm.



UVNS	UVPS	UVFS
$F=37,1$ J/cm ²	$F=5,4$ J/cm ²	$F=8,61$ J/cm ²
$LE=8,4$ µJ/µm	$LE=8,0$ µJ/µm	$LE=7,5$ µJ/µm
$f_{\text{rep}}=200$ Hz	$f_{\text{rep}}=200$ kHz	$f_{\text{rep}}=60$ kHz
$v=1$ mm/s	$v=200$ mm/s	$v=100$ mm/s
$NE=1$	$NE=1$	$NE=1$
$\tau=1,9$ ns	$\tau=15$ ps	$\tau=229$ fs

Abb. 4-34: REM-Aufnahmen der **Schnittkanten** in PA-6-Nanofaservlies nach Laserkonfektionierung im **feuchten Zustand** mittels Links: UVNS-Laser; Mitte: UVPS-Laser; Rechts: UVFS-Laser.

In Abb. 4-34 sind die Ergebnisse nach der Konfektionierung von feuchten Proben mit verschiedenen UV-Laserquellen und gleicher Linienenergie dargestellt. Entlang der Schnittkanten sind größere Schädigungszonen von 10 bis 20 μm in lateraler Richtung zu beobachten. Die feine Faserstruktur ist in den beschädigten Bereichen stark verändert. Werden die in Abb. 4-29 dargestellten Ergebnisse für trockene Nanofaservliese mit denen in Abb. 4-34 für feuchte Proben verglichen, ist ersichtlich, dass die Anwesenheit von Wasser bei der Laserbearbeitung von feuchten Proben die Kantenqualität stark beeinflusst.

Im grünen Wellenlängenbereich kamen Laserquellen mit Pulsdauern von 15 ps und 229 fs zum Einsatz (GrPS und GrFS, Tab. 2-3). Bei der Konfektionierung mit dem GrFS-Laser wurde eine kleine Schädigung der Fasermorphologie beobachtet. Wie in Abb. 4-35 zu sehen, gibt es eine intakte Struktur mit einer geringfügig größeren Porosität der Fasern an der Unterseite der hergestellten Struktur, jedoch mit einer geringen Schädigung. An den Rändern der erzeugten Strukturen bildet sich eine kleine Schädigungszone.

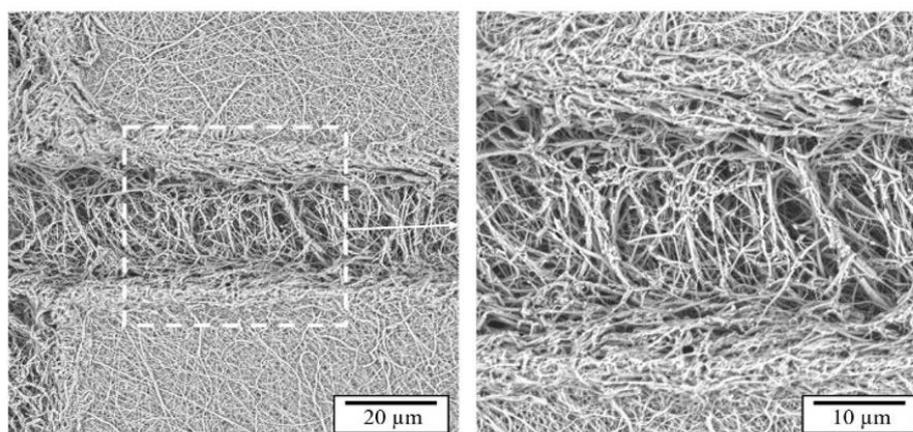


Abb. 4-35: REM-Aufnahmen von mittels **GrFS-Laser** ($F=1.93 \text{ J/cm}^2$, $f_{\text{rep}}=60 \text{ kHz}$, $v=400 \text{ mm/s}$) erzeugten Strukturen in **feuchten PA-6-Nanofaservliesproben**. Das weiße Quadrat kennzeichnet den vergrößerten Bereich rechts.

4.5.4. Konfektionierung von PA-6-Nanofaservlies im eingetauchten Zustand

Um Fluenz- und Intensitätsbereiche für das Strukturieren und Schneiden von eingetauchten PA-6-Nanofaservliesproben zu ermitteln, wurde die Transmission $T=I/I_0$ durch deionisiertes Wasser für UV-Laserwellenlängen von 355 nm (UVNS1 und UVPS, Tab. 2-3) und 343 nm (UVFS) gemessen (Abb. 4-36). Die Laserstrahlen wurden durch eine 10 mm hohe Wassersäule in einer Petrischale aus Quarzglas geleitet und die Laserleistung $P=Q \cdot f$ unterhalb der Proben mit einem Leistungsmessgerät gemessen. Wie in Abb. 4-36 gezeigt, wurden im Bereich niedriger Intensität mehrere Daten aufgenommen, wobei der Fokus des Laserstrahls unterhalb der Wassersäule lag. In diesen Fällen wurde die Spotgröße $2 \cdot w(z)$ des Lasers auf der Wasseroberfläche für die Intensitätsberechnungen I nach

$$I = \frac{Q}{\pi \cdot w(z)^2 \cdot \tau} \quad (4.7)$$

in Abhängigkeit der Pulsdauer τ verwendet. Bei höheren Intensitäten des UVNS- und UVPS-Lasers wurde der Fokus etwa 3 mm unter der Wasseroberfläche gesetzt und die Fokusgröße zur Berechnung der Intensität verwendet. Bis zu einer Laserintensität von 10^{11} W/cm^2 konnte eine vollständige Transmission der Laserstrahlung durch

die eingetauchten Proben beobachtet werden. Bei Laserintensitäten oberhalb 10^{11} W/cm² sank die transmittierte Strahlung deutlich ab (Abb. 4-36).

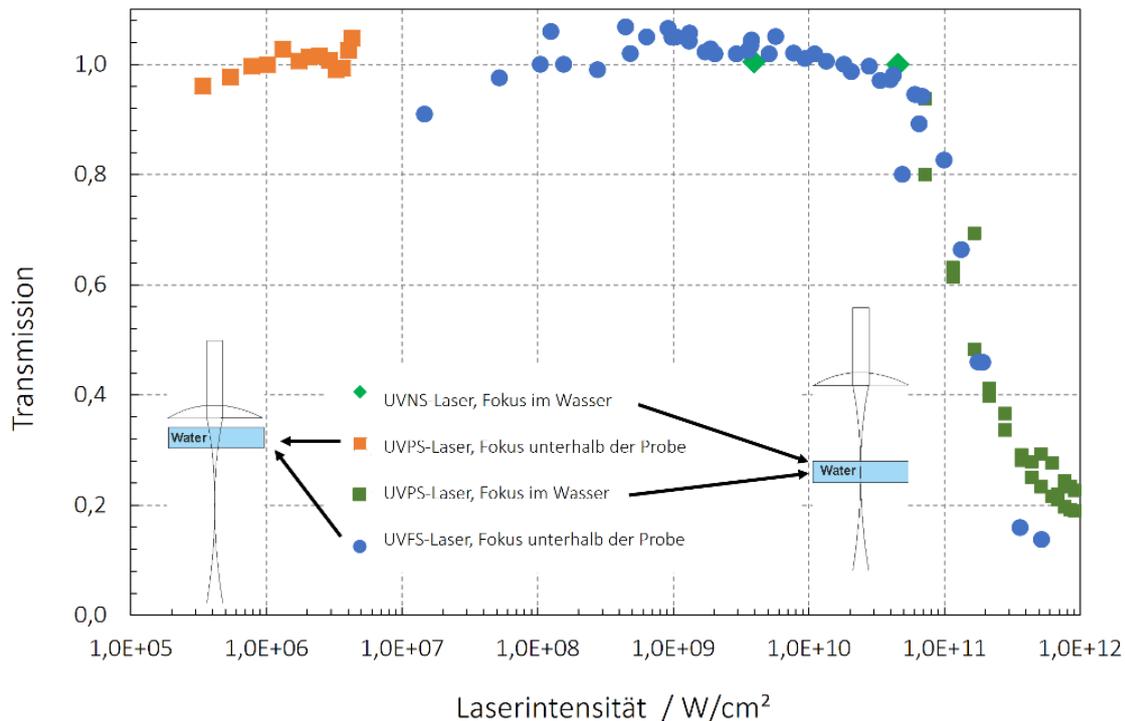


Abb. 4-36: Transmittierte Laserstrahlung durch eine mit Wasser gefüllten Petrischale in Abhängigkeit von der eingesetzten Laserintensität von UVNS- und UVPS-Laser. Durch Verschiebung der Probenposition entlang der Strahlrichtung wurden die bestrahlte Fläche und damit die Laserintensität variiert.

In dieser Arbeit wurde die Konfektionierung der eingetauchten PA-6-Nanofaservliesproben mit dem UVNS1- und UVPS-Laser sowie dem grünen PS-Laser (GrPS) durchgeführt. Die Änderung der Fokuslage durch die Änderung des Brechungsindex wird nach (Gl. 4.6) kompensiert. REM-Aufnahmen von konfektionierten PA-6-Nanofaservliesen im eingetauchten Zustand sind in Abb. 4-37 dargestellt. Während des Trocknens der Probe für die Elektronenmikroskopie schrumpfen die Nanofaservlies-Proben auf den REM-Probehältern. Wie durch die gepunkteten Linien in Abb. 4-37 angedeutet ist, haftet die untere Faserschicht an dem Klebefilm, während sich die oberen Schichten um einige Mikrometer zusammenziehen. Mit dem UVNS-Laser erzeugte Schnittkanten weisen keinen geradlinigen Verlauf auf. Die Vliese scheinen nicht vollständig geschnitten zu werden, wodurch diese durch den anschließenden Trocknungsprozess auseinanderreißen (Abb. 4-37, links). Die mittels UVPS-Laser erzeugten Schnittkanten weisen einen ähnlich großen Schädigungsbereich von 5 bis 10 μ m Breite auf wie die feuchten Proben nach Laserkonfektionierung (Abb. 4-37, Mitte). Die mit dem GrPS-Laser erzeugten Schnittkanten (Abb. 4-37, rechts) lassen keine deutlichen Schädigungen erkennen. Im Vergleich zu der Laserkonfektionierung trockener Vliesproben waren deutlich mehr Laserschnitte (NE) zur Erzeugung vollständiger Schnitte notwendig.

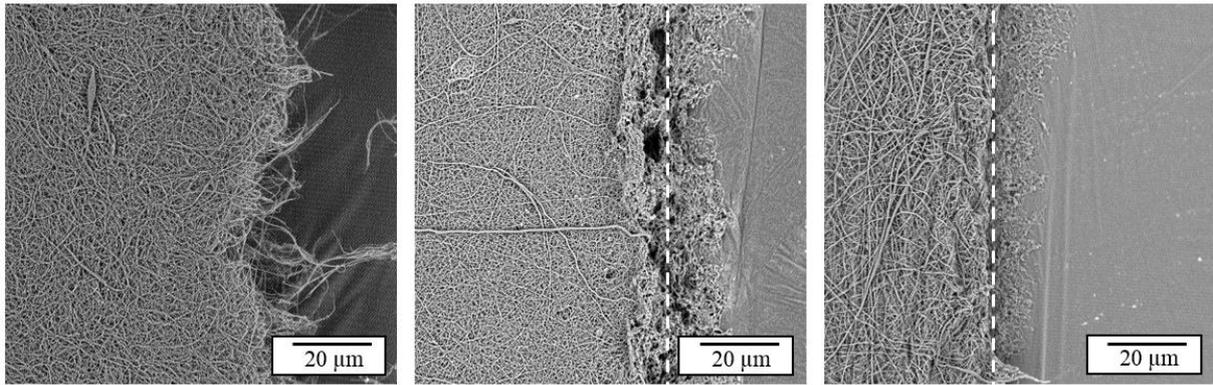


Abb. 4-37: REM-Aufnahmen von im eingetauchten Zustand konfektionierten PA-6-Nanofaservliesen. Die Konfektionierung erfolgte dabei mittels **Links: UVNS-Laser** $F=47,3 \text{ J/cm}^2$, $f_{\text{rep}}=200 \text{ Hz}$, $v=0,2 \text{ mm/s}$, $NE=5$; **Mitte: UVPS-Laser** (4.2 J/cm^2 , 200 kHz , 10 mm/s , $NE=40$); **Rechts: GrPS-Laser** (3.15 J/cm^2 , 200 kHz , 5 mm/s , $NE=40$).

4.5.5. Abtragsvolumen und effektive optische Eindringtiefe

Zur Bestimmung der Volumenabtragsraten von PA-6-Nanofaservlies durch verschiedene Laserquellen wurde das Tiefenprofil und der Durchmesser der ablatierten Strukturen durch Auswertung konfokaler Mikroskopiebilder ermittelt und daraus das pro Puls abgetragene Volumen V_A nach

$$V_A = \frac{\pi * D^2 * h}{N} \quad (4.8)$$

mit der Strukturtiefe h , dem Strukturdurchmesser oder der Strukturbreite D und der Pulsanzahl N berechnet. Die ermittelten Volumenabtragsraten als Funktion der verwendeten Laserfluenz sind in Abb. 4-38 dargestellt.

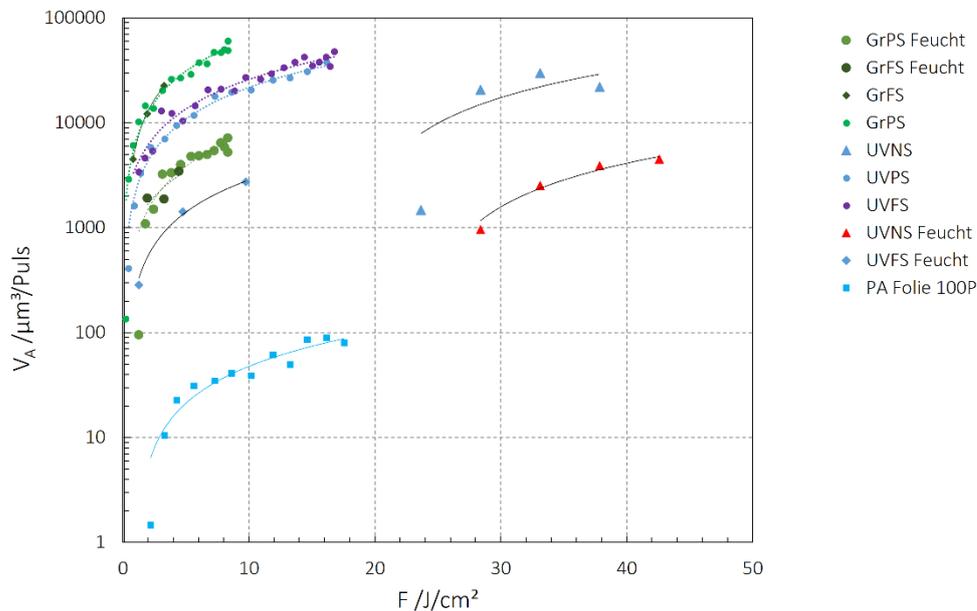


Abb. 4-38: Volumenabtragsraten von PA-6-Nanofaservlies und PA-6.6-Bulkmaterial in Abhängigkeit von der Laserfluenz mit verschiedenen Laserquellen

Das durch Laserbearbeitung erzeugte Abtragsvolumen wird mit zunehmender Fluenz größer (Abb. 4-38). Die durch UVPS- und UVFS-Laserbearbeitung abgetragenen Volumina pro Puls sind nahezu gleich. Durch UVPS-

Strahlung wurde eine größere Ablationstiefe erzielt als durch UVFS-Strahlung. Aufgrund der wesentlich größeren Ablationsdurchmesser des UVFS-Lasers sind die Volumenabtragsraten jedoch ähnlich. Bei Bulkmaterial sind die Volumenabtragsraten um zwei Größenordnungen geringer. Die Volumenabtragsraten des grünen PS-Lasers (GrPS) und des grünen FS-Lasers (GrFS) sind nahezu gleich und höher als die der UV-Laser (UVPS und UVFS) (Abb. 4-38).

Durch Auswertung der gemessenen Lochtiefe h pro Puls gemäß (Gl. 2.23) wurde zudem die effektive optische Eindringtiefe α_{eff}^{-1} berechnet. Die effektiven optischen Eindringtiefen für den Bereich niedriger Fluenz ($2 \cdot F_{\text{th,t}} < F < 0,5 F_{\text{th,t}}$) und für den Bereich hoher Fluenz ($F > 2 \cdot F_{\text{th,t}}$) sind in Tab. 4-14 zusammengefasst.

Für PA-6,6-Bulkmaterial wurde die thermische Multipuls-Ablationsschwelle $F_{\text{th,t}}(N>1)$ auf über $3,5 \text{ J/cm}^2$ geschätzt. So wurde eine optische Eindringtiefe von weniger als $0,9 \mu\text{m}$ im Bereich hoher Fluenz und weniger als $0,2 \mu\text{m}$ im Bereich niedriger Fluenz abgeschätzt. Aufgrund kleinerer Strukturdurchmesser und geringerer optischer Eindringtiefen sind die abgetragenen Volumina des Bulkmaterials deutlich kleiner als die der Nanofaservliese.

Tab. 4-14: Zusammenfassung der ermittelten effektiven optischen Eindringtiefen von Polyamid-6-Vlies bei der Bearbeitung mit verschiedenen Laserquellen.

Laserquelle	$\alpha_{\text{eff}}^{-1} / \mu\text{m}$ ($2 \cdot F_{\text{th,t}} < F < 0,5 F_{\text{th,t}}$) niedriger Fluenzbereich	$\alpha_{\text{eff}}^{-1} / \mu\text{m}$ ($F > 2 \cdot F_{\text{th,t}}$) hoher Fluenzbereich
UVPS	-	14
GrPS	12	27
UVFS	-	5,5
GrFS	12	27

4.6. Herstellung dreidimensionaler Zellträgerstrukturen

Zur Herstellung dreidimensionaler Zellträgerstrukturen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei laserbasierte Ansätze entwickelt. Zum einen die Herstellung einer Suspension aus laserkonfektionierten Nanofaservlies-Fragmenten mit Zellen und zum anderen das Fügen vorkonfektionierter und gestapelter Vlieschichten mittels Laserstrahlung. Beide Ansätze sollen folgend vorgestellt werden.

4.6.1. Herstellung von Nanofaservlies-Fragmenten für Suspensionen

Der erste Ansatz zur Herstellung von dreidimensionalen Strukturen aus elektrogesponnenen Nanofaservliesen basiert auf der Agglomeration von laserkonfektionierten Fragmenten aus Nanofaservlies in Flüssigkeit [36]. Die Nanofaservlies-Fragmente, die eine Kantenlänge von 1, 2 oder 3 mm besitzen, wurden mittels Laserkonfektionierung hergestellt. Als Ausgangsmaterialien wurde PA-6- und Gelatine-Nanofaservlies verwendet. Die Fragmente wurden so konfektioniert, dass eine Unterscheidung zwischen Ober- und Unterseite möglich ist, und dass durch ihre spezielle Randgeometrie ein Verhaken der Fragmente untereinander begünstigt wird. Die Herstellungsprozess ist schematisch in Abb. 4-39 dargestellt. Durch Konfektionierung von verschiedenen großen Fragmenten aus freitragenden Vliesen fallen diese in eine darunter befindliche mit Wasser gefüllte Schale und werden dadurch in der Flüssigkeit dispergiert. Diese Suspension wird mit einer Spritze angesaugt und in ein anderes Gefäß, in dem die Sedimentation stattfindet, überführt. Dabei stapeln und verschränken sich die Fragmente ineinander, wodurch verschiedene Ebenen mit unterschiedlicher Orientierung entstehen. Je nach Anzahl der verwendeten Fragmente kann die Größe der Agglomerate variiert werden.

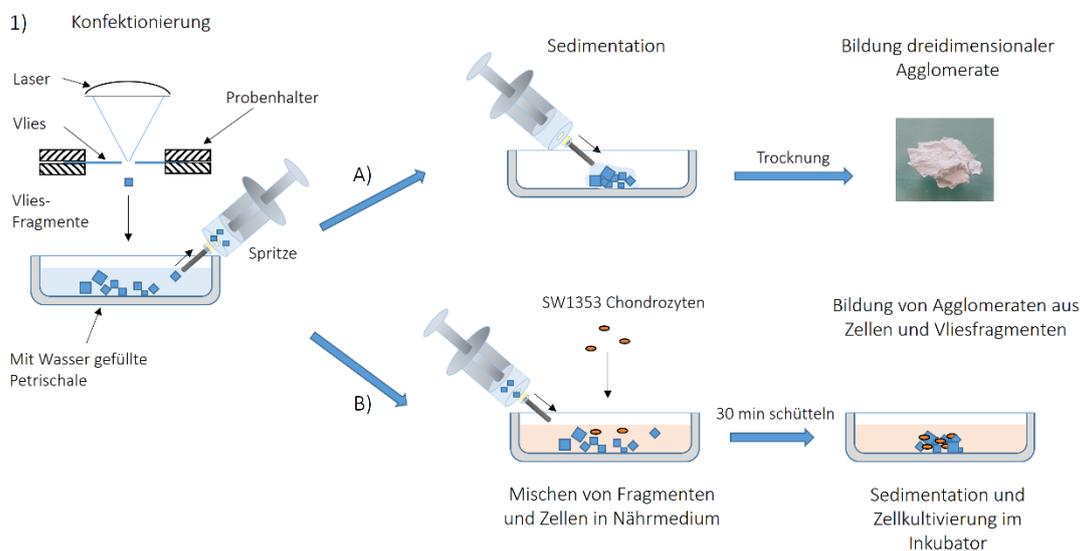


Abb. 4-39: Prinzip der Herstellung der 3D-Trägerstrukturen aus Nanofaservlies-Fragmenten. **1)** Laserkonfektionierung mittels UVPS-Laser und Auffangen der Nanofaservlies-Fragmente in einer mit Wasser gefüllten Petrischale. **A)** Die Fragmente unterschiedlicher Größen werden in der Flüssigkeit gemischt und sedimentieren. Nach Entfernen der Flüssigkeit bilden sich dreidimensionale Agglomerate. **B)** Die Fragmente unterschiedlicher Größen werden im Nährmedium mit Zellen gemischt und geschüttelt. Nach Sedimentation und Zellkultivierung entstehen besiedelte dreidimensionale Agglomerate.

Für die Herstellung zellbesiedelter Agglomerate wurde die Herstellungsprozedur etwas verändert. Die Suspension wurde aus der Spritze in ein Nährmedium gegeben und 30 min in einem Schüttler mit Zellen vermengt. Nach der Sedimentation wurde die Suspension für 96 Stunden im Inkubator gelagert. Die beschriebene Prozedur

wurde mit PA-6-Nanofaservlies-Fragmenten und SW-1353-Chondrozyten durchgeführt. Das Ergebnis wurde anhand von REM-Aufnahmen bewertet, die nach Trocknung der besiedelten Agglomerate erstellt wurden. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Zellen auf den dreidimensionalen Agglomeraten in verschiedenen Ebenen wachsen (Abb. 4-40).

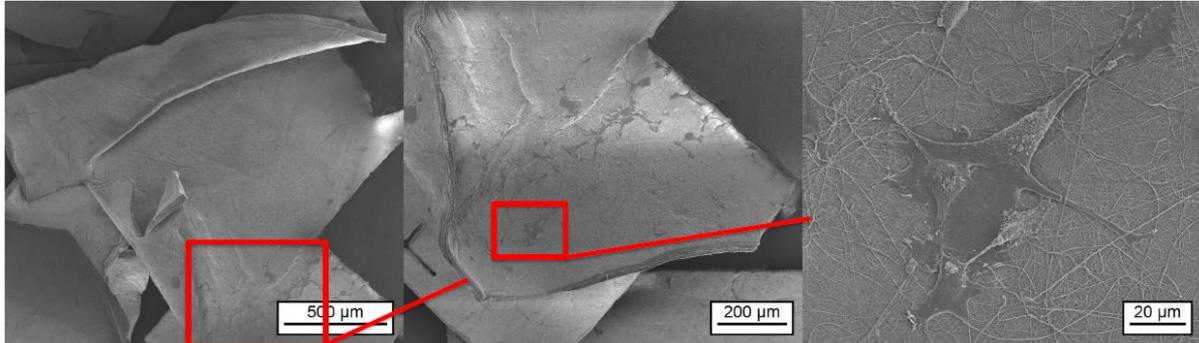


Abb. 4-40: REM-Aufnahme einer zellbesiedelten (SW-1353-Chondrozyten) 3D-Zellträgerstruktur aus agglomerierten Nanofaservlies-Fragmenten aus PA-6-Nanofaservlies. Die Detailaufnahmen zeigen die erfolgreiche Zellbesiedlung [99].

4.6.2. Laserschweißen konfektionierter Nanovliese

Der hier vorgestellte Ansatz zur Herstellung von dreidimensionalen Zellträgern basiert auf einer Laserbearbeitung von PA-6- und PLLA-Nanofaservliesen, bei der verschiedene Schichten von Vliesgerüsten durch Laserbestrahlung strukturiert, gestapelt und verschweißt wurden. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass durch die Strukturierung jeder Schicht vor dem Stapeln ein komplexes Netzwerk von Kanälen und Hohlräumen innerhalb des 3D-Gerüsts erstellt werden kann.

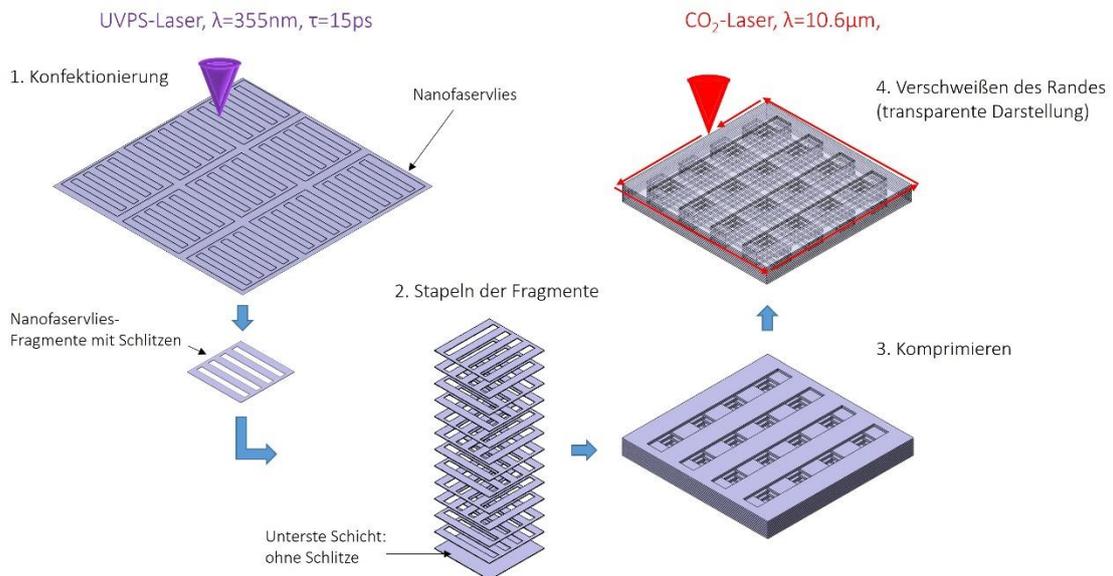


Abb. 4-41: Schema des Herstellungsprozesses von dreidimensionalen Zellträgern aus vorkonfektionierten Vliesschichten.

Zur Herstellung wurden zwei verschiedene Lasertypen verwendet. Wie in Abb. 4-41 schematisch dargestellt, wird ein UVPS-Laser verwendet, um Schlitze in Nanofaservliese zu schneiden und quadratische Fragmente mit einer Kantenlänge von 13 mm mit minimierter thermischer Schädigung zu erzeugen. Die Schlitze sind $2 \times 8 \text{ mm}^2$ groß.

Die Konfektionierung erfolgt freitragend. Die Fragmente fallen in eine darunterliegende Schale. Bis zu 24 dieser konfektionierten Vliesschichten werden mittels Pinzette in einem weiteren Schritt gestapelt. Die unterste Lage ist ein Fragment ohne Schlitz. Die Anordnung der Vliesschichten im Stapel erfolgt so, dass je zwei Fragmente Schlitz in der gleichen Richtung haben, während das darauffolgende Paar Schlitz um 90° verdreht wird, so dass ein Kreuzmuster entsteht. Die Stapelung erfolgt in einem festen Rahmen. Die gestapelten Vliesstoffe werden in einem Rahmen fixiert und an den Rändern zusammengedrückt, um den Laserschweißprozess zu erleichtern. Dies stellt auch sicher, dass die Gerüstoberfläche während des Schweißprozesses in der Fokusebene des Lasers bleibt. Die Vliesschichten werden dann in dem Rahmen mit dem CO₂-Laser an den Rändern verschweißt. Die durch das Stapeln erzeugten 3D-Gerüste werden durch den Schweißprozess am Rand fixiert. Die entstehenden quadratischen Gerüste haben eine Kantenlänge von 10 mm.

In Abhängigkeit von der Anzahl der Vlieslagen müssen verschiedene CO₂-Laserparameter verwendet werden. Das Beispiel in Abb. 4-42 (Links) zeigt, dass bei nicht optimalem Verschweißen einzelne Vlieslagen erkennbar sind. Bei optimalen Parametern wird eine geschlossene Fläche erzeugt (Abb. 4-42, Rechts). Zudem sind diese für PA-6- und PLLA-Nanofaservlies unterschiedlich.

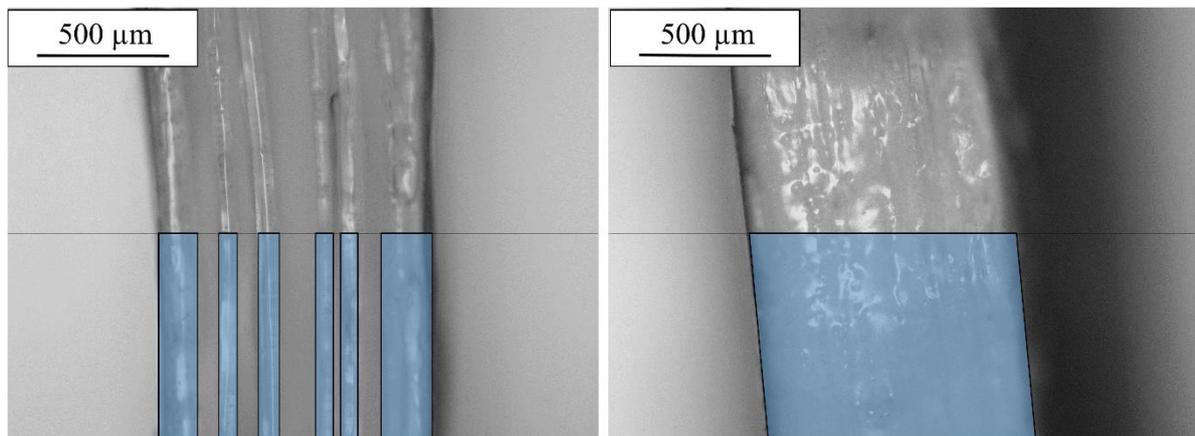


Abb. 4-42: Lichtmikroskopische Aufnahmen der **Schnittfläche laserverschweißter Vliesschichten** aus PA-6-Nanofaservlies. **Links:** Nur einige Vliesschichten sind miteinander verschweißt. **Rechts:** Alle Vliesschichten sind vollständig miteinander verschweißt [100].

Um zu überprüfen, ob die Hohlräume im erzeugten 3D-Scaffold durch den Schweißprozess beeinträchtigt werden, wurden die Scaffolds nach dem Produktionsprozess mit dem UVPS-Laser mittig zerschnitten und REM-Aufnahmen von der Schnittfläche erzeugt. Abb. 4-43 zeigt REM-Aufnahmen der Schnittkante eines Gerüsts aus PA-6-Nanofaservlies mit 12 Vliesschichten. Neben den einzelnen Vliesschichten sind die entstandenen Hohlräume gut sichtbar. Die Höhe der Hohlräume von 100 µm entspricht der doppelten Vliesdicke von 50 µm. Die Hohlräume bieten ausreichend Platz für Zellen zur Besiedlung des Vliesmaterials. Es ist gut zu erkennen, dass die verschmolzenen Bereiche auf den Rand des Gerüsts beschränkt sind und keine weiteren Schäden im Inneren sichtbar sind. Die Dicke der Schmelzkante ist unten größer als oben auf dem Gerüst. Dies erklärt sich vor allem dadurch, dass sich die Schmelze beim Aufschmelzen am Boden ansammelt und erstarrt.

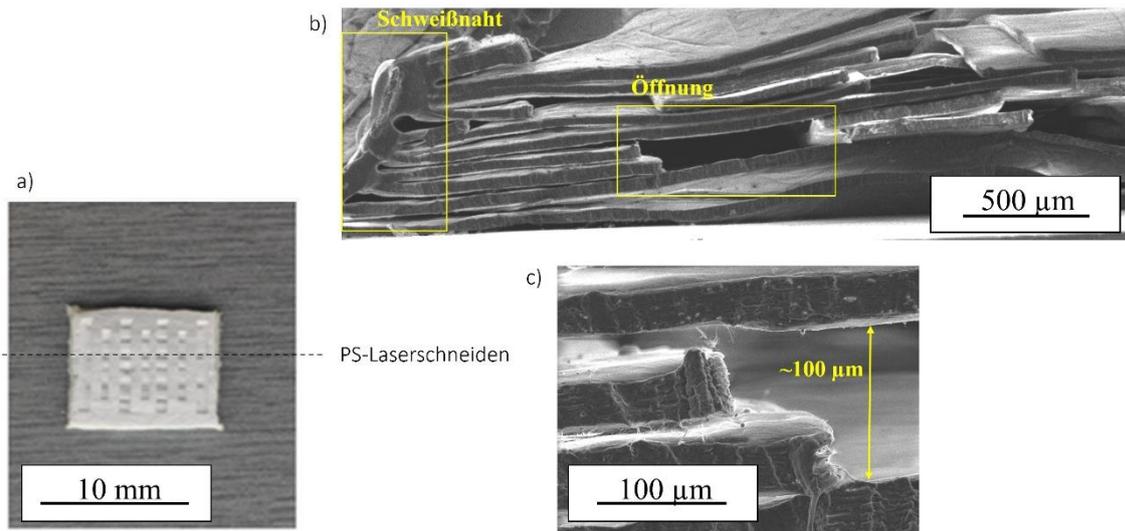


Abb. 4-43: REM-Aufnahmen der Querschnittsfläche eines mittels UVPS-Lasers mittig geschnittenen **dreidimensionalen Zellträgers** aus **PA-6-Nanofaservlies**. a) Draufsicht auf den Zellträger. b) Querschnittsfläche. c) Detailaufnahme der Öffnung.

Darüber hinaus wurden Röntgenaufnahmen der Scaffolds mittels eines Micro-Computertomographen erstellt. Die Scaffolds wurden dabei aus verschiedenen Richtungen gescannt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-44 dargestellt. Die Micro-CT-Bilder zeigen, dass die einzelnen Vlieslagen an den Rändern vollständig miteinander verschweißt sind und einen stabilen Rahmen bilden. Innerhalb des Gerüsts sind die einzelnen Lagen nicht miteinander verbunden und bilden manchmal große Hohlräume. Dies begünstigt sogar die Funktionalität der Gerüste, da mehr Hohlräume erzeugt werden. Wie auf den REM-Bildern der Schnittkanten sind auch im Micro-CT die mit UVPS-Laser erzeugten Kanäle gut sichtbar.

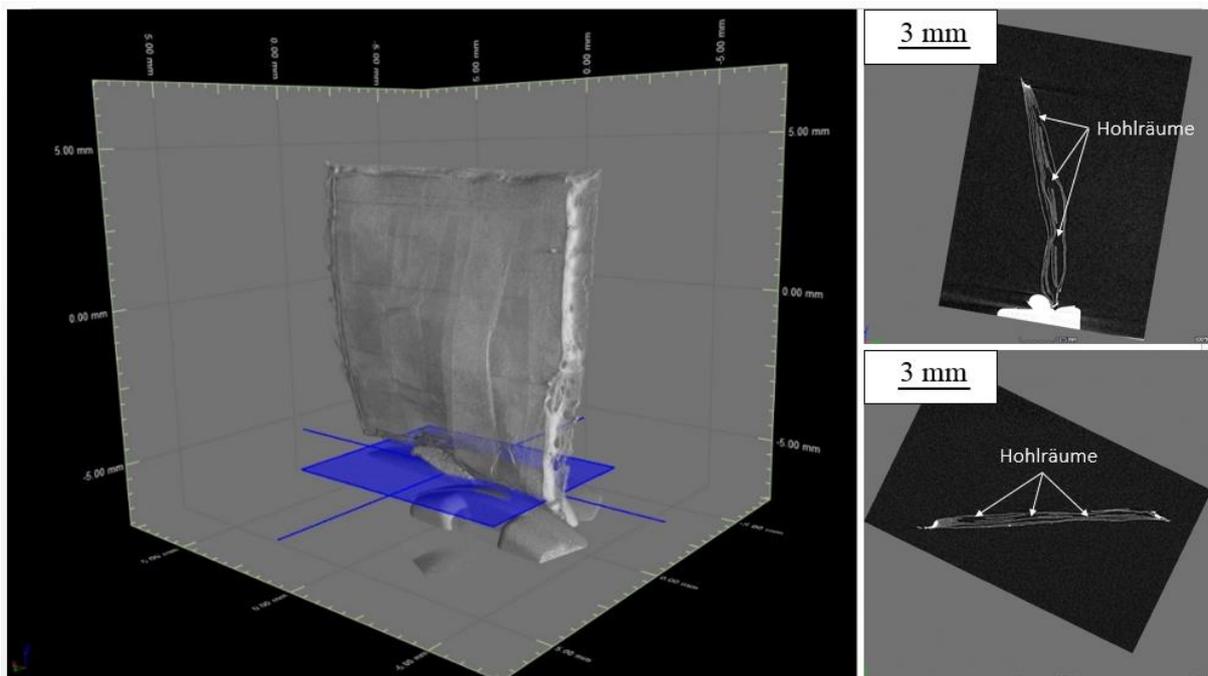


Abb. 4-44: Micro-CT-Aufnahmen eines **randverschweißten Zellträgers** aus **gestapelten PA-6-Nanofaservlies**schichten. Links: Isometrische Darstellung des gescannten Zellträgers im Micro-CT. Mitte und Rechts: Bilder der mittels Micro-CT erzeugten Querschnitte des Zellträgers.

Eine andere Technik zur Herstellung poröser 3D-Gerüste ist das Punktschweißen, bei dem der Schichtstapel nur durch Punkte mittels CO₂-Laser verschweißt wird.

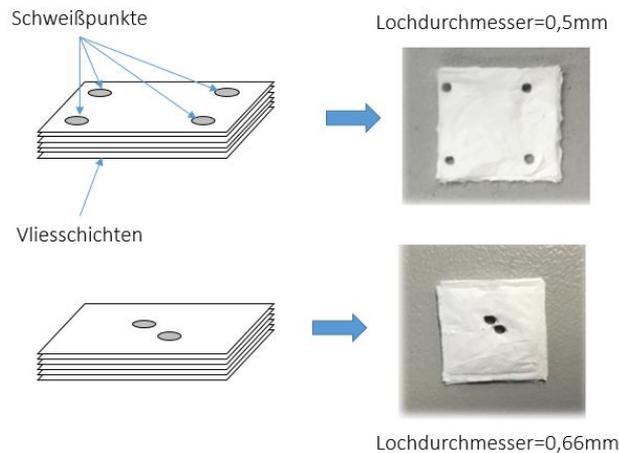


Abb. 4-45: Links: Schematische Darstellung des Punktschweißens von gestapelten Vliesschichten. **Rechts:** Draufsicht auf mittels CO₂-Laser verschweißte Zellträger aus PA-6-Nanofaservliesschichten (siehe [100]).

Zur Überprüfung der Funktionalität der erzeugten dreidimensionalen Zellträgerstrukturen wurden diese mit SW-1353-Chondrozyten besiedelt und für 24, 48 und 72 Stunden kultiviert. Die im Rahmen dieser Arbeit dafür bereitgestellten Zellträger bestehen aus 7 PA-6-Nanofaservliesschichten, die an den Ecken mit dem CO₂-Laser verschweißt wurden. In den oberen 6 Vliesschichten wurden jeweils 4 Schlitzte von einer Größe von 8 x 1 mm² mittels UVPS-Laser erzeugt und diese anschließend gestapelt. Die untere Vliesschicht blieb unstrukturiert. Die Kantenlänge des verschweißten Zellträgers beträgt 11 mm. Nach Beendigung der Zellkultivierung wurden die Zellen auf den Zellträgern fixiert und anschließend im REM untersucht. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Abb. 4-46 dargestellt. Nach den 72 Stunden Zellbesiedlung ist gut zu erkennen, dass sich Zellen sowohl auf der Oberfläche des Zellträgers als auch in den erzeugten Schlitzten angesiedelt haben (a und b). Die erzeugte Struktur des Zellträgers (b) entspricht sehr gut der angestrebten Struktur (e), lediglich ein leichter Versatz zwischen den einzelnen Vliesschichten ist entstanden (siehe b). In Abb. 4-46 c, d und f ist zu erkennen, dass die Zellen auch zwischen den einzelnen Nanofaservliesschichten siedeln bzw. darunter (a). Durch mechanisches Entfernen der Schweißnähte und Delamination der dreidimensionalen Zellträgerstruktur, konnte auch die Oberseite der untersten Vliesschicht untersucht (g). Es ist gut zu erkennen, dass auch auf der Oberseite dieser Vliesschicht Zellen adhärirt und gewachsen sind (g –i).

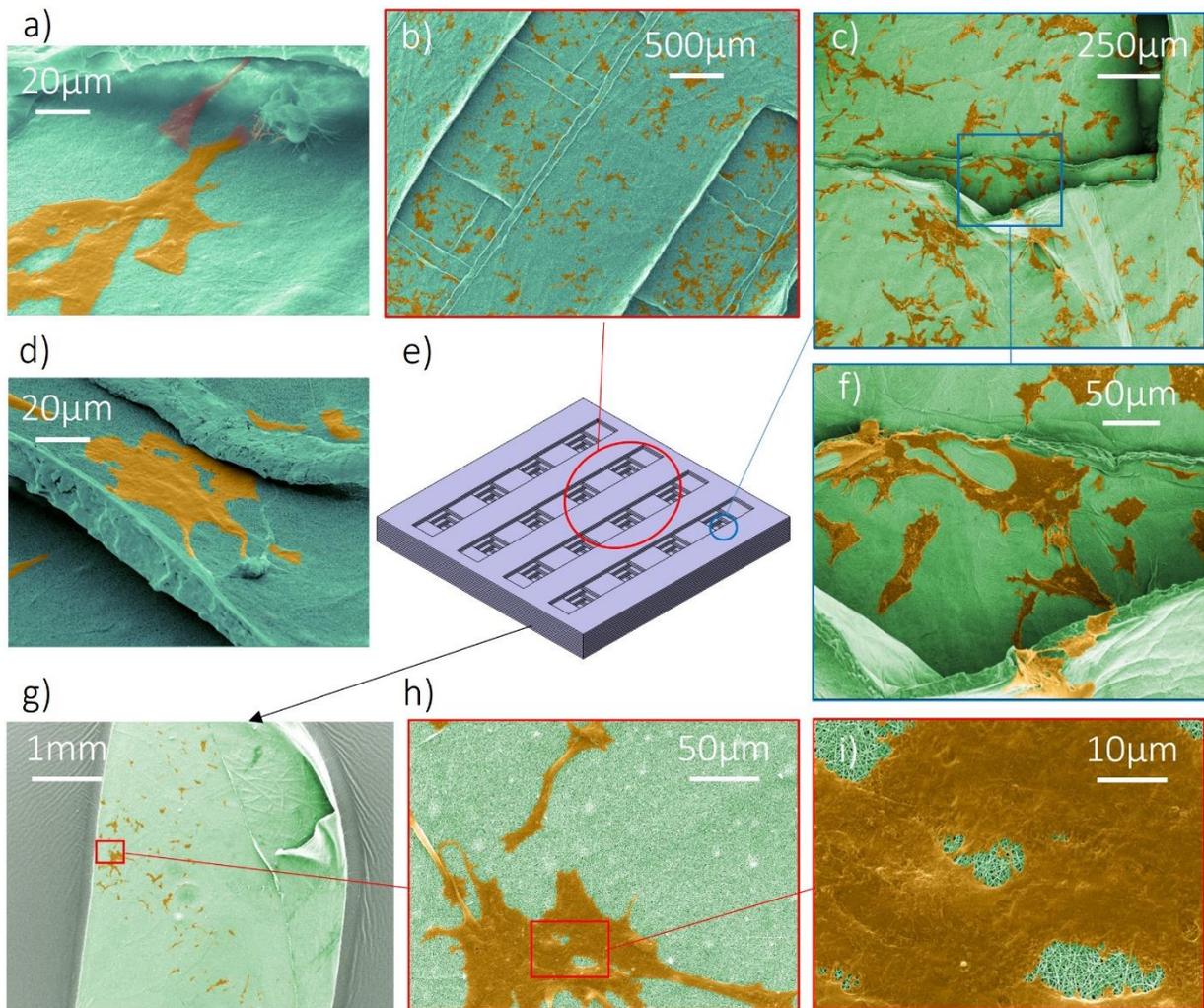


Abb. 4-46: REM-Aufnahmen zellbesiedelter (SW-1353-Chondrozyten) **dreidimensionaler Zellträgerstrukturen** aus randverschweißten **PA-6-Nanofaservliessschichten** nach **72 Stunden Zellkultur**. Die Aufnahmen wurden eingefärbt (Vlies-grün; Zellen-orange) **a) bis d)** sowie **f)** Detailaufnahmen verschiedener Bereiche. **e)** CAD-Modell des Zellträgers. **g) bis i)** REM-Aufnahme der untersten Vliesschicht in verschiedenen Vergrößerungen

5. Diskussion

5.1. Oberflächenstrukturierung elektrogesponnener Polymere durch Laserablation

Die laserbasierte Oberflächenstrukturierung von Nanofaservliesen erfolgt durch einen Ablationsprozess, der in Abhängigkeit von den Materialeigenschaften und den verwendeten Laserquellen geometrisch unterschiedliche Muster auf der Oberfläche erzeugt. Insbesondere beim Konfektionieren der Nanofaservliese ist die Kenntnis des Ablationsmechanismus von Vorteil, um geeignete Laserparameter zur Minimierung möglicher Schädigungszonen auswählen zu können. Zur Bewertung der erzeugten Strukturen ist neben der qualitativen geometrischen Beurteilung der Ergebnisse die Änderung des Kontaktwinkels im Vergleich zum unbehandelten Material als quantitatives Maß verwendbar. Für die Laserbearbeitung müssen Laserfluenzen verwendet werden, die größer sind als die materialspezifischen Ablationsschwellen. Daher wurden zunächst die Ablationsschwellen der verwendeten Materialien bestimmt. Die Ablationsschwelle oder auch Schwellfluenz ist die Energieflächendichte (Fluenz), die notwendig ist, um einen sichtbaren Materialabtrag zu erzielen [50]. Die Schwellfluenz ist abhängig von der Anzahl und der Dauer der Laserpulse. Die Einzelpulsschwellfluenzen $F_{th}(N=1)$ von Gelatine und PA-6 sind für die Nano- und Pikosekundenbearbeitung bei einer Wellenlänge von 355 nm kleiner als die für PLLA (Tab. 4-1, S. 24 und Tab. 4-3, S. 26 und Tab. 4-4, S. 28). Dies gilt sowohl für das Bulkmaterial als auch für das Vliesmaterial. Während es sich bei dem Polyamid und PLLA um teilkristalline Thermoplaste handelt, besteht Gelatine aus Aminosäuren, die durch Peptidbindungen (C-N) miteinander verbunden sind. Diese C-N-Bindungen sind ebenfalls in den Diamin-Gruppen von PA-6 und PA-6.6 zu finden und besitzen eine Bindungsenergie von 3,04 eV. Diese Bindungsenergie ist kleiner als die Photonenenergie von UV-Festkörperlasern mit einer Laserwellenlänge von 355 nm und einer Photonenenergie von $E_p=3,49$ eV. Die Photonenenergie eines einzelnen Photons genügt also, um diese C-N-Bindungen in Gelatine und PA-6 aufzubrechen. PLLA dagegen besitzt keine C-N-Bindungen. Ein Indikator für diese unterschiedlichen chemischen Strukturen und der daraus resultierenden Unterschiede hinsichtlich der Laserbearbeitung ist die Ablationsschwelle F_{th} der Materialien. Während im Pikosekundenbereich die Mehrphotonenabsorption den Materialabtrag erleichtert, ist im Nanosekundenbereich aufgrund der geringeren Laserintensität eine überwiegende Einphotonenabsorption zu erwarten. Unter dieser Annahme kann die größere Ablationsschwelle von PLLA gegenüber Gelatine bei der Nanosekundenbearbeitung vor allem auf die fehlenden C-N-Bindungen im PLLA zurückgeführt werden. Der Materialabtrag im PLLA erfolgt, nach elektronischer Anregung und anschließender Relaxation, thermisch durch Schwingungsanregungen der Moleküle und benötigt eine größere Energie zur Fragmentierung des Materials als das direkte Aufbrechen der Bindungen durch photochemische Ablation. Ein weiterer Aspekt bei der Laserbearbeitung im UV-Bereich ist die Alterung der Polymere durch UV-Strahlung. Es ist bekannt, dass UV-Strahlung in Kombination mit einer Sauerstoffumgebung zu irreversiblen chemischen Veränderungen in Polymeren, wie z.B. Kettenbrüchen, führt. Zudem können physikalische Vorgänge wie eine Nachkristallisation oder Relaxationsprozesse zum Abbau intra- und intermolekularer Spannungen ablaufen [101].

Die Schwellfluenzen sind bei allen untersuchten Polymeren von der Pulsdauer abhängig und sinken mit abnehmender Pulsdauer (Abb. 5-1).

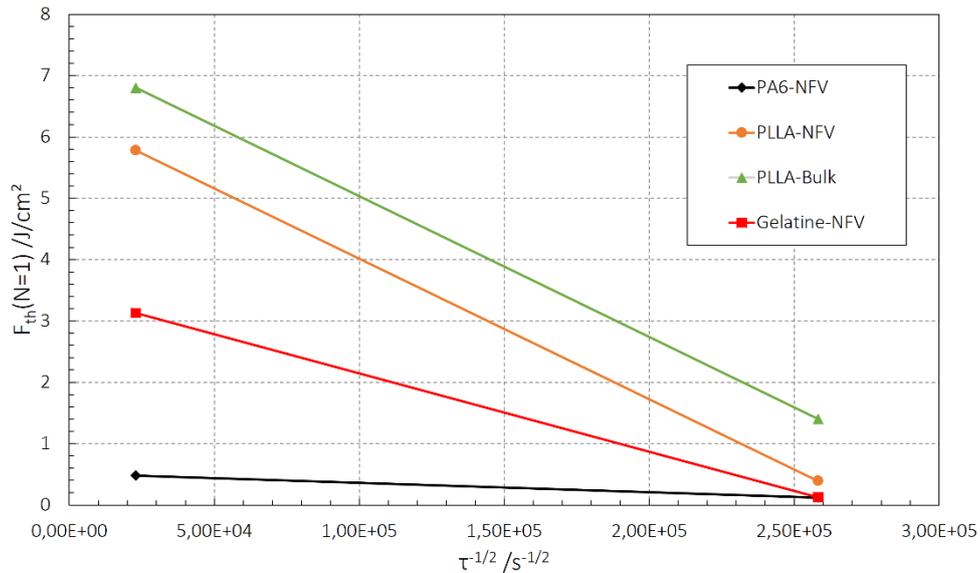


Abb. 5-1: Abhängigkeit der Einzelpulsablationsschwelle $F_{th}(N=1)$ der untersuchten **Nanofaservliese** und des **PLLA-Bulkmaterials** von der Pulsdauer

Die Ablationsschwellen wurden hierbei mittels D^2 -Modell [75], (Gl. 2.22) bestimmt. Hierfür werden für unterschiedliche Pulsenergien und Pulsanzahlen die Durchmesser der erzeugten Strukturen gemessen. Durch Korrelation der Quadrate der gemessenen Durchmesser (D^2) und der eingesetzten Pulsenergie können der effektive Radius der Strahltaille auf der Probe w_{0eff} nach (Gl. 2.20) und anschließend die entsprechenden Laserfluenzen und die Schwellfluenz F_{th} berechnet werden [75].

Bei den Untersuchungen konnten zwei morphologische Besonderheiten beobachtet werden. Zum einen wurde auf PLLA- und PA-6.6-Bulkmaterial beobachtet, dass sich nach einem einzelnen UVPS-Puls auf der Oberfläche Hügel bilden. Bei UVNS-Pulsen wurde dies dagegen nicht beobachtet (Abb. 5-2 und Abb. 5-3).

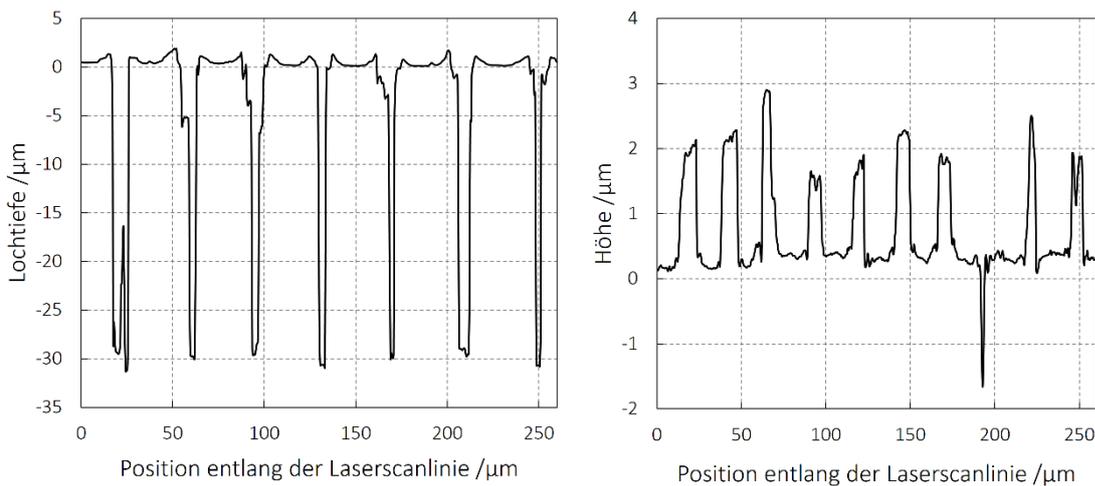


Abb. 5-2: Aus Konfokalaufnahmen ermittelte Höhenprofile für **links:** ein mittels **UV-Nanosekundenlaser** bearbeitetes **PLLA-Bulkmaterial**. Jedes Loch wurde mit einem Laserpuls erzeugt. **Rechts:** Für ein **PLLA-Bulkmaterial** nach **UVPS-Bearbeitung**. (Einzelpulse) Anstelle von Löchern bilden sich Hügel.

Die nach der UVPS-Bearbeitung entstandenen Hügel wurden auch bei der Einzelpuls-Laserablation von Polyamid-6.6, Polyimid und PLLA in [72, 102] beobachtet. Dies wurde durch eine Volumenzunahme durch Amorphisierung

kristalliner Domänen und eingeschlossener Polymerfragmente im Wechselwirkungsvolumen erklärt. Darüber hinaus unterstützt die Bildung von gasförmigen Produkten wie CO_2 und CO unter der Oberfläche die Hügelbildung [72].

Bei weiteren Laserpulsen erfolgt dagegen ein Materialabtrag (Abb. 5-3) mit einem Schmelzrand sowohl bei der Bestrahlung mit Nano- als auch Pikosekundenpulsen. Eine Ablation von PA-6.6- und PLLA-Bulkmaterial komplett ohne Schmelzbildung, sondern nur durch Verdampfen des Materials, ist somit auch mittels UV-Pikosekundenlaser nicht möglich. Auf den Nanofaservliesmaterialien entstanden keine Hügel.

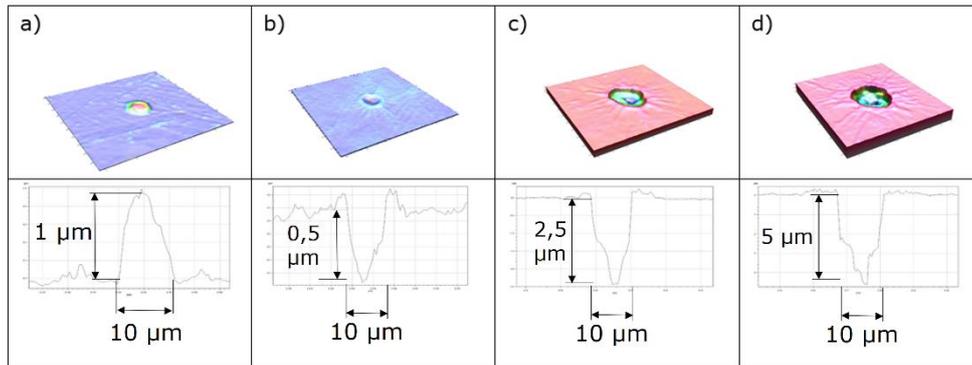


Abb. 5-3: Konfokalmikroskopische Aufnahmen und Höhenprofile der PA-6.6-Oberfläche nach der Bearbeitung mit einem UV-Pikosekundenlaser ($\tau=15$ ps, $f=100$ kHz); a) 1 Puls, b) 2 Pulse, c) 3 Pulse, d) 4 Pulse

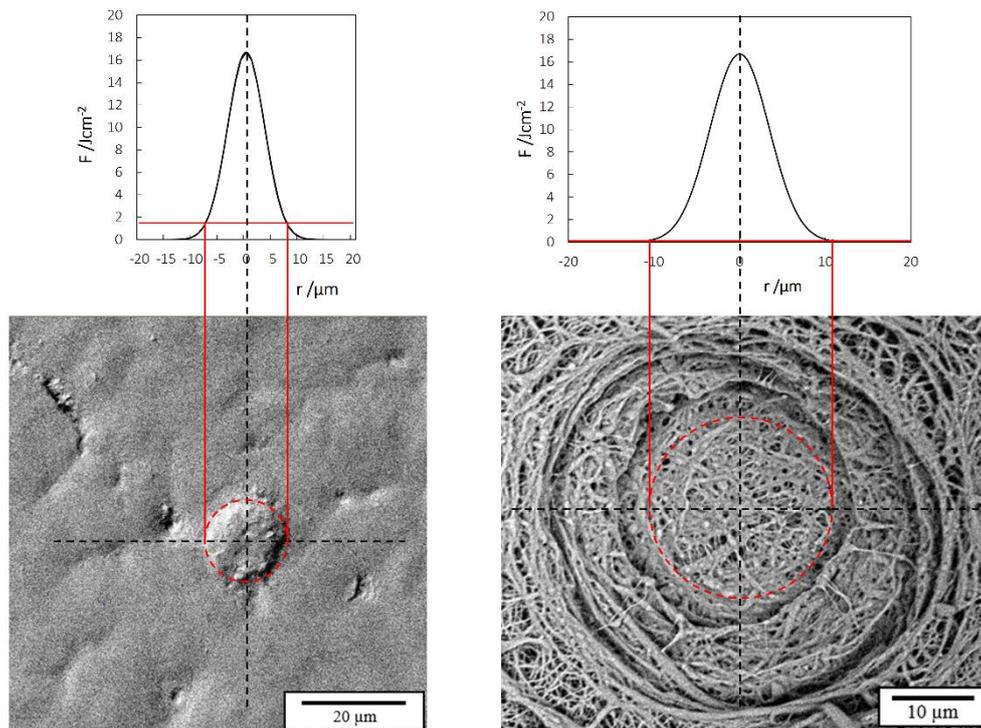


Abb. 5-4: REM-Aufnahmen von Einzelpulsablationsstrukturen nach UVPS-Laserbearbeitung von links: PA-6.6-Bulkmaterial und rechts: PA-6-Nanofaservlies.

Die zweite morphologische Besonderheit, die bei der Messung der Ablationsschwellen beobachtet wurde, waren Unterschiede im gemessenen Strukturdurchmesser von Bulkmaterial und Vliesmaterial. Auf Bulkmaterial entspricht der berechnete effektive Fokusradius $w_{0\text{eff}}$ dem Strahlradius w_0 . Auf den Nanofaservliesen ist $w_{0\text{eff}}$ größer als der Strahlradius w_0 . Wird eine gaußförmige Fluenzverteilung angenommen und die Ablationsschwelle F_{th} als

die Grenze für Materialabtrag, kann die zu erwartende laterale Strukturgröße, wie in Abb. 5-4 dargestellt, bestimmt werden. Bei PA-6.6- und PLLA-Bulkmaterial entspricht die zu erwartende Strukturgröße den gemessenen Strukturdurchmessern (Abb. 5-4 und Abb. 5-5). Sowohl bei PA-6- als auch bei PLLA-Nanofaservliesen sind die gemessenen Strukturdurchmesser jedoch deutlich größer.

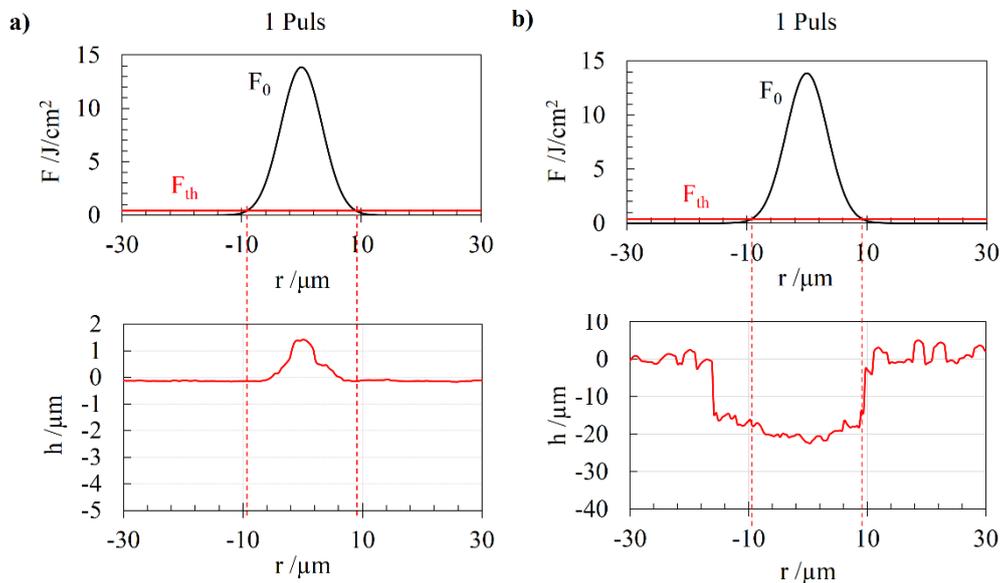


Abb. 5-5: Oberflächenprofile nach UVPS-Laserbearbeitung. Vergleich der gaußförmigen Fluenzverteilung mit der Oberflächenstruktur von a) PLLA-Bulkmaterial und b) PLLA-Nanofaservlies nach Einzelpulsablation.

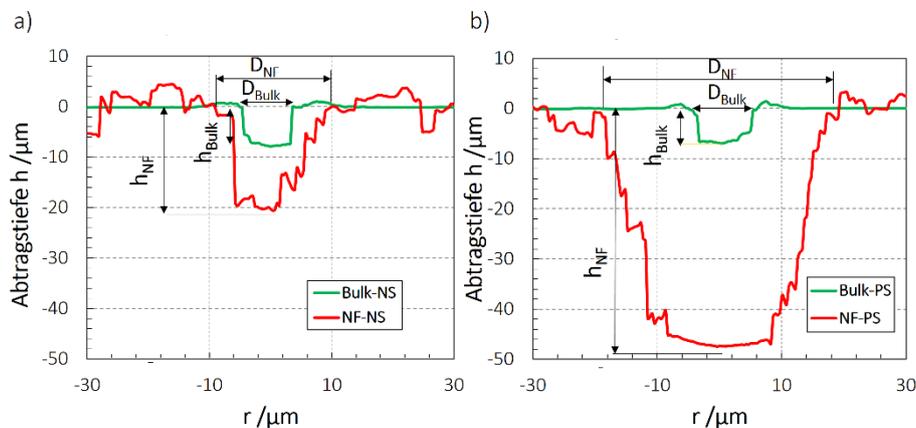


Abb. 5-6: Oberflächenprofile von PLLA-Bulkmaterial und PLLA-Nanofaservlies nach links: 3 Laserpuls des UV-Nanosekundenlasers (UVNS3, $F=57,23 \text{ J}/\text{cm}^2$, $f=50 \text{ kHz}$) und rechts: nach 3 Laserpuls des UVPS-Lasers ($F=14,26 \text{ J}/\text{cm}^2$, $f=200 \text{ kHz}$).

In Abb. 5-5 und Abb. 5-6 sind die aus Konfokalaufnahmen bestimmten Querschnitte der erzeugten Ablationsstrukturen von PLLA-Bulkmaterial und PLLA-Nanofaservlies für einen und drei UVPS-Laserpulse dargestellt. Beim PLLA-Bulkmaterial wird durch einen UVPS-Laserpuls ein Hügel erzeugt, während beim PLLA-Nanofaservlies Löcher entstehen (Abb. 5-5). Nach drei Laserpuls ist sowohl im Bulkmaterial als auch im Nanofaservlies ein Materialabtrag zu beobachten, wobei die erzeugten Strukturen im Nanofaservlies größer sind. Wie in Abb. 5-6 für PLLA- nach 3 Laserpuls dargestellt, ist der Abtragsbereich bei Nanosekundenbearbeitung beim Bulkmaterial etwas größer als bei der Pikosekundenbearbeitung. Grund hierfür ist die verstärkte nichtlineare Absorption bei der

Pikosekundenbearbeitung, was zu einer oberflächennahen Absorption und zum Materialabtrag führt. Die abgetragenen Bereiche sind daher in der Regel kleiner als bei der Nanosekundenbearbeitung und die thermische Belastung für das umliegende Material ist geringer. In Abb. 5-6 ist zu erkennen, dass bei PLLA-Nanofaservlies nach 3 Laserpulsen der abgetragene Bereich im Vergleich zum Bulkmaterial größer ist, was darauf hindeutet, dass weitere Folgeprozesse im Nanofaservlies stattfinden. Dies ist bei dem PLLA-Nanofaservlies nach Pikosekundenlaserbearbeitung deutlich stärker ausgeprägt als nach Nanosekundenlaserbearbeitung. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Pulsfolgefrequenz beim UVPS-Laser mit 200 kHz größer ist als beim UVNS-Laser mit 50 kHz, was einen größeren thermischen Einfluss bei der UVPS-Bearbeitung erwarten lässt. Andererseits ist die eingesetzte Laserfluenz von 57,23 J/cm² beim UVNS3 größer als beim UVPS mit 14,26 J/cm². Ähnliche Unterschiede zwischen Bulkmaterial und Vliesmaterial wie für PLLA sind auch für PA-6 zu beobachten. Dort sind noch einmal deutlich größere Ablationsbereiche bei der Femtosekundenbearbeitung von PA-6-Nanofaservliesen zu beobachten (Abb. 5-7).

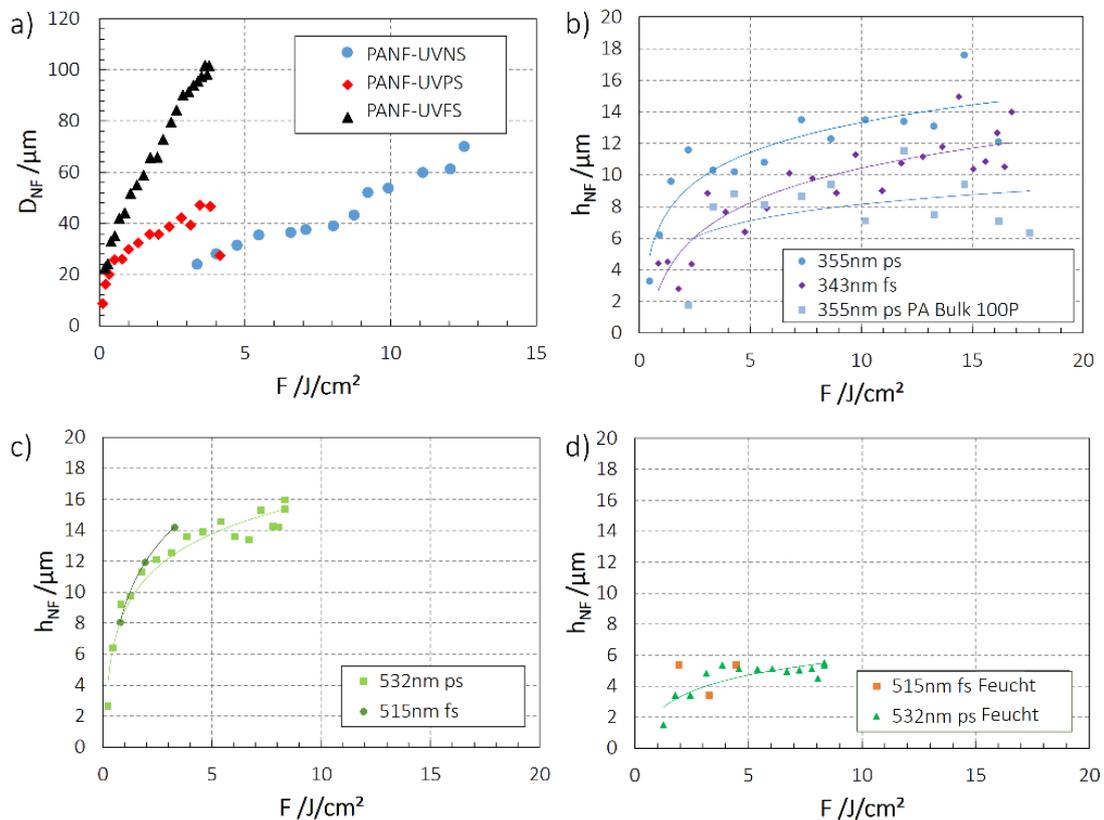


Abb. 5-7: a) Gemessene Strukturdurchmesser von **PA-6-Nanofaservlies** nach UVNS, UVPS- und UVFS-Laserbearbeitung (Einzelpulse) in Abhängigkeit von der berechneten Laserfluenz. b) Abtragstiefen der erzeugten Strukturen für UV-Laserquellen und c) für grüne Laserquellen für trockene PA-6-Nanofaservliesproben. d) Abtragstiefen für feuchte Proben.

Eine Erklärung für diese Zunahme der Strukturgrößen bei kürzeren Pulsdauern könnte eine veränderte Wärmeleitung im Vliesmaterial im Vergleich zum Bulkmaterial sein. Die Nanofaservliese besitzen eine große Porosität von 75-90%, was gleichbedeutend mit deutlich weniger Material im bestrahlten Bereich im Vergleich zum Bulkmaterial ist. Je nach Porengröße kann die Laserstrahlung zudem teilweise ungehindert in tiefere Vlieschichten strahlen und dort einen Materialabtrag bewirken. Dies kann ein wesentlicher Grund für die größeren Abtragstiefen h_{NF} bei Nanofaservliesen sein, wie sie in Abb. 5-6 dargestellt sind. Während bei Bulkmaterial die Wärmeleitung für

den Wärmetransport im Material verantwortlich ist, sind bei Nanofaservliesmaterial neben der Wärmeleitung entlang der Fasern sowohl die Wärmeleitung durch die umgebene Luft in den Poren als auch die Wärmestrahlung zu berücksichtigen. Die Wärmeleitfähigkeit von Luft ist deutlich geringer als die von PA-6.6-Bulkmaterial, wodurch eine Wärmeleitung entlang der Fasern begünstigt wird. Aufgrund des Herstellungsprozesses sind die Fasern eher in Normalenrichtung zum Laserstrahl orientiert, während in Bestrahlungsrichtung die Fasern übereinanderliegen und eine Wärmeleitung im Material nur über Kontaktpunkte erfolgen kann. Daher sollte die Wärmeleitung in den Fasern in lateraler Richtung größer sein als in Bestrahlungsrichtung. Dies könnte eine Erklärung für die großen Ablationsdurchmesser auf den Vliesmaterialien sein. Polymere besitzen eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitung erfolgt dabei über Relaxationsschwingungen entlang der kovalenten Bindungen der Polymerketten [52, 101]. Bei teilkristallinen Polymeren wie PA-6.6- und PLLA-Bulkmaterial wird dies noch verstärkt. Durch den Elektrosppinnprozess, der ein schnelles Erstarren der gelösten Polymere zur Folge hat, ist jedoch zu erwarten, dass die Nanofaservliese in überwiegend amorpher Form vorliegen [102, 103] und daher die Wärmeleitfähigkeit kleiner ist als die des Bulkmaterials.

Der thermische Einflussbereich bei der Laserbearbeitung ist immer abhängig von der thermischen und optischen Eindringtiefe der Laserstrahlung. Bei Polyamid-6.6-Bulkmaterial und PA-6-Nanofaservlies ist die optische Eindringtiefe (Anhang G; PA-6.6 39-43 μm ; PA-6-NF: 26 μm) deutlich größer als die thermische Eindringtiefe (Anhang G, PA-6.6: 3-130 nm; PA-6-NF: 80-4000 nm). Dies ist sowohl bei der Nanosekunden- als auch bei der Pikosekundenbearbeitung zu beobachten. In diesen Fällen wird in der Literatur häufig der Begriff des „thermischen Einschlusses“ verwendet, der eine Ablation des Materials ohne signifikante thermische Schädigung des umliegenden Materials kennzeichnet [65, 66, 70]. Bei abnehmender Pulsdauer nimmt die thermische Eindringtiefe ab.

Ein einfacher Ansatz zur Abschätzung des Temperaturanstieges bei gaußförmigem Strahlprofil nach (Gl. 2.6) [67] ergibt für die lineare Absorption von PA-6.6-Bulkmaterial eine Temperatur von 2200 K (UVPS) und 8000 K (UVNS). Für PA-6-Nanofaservlies wurde eine maximale Temperatur von 3500 K (UVPS) und 6500 K (UVNS3) berechnet (Anhang G). Aufgrund der unterschiedlichen Strahlungsintensitäten der verwendeten Piko- und Nanosekundenlaser sind bei der Pikosekundenstrahlung höhere Spitzentemperaturen zu erwarten als bei der Nanosekundenstrahlung. Nach dem beschriebenen Ansatz ist die Spitzentemperatur bei der Nanosekundenstrahlung dagegen größer als bei der Pikosekundenstrahlung. Die resultierenden Temperaturverteilungen in PA-6.6-Bulkmaterial und PA-6-Nanofaservlies sind in Abb. 5-8 dargestellt. Die rot markierten Bereiche kennzeichnen den aufgeschmolzenen bzw. verdampften Bereich oberhalb der Schmelztemperatur T_m von 265°C (dunkelrot) und der Zersetzungstemperatur T_z von 431°C (hellrot) [101]. Die Strukturgrößen, die sich aus [67] ergeben, entsprechen für die UVPS-Bearbeitung (Abb. 5-8, b und c) den experimentell bestimmten. Die berechneten Strukturgrößen für die UVNS-Bearbeitung sind dagegen deutlich größer als die experimentell bestimmten Strukturgrößen (Abb. 5-8, a und d). Der beschriebene Ansatz ermöglicht somit erste qualitative Aussagen zur Temperaturverteilung und der Wärmeeinflusszone im Werkstück. Der Vergleich der Strukturgrößen zeigt jedoch, dass dieser Ansatz nur bedingt die Ergebnisse der Experimente bestätigt. Zudem wird lediglich eine lineare Absorption im Material angenommen und berücksichtigt nicht die auftretenden nichtlinearen Effekte bei sehr kurzen Laserpulsdauern im Piko- und Femtosekundenbereich. Der nach [67] beschriebene Ansatz zur Temperaturverteilung im Material eignet sich daher nicht, um die Laserablation elektrogesponnener Nanofaservliese mit UKP-Lasern zu beschreiben. Eine Abschätzung der Temperatur im Vliesmaterial unter Verwendung von (Gl. 2.10) würde dagegen eine Oberflächentemperatur von 10^7 bis 10^8 K (Anhang G) für die verwendeten Polymere ergeben, was unwahrscheinlich erscheint.

Diese Temperaturen könnten lediglich auftreten, wenn die Anregung durch die Laserstrahlung ein Quasi-Elektro-nengas erzeugt, ähnlich den Prozessen bei der Ablation von Metallen. Dies wäre jedoch nur bei ultrakurzen Puls-dauern und für einen sehr kurzen Zeitraum von wenigen Pikosekunden möglich. Keine der beschriebenen Ansätze scheint daher eine realistische Berechnung der Temperaturen zu ermöglichen.

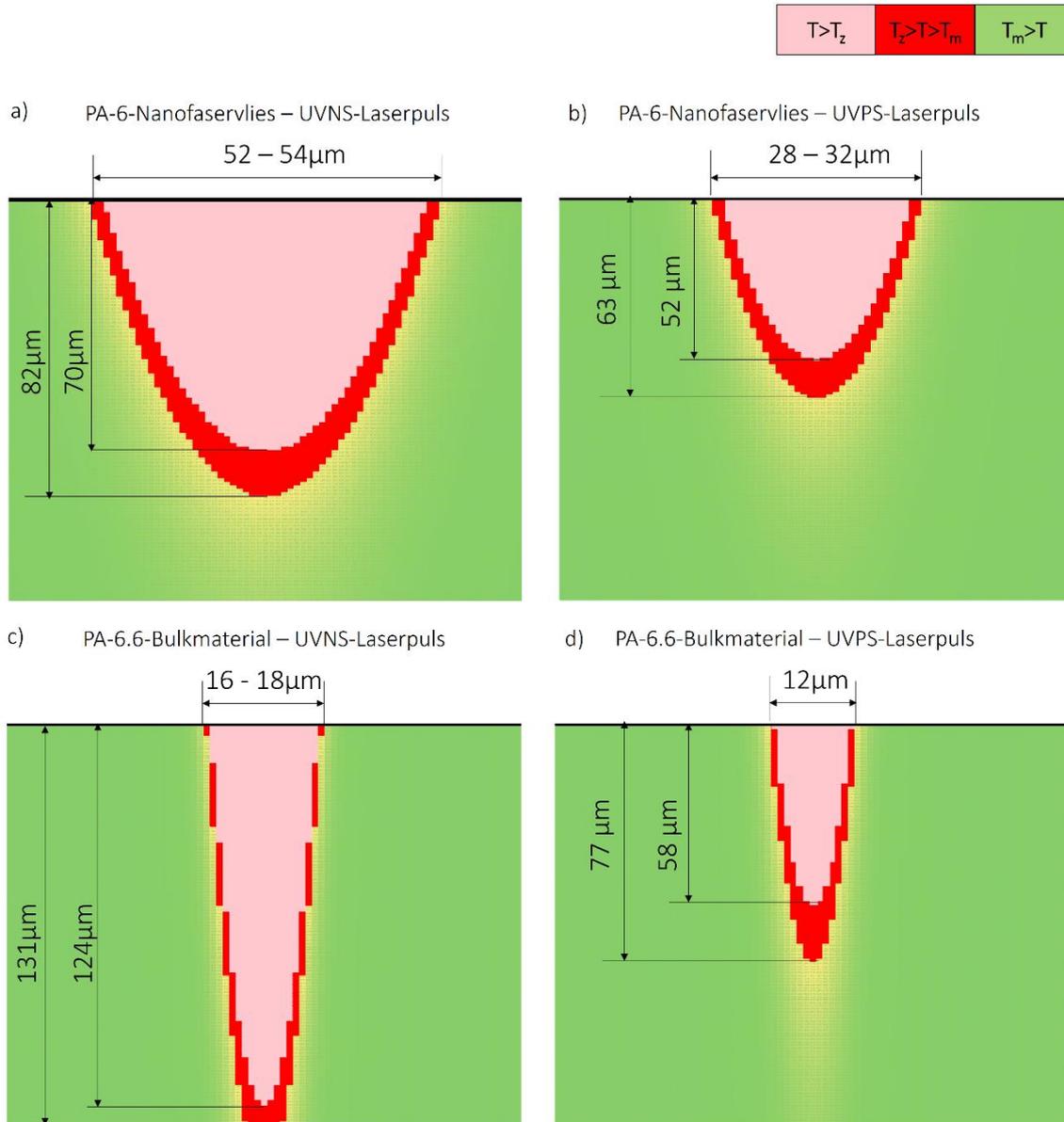


Abb. 5-8: Temperaturverteilung nach (Gl. 2.6) in **a) PA-6-Nanofaservlies** nach einem UVNS-Laserpuls, **b)** nach einem UVPS-Laserpuls und **c) PA-6.6-Bulkmaterial** nach einem UVNS-Laserpuls und **d)** nach einem UVPS-Laserpuls.

Ausgehend von den REM-Aufnahmen der Einzelpulsstrukturen (vgl. Abb. 4-1, S. 23) von PA-6-Nanofaservlies sind mit abnehmender Pulsdauer auch weniger bis keine Schmelzbereiche am Rand der Strukturen erkennbar. Dies und die anderen diskutierten Sachverhalte lassen den Schluss zu, dass die deutlich vergrößerten Ablationsstrukturen auf den Nanofaservliesen gegenüber dem Bulkmaterial nicht aus einer veränderten Wärmeleitung resultieren. Eine naheliegende Erklärung für die größeren Laserstrukturen auf den Nanofaservliesen ist die Streuung der Laserstrahlung an den Nanofasern. In [92] wurde für elektrogesponnenes Nanofaservlies aus Polycaprolacton (PCL)

durch Kombination von Reflexions- und Transmissionsmessungen an Proben unterschiedlicher Dicke eine separate Bestimmung von Absorptions- und Streukoeffizienten μ_a und μ_s durchgeführt. Es wurde dabei ein Femtosekundenlaser ($\tau=150$ fs, $f=3$ kHz, $P_{AV}=2,5$ W) mit den Wellenlängen 775 nm und 387,5 nm verwendet [92]. Im Ergebnis wurden deutlich größere Streu- als Absorptionskoeffizienten bestimmt, was auf eine starke Streuung der verwendeten Laserstrahlung im Vlies schließen lässt. Zur Bestimmung aller Reflexions- und Transmissionsanteile, auch der diffusen Anteile, wurde eine Ulbrichtkugel verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche zur Bestimmung der Absorptions- und Streukoeffizienten für PA-6- und PLLA-Nanofaservlies durchgeführt. Im Gegensatz zu [92] wurden ein UV-VIS-Spektrometer und eine Ulbrichtkugel verwendet. Die Auswertung erfolgte anhand von Reflexionswerten für 355 nm. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl bei PA-6- Nanofaservlies als auch bei PLLA-Nanofaservlies der Streukoeffizient μ_s deutlich größer als der Absorptionskoeffizient μ_a ist (Abb. 4-9, S. 31). Bei PA-6-Nanofaservlies erfolgt die Abschwächung der Strahlung bei einer Wellenlänge von 355 nm fast ausschließlich über Streuvorgänge. Dies passt auch zu den ermittelten Transmissionspektren, die bei 355 nm eine sehr kleine optische Eindringtiefe zeigen (Tab. 4-6, S.30). Ausgehend von den vergleichenden UV-VIS-Spektren von PLLA-Bulkmaterial und PLLA-Nanofaservlies sowie von PA-6.6-Bulkmaterial und PA-6-Nanofaservlies ist zu erkennen, dass bei den Nanofaservliesen eine Abschwächung der transmittierten Strahlung im Vergleich zum Bulkmaterial erfolgt, was zu deutlich geringeren optischen Eindringtiefen führt. Wird berücksichtigt, dass das bestrahlte Volumen beim porösen Vliesmaterial kleiner ist als beim entsprechenden Bulkmaterial und damit auch die Absorption kleiner sein müsste, ist die verringerte transmittierte Strahlung somit auf andere Prozesse, wie z.B. Streuprozesse, zurückzuführen. Die Abschwächung ist beim PA-6-Nanofaservlies stärker als beim PLLA-Nanofaservlies. Zudem ist beim PA-6-Nanofaservlies im Vergleich zum PLLA-Nanofaservlies eine stärkere Wellenlängenabhängigkeit zu beobachten. Aus den ermittelten Streukoeffizienten μ_s kann eine Streulänge $l_s = 1/\mu_s$ für die Nanofaservliese bei einer Wellenlänge von 355 nm von ca. 26 μm berechnet werden (Tab. 4-7, S. 32). Somit ist die Streulänge größer als die optische Eindringtiefe von 23 μm . Wird die Größe der Streukörper, also der Faserquerschnitt, berücksichtigt, handelt es sich bei einer Wellenlänge von 355 nm um Mie-Streuung. Auch kann Rayleigh-Streuung an Inhomogenitäten oder Oberflächenrauigkeiten der Nanofasern nicht ausgeschlossen werden. Ein Nachteil der beschriebenen Experimente ist die Tatsache, dass die laterale Streuung nicht gemessen werden kann [92]. Gerade dieser Anteil ist jedoch für die laterale Ausbreitung der Laserstrahlung bedeutend.

Aufgrund der hohen Laserintensität und des damit verbundenen sprunghaften Anstiegs der Temperaturen im Material ist es möglich, dass im Material Schockwellen entstehen, die maßgeblich zur Ablation beitragen können [51]. Diese Schockwellen entstehen vor allem durch Volumenzunahme infolge der Sublimation des Materials [45, 50, 51]. Diese sogenannte „shock assisted ablation“ tritt vor allem bei Ultrakurzpulslasern auf. REM-Aufnahmen der Einzelpulsstrukturen auf PA-6- und PLLA-Nanofaservlies zeigen eine kreisförmige Orientierung von Faserbündeln am Rand der Strukturen. Da die Laserintensitäten bei kürzeren Pulsdauern größer werden und damit auch die Intensität der erzeugten Schockwellen, könnte dies der Grund dafür sein, dass die Strukturdurchmesser mit abnehmender Pulsdauer größer werden (Abb. 5-9).

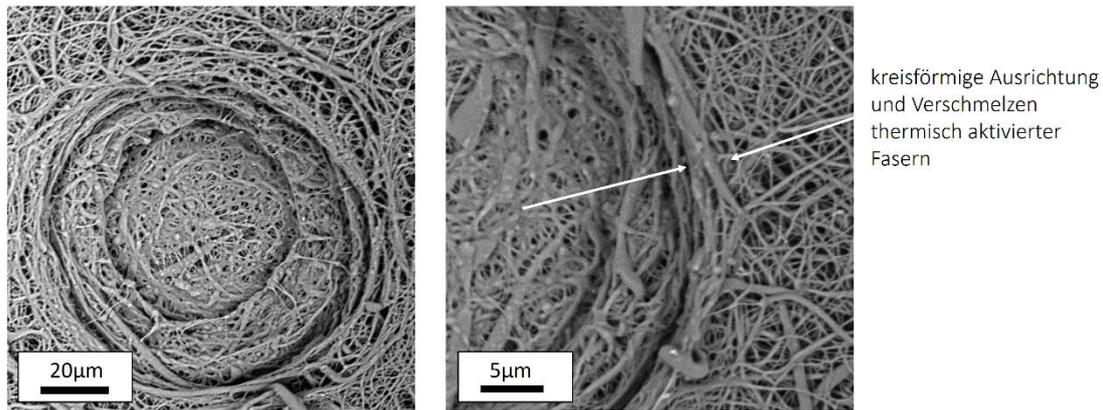


Abb. 5-9: REM-Aufnahme einer Einzelpulsablationsstruktur auf **PA-6-Nanofaservlies** nach UVPS-Laserbearbeitung. **Rechts:** Vergrößerung der Randzone dargestellt.

Nach [65, 66] kann eine Schädigung im benachbarten Material durch Schockwellen vermieden werden, wenn die Ausbreitungszeit der Schockwelle t_m nach (Gl. 2.6) größer als die Pulsdauer ist [65]. Durch den schnellen Temperaturanstieg erhöht sich der Druck, während sich starke Schockwellen im Material ausbilden, die den Ablationsprozess verstärken. Dies führt sowohl zum Abströmen des Gases einschließlich geschmolzener und fester Bestandteile als auch zur Schädigung des Materials. Bei UKP-Bearbeitung können diese Schockwellen als Teil des Ablationsmechanismus betrachtet werden [51]. In Tab. 5-1 sind die berechneten Werte für die Ausbreitungszeit t_m für eine geschätzte Schallgeschwindigkeit im Material von $c_a=1000$ m/s und in Abhängigkeit von der thermischen und optischen Eindringtiefe l_{th} und l_a angegeben. Für die UVPS-Laserbearbeitung der PA-6-Nanofaservliese ergibt sich ein Spannungseinschluss, da sowohl für die optische als auch die thermische Eindringtiefe die Ausbreitungszeit der Schockwelle größer als die Pulsdauer ist (Tab. 5-1). Bei der Nanosekundenbearbeitung tritt dagegen kein Spannungseinschluss auf, weil die Ausbreitungszeit größer als die Pulsdauer ist. Allerdings berücksichtigt (Gl. 2.6) nicht die Porosität der Nanofaservliese. Es ist daher zu erwarten, dass bei einem Luftanteil von bis zu 90% und infolge der Reflexion der Schockwellen an den Fasern, die tatsächliche Ausbreitungszeit deutlich kürzer ist als die berechnete.

Tab. 5-1: Berechnete **Ausbreitungszeiten** für **laserbasierte Schockwellen** in PA-6-Nanofaservlies und PA-6.6-Bulkmaterial. **grün:** Spannungseinschluss; **Orange:** kein Spannungseinschluss

	UVPS ($\tau=15ps$)		UVNS ($\tau=30ns$)	
	$t_m(l_{th})$	$t_m(l_a)$	$t_m(l_{th})$	$t_m(l_a)$
PA-6-Nanofaser	83ps	26ns	3,7ns	26ns
PA-6.6-Bulk	3ps	0,4ns	0,13ns	0,4ns

Auf Grundlage der dargestellten Ergebnisse muss davon ausgegangen werden, dass sowohl Lichtstreuung als auch laserbasierte Schockwellen für die größeren lateralen Strukturen im Nanofaservlies bei sinkenden Pulsdauern im Vergleich zum Bulkmaterial verantwortlich sind.

5.2. Großflächige Laserstrukturierung elektrogewebener Polymere

Ein Ziel dieser Arbeit war es, durch großflächige Strukturierung der Nanofaservliese mittels Laserstrahlung das Wachstum von Zellen auf der Vliesoberfläche zu steuern. Hierfür wurden verschiedene Laserquellen zur Strukturierung von PLLA-Nanofaservliesen verwendet und der Einfluss der verschiedenen Laserparameter und der daraus resultierenden Oberflächenstrukturen auf das Benetzungsverhalten der modifizierten Oberflächen untersucht.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurden gepulste UV-Laserquellen mit Pulsdauern im Nano- und Pikosekundenbereich verwendet. Die UV-Laserquellen haben den Vorteil, dass zum einen kleinere Strukturgrößen erzeugt werden können als z.B. bei grünen Wellenlängen, und zum anderen, dass diese besonders schädigungsarm ablatieren können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oberflächenstrukturierung hinsichtlich deren Einfluss auf das Benetzungsverhalten mit Wasser (statischer Kontaktwinkel) und auf die Oberflächenrauigkeit bewertet. Die Oberflächenrauigkeiten wurden mit Hilfe von Konfokalaufnahmen bestimmt. Der statische Wasserkontaktwinkel ermöglicht Aussagen über die Benetzung der Oberfläche mit Wasser sowie eine räumliche und zeitliche Beurteilung des Benetzungsvorgangs. Eine Entnetzung ist für den hier verfolgten Einsatzfall der Vliese in der regenerativen Medizin nicht relevant, da die Vliese als Zellträger verwendet werden sollen und somit aus Gründen der Nährstoffversorgung der Zellen permanent im Nährmedium verbleiben.

Bei der Laserstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies sollen die Ergebnisse für Nanosekundenbearbeitung und Pikosekundenbearbeitung zunächst separat diskutiert werden. Die allgemeinen Trends der Kontaktwinkeländerung der Nanofaservliesoberflächen durch Laserbearbeitung mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich sind in Abb. 4-12, (S. 37) in Abhängigkeit von den eingesetzten Laserparametern dargestellt. Durch Verringern des Scanlinienabstandes dL (Abb. 4-12, links), durch Verringern des Pulsabstandes dP entlang der Scanlinie (Abb. 4-12, Mitte) und durch Erhöhen der Laserfluenz F (Abb. 4-12, rechts) wird die Oberfläche hydrophiler.

Im Unterschied zum Bulkmaterial mit einem Kontaktwinkel von 75° [104] hat das Vliesmaterial im unbehandelten Zustand einen Kontaktwinkel von 135° und ist hydrophob. Dies stimmt mit den Ergebnissen in [105, 106] überein. In der zitierten Literatur erfolgte eine besondere Wärmebehandlung bei 80°C , um das vollständige Verdampfen des Lösungsmittels Hexafluoroisopropanol (HFIP) zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Wärmebehandlung. Dennoch sind die gemessenen Kontaktwinkel nahezu gleich, was einen Einfluss des verwendeten HFIP auf das Benetzungsverhalten ausschließt.

Das hydrophobe Benetzungsverhalten von PLLA-Nanofasern kann teilweise mit der großen Porosität von ca. 85% erklärt werden (Tab. 4-5, S. 29). Die Poren wirken wie Luftkissen, was nach dem Cassie-Baxter Modell [87] zu einer hydrophoberen Oberfläche führt. Die Grundlage des Cassie-Baxter-Modells ist, dass der Tropfen, aufgrund der Luftkissen, lediglich auf einem Teil der Oberfläche aufliegt. Dies wird durch die benetzte Fläche f beschrieben. Auf Grundlage von REM-Aufnahmen der strukturierten Vliesoberflächen wurde durch Einfärben der höherliegenden Bereiche (hellere Bereiche in den REM-Aufnahmen) der Anteil der benetzten Fläche bestimmt (Abb. 5-10). Die Abhängigkeit des gemessenen Kontaktwinkels von der benetzten Fläche ist für die UV-Nanosekundenstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies in Abb. 4-14 (S. 38) dargestellt. Bei den stark strukturierten Proben, deren gemessener Kontaktwinkel sehr klein ist, gibt es keine ausgeprägten Plateaus, so dass der Tropfen vollständig auf dem Material aufliegen kann. Daher ist die benetzte Fläche bei diesen Proben am größten. Bei weniger stark strukturierten Proben kann die Situation eintreten, dass der Tropfen nur auf den Plateaus aufliegt, während der Raum zwischen den Plateaus mit Luft gefüllt bleibt und daher dieser Teil der Fläche nicht benetzt ist.

Dies trifft z.B. auf unbehandeltes Vlies zu. Wird das unbehandelte Vlies nicht berücksichtigt, ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem benetzten Flächenanteil auf den gelaserten Proben und dem Kontaktwinkel zu beobachten (Abb. 4-14, S.38). Wird das unbehandelte PLLA-Nanofaservlies berücksichtigt, ist der Zusammenhang zwischen f und dem gemessenen Kontaktwinkeln nichtlinear.

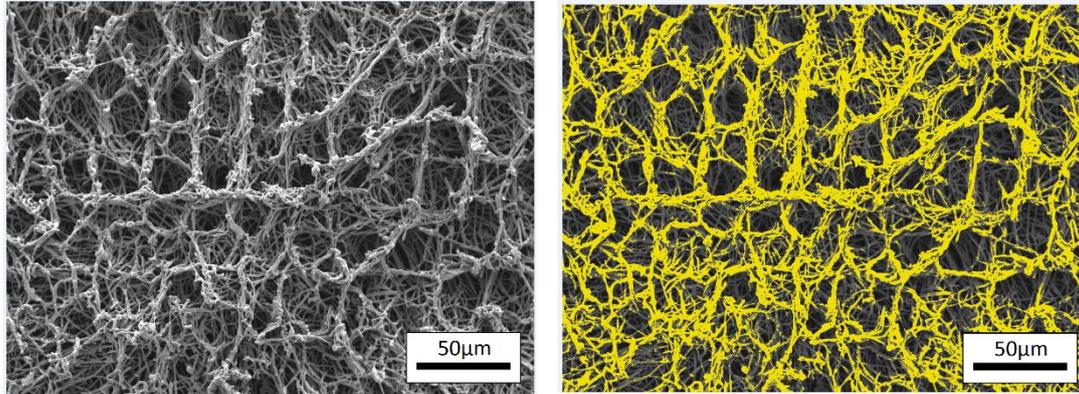


Abb. 5-10: Links: REM-Aufnahme einer laserstrukturierten PLLA-Nanofaservliesoberfläche. **Rechts:** Die eingefärbten Bereiche kennzeichnen die benetzte Fläche nach dem Cassie-Baxter-Modell

Das Modell von Adam und Wenzel [85, 86], bei dem die Benetzungseigenschaften des Ausgangsmaterials verstärkt werden (siehe Abschnitt 2.3), passt nicht zu dem ermittelten Zusammenhang zwischen Oberflächenstrukturierung und Kontaktwinkeln.

Ausgehend von den in Abb. 4-12 dargestellten Ergebnissen, bei denen der Einfluss der Variation der Laserfluenz und der Strukturabstände dP und dL auf den Kontaktwinkel erkennbar ist, kann geschlussfolgert werden, dass der Anteil an gelasertem Oberflächen das Benetzungsverhalten beeinflusst. In Abb. 5-11 ist der statische Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit vom Flächenanteil der gelaserten Oberfläche dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Anteil an gelasertem Fläche der Kontaktwinkel abnimmt. Durch die Variation des gelaserten Flächenanteils ist somit eine Steuerung der Benetzungseigenschaften möglich. Die Berechnung der Flächenanteile ist in Anhang F dargestellt.

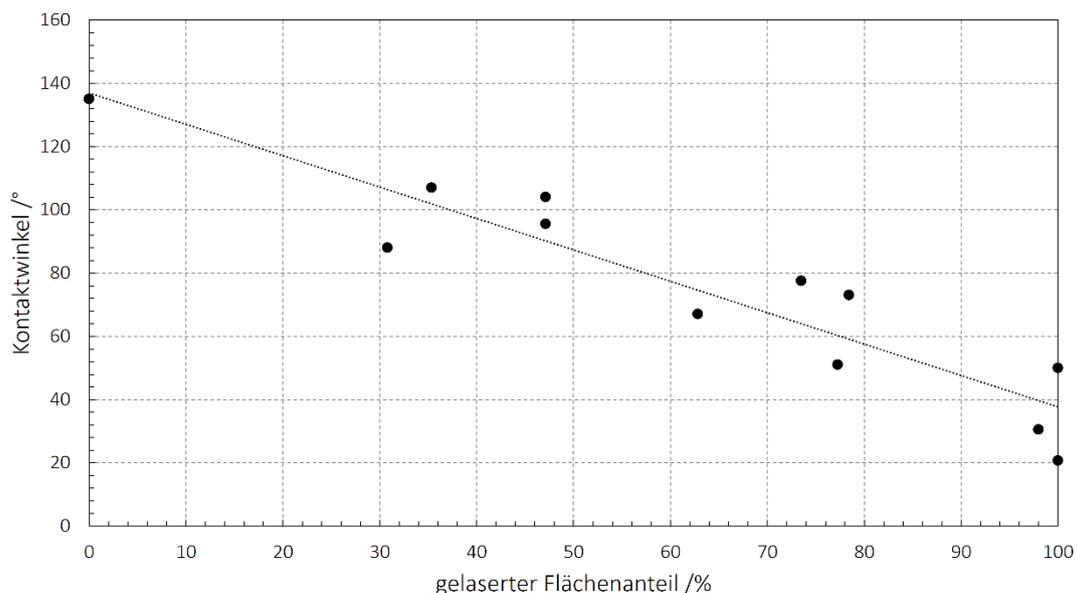


Abb. 5-11: Kontaktwinkel als Funktion des berechneten Anteils der gelaserten Fläche bei der Laserstrukturierung von PLLA-Nanofaservlies (Exp. N1-N9 und ergänzende Messungen) mittels UV-Nanosekundenlaser.

Neben den Kontaktwinkeln zur Beschreibung des Benetzungsverhaltens wurde auf den laserstrukturierten Flächen die Oberflächenrauigkeitswerte sR_a und sR_z bestimmt (Abb. 4-13, S. 37). Für beide Rauigkeitswerte kann ein Trend in Abhängigkeit von dem gemessenen Kontaktwinkel beobachtet werden. Unstrukturierte PLLA-Nanofaservliese haben kleine Werte der Rauigkeit sR_a und sR_z bei einem gleichzeitig großen Kontaktwinkel. Bei der Verwendung großer Puls- und Linienabständen bei der UV-Nanosekundenstrukturierung vergrößern die erzeugten Einzellöcher die Rauigkeiten. Mit abnehmenden Puls- und Linienabstand entstehen Loch- und Rillenmuster und die Oberflächenrauigkeit steigt. Gleichzeitig sinkt der Kontaktwinkel. Unterschreitet der Puls- und Linienabstand die Größe der Einzelpulsstrukturdurchmesser, reduzieren sich sowohl die gemessene Rauigkeit, da die Strukturen flacher werden, als auch der Kontaktwinkel. Durch diesen steigenden und fallenden Rauigkeitsverlauf bei zunehmender Strukturierung können bei gleichen Oberflächenrauigkeiten zwei unterschiedliche Kontaktwinkel gemessen werden.

Bei Anwendung ähnlicher Laserparameter wurde für die UV-Pikosekundenbearbeitung, im Gegensatz zur UV-Nanosekundenbearbeitung, keine oder nur eine geringe Abnahme des Kontaktwinkels auf den PLLA-Nanofaservliesen beobachtet (Tab. 4-11, Tab. 4-12, S. 39). In Abb. 5-12 sind laserstrukturierte Oberflächen von PLLA-Nanofaservlies nach UVPS- und UVNS-Bearbeitung vergleichend dargestellt. Die mittels UVPS-Laser strukturierte Oberfläche hat ein hydrophoberes Benetzungsverhalten ($KW=133^\circ$) als die mittels UVNS-Laser strukturierte Oberfläche ($KW=88^\circ$). Es scheint, dass die Fasern auf der mit UVNS bearbeiteten Oberfläche etwas stärker zusammenschmelzen und kollabieren. Bei der UVPS-Bearbeitung sind die Lochdurchmesser und die Stegbreite größer.

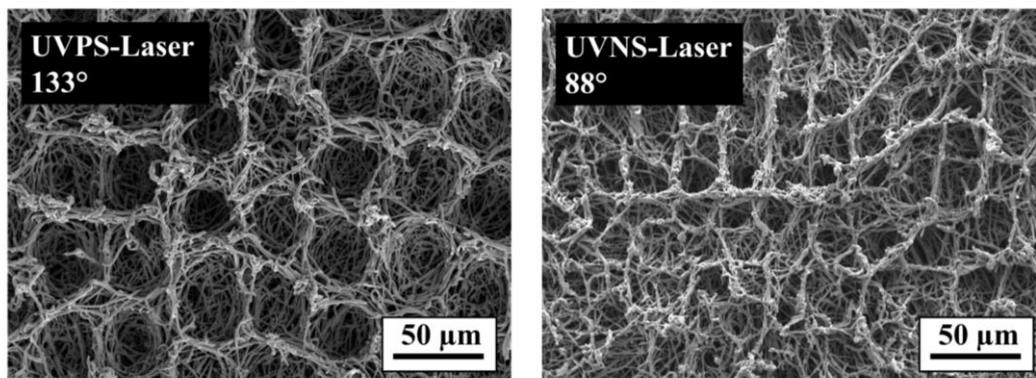


Abb. 5-12: REM-Aufnahmen von laserstrukturierten PLLA-Nanofaservliesoberflächen nach **Links:** UVPS-Bearbeitung ($F = 13 \text{ J/cm}^2$, $dL = 40 \text{ µm}$, $dP = 50 \text{ µm}$) und **Rechts:** UVNS-Bearbeitung ($F = 28 \text{ J/cm}^2$, $dL = 20 \text{ µm}$, $dP = 25 \text{ µm}$)

Für alle bisher gezeigten Experimente wurde die UVNS- und UVPS-Strukturierung mit einer Pulsfolgefrequenz von 200 Hz durchgeführt, was der maximal nutzbaren Pulsfolgefrequenz für den NS-Laser (UVNS1, Tab. 2-3, S. 19) entspricht. Für den UVPS-Laser wurde auch eine Pulsfolgefrequenz von 50 kHz in Kombination mit einer erhöhten Scangeschwindigkeit getestet. Dies führt zu einer stark verringerten Bearbeitungszeit und einer entsprechend verringerten Abkühlzeit zwischen zwei Laserpulsen. Unter diesen Bedingungen entstehen vermehrt Verschmelzungen im Material. Die Strukturierung mit Linien- (Abb. 5-13, links) und mit Kreuzhatch (Abb. 5-13, rechts) reduziert die Nanofaserstruktur im Vergleich zu den in Abb. 5-12 (links) gezeigten Ergebnissen stark. Die Fasern bündeln sich zu größeren linienartigen bzw. rillenartigen Strukturen. Während die mittels Linienhatch

strukturierte Oberfläche ($\theta=132^\circ$) eine vergleichbare Benetzbarkeit wie die des unbehandelten Vlieses aufweist ($\theta_0=135^\circ$), führt der Kreuzhatch zu einer superhydrophoben Oberfläche ($\theta=153^\circ$).

Durch XPS-Messungen wurde festgestellt, dass der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt von dem unbehandelten Nanofaservlies 65,5% (C) bzw. 34,1% (O) beträgt. Für die mit dem Linienhatch erzeugte Oberfläche (Abb. 5-13, links) beträgt der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil 66,4% (C) und 33,6% (O). Für die superhydrophobe Oberfläche (Abb. 5-13, rechts) sind die Anteile 60,8% (C) und 39,2% (O) (Tab. 4-13, S. 41 und Anhang E). Der geringere zeitliche Abstand führt bei hohen Pulsfolgefrequenzen zu einem leicht erhöhten Sauerstoffgehalt auf der Oberfläche. Es ist davon auszugehen, dass Methylgruppen an der Oberfläche oxidiert werden. Die Benetzbarkeit steht oft im Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt [82, 107]. Studien, z.B. auf PMMA [108] und auf elektrogessponnenen PCL-Nanofasern [109] haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Konzentration von polaren sauerstoffhaltigen Gruppen und eine Abnahme der Konzentration von unpolaren kohlenstoffhaltigen Gruppen zu einer höheren Hydrophilie führen [82]. Es wird vermutet, dass bei der Bestrahlung eines Polymerfilms mit Laserstrahlung wahrscheinlich verschiedenartige oxidierte Gruppen (-COOH, -OH -CHO) entstehen, die zu einer Abnahme des Wasserkontaktwinkels führen [110]. Dies wäre genau gegenläufig zu den gemessenen Sauerstoff- und Kohlenstoffanteilen auf der superhydrophoben Probe.

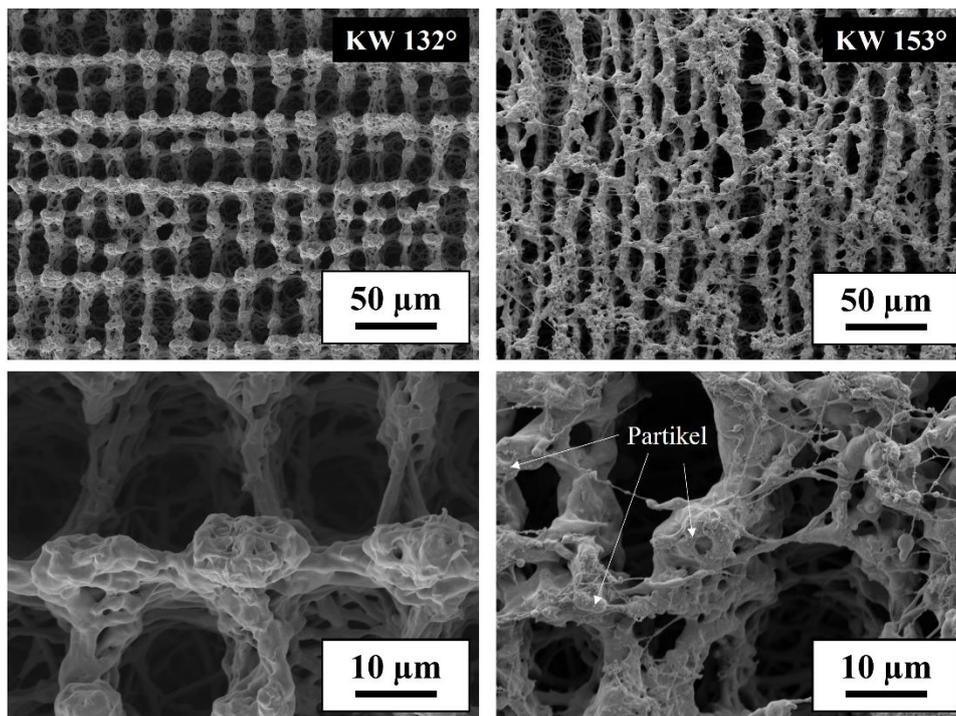


Abb. 5-13: REM-Aufnahmen von PLLA-Nanofaservlies nach UVPS-Bearbeitung mit $f_{rep}=50$ kHz und links: $F = 2.6$ J/cm², $dL = 20$ μ m, $dP = 4$ μ m, Kreuzhatch. Rechts: $dL = 4$ μ m, $dP = 4$ μ m, Linienhatch.

Für die Superhydrophilie spielen Nanostrukturen eine wichtige Rolle. In Abb. 5-13 (rechts) sind Nanopartikel auf den Fasern erkennbar, während in Abb. 5-13 (links) die Oberfläche der Fasern ziemlich glatt erscheint. Dies kann eine Erklärung für das superhydrophobe Benetzungsverhalten auf den mittels UV-Pikosekundenlaser strukturierten PLLA-Nanofaservliesoberfläche sein. Auch können diese topologisch bedingten Veränderungen der Oberflächenkrümmung der Fasern zu einem veränderten Benetzungsverhalten führen. Auf den Vliesoberflächen, die mit

Nanosekundenlaser strukturiert wurden, konnten dagegen keine hydrophoberen bzw. superhydrophoben Oberflächen erzeugt werden.

Polyamid-6-Nanofaservlies absorbiert im Gegensatz zu dem PLLA-Nanofaservlies den Wassertropfen vollständig. Während bei den PLLA-Nanofaservliesen die Oberfläche stark hydrophob ist ($KW=135^\circ$), absorbiert PA-6-Nanofaservlies den Tropfen innerhalb von 10-15 s (Abb. 4-23, S. 45). Deshalb kann kein Kontaktwinkel gemessen werden. Jedoch ist es möglich einen initialen Kontaktwinkel anhand von Videoaufnahmen zu bestimmen. Es wurde ein Initialwinkel ($t=0s$) von etwa 45° gemessen, was einer stark hydrophilen Oberfläche entspricht. Binnen weniger Millisekunden reduziert sich der gemessene Kontaktwinkel stark. Kontaktwinkel von etwa 50° wurden in [111] für elektrogenesponnenes Polyamid-6 gemessen. Dabei wurde keine Absorption beobachtet, was dadurch erklärt werden kann, dass nur eine dünne Schicht von Polyamidfasern auf einen Glsträger versponnen wurde. Die dickere zusammenhängende Schicht aus Nanofasern in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten scheint daher für die Absorption verantwortlich zu sein. Andere Arbeiten berichten ebenfalls von einer starken Wasserabsorption [2]. In [112, 113] wurden Kontaktwinkel von 130° bzw. 115° auf unbehandeltem PA-6-Nanofaservlies gemessen. In beiden Arbeiten stammt das Ausgangsmaterial von demselben Zulieferer. Eventuell müssen Zusatzstoffe, die eine Weiterverarbeitung verbessern sollen, berücksichtigt werden. Auch wurden Fasern mit größeren Faserdurchmessern verwendet. Durch Laserstrukturierung war es nicht möglich das Benetzungsverhalten der PA-6-Nanofaservliese zu verändern [112].

Im Vergleich der beiden Nanofasermaterialien PLLA und Polyamid-6 ist festzuhalten, dass sowohl der Kontaktwinkel des jeweiligen Bulkmaterials (beide etwa 75°) als auch die Porosität ähnlich sind (Tab. 4-5, S. 29). Der entscheidende morphologische Unterschied besteht in der Faserdicke und der Porengröße der Vliese. Die PLLA-Nanofasern sind mit durchschnittlich 500 nm etwa viermal so dick wie die Polyamid-6-Nanofasern mit durchschnittlich 120 nm (Abb. 2-9, S. 17). Nach Cassie und Baxter wird der Kontaktwinkel auf faserartigen und porösen Oberflächen vom Verhältnis der Summe des Faserabstandes d und Faserradius r zum Faserradius nach $(r+d)/r$ bestimmt. Nimmt dieses Verhältnis zu, z.B. durch eine größere Porengröße, steigt auch der gemessene Kontaktwinkel an [87]. Bei einer zu großen Porengröße besteht jedoch die Möglichkeit, dass der Tropfen einfach in die Poren eindringt. Dies kann bei kleinen Porengrößen durch Reduzierung der Faserdurchmesser kompensiert werden [87]. Bei einer aus REM-Aufnahmen geschätzten Porengröße von 5 bis 10 μm bei dem PLLA- und 0,5-1 μm bei dem PA-6-Nanofaservlies (Abb. 2-9, S. 17), ergibt sich für PLLA-Nanofaservlies ein Verhältnis von $(r+d)/r$ von 31 und bei dem PA-6-Nanofaservlies von 7. Nach Cassie und Baxter steigt die Hydrophobizität mit steigenden Werten für $(r+d)/r$, was das deutlich hydrophobere Verhalten des PLLA-Nanofaservlieses gegenüber dem Nanofaservlies aus Polyamid-6 erklären kann [2, 87]. Der Einfluss des Anteils an Polyamid-6 in der Elektrospinnlösung auf die Faserdurchmesser wurde in [2] untersucht. Bei 15% w/v an Polyamid-6 in der Lösung wurde ein Faserdurchmesser von 120 nm und eine Porengröße von 40 nm mittels Quecksilberporosimetrie gemessen [2]. Ausgehend von diesen Ergebnissen wäre das Verhältnis von $(r+d)/r$ bei PA-6-Nanofasern kleiner und damit das Vlies hydrophiler. In [107] wurde das Benetzungsverhalten von elektrogenesponnenen PA-6-Fasern im Vergleich zu Bulkmaterial untersucht und festgestellt, dass bei den Nanofasern deutlich mehr polare Gruppen (vor allem Sauerstoffgruppen) zur freien Oberflächenenergie beitragen als beim Bulkmaterial. Auch dies führt zu einer größeren Hydrophilizität der Nanofasern gegenüber dem Bulkmaterial.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtete Steuerung des Benetzungsverhaltens von elektrogenesponenem PLLA-Nanofaservlies durch großflächige Laserstrukturierung wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Bisherige Ansätze zur Modifizierung des Benetzungsverhaltens von elektrogenesponenem PLLA ist die Verwendung von Niederdruck- und atmosphärischen Plasmaverfahren [105, 114]. Beide Verfahren ermöglichen ebenfalls eine Hydrophilierung der Oberfläche des hydrophoben Ausgangsmaterials. Beide Plasmaverfahren erzielen die Änderung des Benetzungsverhaltens durch unterschiedliche Oberflächeneffekte. Nach [114] kann das Benetzungsverhalten durch Änderung der Oberflächenchemie beeinflusst werden, in dem Carboxylgruppen mittels atmosphärischem Stickstoff-Plasma erzeugt werden. Da es sich um ein kaltes Plasmaverfahren handelt, wird die Faserstruktur nicht verändert. Im Gegensatz zur Laserbearbeitung erfolgt somit kein Materialabtrag. Beim von [105] beschriebenen Ansatz zur Änderung des Benetzungsverhaltens von PLLA-Nanofaservliesen mit Hilfe von Niederdruckplasma in einer Argon- oder Sauerstoffatmosphäre erfolgt keine signifikante Änderung der Oberflächenchemie. Ähnlich wie bei der Laserstrukturierung erfolgt die Änderung des Benetzungsverhaltens durch Änderung der Oberflächenstruktur infolge eines Plasmaätzprozesses und der thermischen Energie der Plasmaquelle. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist jedoch die Notwendigkeit, dass die Bearbeitung in einer Vakuumkammer stattfinden muss und das durch Aufschmelzprozesse die Faserstruktur teils deutlich verändert wird.

Zellbesiedlung laserstrukturierter Nanofaservliesoberflächen

Um zu untersuchen, ob und wie die Laserstrukturierung das Zellwachstum beeinflusst, wurden stichprobenartig Zellbesiedlungsversuche auf strukturierten PA-6- und PLLA-Nanofaservliesen durchgeführt. Dabei wurden die Vliese jeweils so strukturiert, dass ein Schachbrettmuster aus strukturierten und unstrukturierten Bereichen entstand. Die Schachbrettstruktur sollte zeigen, ob es eine Präferenz der Zellen für strukturierte oder unstrukturierte Flächen gibt, wenn auf einer Oberfläche beide Flächenarten zu finden sind. Zunächst sollen die Zellbesiedlungsversuche auf PLLA-Nanofaservlies diskutiert werden, da deren Benetzungsverhalten durch Laserstrukturierung nachweislich verändert werden konnte (siehe Abschnitt 4.3.1.1). Für die Versuche wurden SW-1353-Chondrozyten verwendet, die in verschiedenen Knorpelgeweben im menschlichen Körper vorkommen. In zwei separaten Versuchsreihen wurden mittels UVNS-Laser schachbrettartige Strukturen erzeugt. In der ersten Versuchsreihe wechseln sich auf der PLLA-Vliesoberfläche unbehandelte hydrophobe Bereiche ($KW \approx 135^\circ$) und gelaserte hydrophobe Bereiche ($KW \approx 107^\circ$) ab. In einer zweiten Versuchsreihe sind die gelaserten Bereiche dagegen hydrophil ($KW \approx 20-30^\circ$).

Nach 24, 48 und 72 Stunden Zellkultivierung konnte auf den Proben mit hydrophob/hydrophob-Bereichen keine Präferenz der Zellen für laserstrukturierte oder unbehandelte Oberflächen festgestellt werden. Hinsichtlich der Form des Zellrasens sind jedoch Unterschiede zwischen unbehandelten und laserstrukturierten Bereichen erkennbar. Während auf den unbehandelten Nanofaservliesoberflächen und auf den Stegen der laserstrukturierten Bereiche längliche Form des Zellrasens ausgebildet wird, sind es in den gelaserten Löchern eher runde. Die Ausbildung des Zellrasens passt sich somit der Oberflächenform an. Die gelaserten Bereiche sind offenporig, wodurch eine ausreichende Nährstoffversorgung auch in den Löchern gewährleistet wird.

Bei den hydrophob/hydrophil-Proben, auf denen die gelaserten Bereiche ein hydrophiles Benetzungsverhalten haben, kann eine leichte Präferenz für die unbehandelten hydrophoben Vliesbereiche beobachtet werden. Das widerspricht den in [112] beschriebenen Präferenzen von Chondrozyten, bevorzugt auf hydrophilen Oberflächen zu adhären. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass die Oberflächenform der unstrukturierten Bereiche besser zur

Adhäsion geeignet ist als die der laserstrukturierten Bereiche. Im Vergleich zu den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe (hydrophob/hydrophob), bei der die gelaserten Bereiche durch ein deutlich erkennbares Lochmuster gekennzeichnet sind, weisen die strukturierten Bereiche der zweiten Versuchsreihe (hydrophob/hydrophil) eine flache und grobe Struktur mit kleineren Lochdurchmessern auf. Die Oberfläche scheint dabei eher verschmolzen, wodurch auch die Nährstoffversorgung eventuell vermindert wird. Die Oberflächenstruktur könnte mechanischen Stress in den Zellen auslösen und, in Kombination mit einer unzureichenden Nährstoffversorgung, ein Adhärenzen auf den unbehandelten Bereichen begünstigen. Im Ergebnis kann dennoch festgehalten werden, dass eine Beeinflussung der Zellbesiedlung auf PLLA-Nanofaservlies möglich ist.

Vergleichend zu den Untersuchungen auf PLLA-Nanofaservlies wurden auf Polyamid-6-Nanofaservlies ebenfalls Zellbesiedlungsversuche mit SW-1353-Chondrozyten durchgeführt. Im Gegensatz zu den Versuchen auf PLLA-Nanofaservlies, kam bei den PA-6-Nanofaservliesen eine UV-Pikosekundenlaser zur Strukturierung zum Einsatz. Es wurde ebenfalls ein Schachbrett aus gelaserten und ungelaserten Bereichen erzeugt. Im Gegensatz zu den Vliesproben aus PLLA-Nanofaservlies absorbieren sowohl die strukturierten als auch die unbehandelten Bereiche des PA-6-Nanofaservlieses das benetzende Wasser binnen weniger Sekunden, so dass nur ein Initialwinkel von 45-60° auf beiden Bereichen bestimmt werden kann (Abb. 4-23, S. 45). Es handelt sich somit bei den gelaserten und ungelaserten Bereichen um hydrophile Oberflächen. Bereits nach 48 Stunden Zellkultivierung konnte eine deutliche Präferenz der SW-1353-Chondrozyten für die gelaserten Bereiche beobachtet werden. Da beide Bereiche eine hydrophile Oberfläche besitzen, kann diese Präferenz auf die Oberflächenstruktur zurückgeführt werden. Die gelaserten Bereiche zeigen eine deutliche Gitter- bzw. rillenartige Struktur, an der sich die Chondrozyten ausrichten und eine längliche Form bilden. Die kleineren Porengrößen und Faserdurchmesser der PA-6-Nanofaservliese gegenüber den Vliesen aus PLLA können zudem gegebenenfalls die Zelladhäsion der Chondrozyten behindern. Ergänzend zu den Zellbesiedlungsversuchen mit Chondrozyten wurden auch erste Versuche mit 3T3-Fibroblasten auf PA-6-Nanofaservlies durchgeführt. Die Kantenlängen der Strukturen wurden auf 500 µm verkleinert und ein Pikosekundenlaser im grünen Wellenlängenbereich für die Strukturierung eingesetzt. Nach 14 und 21 Tagen Zellbesiedlung konnte auch auf diesen Proben eine Präferenz der 3T3-Fibroblasten für die gelaserten Bereiche gefunden werden. Die gelaserten Bereiche zeigen eine deutliche Verschmelzung der Oberfläche wodurch eine teilweise glatte Oberfläche mit größeren Poren entsteht. Nach [115] wachsen Fibroblasten schlechter auf angerauten als auf glatten Oberflächen, bevorzugen jedoch hydrophile Oberflächen [110]. Es ist davon auszugehen, dass sowohl die gelaserten als auch die ungelaserten Bereiche ein hydrophiles Benetzungsverhalten zeigen. Die bessere Adhäsion der Fibroblasten könnte somit auf die eher glatten gelaserten Bereiche hinweisen. Zudem orientieren sich die Zellen, wie bereits auch die Chondrozyten, entlang der erzeugten Laserstruktur und bilden hierdurch eine längliche Form des Zellrasens aus. Mehrere Literaturquellen berichten, dass die Topografie die Orientierung von Fibroblasten beeinflusst. So wurde nachgewiesen, dass sich Fibroblasten entlang der Rillen auf strukturiertem PMMA orientieren, wobei davon ausgegangen wird, dass mechanischer Stress, der auf die Filopodien der Zellen durch die Rillenstruktur entsteht, dafür verantwortlich ist [116, 117]. Die Ergebnisse der ersten Zellbesiedlungsversuche auf den PA-6-Nanofaservliesen mit Chondrozyten und Fibroblasten zeigen, dass durch die Laserstrukturierung die Zelladhäsion und das Zellwachstum beeinflusst werden kann.

5.3. Konfektionierung elektrogenespinnener Polymere

Die laserbasierte Konfektionierung der elektrogenespinnenen Nanofaservliese in Nanofaservlies-Fragmente ist eine wesentliche Voraussetzung zur Weiterverarbeitung der großen Nanofaservliesmatten als Ergebnis des Herstellungsprozesses. Nanofaservlies-Fragmente können z.B. bei injizierbaren Größen direkt in die betroffenen Geweberegionen injiziert werden. Auch ist die Agglomeration mehrerer Fragmente zu dreidimensionalen Zellträgerstrukturen, wie sie in Abschnitt 4.6 beschrieben wurde, eine mögliche Anwendung [36]. Über die Konfektionierung von Nanofaservliesen sind keine Veröffentlichungen bekannt. Jedoch wird in mehreren Literaturquellen von Vorstadien der Konfektionierung, wie z.B. die Herstellung von Kanälen und Löchern in elektrogenespinnene Nanofaservliese aus PCL, PLGA und PLLA berichtet [21, 28, 31, 118–120].

Ziel der laserbasierten Konfektionierung ist die Herstellung von Nanofaservlies-Fragmenten mit Kantenlängen im Submillimeterbereich. Dabei ist die Schädigung des Materials bei gleichzeitig hohem Materialabtrag zu minimieren. Als Schädigung wird eine Veränderung des bearbeiteten Materials im Vergleich zum unbehandelten Material angesehen. Im Rahmen der Arbeit sollen zwei Arbeitshypothesen geprüft werden:

1. Nanofaservliese können ohne signifikante Schädigung mittels Laser konfektioniert werden. Dies soll auch mit feuchten oder eingetauchten Nanofaservliesen gelingen.
2. UV-Nanosekundenlaser und UV-Pikosekundenlaser stellen eine günstigere Alternative zu den bisher überwiegend verwendeten komplexen Femtosekundenlasern zur Konfektionierung elektrogenespinnener Polymere dar.

Für diese Untersuchungen wurden Nanofaservliese aus PA-6, PLLA und Gelatine sowie PA-6.6-Bulkmaterial verwendet.

Konfektionierung trockener PA-6-Nanofaservliese

Für die Konfektionierung der trockenen PA-6-Nanofaservliese wurden drei UV- und zwei grüne gepulste Laserquellen mit verschiedenen Pulsdauern, verwendet. Alle Schnittkanten wurden mit gleicher Linienenergie LE ($LE=f_{rep} \cdot Q/v$) unabhängig von der Laserquelle mit jeweils einem Schnitt erzeugt. Die Schnittkanten der mittels UV-Laserquellen konfektionierten Nanofaservlies-Fragmente, sind in Abb. 4-29 (S. 49) dargestellt. Die Schnittkanten, die mit dem UV-Nanosekundenlaser (UVNS1, $\lambda=355$ nm, $\tau=1,9$ ns) erzeugt wurden, sind unregelmäßig und sind von einem auf den REM-Aufnahmen erkennbaren verdichteten Bereich im Material umgeben. Die Breite der Schädigungszone nimmt mit zunehmender Laserfluenz zu (Abb. 4-30, S. 50) und deutet auf einen wärmebedingten Einfluss hin, der durch Koagulation thermisch aktivierter Fasern zu größeren Bündeln oder durch Abtragspartikel entsteht, die sich in dem Bereich um die Schnittkante einlagern. Polymerablation wird als photophysikalischer Prozess beschrieben, bei dem thermische und photochemische Prozesse zum Materialabtrag beitragen [50]. Laserablation mit Nanosekundenlasern gilt aufgrund der geringen Laserintensität als vorwiegend thermischer Ablationsprozess. Auch liegen die verwendeten Laserfluenzen oberhalb der von [52] und [78] beschriebenen thermischen Ablationsschwelle $F_{th,t}$ von $2,1$ J/cm² (Tab. 4-1, S. 24). Eine Konfektionierung unterhalb dieser Schwelle ist jedoch nur schwer möglich, da die erzeugten Strukturen zu klein sind. Bei UV-Pikosekunden- und UV-Femtosekundenbearbeitung wird bei hohen Fluenzen ebenfalls eine große Schädigungszone beobachtet (Abb. 4-30, S. 50). Der thermische Einfluss des geringen Pulsabstandes und der hohen Pulsfolgefrequenz von 50-200 kHz wird

dadurch sichtbar, dass mit zunehmendem Pulsabstand die Größe der Schädigungszonen abnimmt. Bei kleinen Laserfluenzen kann die Breite der Schädigungszone bei der UVPS- und UVFS-Bearbeitung auf wenige Mikrometer reduziert werden (Abb. 4-29, S.49). Bei der UV-Pikosekundenbearbeitung (UVPS, $\lambda=355$ nm, $\tau=15$ ps) wurden Fluenzen unterhalb der thermischen Ablationsschwelle von $2,1$ J/cm² (Tab. 4-1, S.24) verwendet und eine Breite des Einflussbereiches von 2 bis 5 μ m beobachtet (Abb. 4-31, S.51). Bei der UV-Femtosekundenbearbeitung (UVFS, $\lambda=343$ nm, $\tau=229$ fs) ist die Breite des beeinflussten Bereiches kleiner als 2 μ m. Für alle untersuchten UV-Laserquellen sinkt somit die Breite des veränderten Bereiches mit abnehmender Fluenz.

Der Einsatz grüner Laserquellen bietet in der praktischen Anwendung verschiedene Vorteile. Es reduziert sich die Komplexität der Anlagen, da lediglich eine Frequenzverdopplung (SHG- Second Harmonics Generation) der Ausgangswellenlänge erfolgen muss und keine Frequenzverdreifachung (THG – Third Harmonics Generation) wie bei den UV-Wellenlängen. Dadurch steht für die Bearbeitung in der Regel eine größere Pulsenergie zur Verfügung, jedoch ist der Fokusradius w_0 größer als im UV-Bereich (UV: 14 μ m, Grün: 23 μ m). In [119] wurde bereits gezeigt, dass der Einsatz eines Femtosekundenlasers im grünen Wellenlängenbereich (515 nm, 400 fs) zu sehr guten Bearbeitungsergebnisse bei der Erzeugung von Löchern in PLLA-Nanofaservliesen führen kann. Dies bestätigt sich auch bei den durchgeführten Konfektionierungsversuchen an PA-6-Nanofaservlies (Abb. 4-33, S. 52). Sowohl mit dem grünen Pikosekundenlaser (GrPS) als auch mit dem grünen Femtosekundenlaser (GrFS) konnte eine sehr gute Kantenqualität erzielt werden. Es entsteht lediglich eine sehr kleine oder überhaupt keine Wärmeeinflusszone.

Konfektionierung trockener PLLA-Nanofaservliese

Bei den Nanofaservliesen aus PLLA zeigen die Experimente mit UV-Nanosekunden- (UVNS3) und UV-Pikosekundenlaser, dass bei der Anwendung beider Laserquellen nur eine kleine Schädigungszone in Form von Verschmelzung und Koagulation kleiner Fasern zu größeren Faserbündeln entlang der Schnittkante entsteht (Anhang D). Bei höheren Laserfluenzen ($57,23$ J/cm² für UVNS3 und $14,26$ J/cm² für UVPS) sind leichte Verschmelzungen entlang die Schnittfläche der Nanofaservliese sichtbar. Die Schnittflächen sind nicht vollständig verschlossen, so dass eine Nährstoffversorgung besiedelter Zellen möglich ist. Ähnlich wie bei den Nanofaservliesen aus PA-6 führt die Reduzierung der eingesetzten Laserfluenz bei der UVPS-Bearbeitung auf $1,18$ J/cm² zu einer deutlichen Verbesserung der Kantenqualität (Abb. 0-2, Seite 111). Eine Bearbeitung der PLLA-Nanofaservliese mit dem UVNS3-Laser war dagegen unter einer Fluenz von ungefähr 40 J/cm² nicht möglich (Anhang D, Abb. 0-3, S. 111). Dies kann ein Indiz dafür sein, dass die PS-Bearbeitung durch Mehrphotonenabsorption unterstützt wird und dadurch eine Ablation auch bei kleinen Fluenzen möglich ist. Ähnlich gute Ergebnisse hinsichtlich der Kantenqualität von PLLA-Nanofaservliesen wurde für die Bearbeitung mit einem Femtosekundenlaser im grünen Wellenlängenbereich berichtet [119].

Konfektionierung trockener Gelatine-Nanofaservliese

Die Ergebnisse der Konfektionierungsversuche an Nanofaservliesen aus Gelatine sind in Abb. 0-4 (Anhang D, S. 112) dargestellt. Bei höheren Laserfluenzen ($14,26$ J/cm² für UVPS und $57,23$ J/cm² für UVNS3) sind entlang der Schnittkante bei PS-Bearbeitung nur kleiner Verschmelzungen zu erkennen, während bei der Schnittkante nach NS-Bearbeitung deutlich stärkere Verschmelzungen auftreten. Vor allem bei Gelatine-Nanofaservlies führt ein übermäßiger thermischer Einfluss zur thermischen Zersetzung, wobei Reaktionsprodukte entstehen können, die

möglicherweise zytotoxische oder entzündliche Reaktionen im Körper auslösen kann. Beide verwendeten Fluenzbereiche liegen oberhalb der thermischen Ablationsschwelle von 3 J/cm^2 (UVPS) und 20 J/cm^2 (UVNS3) (Tab. 4-4, Seite 28).

Durch geringere Laserfluenzen ($6,13 \text{ J/cm}^2$ für UVPS und $4,67 \text{ J/cm}^2$ für UVNS3) kann die Bearbeitungsqualität bei der PS-Bearbeitung leicht und bei der NS-Bearbeitung signifikant verbessert werden (Abb. 0-4, S. 112). Bei der NS-Bearbeitung liegt die Fluenz dabei unterhalb der thermischen Ablationsschwelle von 20 J/cm^2 , was nach [52] den photochemischen Fluenzbereich kennzeichnet. Im Gegensatz zu Nanofaservlies aus PLLA ist auch eine NS-Bearbeitung bei sehr kleinen Fluenzen möglich. Dies könnte vor allem an der geringeren Temperaturbeständigkeit von Gelatine gegenüber PLLA liegen. Zudem begünstigen die Peptidbindungen (C-N) in der Gelatine die photochemische Ablation auch ohne Mehrphotonenabsorption. In [28] wurde gezeigt, dass UV-Nanosekundenlaser für die Bearbeitung elektrogessponnener Nanofaservliese aus Gelatine geeignet sind und dabei eine ausreichende Bearbeitungsqualität mit geringer Schädigung des Materials ermöglichen. Dabei ist jedoch der Vernetzungsgrad zu berücksichtigen. Zur Erzeugung von Löchern in dem Vliesmaterial werden Nanosekundenlaser bei einer maximalen Pulsfolgefrequenz von 40 Hz eingesetzt [28]. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Konfektionierungsversuchen an Gelatine-Nanofaservlies wurde eine UV-Nanosekundenlaser mit einer Pulsfolgefrequenz von 50 kHz (UVNS3) verwendet. Durch die höhere Pulsfolgefrequenz wird eine schnellere Bearbeitung ermöglicht. Gleichzeitig erhöht sich die thermische Belastung im Material durch eine Reduzierung des zeitlichen Pulsabstandes. In Abb. 0-3 (Anhang D, S. 111) ist beispielhaft der Einfluss der Pulsfolgefrequenz bei gleichem räumlichen Pulsabstand bei der PS-Bearbeitung (UVPS) von PLLA-Nanofaservlies dargestellt. Bei einem räumlichen Pulsabstand von $4 \mu\text{m}$ ist bei einer Pulsfolgefrequenz von $12,5 \text{ kHz}$ nur wenig Verschmelzung entlang der Schnittfläche zu erkennen. Bei einer Pulsfolgefrequenz von 200 kHz tritt dagegen deutlich mehr Verschmelzung auf. Trotz der größeren Pulsfolgefrequenz bei der NS-Bearbeitung von Gelatine-Nanofaservlies im Vergleich zu den Arbeiten von [28] konnte die Bearbeitung ohne große thermische Schädigung des Materials erfolgen. Es konnte somit gezeigt werden, dass auch bei schnelleren Bearbeitungsprozessen von Nanofaservliesen mit hohen Pulsfolgefrequenzen UV-Nanosekundenlaser zufriedenstellende Ergebnisse erzielen.

Abtragsvolumen in trockenem Zustand

Das Abtragsvolumen beschreibt das abgetragene Volumen pro Laserpuls. Für eine effiziente und wirtschaftliche Bearbeitung sollte es daher möglichst groß sein. Die vergleichende Betrachtung der Abtragsvolumina der verschiedenen UV-Laserquellen für PA-6-Nanofaservlies zeigt, dass das abgetragene Volumen mit steigender Laserfluenz zunimmt. Dabei erreicht der UV-Pikosekundenlaser ähnlich große Abtragsvolumina wie der UV-Femtosekundenlaser (Abb. 4-38, S. 55). Die deutlich größeren Ablationsstrukturdurchmesser bei der UVFS-Bearbeitung kompensieren dabei die geringeren Abtragstiefen im Vergleich zum UVPS-Laser (Abb. 5-14). Dies ist konsistent mit den für die Laser unterschiedlichen effektiven optischen Eindringtiefen α_{eff}^{-1} , die entsprechend (Gl. 2.23) aus den Strukturturen ermittelt wurden (Tab. 4-14, S. 56).

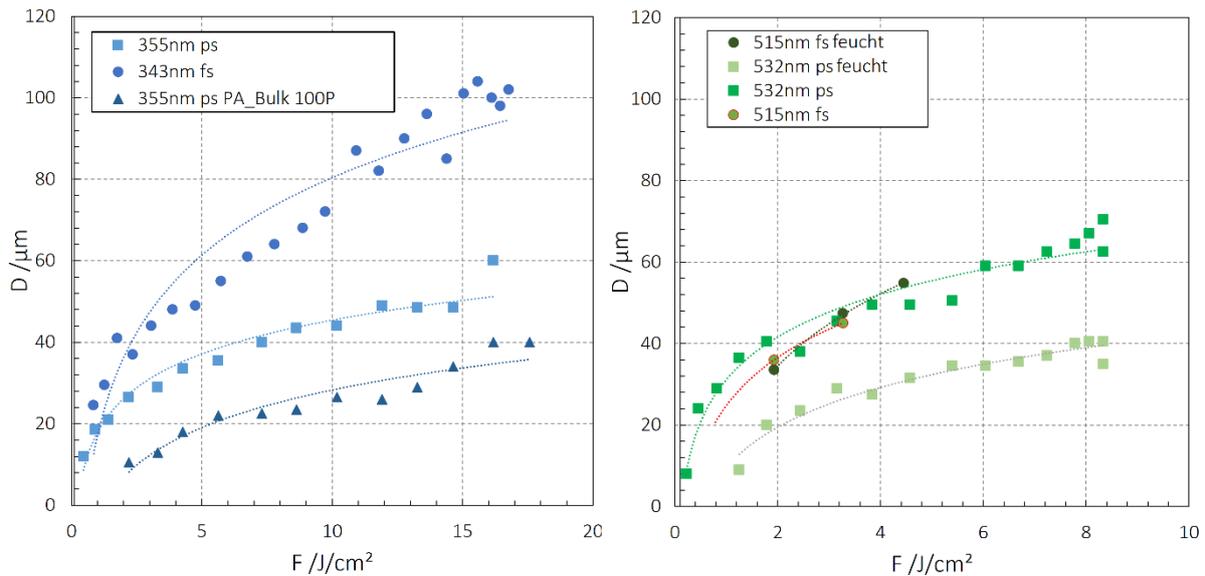


Abb. 5-14: Strukturdurchmesser auf PA-6-Nanofaservlies nach Einzelpulsbearbeitung mit verschiedenen Laserquellen und verwendeten Laserfluenzen.

Bei der Bearbeitung mit UVPS-Laser entsteht auf PA-6-Nanofaservliesen ein um zwei Größenordnungen größeres Abtragsvolumen als aus PA-6.6-Bulkmaterial (Abb. 4-38, S. 55). Das ist aufgrund der Porosität, der kleineren Ablationsschwellen und der deutlich größeren Ablationsstrukturen der Nanofaservliese im Vergleich zum Bulkmaterial plausibel (siehe Abschnitt 4.5.5). Die ermittelten effektiven optischen Eindringtiefen, und damit die möglichen Abtragstiefen, sind dabei sowohl im kleinen Fluenzbereich ($F < 2 \text{ J/cm}^2$) als auch im hohen Fluenzbereich ($F > 7 \text{ J/cm}^2$) mit $0,2$ und $0,9 \mu\text{m}$ bei dem Bulkmaterial deutlich kleiner als bei dem Nanofaservlies.

Der grüne Pikosekundenlaser ermöglicht somit vergleichbare Ergebnisse wie ein Femtosekundenlaser. Hinsichtlich der maximalen Abtragsvolumina erzielen die grünen UKP-Laser (GrPS und GrFS) mit bis zu $60.000 \mu\text{m}^3/\text{Puls}$ ähnliche, im Vergleich zum UVFS- aber leicht höhere Abtragsvolumina als der UVPS-Laser (Abb. 4-38, S. 55). Dabei sind die Strukturdurchmesser, die durch grüne Pikosekundenstrahlung erzeugt wurden, von ähnlicher Größe wie die mit UVPS-Laser erzeugten. Obwohl der Fokusradius des grünen Lasers größer ist als der des UV-Lasers, sind die durch beide Laser erzeugten Ablationsradien nahezu gleich (Abb. 5-14). Bei gleichen Fluenzen sind die Abtragsvolumina der grünen Laserquellen jedoch deutlich größer als die der UV-Laserquellen, da die Löcher tiefer sind. Dies stimmt mit den ermittelten effektiven optischen Eindringtiefen überein, bei denen sowohl der GrPS als auch der GrFS im hohen Fluenzbereich gleiche Eindringtiefen in PA-6-Nanofaservlies von $27 \mu\text{m}$ aufweisen, was die ähnlichen Abtragsvolumina erklärt. Sie sind aber deutlich größer als für die untersuchten UV-Laserquellen (UVPS: $14 \mu\text{m}$; UVFS: $5,5 \mu\text{m}$; Tab. 4-14, S. 56).

Konfektionierung feuchter und eingetauchter Nanofaservliese

Je nach Anwendungsszenario ist es vorstellbar, dass eine Zellbesiedlung bereits vor der Konfektionierung erfolgt. Um die Nährstoffversorgung der Zellen zu gewährleisten, müssten die Nanofaservliese daher in einer Flüssigkeit eingetaucht sein oder in einem feuchten Zustand vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher auch Konfektionierungsversuche durchgeführt, bei denen die Nanofaservliese im feuchten oder eingetauchten Zustand mittels

Laser konfektioniert wurden. Für die Versuche mit feuchten Proben aus PA-6-Nanofaservlies wurden Nanosekunden-, Pikosekunden- und Femtosekundenlaser im UV-Bereich sowie Piko- und Femtosekundenlaser im grünen Wellenlängenbereich verwendet.

Im Gegensatz zu den Schnittkanten trockener Vliese besitzen die feuchten Vliese einen deutlich veränderten Bereich entlang der Schnittkante. Dieser Effekt ist unabhängig von der Pulsdauer für alle verwendeten UV-Laserquellen zu beobachten. In dem veränderten Bereich ist die Faserstruktur kaum noch erkennbar und es scheint zu einer teilweisen Delamination der Vliesschichten zu kommen. Es ist zu beachten, dass während der Präparation für das Rasterelektronenmikroskop die im feuchten Zustand geschnittenen Proben getrocknet werden müssen. Das Trocknen der Vliesstoffe geht einher mit einer Schrumpfung der Proben. Eine ähnliche Schädigung, wie in Abb. 4-34 (S. 52) dargestellt, konnte nach dem Trocknen feuchter Proben, die mechanisch durch ein Skalpell geschnitten wurden, nicht beobachtet werden. Wie in Abschnitt Tab. 4-5 dargestellt, besitzen die PA-6-Nanofaservliese eine Porosität von ca. 92% und können etwa das 13-fache ihres Eigengewichtes an Wasser aufnehmen. Die Wasseraufnahme von solidem PA-6 ist gering (2,3% in 24h). Das Wasser befindet sich daher überwiegend in den Faserzwischenräumen und die Wirkung der Laserstrahlung auf die Fasern wird durch das Wasser beeinflusst. Dies entspricht auch der Beobachtung, dass die Ablationsschwellen für die feuchten Nanofaservliese größer sind als für die trockenen Vliese (Tab. 4-2, S. 25 und Abb. 4-3, S. 25). Die Entstehung von Kavitationsblasen werden auf einen Laser induzierten optischen Durchbruch (LIB - Laser Induced Breakdown) zurückgeführt, der oberhalb einer Schwellintensität der Laserstrahlung in Wasser auftritt [121]. Es ist naheliegend, dass die Entstehung von Kavitationsblasen an der Schädigung der feuchten Nanofaservliese beteiligt ist. Die Entstehung von Kavitationsblasen geht auch mit einem Anstieg der Umgebungstemperatur einher [122], was zu einer Verschmelzung einzelner Fasern zu größeren Faserbündeln entlang der Schnittkante führen kann. Zudem kann Laserstrahlung unterhalb der Ablationsschwelle zur Erwärmung des Wassers und der Fasern beitragen. Die Erzeugung von Kavitationsblasen in einer Flüssigkeit mittels Laserstrahlung wird seit einigen Jahren zur Herstellung von Nanopartikeln verwendet [123]. Es ist anzunehmen, dass durch die Kavitationsblasen ein Materialabtrag der Nanofasern im feuchten Nanofaservlies erfolgt. Dies könnte zum einen zu der beobachteten Schädigung des Materials entlang der Schnittkante führen und zum anderen zur Entstehung von Nanopartikeln, die in der Flüssigkeit im Faserzwischenraum ebenfalls Laserstrahlung absorbieren. Die in Abb. 4-34 (S. 52) dargestellten REM-Aufnahmen von Schnittkanten feuchter PA-6-Nanofaservliese wurden zwar mittels unterschiedlicher Pulsdauer, aber gleicher Linienenergie erzeugt. Es ist daher davon auszugehen, dass die Erzeugung von Kavitationsblasen maßgeblich für die Schnittqualität verantwortlich ist.

Bei der Bearbeitung feuchter PA-6-Nanofaservliese mittels Piko- und Femtosekundenlaser im grünen Wellenlängenbereich (Abb. 4-35, S. 53), sind leichte Veränderungen entlang der erzeugten Strukturen zu erkennen, die jedoch nicht so stark ausgeprägt sind wie bei den UV-Laserquellen. Bei dem grünen Femtosekundenlaser (GrFS) tritt zwar eine leichte Reduzierung der Porengrößen auf, die einzelnen Fasern sind jedoch noch deutlich erkennbar. Die Abtragsvolumina der grünen UKP-Laser sind für feuchte PA-6-Nanofaservliese mit bis zu $8000 \mu\text{m}^3/\text{Puls}$ niedriger als bei den trockenen Nanofaservliesen (Abb. 4-38, S. 55). Die Abtragsvolumina für Piko- und Femtosekundenlaser sind nahezu gleich. Ähnlich wie bei den trockenen PA-6-Nanofaservliesen wird für die Bearbeitung feuchter Nanofaservliese mittels UV-Nanosekundenlaser eine höhere Laserfluenz benötigt, um gleiche Abtragsvolumina wie mittels UKP-Laser zu erzielen. Die kleinsten Ablationsstrukturgrößen von ca. $10 \mu\text{m}$ werden mit

dem grünen Pikosekundenlaser erzielt. Mit dem grünen FS-Laser konnten keine Strukturen kleiner als 33 μm erzielt werden.

Eine ähnlich große Schädigung wie bei der Konfektionierung feuchter PA-6-Nanofaservliese mit UV-Laserquellen wird bei der Unterwasserablation beobachtet (Abb. 4-37, S. 55). Es ist davon auszugehen, dass der bereits erwähnte laserinduzierte optische Durchbruch maßgeblich, auch für die Ablation eingetauchter Proben, berücksichtigt werden muss. In Abb. 4-36 (S. 54) ist die Transmission der Laserstrahlung verschiedener im Rahmen dieser Arbeit verwendeter Laserquellen in Abhängigkeit von der Strahlungsintensität dargestellt. Bei moderaten Intensitäten unter 10^{11} W/cm^2 ist die lineare Absorption vernachlässigbar, und die Strahlung wird nahezu vollständig transmittiert. Oberhalb dieser Grenze fällt die Transmission der UV-Piko- und Femtosekundenlaserstrahlung schnell ab. Die ermittelte Schwellintensität von 10^{11} W/cm^2 liegt in der gleichen Größenordnung wie die in [121] für 532 nm-60 ps ($2,8 \cdot 10^{11}$ W/cm^2) und niedriger als diejenige, die für 580 nm-300 fs ($48 \cdot 10^{11}$ W/cm^2) beobachtet wurden. Für die verwendeten UV-Laserquellen konnten dagegen keine Schwellwertdaten für den direkten Vergleich gefunden werden. Es wird angenommen, dass die ultrakurzen Pulse bei den in dieser Arbeit verwendeten UV-Laserquellen zu einer effizienteren Multiphotonen-Absorption und damit zu einer niedrigeren optischen Durchbruchschwelle führen. Neben der Entstehung von Kavitationsblasen können weitere Effekte oberhalb der Schwellintensität auftreten. Ein weiterer zu beachtender Effekt ist die Selbstfokussierung des Laserstrahls im Wasser, was zu einer Verschiebung der Fokuslage des Laserstrahls führt. Für die in dieser Arbeit verwendeten UV-Laserquellen mit Pulsdauern im Nano-, Piko- und Femtosekundenbereich beträgt die maximale Leistung 0,07 MW (UVNS1), 1,7 MW (UVPS) bzw. 206 MW (UVFS). Die kritische Leistung für die Selbstfokussierung ergibt sich nach [124] mit dem intensitätsabhängigen Brechungsindex $n = n_0 + n_2 \cdot I$ zu

$$P_{crit} = \frac{3,77 \cdot \lambda^2}{8 \cdot \pi \cdot n_0 \cdot n_2} \quad (5.1)$$

Es konnten keine Werte für n_2 für die verwendeten Laserquellen in Wasser ermittelt werden. In [125] werden die folgenden Werte angegeben: $n_2 = 1,9 \cdot 10^{-16}$ cm^2/W für 815 nm-90 fs und $n_2 = 1,7 \cdot 10^{-16}$ cm^2/W für 403 nm-250 fs. Für den n_2 -Wert von 403 nm, ergibt sich eine kritische Leistung von 0,8 MW und 0,77 MW für 355 nm und 343 nm. Für den UV-Nanosekundenlaser (UVNS1) mit einer maximalen Leistung von 0,07 MW wird daher keine Selbstfokussierung erwartet. Für den UV-Pikosekundenlaser (UVPS, 1,7 MW) ist danach eine schwache Selbstfokussierung möglich, während der UV-Femtosekundenlaser (UVFS, 206 MW) eine starke Selbstfokussierung zeigt. Für die grünen PS- und FS-Laserwellenlängen betragen die in dieser Arbeit verwendeten maximalen Spitzenleistungen 2,6 MW (GrPS) und 253 MW (GrFS). Die kritischen Leistungen für die Selbstfokussierung werden mit 1,9 MW bei 532 nm und 1,7 MW bei 515 nm geschätzt, wobei $n_2 = 1,7 \cdot 10^{-16}$ cm^2/W angenommen wird. Für den grünen PS-Laser ist die Selbstfokussierung daher vernachlässigbar. Der grüne FS-Laser wird durch die Selbstfokussierung beeinflusst [98]. Für verschiedene Anwendungen sind ein großer Arbeitsabstand zwischen der Fokussierlinse und der Wasseroberfläche und damit eine geringe numerische Apertur erforderlich. Es ist zudem eine Flüssigkeitsschichtdicke von wenigen mm über der Nanofaservliesprobe notwendig. Die Oberfläche der Flüssigkeit befindet sich in dem fokussierten Abschnitt des Strahls mit hohen Intensitäten. Im Fall des FS-Lasers werden die Fokusposition und die optische Durchbruchposition durch Selbstfokussierung auf eine Position nahe der Wasseroberfläche der Probe angehoben. Ein sauberes Schneiden oder Strukturieren mit UV- und grünen FS-Lasern ist in dieser Anordnung daher schwer zu erreichen [126]. In dieser Arbeit wurde die Strukturierung der

eingetauchten Faserproben nur mit dem UVPS-, dem GrPS-Laser und dem UVNS1-Laser durchgeführt. Die Änderung der Fokuslage wird nach (Gl. 4.6) berücksichtigt.

Ausgehend von den dargestellten Ergebnissen ist erkennbar, dass sowohl UV-Nano- als auch UV-Pikosekundenlaser zur Bearbeitung von Nanofaservliesen aus PA-6, PLLA und Gelatine eingesetzt werden können. Die Bearbeitungsqualität ist bei moderaten Fluenzen gleich gut, wie die der durch Femtosekundenlaser erzielten. Wird sowohl die Bearbeitungsqualität als auch die Effizienz berücksichtigt, zeigt der Pikosekundenlaser im grünen Wellenlängenbereich die besten Ergebnisse. Damit konnte die zweite Arbeitshypothese bestätigt werden.

Anhand der Konfektionierungsversuche konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von Nanofaservlies-Fragmenten ohne signifikante Beschädigung des Materials möglich ist. Eine Konfektionierung im feuchten oder eingetauchten Zustand ist zwar möglich, jedoch führen verschiedene Wechselwirkungen des Laserstrahles mit Wasser zu einer schlechteren Bearbeitungsqualität. Daher kann die erste Arbeitshypothese nur teilweise bestätigt werden.

5.4. Erzeugung dreidimensionaler Trägerstrukturen

Dreidimensionale Zellträgerstrukturen haben verschiedene Aufgaben, um eine erfolgreiche Zellbesiedlung zu gewährleisten. Die wichtigste Aufgabe besteht in der Bereitstellung einer großen Oberfläche zur Zelladhäsion. Wie in den einleitenden Abschnitten beschrieben wurde, bieten elektrogewebene Nanofaservliese eine große Oberfläche und ähneln der extrazellulären Matrix in menschlichen Geweben. Für eine erfolgreiche Herstellung dreidimensionaler Zellträger ist sowohl die Dicke der Nanofaservliese als auch die Porengröße zu gering. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, durch laserbasierte Verfahren diese Beschränkungen zu überwinden und Ansätze für eine erfolgreiche Herstellung dreidimensionaler Zellträger aus elektrogewebenen Nanofaservliesen zu entwickeln. Im Ergebnis konnten zwei unterschiedliche laserbasierte Ansätze entwickelt werden, die die Vorgaben einer Mindestdicke von einem Millimeter erfüllen.

Der erste Lösungsansatz basiert auf der Idee, dass sich durch Mischung von unterschiedlich großen Nanofaservlies-Fragmenten und Zellen in einem Nährmedium nach deren Sedimentation dreidimensionale Agglomerate bilden (siehe Abb. 4-39, S.57) [36]. Für diesen Ansatz wurden mittels UVPS-Laser Nanofaservlies-Fragmente mit Kantenlängen von einem bis drei Millimeter erzeugt. Wie in Abschnitt 4.5 dargestellt, ermöglicht der UVPS-Laser eine schädigungsarme Konfektionierung der Nanofaservliese, wobei die Schnittflächen offenporig bleiben. Eine spezielle Geometrie der Fragmente soll dabei ein Verhaken der Fragmente bei der Sedimentation begünstigen. Zum Einsatz kamen Nanofaservliese aus PA-6 und Gelatine. Die Nanofaservlies-Fragmente aus Gelatine müssen nach der Laserkonfektionierung noch quervernetzt werden. In Abb. 4-39 (S. 57) ist die Prozedur zur Herstellung der dreidimensionalen Zellträgerstrukturen durch Mischung verschiedener Nanofaservlies-Fragmente aus PA-6 in Wasser dargestellt. Nach der Sedimentation der Fragmente und anschließender Trocknung entstehen große Agglomerate mit ineinander verhakten Nanofaservlies-Fragmenten. Die Form der Agglomerate ist dabei zufällig und wird von der Anzahl der Nanofaservlies-Fragmente und der Form des Mischbehälters beeinflusst. Durch die Anzahl der verwendeten Fragmente lässt sich zudem die Größe variieren. Die Größe der in Abb. 4-39 (A) dargestellten dreidimensionalen Strukturen ist größer als die angestrebte Größe von einem Millimeter. Erste Zellbesiedlungsversuche mit SW-1353-Chondrozyten zeigen, dass nach Mischung von Nanofaservlies-Fragmenten und Zellen in Flüssigkeit und anschließender Sedimentation nach 24 und 96 Stunden im Inkubator auf mehreren Ebenen der Agglomerate Zellen gewachsen sind (Abb. 4-40, S.58). Zur besseren Vermischung wurden die Zellkulturplatten mit dem Gemisch aus Zellen, Nanofaservlies-Fragmenten und Nährmedium für eine halbe Stunde auf einem Schüttler platziert. Die Ergebnisse zeigen, dass dieser Ansatz zur Herstellung von dreidimensionalen Zellträgerstrukturen funktioniert.

Ein Nachteil dieses Ansatzes ist die Tatsache, dass sich die Agglomerate bei erneuter Zugabe von Wasser teilweise separieren, wenn die Fragmente nicht ausreichend miteinander verhakt sind. Es besteht die Möglichkeit, Nanofaservlies-Fragmente aus verschiedenen Materialien (z.B. biodegradierbare Materialien mit unterschiedlichen charakteristischen Abbauzeiten) zu mischen. Zudem liegen diese durch die Konfektionierung in injizierbaren Größen vor. Eine teilweise Separierung der dreidimensionalen Strukturen in einer flüssigen Umgebung kann außerdem eine bessere Anpassung an die Umgebung im zu reparierenden Gewebe ermöglichen. Eine Einbettung in eine stabilere Matrix, wie z.B. ein Hydrogel, kann die Separation gegebenenfalls verhindern.

Der zweite entwickelte laserbasierte Ansatz zur Herstellung dreidimensionaler Zellträgerstrukturen ist das Stapeln und Fügen mehrerer konfektionierter Nanofaservliesschichten. Es handelt sich dabei um ein zweistufiges

Verfahren, bei dem mit einem UVPS-Laser und einem cw-CO₂-Laser (Tab. 2-3, S.19), zwei verschiedene Laserquellen verwendet werden. Im ersten Prozessschritt werden mittels UVPS-Laser Nanofaservlieschichten so konfektioniert, dass Öffnungen in den Vlieschichten entstehen (Abb. 4-41, S.58). Die Größe der Nanofaservlieschichten und der erzeugten Öffnungen ist variabel und nur von der Fokusgröße des Lasers und der späteren Materialhandhabung abhängig. Die Verwendung eines UVPS-Lasers ermöglicht die schädigungsarme Konfektionierung dieser Öffnungen. Durch den Einsatz laserbasierter Konfektionierungsverfahren ist es möglich, nahezu beliebige Geometrien für die Öffnungen in den einzelnen Nanofaservlieschichten zu erzeugen. Durch Stapelung mehrere Vlieschichten werden Trägerstrukturen erzeugt, deren Höhe dem Vielfachen einzelner Vlieschichten entspricht. Ähnlich dem schichtweisen Aufbau von Bauteilen in der additiven Fertigung kann durch Stapelung der konfektionierten Nanofaservlieschichten eine nahezu beliebige Kanalstruktur im Inneren der dreidimensionalen Struktur erzeugt werden. Durch elektrostatische Abstoßung der einzelnen Nanofaservlieschichten ist das präzise Stapeln jedoch schwierig und beschränkt dadurch die Komplexität der Strukturen. Zudem entstehen hierdurch größere Hohlräume im Zellträger (siehe Abb. 4-44, S. 60). Zum Fügen der gestapelten Vlieschichten werden diese in einer Vorrichtung eingespannt und an den zu verschweißenden Stellen zusammengepresst (s. Abb. 4-41, S. 58). Der CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10,6 µm wird zum Fügen der gestapelten Vlieschichten eingesetzt. Im Gegensatz zum UVPS-Laser erfolgt die Ablation mit dem CO₂-Laser rein thermisch durch Aufschmelzen des Materials. Dabei wurden die einzelnen Vlieschichten sowohl durch ein komplettes Verschweißen der Vlieschichten am Rand als auch durch Punktschweißen erfolgreich verbunden. Ein Vorteil der Randverschweißung ist die bessere mechanische Stabilität des Zellträgers im Vergleich mit der Punktverschweißung. Die Punktverschweißung ermöglicht jedoch am Rand ein Herauswachsen der Zellen in das umliegende Gewebe. Anhand von REM-Aufnahmen und Micro-CT-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass sich im Inneren der Zellträger das gewünschte System aus Kanälen und Hohlräumen bildet. Im Querschnitt eines randverschweißten Zellträgers in Abb. 4-43 (S. 60) ist zum einen die Schweißnaht sehr gut zu erkennen, die von oben nach unten, infolge des Schwerkrafteinflusses auf die Schmelze, breiter wird. Zum anderen sind gut die erzeugten Hohlräume zu sehen. Die Höhe dieser Hohlräume kann durch die Anzahl der dafür verwendeten Vlieslagen bestimmt werden. In den Micro-CT-Aufnahmen (Abb. 4-44, S. 60) sind die durch elektrostatische Abstoßung erzeugten Hohlräume erkennbar. Dies verbessert die erwünschte Porosität des Zellträgers, erschwert jedoch das Stapeln der Vlieslagen. Auch können zu schmale Schlitz in den einzelnen Vlieslagen das präzise Übereinanderstapeln erschweren. Bisher konnten bis zu 24 PA-6-Nanofaservlieschichten erfolgreich gestapelt und verschweißt werden. Dies entspricht bei einer Vliesdicke von ca. 50 µm einer Dicke der Zellträger von 1,2 mm. Je nach Anzahl der Vlieschichten müssen die Laserparameter für den Schweißvorgang angepasst werden. Bei unzureichender Schmelzbildung sind einzelne Vlieschichten zwar miteinander verbunden, jedoch nicht der komplette Zellträger. Bei optimalen Parametern bildet sich eine geschlossene Schicht aus erstarrtem Material entlang der Kante des Zellträgers. Dies wurde auch erfolgreich für PLLA-Nanofaservlies getestet. Mit einem aus sieben PA-6-Vlieschichten erzeugten dreidimensionalen Zellträger wurden erste Zellbesiedlungsversuche durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Zellen auch im Inneren des Zellträgers adhäreren. Der Zellträger bestand aus 6 geschlitzten Vlieschichten und einer geschlossenen Vlieschicht als Unterlage. Anschließend wurde der Zellträger in Nährmedium mit SW-1353-Chondrozyten gemischt. Um zu überprüfen, ob die Zellen auch in Inneren der Zellträger adhäreren, wurden diese nach 48 Stunden Zellkultivierung delaminiert und mittels REM untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, dass sowohl

auf der Oberfläche des Zellträgers als auch zwischen einzelnen Vliesschichten Zellen adhärten. Auf der untersten Vliesschicht sind ebenfalls großflächig Zellen adhärten, was ein Indiz dafür ist, dass die Zellen ins Innere des Zellträgers gelangen können. Der Delaminationsprozess ist mit einer Schädigung des Zellträgers verbunden, wodurch nicht sicher nachgewiesen werden konnte, ob Zellen in den erzeugten Kanälen und Hohlräumen wachsen. Die ersten Ergebnisse deuten jedoch daraufhin.

Beide dargestellten Ansätze zur Herstellung dreidimensionaler Zellträgerstrukturen zeigen vielversprechende Ergebnisse. Ein Vorteil beider Ansätze ist die Möglichkeit, diese als nachgelagerte Bearbeitungsprozesse für industriell hergestellte Nanofaservliese, wie z.B. durch einen Multistrahlprozess. Insbesondere hinsichtlich einer medizinischen Anwendung und den damit verbundenen Anforderungen an gleichbleibende Material- und Prozessqualität konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die laserbasierte Bearbeitung von Nanofaservliesen für verschiedenste Prozesse erfolgreich angewendet werden kann.

6. Zusammenfassung

Ziel der hier dargestellten Untersuchungen war es, durch eine nachgelagerte Laserbearbeitung die Einsatzmöglichkeiten elektrogesponnener Nanofaservliese in der Medizin zu verbessern. Da diese Nanofaservliese bereits teilweise im industriellen Maßstab mit reproduzierbaren Materialeigenschaften wie Faserdurchmesser und Vliesdicke hergestellt werden können, besitzt die Laserbearbeitung aufgrund ihrer hohen Präzision und Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten ein großes Potential, das bisher nicht vollständig ausgeschöpft wurde. Grundlage für die Anwendung laserbasierter Verfahren ist jedoch die Kenntnis der Bearbeitungsqualität von elektrogesponnenen Nanofaservliesen und die Laser-Material-Wechselwirkung bei verschiedenen Laserquellen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher Strukturierungs- und Konfektionierungsversuche durchgeführt, um die Nutzbarkeit laserbasierter Verfahren für die Bearbeitung elektrogesponnener Nanofaservliese zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die Einzelpulsablationsschwellen trockener Vliesproben aus Polyamid-6, Poly-L-lactid und Gelatine sowohl im ultravioletten als auch im grünen Wellenlängenbereich mit abnehmender Pulsdauer sinken. Dies entspricht den Beobachtungen auf Bulkmaterial und wird häufig mit der größeren Laserintensität bei kleinen Pulsdauern und der dadurch teilweise nichtlinear verstärkten Absorption begründet. Vergleichend zum Bulkmaterial sind die Ablationsschwellen der Nanofaservliesmaterialien deutlich kleiner, was teilweise auf die große Porosität der Vliese zurückzuführen ist. Für PA-6- Nanofaservlies wurde eine Porosität von 91% und für PLLA- und Gelatinenanofaservliese eine Porosität von 85% durch Wägung und konfokalmikroskopischen Analysen laserkonfektionierter Vliesschichten bestimmt. Bei Kontakt mit Wasser reduzierte sich die Porosität, was in einem leichten Anstieg der Einzelpulsablationsschwellen resultierte. Anhand der Einzelpulsstrukturen konnte beobachtet werden, dass bei UV-Laserquellen die Strukturgrößen mit abnehmender Pulsdauer größer werden. Dies steht im Widerspruch zu den von polymeren Bulkmaterialien bekannten Mechanismen, bei denen kleine Pulsdauern durch verstärkte nichtlineare Absorption zu kleineren Strukturgrößen führen. Anhand von Experimenten, bei denen auch die Anteile der transmittierten, reflektierten und gestreuten Strahlung eines Spektrometers (UV-VIS) mittels Ulbrichtkugel gemessen wurden, konnte gezeigt werden, dass die Nanofaservliese die Strahlung stark streuen. Dies könnte der Grund für die stärkere Ausbreitung der Laserstrahlung in den Nanofaservliesen sein. Zusätzlich deuten REM-Aufnahmen darauf hin, dass bei steigender Intensität der Laserstrahlung Schockwellen die erzeugten Strukturen vergrößern.

Zur Beeinflussung der Zellbesiedlung bzw. Zelladhäsion wurden PA-6- und PLLA-Nanofaservliese großflächig mittels Laserstrahlung strukturiert und das Benetzungsverhalten mit Wasser mittels Kontaktwinkelmessung untersucht. Es zeigte sich, dass es durch UV-Nanosekundenstrukturierung möglich ist, das hydrophobe Benetzungsverhalten unbehaltener PLLA-Nanofaservliese in ein hydrophiles Benetzungsverhalten zu ändern. Dies kann durch die Reduzierung der Pulsabstände und der Abstände zwischen den gelaserten Linien sowie der Erhöhung der Laserfluenz erreicht werden. Der Anteil der gelaserten Fläche kann als Richtwert zur gezielten Einstellung des Kontaktwinkels verwendet werden. Auch konnte eine Entwicklung des Kontaktwinkels entsprechend dem Cassie-Baxter-Modell für strukturierte Oberflächen aufgezeigt werden. Eine Strukturierung mit UV-Pikosekundenlaser ermöglicht bei hohen Pulsfolgefrequenzen ein hydrophoberes Benetzungsverhalten im Vergleich zum unbehaltenden PLLA-Nanofaservlies. Eine Reduzierung des Kontaktwinkels war mittels UV-Pikosekundenlaser nicht möglich. Somit ist es möglich, das Benetzungsverhalten auf laserstrukturierten PLLA-Nanofaservliesen durch die gezielte Wahl der Laserquelle und der Laserparameter zu beeinflussen. Erste Zellbesiedlungsversuche mit SW-

1353-Chondrozyten zeigen eine leichte Präferenz der Zellen für die unbehandelten Bereiche der PLLA-Nanofaservliesoberfläche, wenn sich ebenfalls gelaserte Bereiche mit hydrophilem Benetzungsverhalten auf der Oberfläche befinden. Damit ergibt sich ein Ansatz zur Steuerung der Zellbesiedlung von Chondrozyten auf PLLA. Im Gegensatz zu den Nanofaservliesen aus PLLA sind die Vliese aus PA-6 hydrophil und absorbieren Wasser innerhalb weniger Sekunden. Durch Laserstrukturierung konnte dies nicht verändert werden. Zellbesiedlungsversuche mit SW-1353-Chondrozyten und 3T3-Fibroblasten haben jedoch gezeigt, dass die erzeugte Oberflächenstruktur zu einer deutlichen Präferenz beider Zelltypen für die strukturierten Bereiche führt. Somit konnte gezeigt werden, dass es in Abhängigkeit vom Material auch ohne Änderung des Benetzungsverhaltens einer Oberfläche möglich ist, durch Laserstrukturierung die Zellbesiedlung auf elektrogesponnenen Nanofaservliesen zu beeinflussen.

Konfektionierungsversuche an trockenen Proben zeigten, dass sich mit abnehmender Pulsdauer die Schädigungszone entlang der gelaserten Schnittkanten reduziert. Die Schädigungszone ist bei den verwendeten UV-Nanosekundenlasern am größten, während die Proben nach Bearbeitung mit Piko- und Femtosekundenlaser teilweise ähnliche Schädigungszonen aufweisen. Die eingesetzte Laserfluenz und der Pulsabstand zeigen den größten Einfluss auf die Bearbeitungsqualität. Bei hohen Fluenzen und kleinen Pulsabständen entstehen die größten Schädigungszonen, auch bei der Verwendung von Piko- und Femtosekundenlasern. Bei kleinen Fluenzen oder großen Pulsabständen kann die Breite der Schädigungszone auf wenige Mikrometer reduziert werden. Anhand der Konfektionierung von PLLA- und Gelatinenanofaservlies mit UV-Nano- und Pikosekundenlasern konnte der Einfluss der chemischen Struktur der Materialien auf den Ablationsprozess beobachtet werden. Während Gelatine aufgrund der Peptidbindungen im UV-Bereich durch Ein-Photonenabsorption photochemisch, d.h. durch direktes Aufbrechen der kovalenten Bindungen, ablatiert werden kann, ist dies bei PLLA nur durch Mehrphotonenabsorption möglich. Die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenabsorption steigt mit der Laserintensität und tritt überwiegend bei Piko- und Femtosekundenlasern auf. Aus diesem Grund wird für die Konfektionierung von PLLA-Nanofaservlies mit Nanosekundenlasern eine größere Laserfluenz als bei Gelatine- und PA-6-Nanofaservlies benötigt. Es konnte gezeigt werden, dass dennoch sowohl bei PLLA- als auch Gelatinenanofaservlies eine schädigungsarme Konfektionierung mittels UV-Nano- und Pikosekundenlasern möglich ist. Der Einsatz von Piko- und Femtosekundenlasern im grünen Wellenlängenbereich erzielte ebenfalls sehr gute Ergebnisse für PA-6-Nanofaservlies, und ermöglicht gleichzeitig höhere Abtragsvolumina, was eine höhere Bearbeitungsgeschwindigkeit erlaubt. Bei der Konfektionierung feuchter und eingetauchter Nanofaservliesproben aus Polyamid-6 wurde eine verstärkte Schädigung des Materials entlang der Schnittkanten beobachtet, die auf die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Wasser zurückzuführen ist. Dies wird besonders bei der Konfektionierung eingetauchter Vliesproben deutlich, bei der ab einer Laserintensität von 10^{11} W/cm² nichtlineare optische Effekte zur Selbstfokussierung des Laserstrahls und zur Bildung von Kavitationsblasen führen. Diese Kavitationsblasen sind für die Schädigung des Materials verantwortlich. Es konnte gezeigt werden, dass zur Konfektionierung von elektrogesponnenen Nanofaservliesen, im Gegensatz zu den meist in der Literatur verwendeten Femtosekundenlasern, auch Nano- und Pikosekundenlaser eine wirtschaftliche Alternative darstellen. Besonders der Einsatz von Pikosekundenlasern im grünen Wellenlängenbereich zeigt gleich gute Ergebnisse wie der von Femtosekundenlasern. Eine Konfektionierung feuchter und eingetauchter Proben ist nicht ohne eine verschlechterte Kantenqualität möglich. Jedoch kann für alle Ausgangszustände gewährleistet werden, dass die Proben offenporig bleiben, was für die Nährstoffversorgung adhärerter Zellen notwendig ist.

Seit vielen Jahren gibt es zudem Bestrebungen, echte dreidimensionale Zellträger aus elektrogewebenen Polymeren zu entwickeln, bei denen ein Wachstum von Zellen in das Volumen möglich ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher zwei laserbasierte Ansätze zur Herstellung von dreidimensionalen Zellträgern entwickelt. Im ersten Ansatz konnten mittels UV-Pikosekundenlaser Nanofaservlies-Fragmente mit Kantenlängen von 1, 2 und 3 mm so schadigungsarm konfektioniert werden, dass ein Verhaken der Fragmente begünstigt wird, sobald diese in Suspension gelangen. Durch Mischung verschieden großer Nanofaservlies-Fragmente mit anschließender Sedimentation und Trocknung der Suspension entstehen zufällige dreidimensionale Agglomerate, deren Porengrößen überwiegend groß genug sind, um als Zellträger genutzt zu werden. Durch Suspension der Nanofaservlies-Fragmente aus Poylamid-6 zusammen mit SW-1353-Chondrozyten in Nährmedium konnte anhand von REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass die Zellen auf verschiedenen Ebenen der erzeugten dreidimensionalen Agglomerate adhären und wachsen. Eine Nutzung als dreidimensionale Zellträgerstruktur scheint daher vielversprechend. Vorteile dieses Ansatzes stellen die freie Variation der Konzentration, Größe und Form der Fragmente in der Suspension und die Möglichkeit dar, diese direkt in das geschädigte Gewebe mittels Spritze zu injizieren. Ein zweiter entwickelter laserbasierter Ansatz zur Herstellung dreidimensionaler Zellträgerstrukturen ist die Stapelung und das laserbasierte Verschweißen vorstrukturierter und konfektionierter Nanofaservlieschichten. Zum Einsatz kommen dabei ein UV-Pikosekundenlaser zur Strukturierung und Konfektionierung sowie ein cw-CO₂-Laser zum Fügen der gestapelten Vlieschichten. Die Stapelung der strukturierten Vliese ermöglicht die Erzeugung von Kanälen und Hohlräumen in dem Zellträger. Dieser Ansatz konnte anhand von REM- und Mikro-CT-Aufnahmen gestapelter und randverschweißter Vlieschichten aus PA-6 und PLLA verifiziert werden, in denen die erzeugten inneren Strukturen erkennbar sind. Durch die Anzahl an gestapelten Vlieschichten kann die Höhe der Träger variiert werden. Die Größe der inneren Strukturen wird lediglich durch die Fokusgröße des Lasers und das Handling der Vlieschichten beim Stapeln begrenzt. Erste Zellbesiedlungsversuche zeigen, dass die Zellen an verschiedenen Stellen im erzeugten Zellträger adhären. Die beiden beschriebenen laserbasierten Ansätze zeigen ein großes Potential für die Herstellung von Zellträgern für die regenerative Medizin. In Kombination mit den beschriebenen Ergebnissen hinsichtlich der Strukturierung und Konfektionierung zeigen diese, dass laserbasierte Verfahren eine flexible und effektive Technologie zur Bearbeitung elektrogewebener Nanofaservliese darstellen. Alle hier beschriebenen Ansätze können als nachgelagerte Bearbeitungsprozesse für im industriellen Maßstab produzierte elektrogewebene Nanofaservliese verwendet werden.

7. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass für elektrogesponnene Nanofaservliese aus Poly-l-lactid und Polyamid eine großflächige Laserstrukturierung möglich ist. Während für PLLA das Benetzungsverhalten durch Wasser durch diese Strukturierung gesteuert werden kann, ändert sich das Benetzungsverhalten der PA-Nanofaservliese durch Laserbestrahlung nicht. Auf den PLLA-Nanofaservliesen konnte unabhängig von den erzeugten Benetzungseigenschaften kein Einfluss auf die Zellbesiedlung gefunden werden. Die veränderte Oberflächenstruktur auf den PA-Vliesen hatte jedoch einen starken Einfluss auf die Zellbesiedlung, weshalb deren Steuerung möglich ist. Die durch großflächige Laserstrukturierung veränderte Oberflächenstruktur führt bei beiden Materialien zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Benetzbarkeit und der Möglichkeit einer Zellbesiedlung. In der Literatur ist die Anwendung einer großflächigen Laserstrukturierung elektrogesponnener Polymere nicht beschrieben. Deshalb wäre die Untersuchung großflächiger Laserstrukturierungen weiterer Materialien sinnvoll. Solche Materialien könnten biodegradierbare Polymere wie Polycaprolacton und Biopolymere wie Kollagen und Elastin sein, da die in der Arbeit beschriebenen Effekte für den Einsatz in der regenerativen Medizin von Interesse sind. Eine Erweiterung der angewandten großflächigen Laserstrukturierung auf eine 5-Achs-Bearbeitung zur Strukturierung bereits erzeugter dreidimensionaler Scaffolds, wie z.B. Herzklappen, wäre ebenfalls zu untersuchen.

Die in dieser Arbeit untersuchten und entwickelten nachbearbeitenden Prozesse für elektrogesponnene Nanofaservliese erfolgten in einem kleinem Maßstab, obwohl die Nanofaservliese teilweise bereits auf einer Elektrosinnanlage im industriellen Maßstab hergestellt werden, wodurch es möglich ist, eine große Menge an Vlies mit gleichbleibenden Materialeigenschaften und Qualität in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen. Deshalb sollte die lasergestützte Nachbearbeitung, wie z.B. eine großflächige Laserstrukturierung und Konfektionierung, hinsichtlich ihrer Skalierbarkeit für eine Übertragung in die industrielle Fertigung untersucht werden.

Ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter Ansatz ermöglicht die Herstellung dreidimensionaler Zellträger aus PA und PLLA durch Stapeln und Fügen strukturierter Vliesschichten, in deren Inneren die Zellen genügend Raum zum Adhären finden. Aufgrund der geringen Anzahl der von uns durchgeführten Versuche sollten die Ergebnisse durch weitere Wiederholungen validiert werden. Da der Ansatz auf einem Verschweißen der elektrogesponnenen Vliesschichten durch Laserstrahlung basiert, kommen auch weitere thermoplastische Materialien, wie z.B. PLGA und PCL, für diese Anwendung in Frage. Bei diesem Ansatz ist zu beachten, dass die einzelnen Vliesschichten präzise übereinander positioniert und fixiert werden müssen, was hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Probenpositionierung stellt. Für eine verbesserte Anwendbarkeit sollten die Zellträger kleinere Kantenlängen als die von uns verwendeten Kantenlängen von 10 mm aufweisen, um direkt in ein Gewebe injiziert werden zu können. In diesem Zusammenhang müssen verbesserte Methoden zur Probenpositionierung der miniaturisierten Zellträger entwickelt werden.

Erste eigene Versuche zum Verschweißen additiv gefertigter und elektrogesponnener Polymerschichten mittels Laserstrahlung zeigen, dass eine Verbesserung der Hohlraumstrukturen im Inneren der dreidimensionalen Zellträger erzielt werden kann, wenn eine hochporöse Zwischenschicht aus additiv gefertigten Polymeren zwischen zwei strukturierten elektrogesponnenen Nanofaservliesschichten eingefügt wird. Aus der Literatur sind erst wenige Ansätze zur Kombination elektrogesponnener und additiv gefertigter Polymere bekannt [38, 127]. Die additiv gefertigten Schichten sind hinsichtlich ihrer Schichtdicke und Porosität zu optimieren.

Ein weiterer Ansatz zur Herstellung dreidimensionaler Zellträger nutzt eine Suspension aus laserkonfektionierten Vliesfragmenten und Zellen zur Erzeugung von Zell-Vlies-Agglomeraten. Das wurde von uns bisher erfolgreich mit Nanofaservliesfragmenten aus Polyamid getestet und sollte für weitere Materialien wie Gelatine, Elastin und Kollagen wiederholt werden. Diese müssen jedoch ausreichend quervernetzt sein.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Greiner, J. H. Wendorff: *Elektrospinnen*, Angewandte Chemie 119 (2007) 5770.
- [2] A. H. Hekmati, N. Khenoussi, H. Nouali, J. Patarin, J.-Y. Drean: *Effect of nanofiber diameter on water absorption properties and pore size of polyamide-6 electrospun nanoweb*, Textile Research Journal 84 (2014) 2045.
- [3] J. Matulevicius, L. Kliucininkas, D. Martuzevicius, E. Krugly, M. Tichonovas, J. Baltrusaitis: *Design and Characterization of Electrospun Polyamide Nanofiber Media for Air Filtration Applications*, Journal of Nanomaterials 2014 (2014) 1.
- [4] S. Kandhasamy, S. Perumal, B. Madhan, N. Umamaheswari, J. A. Banday, P. T. Perumal, V. P. Santhakrishnan: *Synthesis and Fabrication of Collagen-Coated Ostholamide Electrospun Nanofiber Scaffold for Wound Healing*, ACS Applied Materials and Interfaces 9 (2017) 8556.
- [5] L. Buttafoco, N. G. Kolkman, A. A. Poot, P. J. Dijkstra, I. Vermes, J. Feijen: *Electrospinning collagen and elastin for tissue engineering small diameter blood vessels*, Journal of controlled release official journal of the Controlled Release Society 101 (2005) 322.
- [6] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner: *Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory*, Physics of Fluids 13 (2001) 2201.
- [7] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna: *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, Composites Science and Technology 63 (2003) 2223.
- [8] E. Wintermantel, S.-W. Ha: *Medizintechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [9] A. Shafiee, M. Soleimani, G. A. Chamheidari, E. Seyedjafari, M. Dodel, A. Atashi, Y. Gheisari: *Electrospun nanofiber-based regeneration of cartilage enhanced by mesenchymal stem cells*, Journal of biomedical materials research. Part A 99 (2011) 467.
- [10] D. Naskar, A. K. Ghosh, M. Mandal, P. Das, S. K. Nandi, S. C. Kundu: *Dual growth factor loaded non-mulberry silk fibroin/carbon nanofiber composite 3D scaffolds for in vitro and in vivo bone regeneration*, Biomaterials 136 (2017) 67.
- [11] J. Du, T. Zhu, H. Yu, J. Zhu, C. Sun, J. Wang, S. Chen, J. Wang, X. Guo: *Potential applications of three-dimensional structure of silk fibroin/poly(ester-urethane) urea nanofibrous scaffold in heart valve tissue engineering*, Applied Surface Science 447 (2018) 269.
- [12] C. Eren Cimenci, G. Uzunalli, O. Uysal, F. Yergoz, E. Karaca Umay, M. O. Guler, A. B. Tekinay: *Laminin mimetic peptide nanofibers regenerate acute muscle defect*, Acta biomaterialia 60 (2017) 190.
- [13] D. R. Figueira, S. P. Miguel, K. D. de Sá, I. J. Correia: *Production and characterization of polycaprolactone-hyaluronic acid/chitosan-zein electrospun bilayer nanofibrous membrane for tissue regeneration*, International Journal of Biological Macromolecules 93 (2016) 1100.

- [14] G.-M. Kim: *Fabrication of Bio-Nanocomposite Nanofibers Mimicking the Mineralized Hard Tissues via Electrospinning Process*, in: A. Kumar (Ed.), *Nanofibers*, InTech, London, 2010, p. 438.
- [15] J. Zeng, L. Yang, Q. Liang, X. Zhang, H. Guan, X. Xu, X. Chen, X. Jing: *Influence of the drug compatibility with polymer solution on the release kinetics of electrospun fiber formulation*, *Journal of Controlled Release* 105 (2005) 43.
- [16] S. P. Miguel, D. R. Figueira, D. Simões, M. P. Ribeiro, P. Coutinho, P. Ferreira, I. J. Correia: *Electrospun polymeric nanofibres as wound dressings: A review*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 169 (2018) 60.
- [17] Z. Khatri, A. W. Jatoi, F. Ahmed, I.-S. Kim: *Cell adhesion behavior of poly(ϵ -caprolactone)/poly(L-lactic acid) nanofibers scaffold*, *Materials Letters* 171 (2016) 178.
- [18] K. Szustakiewicz, B. Stępak, A. J. Antończak, M. Maj, M. Gazińska, B. Kryszak, J. Piękowski: *Femtosecond laser-induced modification of PLLA/hydroxyapatite composite*, *Polymer Degradation and Stability* 149 (2018) 152.
- [19] A. Szentivanyi, T. Chakradeo, H. Zernetsch, B. Glasmacher: *Electrospun cellular microenvironments*, *Advanced Drug Delivery Reviews* 63 (2011) 209.
- [20] J. Aragon, N. Navascues, G. Mendoza, S. Irusta: *Laser-treated electrospun fibers loaded with nano-hydroxyapatite for bone tissue engineering*, *International Journal of Pharmaceutics* 525 (2017) 112.
- [21] B. Kong, W. Sun, G. Chen, S. Tang, M. Li, Z. Shao, S. Mi: *Tissue-engineered cornea constructed with compressed collagen and laser-perforated electrospun mat*, *Scientific reports* 7:970 (2017) 1.
- [22] 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* 257 (2011) 4091.
- [23] R. A. Freitas: *Nanomedicine Volume I*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
- [24] Ameer, PR, Kasoju: *Strategies to Tune Electrospun Scaffold Porosity for Effective Cell Response in Tissue Engineering*, *Journal of Functional Biomaterials* 10 (2019) 30.
- [25] B. A. Blakeney, A. Tambralli, J. M. Anderson, A. Andukuri, D.-J. Lim, D. R. Dean, H.-W. Jun: *Cell infiltration and growth in a low density, uncompressed three-dimensional electrospun nanofibrous scaffold*, *Biomaterials* 32 (2011) 1583.
- [26] B. L. 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* 8 (2012) 2648.
- [27] J. Nam, Y. Huang, S. Agarwal, J. Lannutti: *Improved cellular infiltration in electrospun fiber via engineered porosity*, *Tissue engineering* 13 (2007) 2249.
- [28] C. Ma, T. Qu, B. Chang, Y. Jing, J. Q. Feng, X. Liu: *3D Maskless Micropatterning for Regeneration of Highly Organized Tubular Tissues*, *Advanced healthcare materials* 7 (2018) 1700738.
- [29] N. J. Jenness, Y. Wu, R. L. Clark: *Fabrication of three-dimensional electrospun microstructures using phase modulated femtosecond laser pulses*, *Materials Letters* 66 (2012) 360.

- [30] 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* 39 (2011) 3021.
- [31] 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* 19 (2007) 225.
- [32] E. Adomavičiūtė, T. Tamulevicius, L. Simatonis, E. Fataraitė-Urbonienė, E. Stankevičius, S. Tamulevicius: *Microstructuring of electrospun mats employing femtosecond laser*, *Materials Science* 21 (2015) 44.
- [33] M. L. Amirpour, P. Ghosh, W. M. Lackowski, R. M. Crooks, M. V. Pishko: *Mammalian Cell Cultures on Micropatterned Surfaces of Weak-Acid, Polyelectrolyte Hyperbranched Thin Films on Gold*, *Analytical Chemistry* 73 (2001) 1560.
- [34] E. A. Bremus-Köbberling: *Strukturierung und Modifizierung von Polymeren mit UV-Laserstrahlung für Life-science-Anwendungen*. Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2004, 1st ed., Mainz; Techn. Hochsch.-Bibl, Aachen. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2004.
- [35] R. S. Kurusu, N. R. Demarquette: *Surface modification to control the water wettability of electrospun mats*, *International Materials Reviews* 64 (2019) 249.
- [36] S. Henning, A. Heilmann, S. Schwan, A. Friedmann, H. J. Meisel, T. Ganey, C. Herbst, G. Hillrichs: *Patent WO2014206755A1 - Three-dimensional porous structure made of nanofibre web fragments and method for the production thereof* (2014), Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V; Spinplant GmbH.
- [37] J. Heo, H. Nam, D. Hwang, S. J. Cho, S.-Y. Jung, D.-W. Cho, J.-H. Shim, G. Lim: *Enhanced cellular distribution and infiltration in a wet electrospun three-dimensional fibrous scaffold using eccentric rotation-based hydrodynamic conditions*, *Sensors and Actuators B: Chemical* (2016) 357.
- [38] G. Kim, J. Son, S. Park, W. Kim: *Hybrid Process for Fabricating 3D Hierarchical Scaffolds Combining Rapid Prototyping and Electrospinning*, *Macromolecular Rapid Communications* 29 (2008) 1577.
- [39] H. Zernetsch, A. Kern, P. Jäschke, B. Glasmacher: *Laser processing of electrospun PCL fiber mats for tissue engineering*, *The International journal of artificial organs* 38 (2015) 607.
- [40] Formhals A: *US Patent No. 1,975,504 - Process and apparatus for preparing artificial threads*. (1934).
- [41] Taylor G.: *Electrically driven jets*, *Proceedings National Academy of Science London* (1969) 75.
- [42] L. Duque Sanchez, N. Brack, A. Postma, P. J. Pigram, L. Meagher: *Surface modification of electrospun fibres for biomedical applications: A focus on radical polymerization methods*, *Biomaterials* 106 (2016) 24.
- [43] T. J. Sill, H. A. von Recum: *Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering*, *Biomaterials* 29 (2008) 1989.
- [44] M. Götze, T. Kürbitz, C. E. H. Schmelzer, A. Heilmann, G. Hillrichs: *Three dimensional scaffolds made of electrospun polymers*, *Proceeding of LAMP 2019* (2019).

- [45] T. Lippert: *Laser Application of Polymers*, Advanced Polymer Science 168 (2004) 51.
- [46] H. Hügel, T. Graf: *Laser in der Fertigung: Grundlagen der Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*, 3rd ed., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2014.
- [47] E. Hasani, J. Parravicini, L. Tartara, A. Tomaselli, D. Tomassini: *Measurement of two-photon-absorption spectra through nonlinear fluorescence produced by a line-shaped excitation beam*, Journal of microscopy 270 (2018) 210.
- [48] R. Srinivasan, v. Mayne-Banton: *Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far-ultraviolet excimer laser radiation*, Applied Physics Letters 41 (1982) 576.
- [49] Y. Kawamura, K. Toyoda, S. Namba: *Effective deep ultraviolet photoetching of polymethyl methacrylate by an excimer laser*, Applied Physics Letters 40 (1982) 374.
- [50] D. Bäuerle: *Laser Processing and Chemistry*, 4th ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [51] N. S. Allen: *Photochemistry and photophysics of polymer materials*, J. Wiley, Hoboken, N.J. Library, Inc, 2010.
- [52] M. Gedvilas, G. Raiukaitis: *Investigation of UV picosecond laser ablation of polymers*, Proceedings of SPIE Vol. 6157 (2006) 33.
- [53] N. Arnold, N. Bityurin: *Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers*, Applied Physics A: Materials Science & Processing 68 (1999) 615.
- [54] N. Arnold, N. Bityurin, D. Bäuerle: *Laser-induced thermal degradation and ablation of polymers: bulk model*, Applied Surface Science 138-139 (1999) 212.
- [55] J. Krüger, W. Kautek: *Ultrashort Pulse Laser Interaction with Dielectrics and Polymers*, in: T.K. Lippert (Ed.), *Polymers and Light*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004, pp. 247–290.
- [56] R. K. Brimacombe, R. S. Taylor, K. E. Leopold: *Dependence of the nonlinear transmission properties of fused silica fibers on excimer laser wavelength*, Applied Optics 66 (1989) 4035.
- [57] P. Karlitschek: *Faseroptische Untersuchungen zur UV-Laser-gestützten Schadstoffsensorik*. Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 1997, 1st ed., Cuvillier, Göttingen. Georg-August-Universität zu Göttingen, 1997.
- [58] S. I. Anisimov, A. M. Bonch-Bruевич, M. A. Elyashevich, Y. A. Imas, N. A. P.G.S. Romanov: *Effect of powerful light fluxes on metals*, Soviet Physics - Technical Physics 11 (1967) 945.
- [59] A. Ruf: *Modellierung des Perkussionsbohrens von Metallen mit kurz- und ultrakurzgepulsten Lasern*. Dissertation. Universität Stuttgart, 2004.
- [60] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, G. Simon: *Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses*, Physical Review B 61 (2000) 11437.
- [61] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, S. I. Anisimov: *Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation*, Applied Physics A 79 (2004) 767.

- [62] R. Poprawe: *Lasertechnik für die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur*, Springer, Berlin, 2005.
- [63] A. Vogel, V. Venugopalan: *Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues*, Chemical reviews 103 (2003) 577.
- [64] J. O. Bonse: *Materialbearbeitung von Halbleitern und Nitridkeramiken mit ultrakurzen Laserpulsen*. Dissertation. Technische Universität Berlin, 2001.
- [65] R. Steiner: *Laser-Gewebe-Wechselwirkung*, in: S.K. C. Raulin (Ed.), *Lasertheraphie der Haut*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 25–39.
- [66] D. Mitnacht: *Untersuchungen zur Laserlicht-Gewebe-Wechselwirkung: Dynamik der Hartgewebeablation durch ultrakurze Laserpulse und Weichgewebeabtrag mit Hochleistungs-Diodenlaserstrahlung in einem in-vivo Lungenmodell*. Dissertation. Technische Universität Kaiserslautern, 2006.
- [67] B. Schöps: *Untersuchung des Abtrags dünner Metallschichten mittels ultrakurzer Laserpulsen*: Dissertation, Universitätsbibliothek der Ruhr-Universität Bochum. Ruhr Universität Bochum, 2014.
- [68] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger: *Conduction of heat in solids*, 2nd ed., Clarendon Pr, Oxford, 1950.
- [69] J. Bliedtner, H. Müller, A. Barz: *Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen - Verfahren - Anwendungen - Beispiele*, Hanser, München, 2013.
- [70] S. L. Jacques: *Role of tissue optics and pulse duration on tissue effects during high-power laser irradiation*, Applied optics 32 (1993) 2447.
- [71] G. H. Pettit, R. Sauerbrey: *Pulsed ultraviolet laser ablation*, Applied Physics A Solids and Surfaces 56 (1993) 51.
- [72] K. Piglmayer, E. Arenholz, C. Ortwein, N. Arnold, D. Bäuerle: *Single-pulse ultraviolet laser-induced surface modification and ablation of polyimide*, Applied Physics Letters 73 (1998) 847.
- [73] H. Schmidt: *Physikalisch-chemische Aspekte des excimerlaserinduzierten Ablationsprozesses an Polymeren*. Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 1994, 1st ed., Cuvillier, Göttingen, 1994.
- [74] M. Okoshi, N. Inoue: *Laser ablation of polymers using 395nm and 790nm femtosecond lasers*, Applied Physics A 79 (2004) 841.
- [75] J. M. Liu: *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, Optics Letters 7 (1982) 196.
- [76] A. Ben-Yakar, R. L. Byer: *Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass*, Journal of Applied Physics 96 (2004) 5316.
- [77] S. Preuss, A. Demchuk, M. Stuke: *Sub-picosecond UV laser ablation of metals*, Appl. Phys. A: Material Science Processes (1995) 33.
- [78] U. Engelhardt, J. Hildenhagen, K. Dickmann: *Micromachining using high-power picosecond lasers*, Laser Technik Journal 8 (2011) 32.

- [79] S. Alamri, A. I. Aguilar-Morales, A. F. Lasagni: *Controlling the wettability of polycarbonate substrates by producing hierarchical structures using Direct Laser Interference Patterning*, European Polymer Journal 99 (2018) 27.
- [80] D. G. Waugh, C. Toccaceli, A. R. Gillett, C. H. Ng, S. D. Hodgson, J. Lawrence: *Surface treatments to modulate bioadhesion: A critical review*, Reviews of Adhesion and Adhesives 4 (2016) 69.
- [81] J. Lawrence, L. Li: *Modification of the wettability characteristics of polymethyl methacrylate (PMMA) by means of CO₂, Nd:YAG, excimer and high power diode laser radiation*, Material Science and Engineering A 303 (2001) 142.
- [82] F. Chen, D. Zhang, Q. Yang, J. Yong, G. Du, J. Si, F. Yun, X. Hou: *Bioinspired wetting surface via laser microfabrication*, ACS applied materials & interfaces 5 (2013) 6777.
- [83] M. Dadsetan, H. Mirzadeh, N. Sharifi-Sanjani, P. Salehian: *In vitro studies of platelet adhesion on laser-treated polyethylene terephthalate surface*, Journal of Biomedical Materials Research 54 (2001) 540.
- [84] A. Ranella, M. Barberoglou, S. Bakogianni, C. Fotakis, E. Stratakis: *Tuning cell adhesion by controlling the roughness and wettability of 3D micro/nano silicon structures*, Acta biomaterialia 6 (2010) 2711.
- [85] N. K. Adam: *The physics and chemistry of surfaces*, 3rd ed., Oxford University Press: G. Cumberlege, London, 1941.
- [86] R. N. Wenzel: *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, Industrial & Engineering Chemistry 28 (1936) 988.
- [87] A. B. D. Cassie, S. Baxter: *Wettability of porous surfaces*, Transactions of the Faraday Society 40 (1944) 546.
- [88] A. W. Neumann, R. David, Y. Zuo: *Applied surface thermodynamics*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL. Library, Inc, 2010.
- [89] G. K. Auernhammer, S. Michel: *Goniometrische Kontaktwinkelmessung & Tropfenkonturanalyse*. Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden.
- [90] Krüss GmbH: *KRÜSS / ADVANCE: Benutzerhandbuch Advance für Drop Shape Analyzer*. Version 1.7-01 2014-2017, Hamburg, 2014.
- [91] Sudhakara Sarma Sreedhara, Narasinga Rao Tata: *A Novel Method for Measurement of Porosity in Nano-fiber Mat using Pycnometer in Filtration*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics (2013) 132.
- [92] C. Park, H. Woon Choi, C. H. Lee, J. J. Lannutti, D. F. Farson: *Optical scattering in electrospun poly(ϵ -caprolactone) tissue scaffolds*, Journal of Laser Applications 26 (2014) 1042.
- [93] S. Chandrasekhar: *Radiative transfer*, 1st ed., Dover Publ Inc., Dover, 1960.
- [94] M. F. Modest: *Radiative heat transfer*, 3rd ed., Academic Press, New York. ebrary, Inc, 2013.
- [95] P. Kubelka, F. Munk: *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*, Z. Tech. Phys. (1931) 593.

- [96] J. Kuhn, S. Korder, M. C. Arduini-Schuster, R. Caps, J. Fricke: *Infrared-optical transmission and reflection measurements on loose powders*, Review of Scientific Instruments 64 (1993) 2523.
- [97] T. Kürbitz, M. Götze, N. Michler, C. E. H. Schmelzer, G. Hillrichs, A. Heilmann: *Morphology controlled cell growth on electrospun polyamide nanofiber nonwovens*, Material Science and Engineering: C (Submitted).
- [98] A. Menéndez-Manjón, P. Wagener, S. Barcikowski: *Transfer-Matrix Method for Efficient Ablation by Pulsed Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids*, The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 5108.
- [99] T. Kürbitz, M. Götze, O. Krimig, G. Hillrichs, A. Friedmann, C. E. H. Schmelzer, A. Heilmann: *Flakes of Nanofibers for 3D cell growth*, Dresden, 2018.
- [100] S. Valecha: *Development of laser processes for the production of 3D scaffolds from electrospun 2D-nonwovens for regenerative medicine*. Master Thesis. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Hochschule Anhalt Köthen, 2018.
- [101] G. Menges: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 5th ed., Hanser, München, 2005.
- [102] S. T. Hsu, H. Tan, Y. L. Yao: *Effect of excimer laser irradiation on crystallinity and chemical bonding of biodegradable polymer*, Polymer Degradation and Stability 97 (2012) 88.
- [103] A. C. Areias, C. Ribeiro, V. Sencadas, N. Garcia-Giralt, A. Diez-Perez, J. L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Méndez: *Influence of crystallinity and fiber orientation on hydrophobicity and biological response of poly(l-lactide) electrospun mats*, Soft Matter 8 (2012) 5818.
- [104] 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*, Proceedings of SPIE 10906 (2019) 37.
- [105] 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 371 (2016) 74.
- [106] 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 7 (2011) 234.
- [107] U. Stachewicz, A. H. Barber: *Enhanced wetting behavior at electrospun polyamide nanofiber surfaces*, Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids 27 (2011) 3024.
- [108] Z. K. Wang, H. Y. Zheng, H. M. Xia: *Femtosecond laser-induced modification of surface wettability of PMMA for fluid separation in microchannels*, Microfluidics and Nanofluidics 10 (2011) 225.
- [109] L. He, J. Chen, D. F. Farson, J. J. Lannutti, S. I. Rokhlin: *Wettability modification of electrospun poly(ϵ -caprolactone) fibers by femtosecond laser irradiation in different gas atmospheres*, Applied Surface Science 257 (2011) 3547.

- [110] M. Dadsetan, H. Mirzadeh, N. Sharifi-Sanjani, M. Daliri: *Cell behavior on laser surface-modified polyethylene terephthalate in vitro*, Journal of Biomedical Materials Research 57 (2001) 183.
- [111] A. Bianco, G. Iardino, C. Bertarelli, L. Miozzo, A. Papagni, G. Zerbi: *Modification of surface properties of electrospun polyamide nanofibers by means of a perfluorinated acridine*, Applied Surface Science 253 (2007) 8360.
- [112] R. Nirmala, H.-M. Park, R. Navamathavan, H.-S. Kang, M. H. El-Newehy, H. Y. Kim: *Lecithin blended polyamide-6 high aspect ratio nanofiber scaffolds via electrospinning for human osteoblast cell culture*, Materials Science and Engineering: C 31 (2011) 486.
- [113] H. R. Pant, M. P. Bajgai, K. T. Nam, Y. A. Seo, D. R. Pandeya, S. T. Hong, H. Y. Kim: *Electrospun nylon-6 spider-net like nanofiber mat containing TiO₂ nanoparticles: a multifunctional nanocomposite textile material*, Journal of hazardous materials 185 (2011) 124.
- [114] L. S. Dolci, S. D. Quiroga, M. Gherardi, R. Laurita, A. Liguori, P. Sanibondi, A. Fiorani, L. Calzà, V. Colombo, M. L. Focarete: *Carboxyl Surface Functionalization of Poly(L-lactic acid) Electrospun Nanofibers through Atmospheric Non-Thermal Plasma Affects Fibroblast Morphology*, Plasma Processes and Polymers 11 (2014) 203.
- [115] Y. Ito: *Surface micropatterning to regulate cell functions*, Biomaterials 20 (1999) 2333.
- [116] J.A. Alaerts, V.M. de Cupere, S. Moser, P. van den Bosh de Aguilar, P.G. Rouxhet: *Surface characterization of poly(methyl methacrylate) microgrooved for contact guidance of mammalian cells*, Biomaterials 22 (2001) 1635.
- [117] X. F. Walboomers, H.J.E. Croes, L. A. Ginsel, J. A. Jansen: *Growth behavior of fibroblasts on microgrooved polystyrene*, Biomaterials 19 (1998) 1861.
- [118] M. Terakawa: *Femtosecond Laser Processing of Biodegradable Polymers*, Applied Sciences 8 (2018) 1123.
- [119] I. Jun, Y.-W. Chung, Y.-H. Heo, H.-S. Han, J. Park, H. Jeong, H. Lee, Y. B. Lee, Y.-C. Kim, H.-K. Seok, H. Shin, H. Jeon: *Creating Hierarchical Topographies on Fibrous Platforms Using Femtosecond Laser Ablation for Directing Myoblasts Behavior*, ACS applied materials & interfaces 8 (2016) 3407.
- [120] A. Shibata, M. Machida, N. Kondo, M. Terakawa: *Biodegradability of poly(lactic-co-glycolic acid) and poly(l-lactic acid) after deep-ultraviolet femtosecond and nanosecond laser irradiation*, Applied Physics A Materials Science & Processing 123 (2017) 457.
- [121] A. Vogel, J. Noack, K. Nahen, D. Theisen, S. Busch, U. Parlitz, D. X. Hammer, G. D. Noojin, B. A. Rockwell, R. Birngruber: *Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales*, Applied Physics B: Lasers and Optics 68 (1999) 271.
- [122] P. A. Quinto-Su, M. Suzuki, C.-D. Ohl: *Fast temperature measurement following single laser-induced cavitation inside a microfluidic gap*, Scientific reports 4 (2014) 5445.
- [123] S. Barcikowski, G. Compagnini: *Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids*, Physical chemistry chemical physics PCCP 15 (2013) 3022.

- [124] W. Liu, O. Kosareva, I. S. Golubtsov, A. Iwasaki, A. Becker, V. P. Kandidov, S. L. Chin: *Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O*, Applied Physics B: Lasers and Optics 76 (2003) 215.
- [125] Z. W. Wilkes, S. Varma, Y.-H. Chen, H. M. Milchberg, T. G. Jones, A. Ting: *Direct measurements of the nonlinear index of refraction of water at 815 and 407 nm using single-shot supercontinuum spectral interferometry*, Applied Physics Letters 94 (2009) 211102.
- [126] A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, G. Paltauf: *Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues*, Applied Physics B 81 (2005) 1015.
- [127] F. Diomedede, A. Gugliandolo, P. Cardelli, I. Merciaro, V. Ettore, T. Traini, R. Bedini, D. Scionti, A. Bramanti, A. Nanci, S. Caputi, A. Fontana, E. Mazzon, O. Trubiani: *Three-dimensional printed PLA scaffold and human gingival stem cell-derived extracellular vesicles: a new tool for bone defect repair*, Stem Cell Research & Therapy 9 (2018) 1.

Anhang

- A- Abkürzungsverzeichnis
- B- Verwendete Formelzeichen und Konstanten
- C- Fehlerrechnung für das D^2 -Modell
- D- Konfektionierung trockener PLLA- und Gelatinenanofaservliese
- E- Ergebnisse der XPS-Messungen von laserstrukturierten Oberflächen
- F- Berechnung des Flächenanteils laserstrukturierter Flächen
- G- Berechnung der Temperaturverteilung in PA-6.6-Bulkmaterial und PA-6-Nanofaservlies nach Laserbestrahlung
- H- Publikationsliste

A. Abkürzungsverzeichnis

ATR-FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO₂	Kohlenstoffdioxid
EZM	Extrazellulärmatrix
FDM	Fused Deposition Modeling 3D-Druckverfahren
Flakes	Nanofaservlies-Fragmente
FS	Femtosekunden
fs-Ablation	Ablation mit gepulsten Laserquellen und Pulsdauern im Femtosekundenbereich
FS-Laser	Femtosekundenlaser
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GrFS	Laserquelle mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich und einer verwendeten Wellenlänge im grünen Wellenlängenbereich
GrPS	Laserquelle mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich und einer verwendeten Wellenlänge im grünen Wellenlängenbereich
HFIP	Hexafluoroisopropanol
IR	Infrarot
KW	Kontaktwinkel
LE	Linienenergie
NE	Anzahl der Laserschnitte
NF	Nanofasern
NFV	Nanofaservlies
NS	Nanosekunden
ns-Ablation	Ablation mit gepulsten Laserquellen und Pulsdauern im Nanosekundenbereich
PA-6	Polyamid-6
PA-6.6	Polyamid-6.6
PBS	phosphatgepufferte Salzlösung
PCL	Polycaprolacton
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactid
PLGA	Polylactid-co-Glycolid
PLLA	Poly-L-lactid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Pikosekunden
PS-Laser	Pikosekundenlaser
REM	Rasterelektronenmikroskopie

UKP	Ultrakurzpuls
UV	Ultraviolett
UVFS	Laserquelle mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich und einer verwendeten Wellenlänge im ultravioletten Spektrum
UVNS	UV-Nanosekundenlaser
UVNS1	UV-Nanosekundenlaser entsprechend den Parametern in Tab. 2-3
UVNS2	UV-Nanosekundenlaser entsprechend den Parametern in Tab. 2-3
UVNS3	UV-Nanosekundenlaser entsprechend den Parametern in Tab. 2-3
UVNS-Laser	Nanosekundenlaser mit einer verwendeten Wellenlänge im ultravioletten Spektrum
UVPS	Laserquelle mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich und einer verwendeten Wellenlänge im ultravioletten Spektrum
UV-VIS	Spektroskopie mit elektromagnetischen Wellen im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich
SEZ	Schockeeinflusszone
WEZ	Wärmeeinflusszone
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

B. Verwendete Formelzeichen und Konstanten

Symbol	Bedeutung	Einheit
α_{eff}	effektiver Absorptionskoeffizient	cm^{-1}
α_0	linearer Absorptionskoeffizient	cm^{-1}
α_1	nichtlinearer Absorptionskoeffizient	cm/MW
σ_{OF}	Oberflächenspannung eines Tropfens	kg/s^2
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante ($5,670 \cdot 10^{-8}$)	$\text{W/m}^2 \cdot \text{K}^4$
κ	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
λ_{th}	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W/K} \cdot \text{m}$
λ	Wellenlänge	nm
τ	Pulsdauer	s
θ	statischer Kontaktwinkel	$^\circ$
θ_0	statischer Kontaktwinkel auf der unbehandelten Oberfläche des Bulkmaterials	$^\circ$
θ_{w^*}	Kontaktwinkel nach Wenzel und Adam	$^\circ$
θ_{CB}	Kontaktwinkel nach Cassie und Baxter	$^\circ$
γ_{LG}	Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase an der 3-Phasengrenze eines Tropfens auf einem Festkörper	N/mm^2
γ_{SG}	Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase an der 3-Phasengrenze eines Tropfens auf einem Festkörper	N/mm^2
γ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase an der 3-Phasengrenze eines Tropfens auf einem Festkörper	N/mm^2
μ_t	Abschwächungskoeffizient	μm^{-1}
μ_a	Absorptionskoeffizient	μm^{-1}
μ_s	Streukoeffizient	μm^{-1}
ρ	Dichte	g/cm^3
ρ_B	Dichte Bulkmaterial	g/cm^3
ρ_{nw}	Dichte Nanofaservlies	g/cm^3
A	Absorptionsgrad	-
A_k	konvektive Oberfläche	mm^2
a	Strahlungskonstante ($3,157 \cdot 10^{-21}$)	$\text{J/K}^2 \cdot \text{m}$
c_a	Schallgeschwindigkeit im Medium	m/s
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{J/Kg} \cdot \text{K}$
d_f	Fokusbereich eines Gaußstrahls $d_f = 2 \cdot w_0$	μm
d_L	Abstand der gelaserten Scanlinien	μm
d_P	räumlicher Abstand der Laserpulse	μm
Δp	Laplace-Druck	Pa
E	abgestrahlte Wärmeenergie	J
E_B	Bindungsenergie von chemischen Bindungen	eV
E_P	Photonenenergie eines einzelnen Photons	eV
F	Laserfluenz	J/cm^2
F_0	eingestrahelte Laserfluenz	J/cm^2
f	Anteil der benetzten Fläche zur projizierte Fläche nach Cassie und Baxter	-
f_{rep}	Pulsfolgefrequenz bei gepulsten Laserquellen	Hz
$F_{\text{th}}(N)$	Schwellfluenz in Abhängigkeit der Pulsanzahl N	J/cm^2
$F_{\text{th,t}}(N)$	thermische Schwellfluenz bei der Pulsanzahl N	J/cm^2
h_0	Höhe der Wasserschicht über einer eingetauchten Probe	mm
h_w	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$

h	Abtragstiefe	μm
H	Kantenlänge des Messbereichs bei der Rauigkeitsmessung von sR_a	μm
i	Messbereich in X-Richtung bei der Rauigkeitsmessung von sR_z	-
I_0	eingestrahelte Laserintensität	W/cm^2
$I(z)$	Laserintensität in Abhängigkeit der Eindringtiefe z	W/cm^2
j	Messbereich in Y-Richtung bei der Rauigkeitsmessung von sR_z	-
l_α	optische Eindringtiefe	μm
l_s	Streulänge	μm
l_{eff}	effektive optische Eindringtiefe nach dem h-Modell	μm
l_{th}	thermische Eindringtiefe	cm
L	Kantenlänge des Messbereichs bei der Rauigkeitsmessung von sR_a	μm
LE	Linienenergie	$\mu\text{J}/\mu\text{m}$
m	Anstieg einer Funktion	-
M^2	Beugungsmaßzahl	-
N	Anzahl der Laserpulse	-
n	Achsenabschnitt einer Funktion	-
n_0	Brechungsindex	-
n_2	Intensitätsabhängiger Brechungsindex	-
n_w	Brechungsindex von Wasser	-
NE	Anzahl der Wiederholungen eines Hatches	-
P	Laserleistung	W
P_A	absorbierte Laserleistung	W
P_{crit}	kritische Leistung für die Selbstfokussierung von Laserstrahlung in Wasser	W
P_R	reflektierte Laserleistung	W
P_T	transmittierte Laserleistung	W
P_S	gestreute Leistung	W
p_{nw}	Porosität des Nanofaservlies	-
Q	Pulsenergie	μJ
\dot{Q}_S	abgegebener Wärmestrom einer Oberfläche infolge von Wärmestrahlung	$\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^3$
\dot{Q}_K	Wärmestrom der Probe an die umgebende Atmosphäre infolge von Konvektion	$\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^3$
r_w	Verhältnis von tatsächlicher zu projizierter Fläche eines benetzenden Tropfens auf strukturierten Oberflächen nach Adam und Wenzel	-
r_1 und r_2	Krümmungsradien eines Flüssigkeitstropfens	mm
R	Reflexion	-
R_∞	Reflexion an einer unendliche Dicken Probe	-
sR_a	Rauheitsparameter für die Oberflächenrauigkeit nach DIN 4768	μm
sR_z	Rauheitsparameter für die Oberflächenrauigkeit nach DIN 4768/1	μm
T	Temperatur	K
$T(0,0,0,t)$	Temperatur auf der Werkstückoberfläche zum Zeitpunkt t	K
T_m	Schmelztemperatur	K
T_S	Oberflächentemperatur	K
T_z	Zersetzungstemperatur	K
T_∞	Umgebungstemperatur	K
t	Zeit	s
t_d	thermische Diffusionszeit	s
t_m	Propagationszeit einer laserinduzierten Schockwelle im Medium	s
v	Scangeschwindigkeit des Laserscanners	mm/s
V	Volumen	m^3

V_A	Abtragsvolumen	$\mu\text{m}^3/\text{Puls}$
w_0	Radius der Strahlteile des Gaußstrahls bei $F_0 \cdot 1/e^2$	μm
$w_{0\text{eff}}$	effektiver Radius der Gaußstrahl auf der Probe	μm
z	Dicke der Proben	μm
z_R	Rayleighlänge	μm

C. Fehlerrechnung für das D²-Modell**Fehler für D²:**Messwerte: $D_1, D_2, D_3, D_4, \dots, D_N$

Mittelwert für N-Messwerte:

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^N D_i}{N} \quad (\text{A.1})$$

Standardabweichung der Messwerte:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad (\text{A.2})$$

Standardabweichung des Mittelwertes:

$$\Delta \bar{D} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.3})$$

Fehler D:

$$\Delta \bar{D}_{ges} = \Delta \bar{D} + \text{Messfehler} + \text{Fehler Messgerät} \quad (\text{A.4})$$

Fehler D²:

$$\Delta \bar{D}^2 = 2 \cdot \left| \frac{\Delta \bar{D}_{ges}}{D} \right| \cdot D^2 \quad (\text{A.5})$$

Fehler F_{th}:Eingangsgrößen: Pulsenergie Q , Anstieg der Messwerte m , Achsenabschnitt n

Fehler der Fluenz F:

$$F = \frac{Q}{\pi \cdot w_0^2} \quad (\text{A.6})$$

$$w_0 = \sqrt{\frac{m}{2}} \Rightarrow \frac{\Delta w_0}{w_0} = \frac{1}{2} \cdot \left| \frac{\Delta m}{m} \right| \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\Delta F}{F} = \left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| + 2 \cdot \left| \frac{\Delta w_0}{w_0} \right| \quad (\text{A.8})$$

Fehler F_{th}:

$$\frac{F_{th}}{[w_{0eff}^2 \cdot F_{th}]} = \frac{e^{\left(\frac{n}{-2 \cdot w_{0eff}^2}\right)}}{\pi \cdot w_{0eff}^2} \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta F_{th} = \left| \frac{\partial F_{th}}{\partial w_0} \right| \cdot \Delta w_0 + \left| \frac{\partial F_{th}}{\partial n} \right| \cdot \Delta n = \left| -\frac{(2 \cdot w_0^2 - n) \cdot e^{\left(\frac{-n}{2 \cdot w_0^2}\right)}}{2 \cdot \pi \cdot w_0^5} \right| \cdot \Delta w_0 + \left| -\frac{e^{\left(\frac{-n}{2 \cdot w_0^2}\right)}}{4 \cdot \pi \cdot w_0^4} \right| \cdot \Delta n \quad (\text{A.10})$$

D. Konfektionierung trockener PLLA- und Gelatinenanofaservliese

PLLA-Nanofaservlies

Die Konfektionierungsversuche von PLLA-Nanofaservlies erfolgten mit einem UV-Nanosekundenlaser (UVNS3, siehe Tab. 2-3, S. 19) und einem UV-Pikosekundenlaser (UVPS). Im Rahmen dieser Experimente wurde der Einfluss der Pulsdauer und der Laserfluenz auf den Konfektionierungsprozess untersucht. Mittels REM wurde die Schädigungszone bestimmt.

Bei beiden Laserquellen zeigt die Probenoberfläche nur eine kleine laterale Schädigungszone von wenigen Mikrometern. Es ist ein leichtes Verschmelzen dünnerer Fasern zu dickeren Fasern und größeren Schmelzbereichen im Bereich der Schnittkante (Abb. 0-1 und Abb. 0-2, obere Reihe) zu beobachten. Bei hoher Laserfluenz (14,26 J/cm² für UVPS- und 57,23 J/cm² für UVNS-Bearbeitung) zeigen die Schnittflächen leichte Verschmelzungen (Abb. 0-1 und Abb. 0-2, untere Reihe). Die Schnittflächen werden dabei nicht vollständig verschlossen. Wird die Laserfluenz bei der UVPS-Bearbeitung auf 1,18 J/cm² reduziert, wird die Qualität im Bereich der Schnittflächen noch weiter verbessert. Bei der UVNS-Bearbeitung konnte eine gute Kantenqualität mit einer Fluenz von etwa 40 J/cm² erreicht werden (Abb. 0-2).

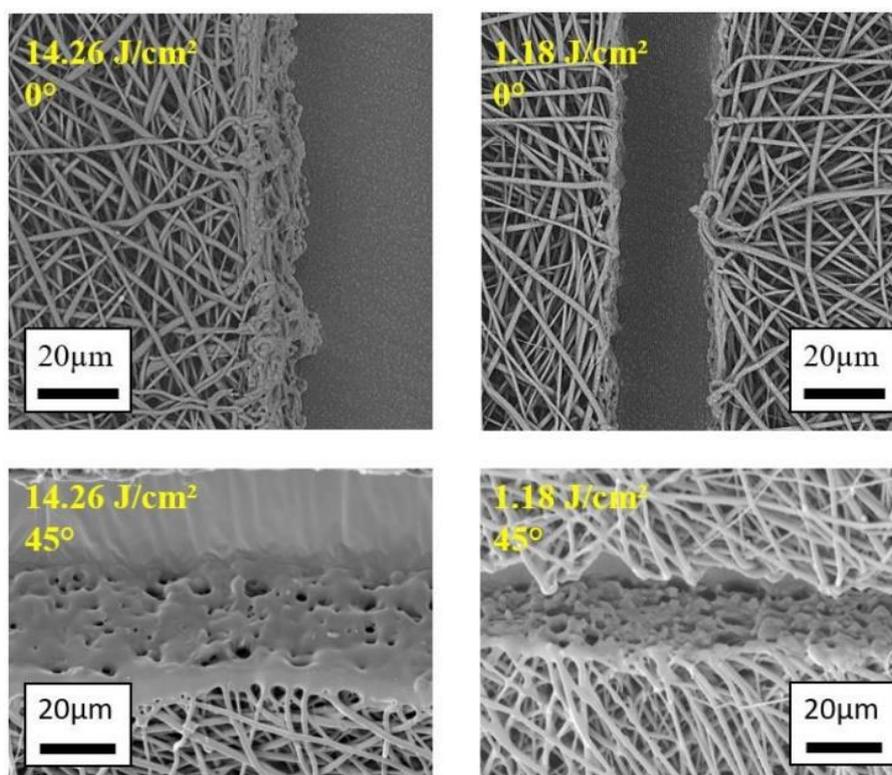


Abb. 0-1: REM-Aufnahmen von Schnittkanten in PLLA-Nanofaservlies nach Konfektionierung mittels UVPS-Laser ($\tau=15$ ps, $v=50$ mm/s, $f=50$ kHz) bei verschiedenen Laserfluenzen. Die Aufnahmen in der unteren Reihe wurden unter einem Aufnahme-winkel von 45° erstellt.

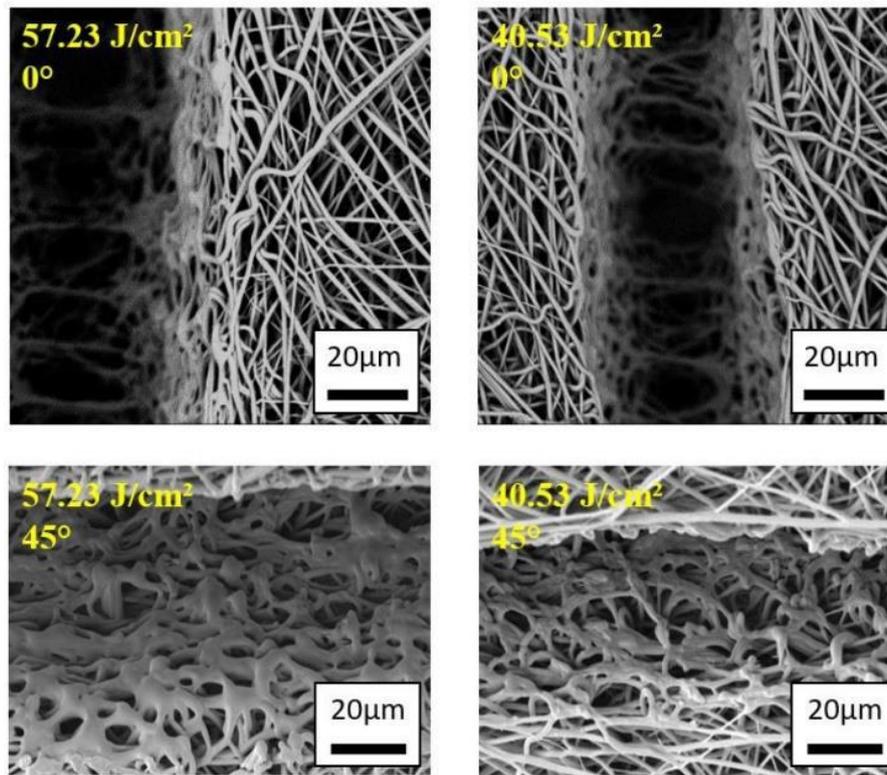


Abb. 0-2: REM-Aufnahmen von Schnittkanten in PLLA-Nanofaservlies nach Konfektionierung mittels UVNS-Laser ($\tau=30$ ns, $v=50$ mm/s, $f=50$ kHz) bei verschiedenen Laserfluenzen. Die Aufnahmen in der unteren Reihe wurden unter einem Aufnahme-winkel von 45° erstellt.

Für die UVPS-Bearbeitung wurde auch der Einfluss des zeitlichen Pulsabstandes untersucht. Für den Nanosekundenlaser war dies nicht möglich, da sich Pulsenergie und Pulsdauer mit der Pulsfolgefrequenz ändern. Unter Verwendung der gleichen Laserfluenz und räumlichen Pulsabstandes durch Anpassung der Scangeschwindigkeit, wurde der Einfluss der Pulsfolgefrequenz bewertet. Bei hoher Pulsfolgefrequenz ($f=200$ kHz), wurde eine signifi-kante Verschmelzung entlang der Schnittkante des PLLA-Nanofaservlies beobachtet (Abb. 0-3). Bei geringer Pulsfolgefrequenz ($f=12,5$ kHz) ist die Wärmeeinflusszone deutlich geringer.

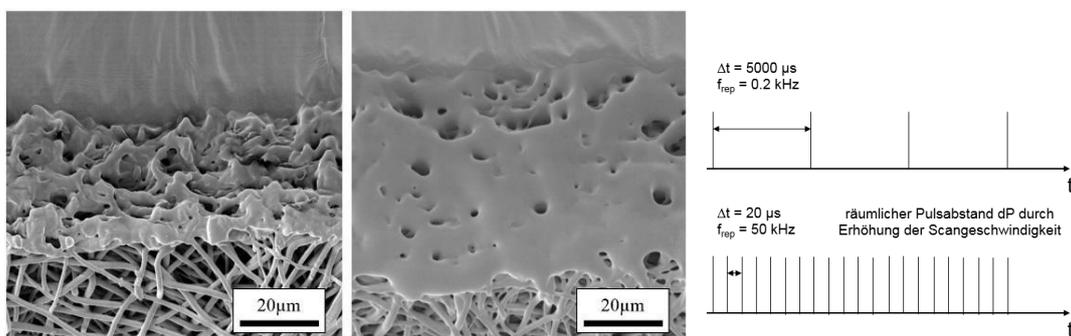


Abb. 0-3: REM-Aufnahmen von Schnittkanten in PLLA-Nanofaservlies nach Konfektionierung mittels UVPS-Laser und einer Puls-folgefrequenz von Links: 12,5 kHz und Mitte: 200 kHz. Die Aufnahmen in der unteren Reihe wurden unter einem Aufnahme-winkel von 45° erstellt. Rechts: Schematische Darstellung Pulsanzahl in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Puls-folgefrequenzen

Gelatine-Nanofaservlies

Konfektionierungsversuche wurden ebenfalls an nicht quervernetzten Nanofaservliesen aus Gelatine durchgeführt. Die Versuche erfolgten daher an trockenen Proben. Die Ergebnisse der Konfektionierungsversuche mittels UVPS- und UVNS-Laser (UVNS3, Tab. 2-3) sind in Abb. 0-4 für verschiedene Laserfluenzen dargestellt.

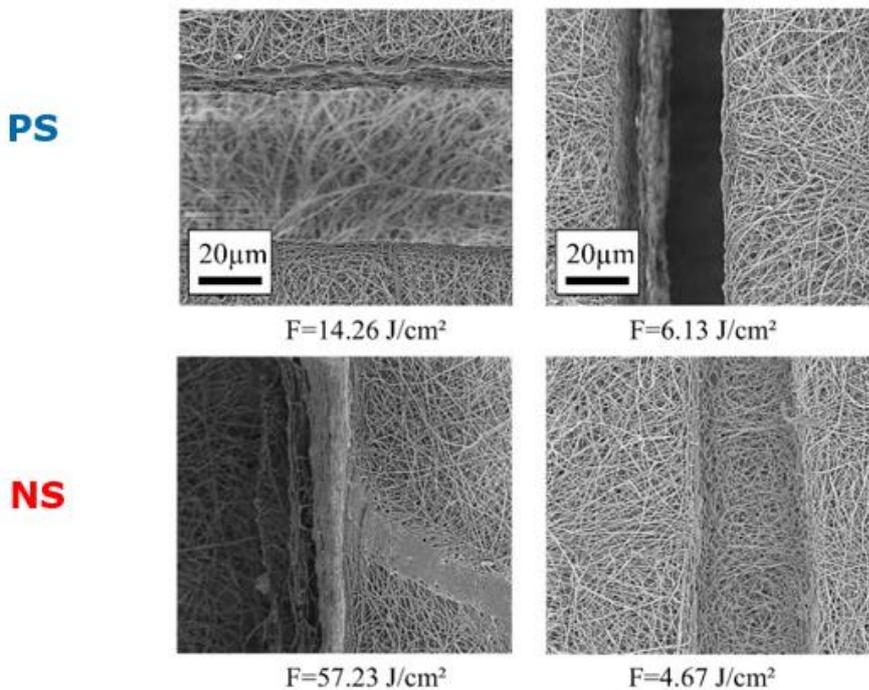


Abb. 0-4: REM-Aufnahmen von Schnittkanten in **Gelatine-Nanofaservlies** nach Konfektionierung mittels UVNS-Laser ($\tau=30$ ns, $v=50$ mm/s, $f=50$ kHz) und UVPS-Laser ($\tau=15$ ps, $v=50$ mm/s, $f=50$ kHz) bei verschiedenen Laserfluenzen.

Ähnlich wie bei PA-6- und PLLA-Nanofaservlies kann die Schädigungszone der Gelatine-Nanofaservliese bei moderate Laserfluenz auf wenige Mikrometer reduziert werden.

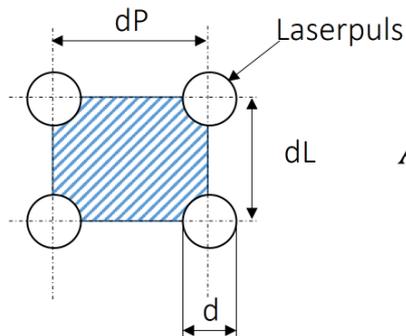
E. Ergebnisse der XPS-Messungen von laserstrukturierten Oberflächen

Die XPS-Messungen auf PLLA-Nanofaservliesproben nach Laserstrukturierung mittels UV-Nanosekundenlaser und UV-Pikosekundenlaser wurden am Fraunhofer IMWS (Halle/S.) entsprechend den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Messbedingungen durchgeführt (Tab-E-1).

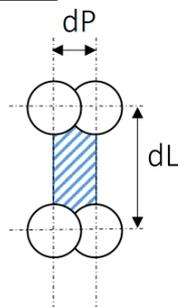
Tab. E-1: Übersicht der Messergebnisse der XPS-Messung auf laserstrukturiertem PLLA-Nanofaservlies.

								Pikosekundenlaser:						
Probe	Position	C at%	O at%	N at%	F at%	Si at%	Al at%	KW /°	v /mm/s	Hatchart	Linienabstand /µm	Q /µJ	f /kHz	F /J/cm²
PL 37 1	1	67,6	32,4	0,0				130,0	5	Linie	20	20,7	0,2	13,5
	2	67,7	32,2	0,2										
	3	65,8	33,9	0,3										
Average		67,0	32,8	0,2										
SD		0,9	1,0	0,1										
PL 37 2	1	65,8	34,2					134,0	10	Linie	20	20,7	0,2	13,5
	2	65,8	34,3											
	3	65,8	34,2											
Average		65,8	34,2											
SD		0,0	0,0											
PL 37 3	1	64,8	35,0	0,3	0,0			55 - 80	5	Linie	4	20,7	0,2	13,5
	2	65,0	34,6	0,3	0,0									
	3	64,8	34,8	0,4	0,1									
Average		64,9	34,8	0,3	0,0									
SD		0,1	0,2	0,1	0,0									
PL 37 4	1	65,2	34,6	0,2		0,0		118 - 130	10	Linie	4	20,7	0,2	13,5
	2	65,5	34,2	0,2		0,0								
	3	65,4	34,3	0,2		0,2								
Average		65,4	34,4	0,2		0,1								
SD		0,2	0,2	0,0		0,1								
PL 37 5	1	61,2	38,8					153,0	200	Linie	4	4,0	50,0	2,6
	2	60,6	39,4											
	3	60,6	39,4											
Average		60,8	39,2											
SD		0,3	0,3											
PL 37 6	1	65,7	34,0	0,3	0,0			125,0	25	Linie	20	17,5	1,0	11,4
	2	65,4	34,3	0,3	0,1									
	3	65,7	34,1	0,2	0,0									
Average		65,6	34,1	0,3	0,0									
SD		0,2	0,1	0,0	0,1									
PL 37 7	1	66,1	33,1		0,3	0,2	0,3	120 - 130	200	Kreuz	40	10,6	50,0	6,9
	2	66,7	32,6		0,3	0,2	0,2							
	3	64,6	34,9		0,2	0,2	0,0							
Average		65,8	33,5		0,3	0,2	0,2							
SD		1,1	1,2		0,1	0,0	0,2							
PL 37 8	1	66,5	33,5		0,0	0,0		132,0	200	Kreuz	20	4,0	50,0	2,6
	2	66,3	33,5		0,0	0,2								
	3	66,2	33,7		0,1	0,0								
Average		66,4	33,6		0,0	0,1								
SD		0,1	0,1		0,0	0,1								
								Nanosekundenlaser:						
Probe	Position	C at%	O at%	N at%	F at%	Si at%	Al at%	KW /°	v /mm/s	Hatchart	Linienabstand /µm	Q /µJ	f /kHz	F /J/cm²
PL 36 1	1	67,5	32,1		0,0	0,4		104,0	7,5	Linie	40	50,0	0,2	47,0
	2	64,6	35,0		0,2	0,3								
	3	67,5	32,2		0,0	0,3								
Average		66,5	33,1		0,1	0,4								
SD		1,4	1,6		0,1	0,1								
PL 36 2	1	64,2	35,6		0,1	0,1		77,0	5	Linie	40	50,0	0,2	47,0
	2	64,6	35,1		0,1	0,2								
	3	64,0	35,8		0,1	0,1								
Average		64,2	35,5		0,1	0,2								
SD		0,3	0,4		0,0	0,0								
PL 36 3	1	62,8	35,5	1,0	0,3	0,1	0,3	50,0	7,5	Linie	20	50,0	0,2	47,0
	2	62,5	35,5	0,4	0,7	0,0	1,1							
	3	63,3	35,7	0,5	0,3	0,0	0,3							
Average		62,9	35,5	0,6	0,4	0,0	0,6							
SD		0,4	0,1	0,3	0,2	0,1	0,4							
PL 36 4	1	64,8	35,1		0,1	0,0		30,0	5	Linie	30	50,0	0,2	47,0
	2	64,8	35,0		0,1	0,1								
	3	64,8	35,0		0,1	0,2								
Average		64,8	35,0		0,1	0,1								
SD		0,0	0,0		0,0	0,1								
PL 36 5	1	60,1	39,9					21	5	Linie	20	50,0	0,2	47,0
	2	59,2	40,8											
	3	59,4	40,6											
Average		59,6	40,4											
SD		0,5	0,5											
Referenz	1	66,1	33,6		0,0	0,3		130,0	-	-	-	-	-	-
	2	64,9	34,8		0,1	0,2								
	3	65,5	34,0		0,1	0,5								
Average		65,5	34,1		0,1	0,3								
SD		0,6	0,6		0,1	0,2								

F. Berechnung des Flächenanteils laserstrukturierter Flächen

Für $d \leq d_P$ und $d \leq d_L$:

$$A_{\text{gelasert}} = \frac{\pi}{4} d^2$$

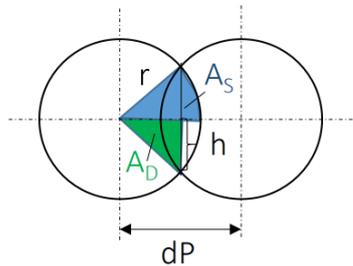
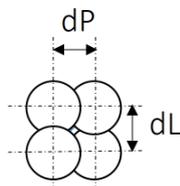
Für $d > d_P$ und $d \leq d_L$:

$$A_S = r^2 \cdot \cos^{-1} \left(\frac{d_P}{2 \cdot r} \right)$$

$$h = \sqrt{r^2 - \frac{d_P^2}{4}}$$

$$A_D = \frac{d_P}{2} \cdot \sqrt{r^2 - \frac{d_P^2}{4}}$$

$$A_{\text{gelasert}} = \frac{\pi}{4} d^2 - 4 \cdot (A_S - A_D)$$

Für $d > d_P$ und $d > d_L$:

$$A_{\text{gelasert}} = \frac{\pi}{4} d^2 - 8 \cdot (A_S - A_D)$$

G. Berechnung der Temperaturverteilung in PA-6.6-Bulkmaterial und PA-6-Nanofaservlies nach Laserbestrahlung

Wärmeleitung und Temperaturberechnung PA-6.6-Bulkmaterial und PA-6-Nanofaservlies

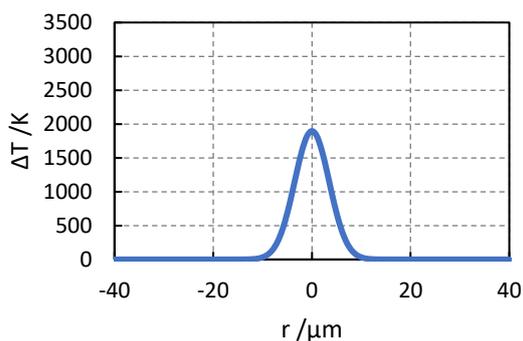
Nach [46]:

PA6.6-Bulkmaterial		PA-6-Nanofaservlies	
Eingangsrößen:		Eingangsrößen:	
T_m	265 °C	T_m	265 °C
H_c	185 J/g	H_c	185 J/g
T_g	70 °C	T_g	70 °C
T_i	430 °C	T_i	430 °C
c_p	1520 J/kg*K	c_p	1520 J/kg*K
λ_{th}	0,25 W/m*K	λ_{th}	0,04 W/m*K
ρ	1,14 g/cm ³	ρ	0,228 g/cm ³ Porosität: 0,8
Temperatur auf Oberfläche nach einem Puls nach (Gl. 2.10):			
UVPS		UVNS	
k	1,44E-07 m ² /s nach (Gl. 2.9)	k	1,44E-07 m ² /s
τ	1,5E-11 s	τ	3,00E-08 s
l_{th}	2,94E-09 m nach (Gl. 2.11)	l_{th}	1,32E-07 m
w_0	7 µm	w_0	7 µm
d_f	0,000014 m	d_f	1,4E-05 m
Q	20 µJ	Q	88,1 µJ
F	12,99 J/cm ²	F	57,23 J/cm ²
l_0	8,66E+11 W/cm ²	l_0	1,91E+09 W/cm ²
l_0	8,66E+15 W/m ²	l_0	1,91E+13 W/m ²
$T(0,0,0,t)$	1,37E+11 K nach (Gl. 2.10)	$T(0,0,0,t)$	3,01E+08 K
l_{th}/d_f	2,10E-04 <<1 1D-Wärmeleitung (siehe Abb. 2-4)	l_{th}/d_f	9,40E-03 <<1 1D-Wärmeleitung
UVPS		UVNS	
k	1,15E-04 m ² /s	k	1,15E-04 m ² /s
τ	1,5E-11 s	τ	3,00E-08 s
l_{th}	8,32E-08 m	l_{th}	3,72E-06 m
w_0	15 µm	w_0	22 µm
d_f	0,00003 m	d_f	0,000044 m
Q	20 µJ	Q	88,1 µJ
F	2,83 J/cm ²	F	5,79 J/cm ²
l_0	1,89E+11 W/cm ²	l_0	1,93E+08 W/cm ²
l_0	1,89E+15 W/m ²	l_0	1,93E+12 W/m ²
$T(0,0,0,t)$	6,38E+10 K	$T(0,0,0,t)$	9,59E+07 K
l_{th}/d_f	2,77E-03 <<1 1D-Wärmeleitung	l_{th}/d_f	8,46E-02 <<1 1D-Wärmeleitung
optische Eigenschaften			
α_0	253 cm ⁻¹	α_0	231 cm ⁻¹
l_a	39,53 cm nach (Gl. 2.3)	l_a	43,29 cm
$l_a > l_{th}$	39,53 µm > 3nm	$l_a > l_{th}$	43,29 µm > 0,13 µm
t_d	1082847,7 s nach (Gl. 2.12) wenn $t_d \gg$ Pulsdauer => thermischer Einschuss	t_d	600 s Thermische Diffusionszeit wenn $t_d \gg$ Pulsdauer => thermischer Einschuss
Ausbreitung von Schockwellen im Material			
c_s	1000 m/s	c_s	1500 m/s
$t_m(l_a)$	3,953E-08 /s nach (Gl. 2.6)	$t_m(l_a)$	1,75E-08 /s
$t_m(l_{th})$	2,94E-12 /s	$t_m(l_{th})$	5,55E-11 /s
τ	1,5E-11 s	τ	1,5E-11 s
wenn $\tau < t_m \Rightarrow$ Spannungseinschluss			

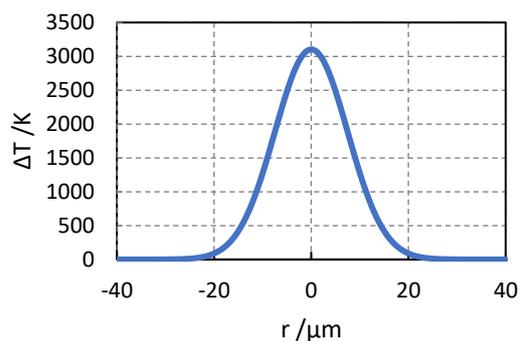
Nach [67]:

UV-Pikosekundenlaser (UVPS)					
<u>PA-6.6-Bulkmaterial:</u>		<u>PA-6-Nanofaservlies:</u>			
<u>Eingangsrößen:</u>					
Dichte:	1,14	g/cm ³	Dichte:	0,228	g/cm ³
c_p	1,52	J/g*K	c_p	1,52	J/g*K
w_0	7	µm	w_0	15	µm
α_0	253	cm ⁻¹	α_0	380	cm ⁻¹
F	12,99	J/cm ²	F	2,83	J/cm ²

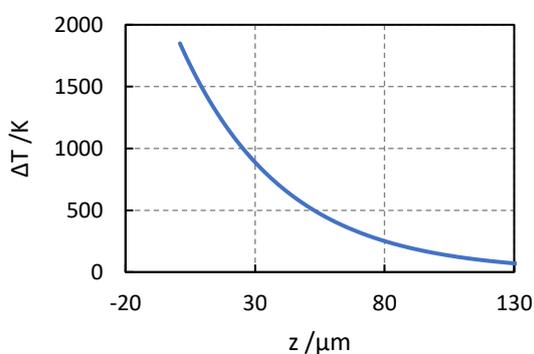
PA6.6-Bulkmaterial (UVPS)



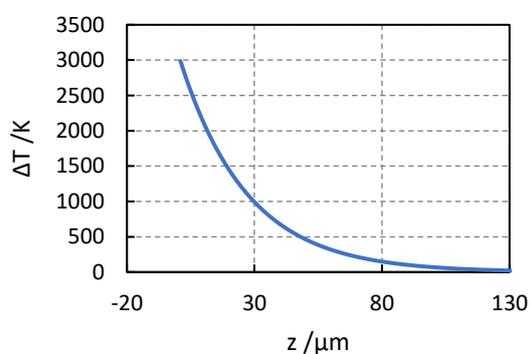
PA-6-Nanofaservlies (UVPS)



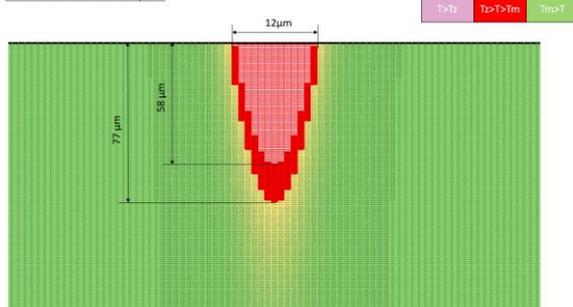
PA6.6-Bulkmaterial (UVPS)



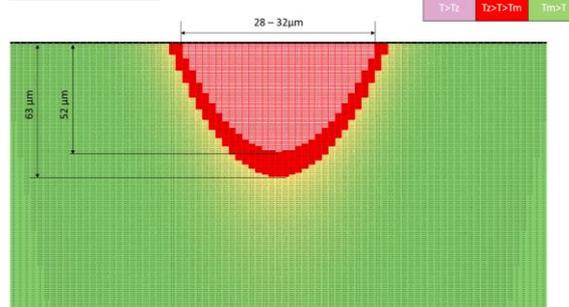
PA-6-Nanofaservlies (UVPS)



PA6-Bulk UVPS Lineare Absorption:



PA6-NF UVPS Lineare Absorption:



UV-Nanosekunden (UVNS3)

PA-6.6-Bulkmaterial:

Eingangsgrößen:

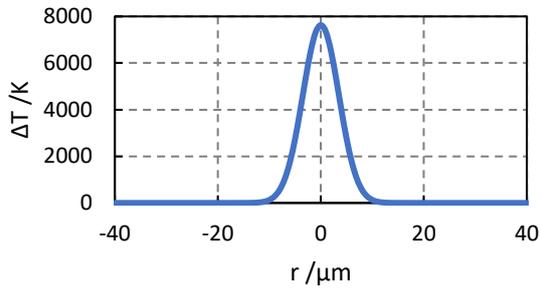
Dichte:	1,14	g/cm ³
c _p	1,52	J/g*K
w ₀	7	μm
α ₀	231	cm ⁻¹
F	57,23	J/cm ²

PA-6-Nanofaservlies:

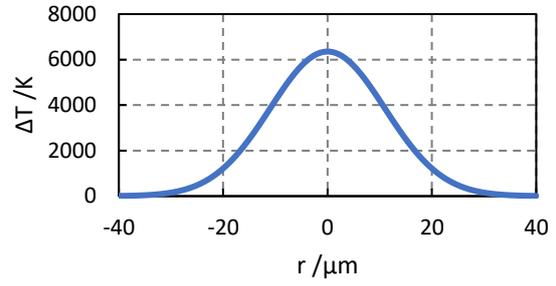
Eingangsgrößen:

Dichte:	0,228	g/cm ³
c _p	1,52	J/g*K
w ₀	22	μm
α ₀	380	cm ⁻¹
F	5,79	J/cm ²

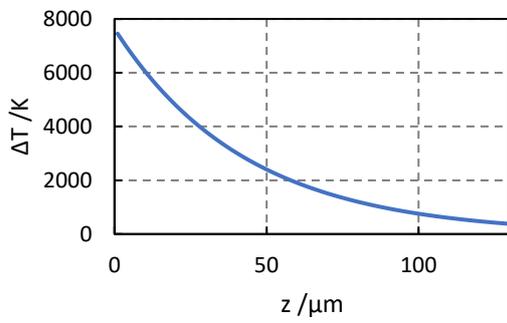
PA6.6-Bulkmaterial (UVNS3)



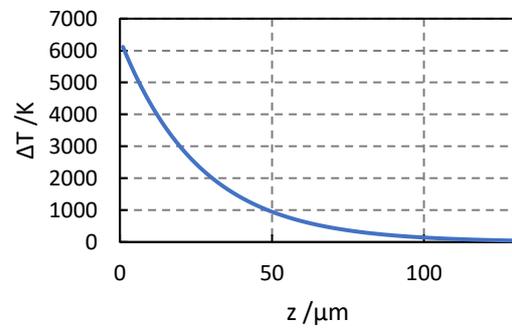
PA6-Nanofaservlies (UVNS3)



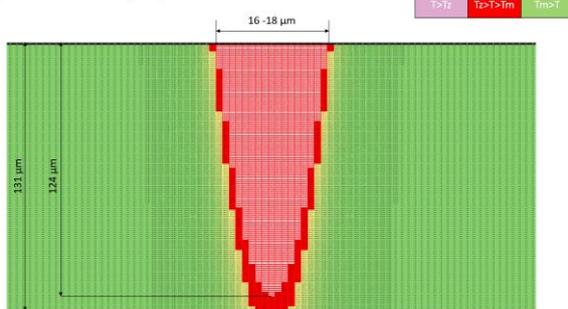
PA6.6-Bulkmaterial (UVNS3)



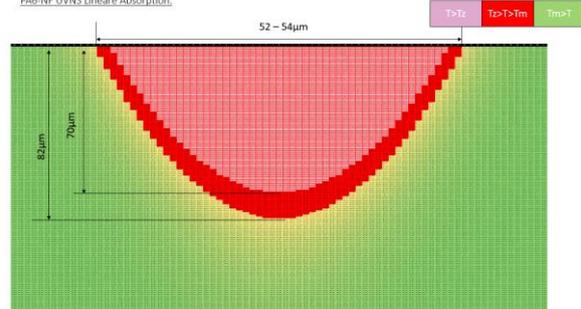
PA6-Nanofaservlies



PA6-Bulk UVNS Lineare Absorption:



PA6-NF UVNS Lineare Absorption:



Danksagung

Ein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn für seine Bereitschaft diese Arbeit zu betreuen und zu begutachten sowie für seine große Unterstützung und Diskussionsbereitschaft während der letzten Jahre.

Die Arbeiten zur Erstellung der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen des Forschungsprojektes „ObKoVlies“ am Fachbereich für Ingenieur- und Naturwissenschaften (Professur für Physik und Mikrosystemtechnik) der Hochschule Merseburg durchgeführt. Mein besonderer Dank gilt daher Herrn Prof. Dr. Georg Hillrichs für die Möglichkeit im Rahmen des Projektes diese Arbeit anfertigen zu können, für das stete Interesse am erfolgreichen Fortgang der Arbeit und die Freude an der Wissenschaft, die er stets vermittelt.

Für die tatkräftige Unterstützung und Durchführung der Zellkulturversuche und der analytischen Untersuchungen sowie für die Zuarbeit der Ausgangsmaterialien, möchte ich Herrn Tobias Kürbitz, Frau Dr. Andrea Friedmann, Frau Nicole Michler, Frau Magdalena Jablonska und Herrn Werner Petzold vom Fraunhofer IMWS in Halle (Saale) danken. Im besonderen Maße möchte ich mich dabei bei Herrn Prof. Dr. Andreas Heilmann, Herrn Dr. Christian Schmelzer und Herrn Tobias Kürbitz für die gute Zusammenarbeit, die große Unterstützung und zahlreiche gute Diskussionen bedanken.

Herrn Olaf Krimig danke ich für seine Unterstützung im Laboralltag, seine profunden Kenntnisse in der Lasertechnik und Mikroskopie und seiner Hilfsbereitschaft. Meinen Kolleg*innen der Physik der Hochschule Merseburg danke ich für zahlreiche Diskussionen und das sehr angenehme Arbeitsklima.

Natürlich möchte ich auch allen Studierenden danken, die mit ihrer Arbeit zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben. In besonderen Maße möchte ich dabei Frau Carolina Costa, Herrn Abdul Mannan Farhan, Frau Sughand Valecha, Herrn Denis Wiegand und Herrn Aaron Bock hervorheben.

Zu guter letzt gilt der größte Dank meiner Familie, die mich auf diesem Weg stets unterstützt hat und besonders in der letzten Phase dieser Arbeit durch viel Geduld und Motivation ein Gelingen erst möglich machte. Danke!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Marco Götze
Geburtsort/-datum	Halle (Saale), 22.04.1983
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Ledig/1 Kind

Schulische Ausbildung und Studium

2002	Abitur am Adolf Reichwein Gymnasium in Halle (Saale)
10 / 2003 – 11 / 2008	Studium im Fach Maschinenbau - Hochschule Merseburg Vertiefungsrichtung: Fertigungstechnik Abschluss: Diplom Ingenieur (FH)

Wissenschaftliche Tätigkeiten

06 / 2009 – 04 / 2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter - Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften INW, Professur für Werkzeugmaschinen- und Fertigungstechnik (Prof. Dr.-Ing. Rolf Kademann)
05 / 2011 – 03 / 2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter - Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften INW, Professur für Produktionssysteme/ CAM (Prof. Dr.-Ing. Heike Mrech)
03 / 2012 – 09 / 2015	Lehrkraft für besondere Aufgaben - Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften INW, Professur für Produktionssysteme/ CAM (Prof. Dr.-Ing. Heike Mrech)
04 / 2014 – 05 / 2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter - Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften INW, Lehrgebiet Rapid Prototyping

- 06 / 2015 – 05 / 2019 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** - Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften INW, Professur für Physik und Mikrosystemtechnik (Prof. Dr. rer. nat. Georg Hillrichs)
- seit 07 / 2018 **Laborleiter für Additive Fertigung | Lehrkraft für besondere Aufgaben** - Hochschule Merseburg, Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften
- seit 08 / 2019 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** - Fraunhofer Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS in Halle (Saale). Gruppe: Biofunktionale Materialien für Medizin und Umwelt, Geschäftsfeld Biologische und Makromolekulare Materialien

Publikationsliste und Tagungsbeiträge

Publikationen

1. **M. Götze**, T. Kürbitz, C. E. H. Schmelzer, A. Heilmann, G. Hillrichs (2019) Three dimensional scaffolds made of electrospun polymers, *Proceedings of LAMP 2019 – the 8th International Congress on Laser Advanced Materials Processing*
2. **M. Götze**, T. Kürbitz, C. Costa, C. E. H. Schmelzer, A. Heilmann, G. Hillrichs (2019) Surface modifications of polylactide nanofiber nonwovens and bulk material by short and ultrashort pulsed laser radiation, *Proceedings of SPIE Vol. 10906 - Laser-based Micro- and Nanoprocessing XIII*, 11-1
3. **M. Götze**, T. Kürbitz, O. Krimig, C.E.H. Schmelzer, A. Heilmann, G. Hillrichs (2019) Investigation of Laser Processing of Biodegradable Nanofiber Nonwovens with Different Laser Pulse Durations *JLMN- Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 14(1), 66
4. **M. Götze**, A. Mannan Farhan, T. Kürbitz, O. Krimig, S. Henning, A. Heilmann, G. Hillrichs (2017) Laser Processing of Dry, Wet and Immersed Polyamide Nanofiber Nonwovens with Different Laser Sources *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 12(3), 286
5. **M. Götze**, O. Krimig, T. Kürbitz, S. Henning, A. Heilmann, G. Hillrichs (2017) Picosecond laser ablation of polyamide electrospun nanofibers, *Proceedings of SPIE Vol. 10094 - Frontiers in Ultrafast Optics: Bio-medical, Scientific and Industrial Applications XVII*, 0R-1
6. **M. Götze**, O. Krimig, T. Kürbitz, S. Henning, A. Heilmann, G. Hillrichs (2016) Processing of polyamide electrospun nanofibers with picosecond uv-laser irradiation *Physics Procedia* 83, 147

Vorträge

1. **M. Götze**, T. Kürbitz, C. E. H. Schmelzer, A. Heilmann, G. Hillrichs: Three dimensional scaffolds made of electrospun polymers, *The 8th International Congress on Laser Advanced Materials Processing*, Hiroshima, Japan, (2019)
2. **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, *The 19th International Symposium on Laser Precision Microfabrication LPM*, Edinburgh, Schottland, (2018)
3. **M. Götze**, O. Krimig, T. Kürbitz, S. Henning, A. Heilmann, G. Hillrichs: Picosecond laser ablation of polyamide electrospun nanofibers, *Photonics West Conference (LASE)*, San Francisco, USA, (2017)
4. **M. Götze**, O. Krimig, T. Kürbitz, S. Henning, A. Heilmann, G. Hillrichs: Processing of polyamide electrospun nanofibers with picosecond uv-laser irradiation, *9th International Conference on Photonics Technologies – LANE*, Fürth, Deutschland, (2016)

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Marco Götze, die vorliegende Arbeit,

Laserbasierte Strukturierung und Konfektionierung biomedizinischer Nanofaservliese aus elektrogesponnenen Polymeren

selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben und dass ich die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht. Ich bin weder vorbestraft, noch wurde gegen mich ein Ermittlungsverfahren eingeleitet.

Halle (Saale), den

Marco Götze