

Synthese von makroporösem Polystyrol durch Polymerisation geschäumter Emulsionen**

Fabian Schüller, Debora Schamel, Anniina Salonen, Wiebke Drenckhan, Michael D. Gilchrist und Cosima Stubenrauch*

Polymerschäume haben eine große kommerzielle Bedeutung, z. B. als Verpackungen, Isolierungen und Aufprallschutzmaterialien.^[1] Je nach Anwendung stellen sich unterschiedliche Anforderungen an einen Schaum, und es wurden deshalb große Anstrengungen unternommen, um die Eigenschaften von Schäumen gezielt einstellen zu können. Entscheidende Parameter bei der maßgeschneiderten Herstellung von Polymerschäumen sind die chemische Zusammensetzung und die Zellstruktur. Die hohe Komplexität der herkömmlichen Herstellungsprozesse, bei denen Schäume aus Polymer-schmelzen und Treibmitteln gewonnen werden, macht eine Kontrolle über die Morphologie und Eigenschaften des Produkts zu einer großen Herausforderung.

In den letzten Jahren wurden alternative Methoden zur Herstellung von Polymerschäumen entwickelt, die auf der Verwendung von Templaten beruhen. Hierbei wird zunächst das Templat erzeugt und das polymere Produkt anschließend synthetisiert. Als geeignete Template für die Synthese poröser Materialien erwiesen sich z. B. Emulsionen. Besonders Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einer hohen Konzentration an dispergierter Phase (high internal phase emulsions, HIPEs) wurden ausführlich untersucht.^[2] Diese Systeme bestehen aus einer polymerisierbaren kontinuierlichen Phase und einer dispergierten Phase, die dann im Anschluss an die Polymerisation entfernt wird. Weil die meisten Monomere, die für die Herstellung von Polymerschäumen eingesetzt werden, hydrophob sind, werden üblicherweise Wasser-in-Öl-Emulsionen polymerisiert. Einige Beispiele für die Polymerisation von Öl-in-Wasser-Emulsionen wurden jedoch ebenfalls beschrieben.^[3] Es wurde gezeigt, dass sich die Morphologie und mechanischen Eigenschaften eines Schaims über die Systemparameter je nach Bedarf einstellen lassen.^[4] Durch

nachträgliche Behandlung der porösen Polymere erhielt man neue Materialien,^[5] und in jüngster Zeit wurden partikelstabilisierte Emulsionen (Pickering-Emulsionen) zur Synthese diverser Nanokomposite eingesetzt.^[6]

Die Entdeckung, dass Partikel auch an der Luft/Wasser-Grenzfläche adsorbieren und dadurch Luftblasen stabilisieren können, bildete die Grundlage einer weiteren Methode zur kontrollierten Herstellung von porösen Materialien mithilfe von Templaten.^[7,8] Das Potential dieses Ansatzes für die Herstellung verschiedener poröser Polymere wurde erst kürzlich demonstriert.^[9] Ein anderes, ähnlich erfolgversprechendes Konzept besteht in der direkten Herstellung perfekt monodisperser und hochgeordneter Polymerschäume mithilfe von Mikrofluidikmethoden.^[10]

Hier beschreiben wir ein neues Konzept zur Synthese von makroporösem Polystyrol durch die UV-initiierte Photopolymerisation geschäumter Öl-in-Wasser-Emulsionen. Bislang gibt es nur sehr wenige Studien zu geschäumten Emulsionen,^[11] und über ihre Verwendung zur Herstellung polymerer Schäume wurde unseres Wissens noch nicht berichtet. Unsere Studie konzentrierte sich auf die UV-initiierte Polymerisation von Styrol-basierten Emulsionsschäumen, wir glauben aber, dass sich dieses Konzept auf einen weitaus breiteren Bereich von Monomeren und Polymerisationstechniken anwenden lässt. Die von uns erarbeitete Methode besteht aus drei wesentlichen Schritten. Im ersten Schritt wird eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion (hier: Styrol-in-Wasser) formuliert. Im zweiten Schritt wird N₂ durch die Emulsion geleitet, wodurch die Schäumung erfolgt. Sowohl die Emulsion als auch der Emulsionsschaum werden durch das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) stabilisiert, das zu den besten Resultaten führte. Im dritten Schritt wird der erhaltene Emulsionsschaum durch Bestrahlung mit UV-Licht polymerisiert (Abbildung 1).

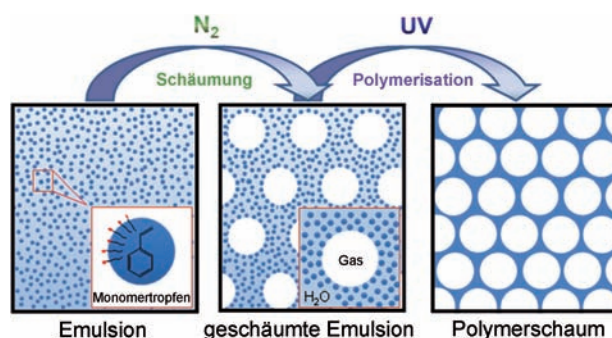


Abbildung 1. Herstellung makroporöser Polymere durch Schäumung monomerhaltiger Emulsionen und anschließende Polymerisation.

[*] Dr. F. Schüller, D. Schamel, Prof. Dr. C. Stubenrauch
Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: cosima.stubenrauch@ipc.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. M. D. Gilchrist
School of Mechanical & Materials Engineering
University College Dublin, Belfield, Dublin 4 (Irland)

Dr. A. Salonen, Dr. W. Drenckhan
Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud, Bâtiment 510, 91405 Orsay Cedex (Frankreich)

[**] Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung durch die Science Foundation Ireland (08/RFP/ENM/1169).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107806> zu finden.

Die Wiederverwertung dieses Beitrags ist gestattet in Übereinstimmung mit den Geschäftsbedingungen, die unter <http://angewandte.de/open> aufgeführt sind.

Die Emulsionen wurden durch aufeinanderfolgende Zugabe von Styrol, Wasser, Glycerin (einige Proben enthielten kein Glycerin) und SDS hergestellt. Die Mischungen wurden durch Behandlung mit Ultraschall stabilisiert, und es resultierten kleine, recht einheitliche Tropfen mit Durchmessern zwischen 0,5–1 μm .

Zu Beginn wurden mehrere Schäumungsexperimente mit unterschiedlichen Tenside und Styrol-Wasser-Verhältnissen durchgeführt. Es zeigte sich, dass durch SDS stabilisierte Emulsionen deutlich besser schäumten als solche, die durch nichtionische Tenside stabilisiert wurden. Die SDS-haltigen Emulsionen blieben über einen Zeitraum von mehreren Stunden stabil, was zu der Annahme führte, dass die gleiche Stabilität auch für die geschäumten Emulsionen gegeben ist. Eine Zusammensetzung von 65 Vol.-% Styrol und 35 Vol.-% hydrophiler Phase (Wasser oder Wasser + Glycerin) stellte sich als der optimale Kompromiss aus guter Schäumbarkeit und langer Schaumlebensdauer heraus. Zu erwähnen ist, dass die maximale Dichte einer dichtesten Packung nicht-mono-disperser Kugeln 64 Vol.-% beträgt. Bei 65 Vol.-% beginnen die Emulsionströpfchen, sich gegenseitig zu blockieren. Dies führt einerseits zu einer erschwerten Schäumung, erhöht andererseits aber auch die Lebensdauer nach erfolgreicher Schaumbildung.^[11a,12] Abbildung 2a zeigt als Beispiel eine einzelne, von dicht gepackten Emulsionströpfchen umgebene Schaumblase. Weitere Optimierungsschritte betrafen die Anpassung des Schäumungsprozesses und die Variation der Emulsionszusammensetzung.

Als optimale Behandlung zur Herstellung hinreichend stabiler Emulsionsschäume mit geeigneten Schaumdichten und Blasengrößen wurde das Rühren der Emulsion mit einem KPG-Rührer bei 1600 rpm bei einer Schäumungsdauer von 4 min ermittelt (siehe Hintergrundinformationen). Abbildung 2b zeigt einen typischen Ausschnitt eines Emulsionsschaums. Die verhältnismäßig breite Größenverteilung der Schaumblasen ist auf das angewendete Schäumungsverfahren zurückzuführen.^[13] Abbildung 2c illustriert die zeitabhängige Veränderung der Struktur eines Emulsionsschaums. Die Schaumlebensdauer ist als die Zeitraum zu verstehen, nach der ein signifikantes Kollabieren der Schaumblasen einsetzt (zu sehen in der Aufnahme nach 8 h).

Nachdem der Schäumungsprozess optimiert war, wurde die Emulsionszusammensetzung hinsichtlich einer optimier-

ten Lebensdauer angepasst. (Der gesamte Prozess wurde nicht iterativ optimiert, obwohl Veränderungen der Zusammensetzung gegebenenfalls eine Umgestaltung des Schäumungsprozesses erfordern und umgekehrt.) Der Gasgehalt des jeweiligen Schaums wurde ermittelt, indem das Volumen der ungeschäumten Emulsion mit dem Volumen des Emulsionsschaums verglichen wurde. Alle Emulsionsschäume wurden lichtmikroskopisch untersucht, und anhand der Aufnahmen wurde der durchschnittliche Blasendurchmesser berechnet (siehe Hintergrundinformationen).

Zunächst wurde der Einfluss der SDS-Konzentration auf die Stabilität der Emulsionsschäume untersucht. Die Stabilität eines Schaums in Gegenwart von Öltröpfchen wird unmittelbar durch die Beständigkeit des Pseudoemulsionfilmes bestimmt, der sich zwischen der Grenzfläche aus Wasser und Luft und einem Öltröpfchen bildet.^[11b] Bei hinreichender Stabilität dieses Films gelangen die Öltröpfchen nicht an die Luft/Wasser-Grenzfläche, sondern reichern sich in den Plateauregionen des Schaums an und verlangsamen so den Ablauf der Flüssigkeit (liquid drainage).^[11] Das Tensid muss in ausreichender Konzentration sowohl an der Luft/Wasser- als auch an der Öl/Wasser-Grenzfläche vorhanden sein, um sowohl den Schaum als auch die Emulsion zu stabilisieren. Aus diesem Grund sind die eingesetzten SDS-Konzentrationen um ein Vielfaches höher als die kritische Micellbildungskonzentration (cmc) des Tensids (die cmc von SDS in reinem Wasser bei Raumtemperatur beträgt 0,26 Gew.-%). Alle Emulsionen mit einer Gesamtkonzentration an SDS von ≥ 1 Gew.-% (was einer Konzentration von $\geq 2,9$ Gew.-% in der wässrigen Phase entspricht) ergaben stabile Schäume.

Abbildung 3 verdeutlicht die Abnahme der Blasengröße und die Erhöhung der Schaumlebensdauer mit steigender SDS-Konzentration. Es wurden Gasgehalte von bis zu 82 % erreicht, allerdings zersetzten sich die Schäume auch bei den höchsten Tensidkonzentrationen innerhalb von 2 h. Die durchschnittlichen Blasendurchmesser lagen zwischen 70 und 90 μm mit breiten Größenverteilungen. Bezüglich der optimalen SDS-Konzentration galt es, einen Kompromiss aus Lebensdauer und Löslichkeit zu finden: Zum einen verbesserten sich die Schaumeigenschaften nicht nennenswert bei einer Erhöhung der SDS-Konzentration von 5 auf 7 Gew.-%. Andererseits ist die Löslichkeit von SDS in reinem Wasser auf ca. 15 Gew.-% beschränkt.^[14] Aus diesem Grund wurde für

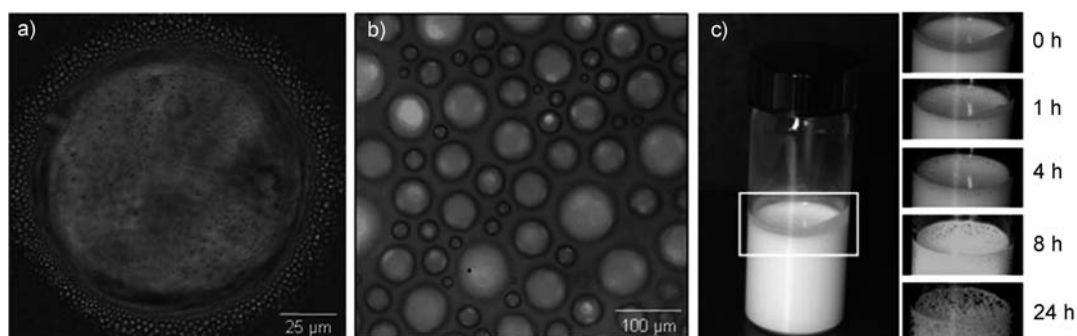


Abbildung 2. a, b) Lichtmikroskopische Aufnahmen von Emulsionsschäumen. c) Bestimmung der Lebensdauer eines Emulsionsschaums, der 5 Gew.-% SDS und 15 Vol.-% Glycerin enthält. Die Schaumlebensdauer ist definiert als die Zeit, nach der ein signifikantes Kollabieren der Schaumblasen einsetzt (was auf der Aufnahme nach 8 h zu sehen ist). Die Aufnahmen wurden von Schäumen der optimierten Zusammensetzung angefertigt.

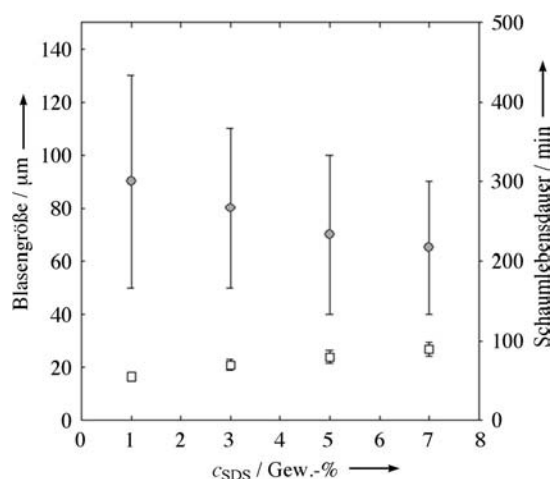


Abbildung 3. Abhängigkeit des Blasendurchmessers (○) und der Schaumlebensdauer (□) von der auf die gesamte Probenmasse bezogenen SDS-Konzentration. Die Emulsionen enthalten 65 Vol.-% Styrol und 35 Vol.-% Wasser.

alle folgenden Experimente eine Tensidkonzentration von 5 Gew.-% gewählt (dies entspricht einer Konzentration von 14.3 Gew.-% bezogen auf die wässrige Phase), um eine hinreichende Löslichkeit zu gewährleisten.

In einem weiteren Schritt wurde die Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase durch den anteiligen Ersatz von Wasser durch Glycerin variiert. Aufgrund der wesentlich höheren Viskosität von Glycerin im Vergleich zu Wasser werden das Aufrahmen und die Drainage der Emulsionsschäume verlangsamt.^[11c] Die Glycerinkonzentration (c_{Glycerin}) wurde variiert ohne das Gesamtvolumen der kontinuierlichen Phase zu verändern (35 Vol.-%). Die Untersuchung der Emulsionsschäume ergab, dass die erhöhte Viskosität keinen signifikanten Einfluss auf die Schaumdichte hat. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, verringerten sich hingegen mit stei-

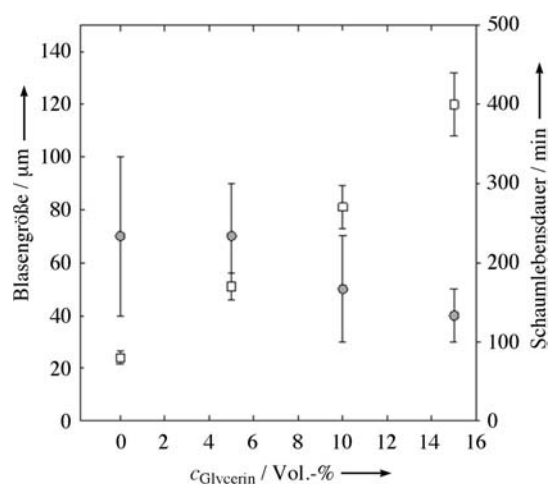


Abbildung 4. Abhängigkeit des Blasendurchmessers (○) und der Schaumlebensdauer (□) von der auf die gesamte Probenmasse bezogene Glycerinkonzentration ($c_{\text{Glycerin}} = 15$ Vol.-% bedeutet 15 Vol.-% Glycerin und 20 Vol.-% Wasser im gesamten System). Die Emulsionen enthalten 65 Vol.-% Styrol, 35 Vol.-% kontinuierliche Phase mit unterschiedlichen Mengen an Glycerin und 5 Gew.-% SDS.

gendem c_{Glycerin} sowohl die Blasendurchmesser als auch die Dispersitäten der Blasengrößen.

Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass durch den verwendeten Schäumungsprozess Scherkräfte auf die Luft/Wasser-Grenzflächen ausgeübt werden, die sich umgekehrt proportional zur Viskosität des Fluids verhalten.^[15] Besonders auffällig war die Zunahme der Stabilität der Emulsionsschäume mit steigendem c_{Glycerin} und dem damit verbundenen Viskositätsanstieg in der kontinuierlichen Phase: Schäume mit einem Gehalt von 15 Vol.-% Glycerin blieben über einen Zeitraum von fast 7 h unverändert stabil. Der enorme Stabilitätsanstieg ist auf zwei Gründe zurückzuführen: Zum einen spielen die kleineren und einheitlicheren Schaumblasen eine Rolle (weniger Ostwald-Reifung), zum zweiten führt die erhöhte Viskosität der Emulsion zu einer Verlangsamung der schwerkraftbedingten Drainage. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen des Tensids lag die höchste Glycerinkonzentration bei 15 Vol.-%.

Im Endergebnis der Schäumungstests wurde eine optimale Emulsionszusammensetzung von 65 Vol.-% Styrol, 20 Vol.-% Wasser, 15 Vol.-% Glycerin und 5 Gew.-% SDS ermittelt. Für die Polymerisationsexperimente wurden Emulsionsschäume mit Gasgehalten von 65–70% hergestellt, da diese während der Polymerisation stabiler als Schäume mit höherem Gasgehalt waren. Die optimierten Schäume wurden dann unter UV-Licht polymerisiert.

Für die Photopolymerisation wurden mehrere Photoinitiatoren auf ihre Eignung für unser System getestet. Die Photoinitiatoren wurden dabei jeweils vor dem Schäumungsschritt mit den Emulsionen vermischt. Getestet wurden Dimethylbenzylketal (DBK), Benzoin (BZ), Diphenylaceton (DPA) und Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO) in Konzentrationen von jeweils 2 Gew.-% bezogen auf die Probegesamtmasse. Ein Aufheizen der Probe durch die von der UV-Quelle emittierte Infrarotstrahlung wurde durch das Zwischenschalten optischer Filter verhindert. Eine Bestrahlungsdauer von 2 h erwies sich als geeignet für die Umsetzung des Emulsionsschaums in einen Polystyrolschaum. Im Anschluss wurden die Proben getrocknet und per Soxhlet-Extraktion gereinigt. Tabelle 1 fasst die Ergebnisse der Polymerisationsexperimente mit den unterschiedlichen Photoinitiatoren zusammen.

Die Molekulargewichte wurden nach dem Aufreinigungsprozess per Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die GPC-Daten offenbarten Molmassen zwischen

Tabelle 1: Polymerisation von Emulsionsschäumen mit unterschiedlichen Photoinitiatoren in Konzentrationen von 2 Gew.-%.^[a]

Initiator	Effekt der Polymerisation auf die Schaumstruktur	M_n (GPC RI/UV) [g mol^{-1}] ^[b]	PD (GPC RI/UV) ^[b]
DBK	Porosität bleibt erhalten	21 000/20 000	1.8/1.8
BZ	Porosität bleibt erhalten	25 000/26 000	3.7/3.3
TPO	Porosität bleibt erhalten	53 000/44 000	2.2/3.1
DPA	Struktur zerfällt	25 000/25 000	3.6/3.9

[a] Molekulargewichte M_n und Polydispersitäten PD wurden mithilfe von GPC-Messungen bestimmt. [b] RI = Brechungsindexdetektor, UV = UV-Licht-Detektor.

20000 und 53000 g mol⁻¹ und Polydispersitäten zwischen 1.8 und 3.9. Da sich die mechanische Stabilität eines Polymers mit steigendem Molekulargewicht verbessert, sind höhere Molmassen anzustreben. Alle Initiatoren mit Ausnahme von DPA ergaben makroporöse Polymere mit einer geringen Schrumpfung während der Umsetzung des Templats. Die Verwendung von DPA führte zu einem vollständigen Kollabieren der Schaumstruktur. Das entstandene Material war von niedrigviskoser Konsistenz, was einen geringen Monomerumsatz anzeigt. Die Untersuchung des aufgereinigten Rückstands wies auf die Bildung von Polystyrol mit einer hohen Dispersität hin.

Da die höchsten Molekulargewichte mit dem Initiator TPO erzielt wurden, wurde dieser für alle weiteren Experimente verwendet. Um eine einheitliche Oberfläche des Polymers zu erhalten, wurden die Proben gesintert. Anhand von DSC- und DTA-Messungen (Differenzkalorimetrie bzw. Thermogravimetrie) wurde der geeignete Temperaturbereich für eine nachträgliche thermische Behandlung der makroporösen Polymere definiert. Die TGA-Messungen zeigten eine beginnende Zersetzung des besten Polystyrolschaums bei 295 °C, während der Glasübergang (T_g) laut DSC bei etwa 100 °C lag. Dementsprechend wurde bei Temperaturen von 110–120 °C, also nahe dem T_g , für 3 h gesintert. Die Schwierigkeit dieses Prozesses bestand darin, eine Verfilzung der Polymermatrix zu erreichen, ohne damit eine Strukturzerstörung zu bewirken. Im Anschluss an die thermische Behandlung wurde die Probendicke vermessen und mit der ursprünglichen Dicke des Emulsionsschaums verglichen. Die besten Chargen wiesen Schrumpfungen von nicht mehr als 20 % auf. Die makroporösen Polymere wurden weiterhin durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (Abbildung 5). Die REM-Aufnahme zeigt eine kontinuierliche makroporöse Struktur dicht gepackter Zellen sowie einige Öffnungen (Fenster)^[2d] zwischen benachbarten Zellporen. Risse und Brüche im Polystyrolmaterial wurden durch den Sinterprozess eliminiert (siehe Hintergrundinformatio-

nen). Es ist zu erkennen, dass die Morphologie des Emulsionsschaums, mithin des Templats, ohne signifikante Veränderungen in das makroporöse Polystyrol transferiert wurde. Ein quantitativer Vergleich der Eigenschaften der flüssigen Vorstufe und des endgültigen Polymerschaums ist in Tabelle 2

Tabelle 2: Eigenschaften des Emulsionsschaums (des Templats) und des endgültigen makroporösen Polystyrols.

	Gasgehalt [%]	Dichte [g cm ⁻³]	Durchschnittliche Blasen-/Porengröße [μm]
Emulsionsschaum	64 ± 5	0.37 ± 0.05	46 ± 12
Polymerschaum	78 ± 4	0.24 ± 0.04	76 ± 30

gegeben. Die Dichten wurden durch das Wiegen von Probekörpern bekannten Volumens berechnet. Der Gasgehalt wurde aus dem Dichteverhältnis von makroporösem und reinem Polystyrol erhalten (siehe Hintergrundinformationen).

Wie Tabelle 2 zeigt, ist der Gasgehalt im Polymerschaum geringfügig höher als im Emulsionsschaum, was wahrscheinlich auf die Entfernung der hydrophilen Emulsionsphase zurückzuführen ist. Unter der Annahme, dass alle Komponenten der Emulsion bis auf das umgesetzte Monomer aus dem endgültigen Produkt entfernt sind, ergibt sich ein Gasgehalt von 77 %. Dies kommt unserem Ergebnis sehr nahe.

Darüber hinaus war die Porengrößenverteilung des Polymerschaums im Vergleich zum flüssigen Templat breiter (Abbildung 6). Auch ist das Maximum zu höheren Werten hin verschoben. Ein möglicher Grund hierfür kann in der Koaleszenz von Schaumblasen während der Polymerisation liegen.

Die durchschnittlichen Durchmesser der Fenster wurden zu 30 ± 10 μm berechnet. Diese Fenster werden üblicherweise in anderen makroporösen Polymeren, die aus HYPES hergestellt werden, beobachtet. Ihre Bildung erklärt man generell

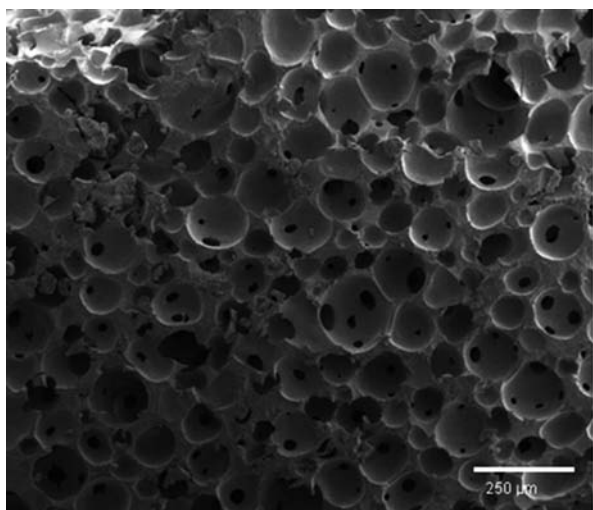


Abbildung 5. REM-Aufnahme eines Polystyrolschaums, der durch Polymerisation eines Emulsionsschaums mit dem UV-Initiator TPO hergestellt wurde.

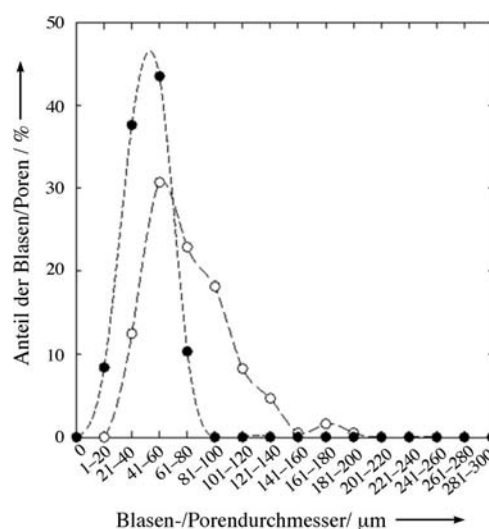


Abbildung 6. Blasen- (●) und Porengrößenverteilung (○) für Emulsionsschaume bzw. makroporöses Polystyrol.

mit der Destabilisierung von Emulsionsfilmen während der Polymerisation, allerdings ist der Bildungsmechanismus noch nicht im Detail verstanden.^[16] In unserem Fall gehen wir davon aus, dass der Bildungsmechanismus der Fenster bereits im flüssigen Zustand initiiert wird. An einigen Stellen werden die kleinen Styroltröpfchen aus den dünnen, zwei Blasen separierenden wässrigen Filmen verdrängt, wie es üblicherweise in Emulsionsschäumen beobachtet wird.^[11f] Während der Polymerisation kommt es daher nicht zur Verfestigung dieser Filme, und als eine Konsequenz daraus resultiert die Bildung der sphärischen Löcher. Somit erlaubt unser Konzept die Herstellung von Polymerschäumen mit einer nicht zu vernachlässigenden Fraktion an miteinander verknüpften Poren. Während die hohe Dichte und starke Verknüpfung eine mechanische Stabilität gewährleisten, erlaubt die Gegenwart der Fenster den Durchfluss von Luft, Fluiden oder anderen Materialien durch den Schaum. Eine Kontrolle über diese Eigenschaften sucht man für einen weiten Anwendungsbereich wie z.B. Träger, Filtermaterialien oder bio-inspirierte Gerüststrukturen.^[2d,17]

Zusammengefasst haben wir eine einfache und vielseitige Route zur Herstellung von makroporösem Polystyrol aus geschäumten Emulsionen entwickelt, die eine vielversprechende Alternative zu anderen templatbasierten Synthesemethoden bietet. Die Einfachheit unseres Konzepts erlaubt eine Schaumherstellung mit sämtlichen zur Verfügung stehenden Verfahren und ermöglicht so eine Kontrolle der Blasengrößen, d.h. der Struktur des Templats. Die Struktur des Emulsionsschaums blieb während der Polymerisation und den anschließenden Prozessen beibehalten, wobei die Schrumpfung mit nicht mehr als 20 % relativ gering war. Die Verwendung von Emulsionsschäumen als Templat ermöglicht somit die Herstellung von Formkörpern mit kontrollierten Struktureigenschaften. Das Konzept sollte auf einen breiten Bereich an Monomeren oder Monomermischungen anwendbar sein, die sich als Emulsion polymerisieren lassen. Zukünftige Arbeiten richten sich auf die Erhöhung der Molekulargewichte, die detaillierte Aufklärung der Strukturen von Templat und Polymer und die Erweiterung des Konzepts auf andere Polymere.

Eingegangen am 6. November 2011
Online veröffentlicht am 20. Januar 2012

Stichwörter: Geschäumte Emulsionen · Makroporöse Polymere · Schäume · UV-Polymerisation

- [1] a) D. Klemmner, V. Sendjarevic, *Polymeric Foams and Foam Technology*, 2. Aufl., Hanser Gardener, Cincinnati, **2004**; b) N. Mills, *Polymer Foams Handbook*, Elsevier, Amsterdam, **2007**; c) L. Cui, S. Kiernan, M. D. Gilchrist, *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, 507, 215–225.
[2] a) D. Barby, Z. Haq, Eur. Pat. Appl. 60138, **1982**; b) J. M. Williams, *Langmuir* **1988**, 4, 44–49; c) J. M. Williams, D. A. Wroblewski, *Langmuir* **1988**, 4, 545–662; d) S. D. Kimmins, N. R.

- Cameron, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 211–225; e) N. R. Cameron, *Polymer* **2005**, 46, 1439–1449; f) G. Riess, C. Labbe, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 401–435.
[3] a) H. Zhang, A. I. Cooper, *Soft Matter* **2005**, 1, 107–113; b) S. Kovacevic, D. Stefanec, P. Krajnc, *Macromolecules* **2007**, 40, 8056–8060; c) P. Krajnc, D. Stefanec, I. Pulko, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1289–1293.
[4] a) R. J. Carnahan, M. Bokhari, S. A. Przyborski, N. R. Cameron, *Soft Matter* **2006**, 2, 608–616; b) S. Zhang, J. Chen, V. T. Perchyonok, *Polymer* **2009**, 50, 1723–1731; c) A. Menner, R. Powell, A. Bismarck, *Macromolecules* **2006**, 39, 2034–2035.
[5] a) M. G. Schwab, I. Senkovska, M. Rose, M. Koch, J. Pahnke, G. Jonschker, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2008**, 10, 1151–1155; b) D. Wang, N. L. Smith, P. M. Budd, *Polym. Int.* **2005**, 54, 297–303.
[6] a) V. O. Ikem, A. Menner, A. Bismarck, *Langmuir* **2010**, 26, 8836–8841; b) Z. Li, T. Ngai, *Langmuir* **2010**, 26, 5088–5092; c) J. J. Blaker, K.-Y. Lee, X. Li, A. Menner, A. Bismarck, *Green Chem.* **2009**, 11, 1321–1326; d) A. Menner, M. Salgueiro, M. S. P. Shaffer, A. Bismarck, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, 46, 5708–5714; e) A. Menner, R. Verdejo, M. Shaffer, A. Bismarck, *Langmuir* **2007**, 23, 2398–2403.
[7] a) B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21–41; b) B. P. Binks, T. S. Horozov, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3788–3791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3722–3725; c) B. P. Binks, B. Duncumb, R. Murakami, *Langmuir* **2007**, 23, 9143–9146.
[8] a) R. Murakami, A. Bismarck, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 732–737; b) U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3606–3610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3526–3530; c) A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, I. Akartuna, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3283–3289; d) U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Langmuir* **2007**, 23, 1025–1032.
[9] a) J. C. H. Wong, E. Tervoort, S. Busato, U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, P. Ermanni, L. J. Gauckler, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5628–5640; b) J. C. H. Wong, E. Tervoort, S. Busato, U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, P. Ermanni, L. J. Gauckler, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5129–5133.
[10] a) A. van der Net, A. Gryson, M. Ranft, F. Elias, C. Stubenrauch, W. Drenckhan, *Colloids Surf. A* **2009**, 346, 5–10; b) A. Testouri, C. Honorez, A. Barillee, D. Langevin, W. Drenckhan, *Macromolecules* **2010**, 43, 6166–6173.
[11] a) K. Koczko, L. A. Lobo, D. T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 150, 492–506; b) L. A. Lobo, D. T. Wasan, *Langmuir* **1993**, 9, 1668–1677; c) R. J. Pugh, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 64, 67–142; d) D. Turner, B. Dlugogorski, T. Palmer, *Colloids Surf. A* **1999**, 150, 171–184; e) A. Salonen, D. Langevin, P. Perrin, *Soft Matter* **2010**, 6, 5308; f) A. Salonen, R. Lhermerout, E. Rio, D. Langevin, A. Saint-Jalmes, *Soft Matter* **2012**, 8, 699–706.
[12] C. F. Welch, G. D. Rose, D. Malotky, S. T. Eckersley, *Langmuir* **2006**, 22, 1544–1550.
[13] D. Weaire, S. Hutzler, *The Physics of Foams*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
[14] Merck Chemicals, Technical data sheet.
[15] P. Sherman, *Emulsions Science*, Academic Press, London **1968**, S. 305.
[16] a) A. Menner, A. Bismarck, *Macromol. Symp.* **2006**, 242, 19–24; b) N. R. Cameron, D. C. Sherrington, L. Albiston, D. P. Gregory, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 592–595.
[17] a) I. Pulko, P. Krajnc, *Chem. Commun.* **2008**, 4481–4483; b) L. L. C. Wong, V. O. Ikem, A. Menner, A. Bismarck, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1563–1568.