

乙烯基单体与含氮氧稳定自由基单体的原子转移 自由基共聚合研究*

刘兵¹ 华峰君² 杨玉良² 何军坡² 胡春圃^{1**}

(¹华东理工大学活性聚合实验室 上海 200237)

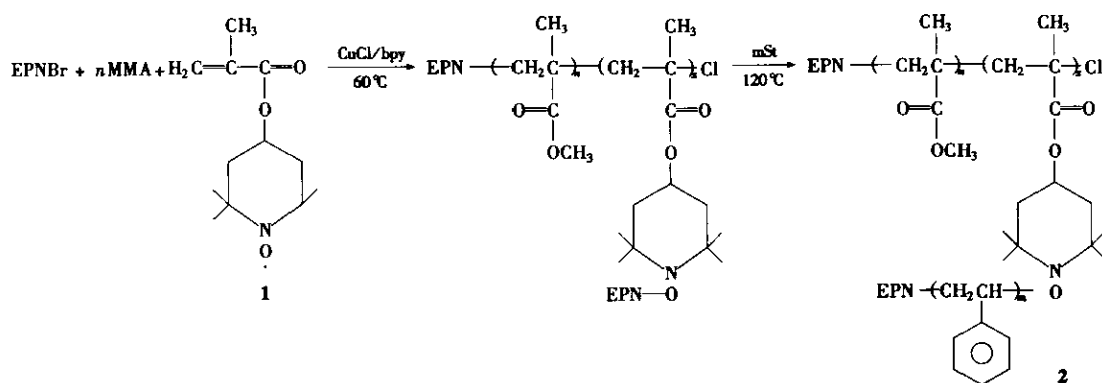
(²复旦大学高分子工程开放实验室 上海 200433)

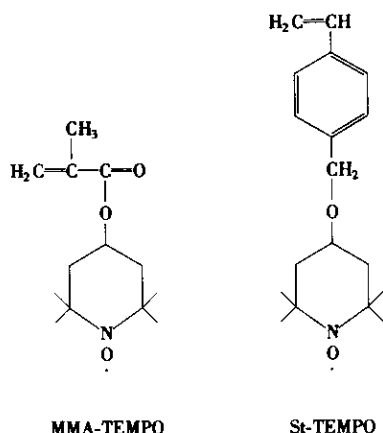
摘 要 通过苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯与含氮氧稳定自由基的单体进行原子转移自由基共聚合,研究了共聚合反应的条件及动力学,成功地合成出侧链含 TEMPO 基团的氮氧稳定自由基聚合大分子引发剂.大分子引发剂的结构通过核磁共振谱图进行确证,并对共聚合反应的历程进行了探讨.

关键词 大分子引发剂,氮氧稳定自由基聚合,原子转移自由基聚合,苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯

近年来活性自由基聚合已取得了很大进展^[1-4],其中原子转移自由基聚合(ATRP)^[3]及 TEMPO 体系^[4]一直是人们研究的热点.通过把两种不同机理的活性聚合反应结合起来,以制备嵌段或接枝共聚物,已经成为高分子分子设计强有力的手段.例如通过活性阴离子聚合向 ATRP 变换,合成 PSt-*b*-PEO-*b*-PMMA 等嵌段共聚物^[5-7],以及 ATRP 向活性阳离子聚合变换合成 PSt-*b*-PTHF^[8,9]等.此外, Coca 等^[10]报道通过活性阳离子聚合向 ATRP 变换合成 PSt-*b*-PMMA 等,以及 Hawker^[11]等报道通过 TEMPO 体系向 ATRP 变换合成多支化共聚物.本文作者曾初步研究了由 ATRP 向 TEMPO 体系变换合成多支化共聚

物^[12,13],其反应历程如反应式(1)所示.由于通过该方法合成的接枝共聚物在高温时,2号位支链易断开,从而有可能降低融体的粘度,使聚合物具有较好的加工性能.众所周知,氮氧自由基是自由基的捕捉剂,要实现反应式(2)中苯乙烯基 TEMPO(St-TEMPO)或甲基丙烯酸酯基 TEMPO(MMA-TEMPO)与苯乙烯(St)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP 共聚合,在通常条件下是不可能的.为此,本文着重研究了 St-TEMPO 或 MMA-TEMPO 与 St 或 MMA 的 ATRP 共聚合反应,合成了侧链含有 TEMPO 基团的氮氧稳定自由基聚合的大分子引发剂.有关用该大分子引发剂合成超支化聚合物的研究将另文报道.





Scheme 2

1 实验部分

1.1 主要原料及精制

乙腈(化学纯)于氮气保护下加氢化钙回流精制.二甲苯(化学纯)氮气保护下加苯、钠回流精制.铜粉由氧化铜粉末通过氢气还原制备.氯化亚铜、溴化亚铜按文献报道的方法提纯^[14].2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基(HTEMPO), BASF 公司提供,正己烷重结晶.联二吡啶(bpy)(分析纯),对氯甲基苯乙烯、 α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)、 α -溴代苯乙烷(1-PEBr)和 α -溴代异丁酸乙酯(EIBBr)均系 Aldrich 产品未经处理直接使用.

1.2 2,2,6,6-四甲基-4-对苯乙烯基甲氧基哌啶-1-氧自由基(St-TEMPO)的合成

向三口烧瓶中加入 60 mL 50% NaOH 溶液和催化剂四丁基硫酸氢铵,搅拌均匀后,缓慢滴入 70 mL 对氯甲基苯乙烯,在 2 h 内分批加入 0.1 mol HTEMPO,室温下反应 24 h.然后再用 200 mL 水稀释,加入 200 mL 氯仿萃取,真空下脱去溶剂后即得红棕色液体状苯乙烯基 TEMPO.红外谱图显示在 3470 cm^{-1} 左右没有出现 HTEMPO 上的羟基峰,而在 1604 cm^{-1} 处出现了苯乙烯双键峰,同时在质谱图中发现了分子离子峰($m/z = 288$).元素分析的结果为 C 74.62%, H 9.01%, N 4.89%, O 11.48%,与通过其分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{NO}_2$ 计算的理论值相符.

1.3 2,2,6,6-四甲基-4-甲基丙烯酰氧基哌啶-1-氧自由基(MMA-TEMPO)的合成

将 0.5 mol 甲基丙烯酰氯缓慢滴入 100 mL 混有 0.5 mol 三乙胺的 HTEMPO 四氢呋喃溶液(浓度

5 mol/L),保持反应温度 0°C ,搅拌 10 ~ 24 h 后,真空下蒸去溶剂,即得红棕色固体状甲基丙烯酰基 TEMPO.红外谱图显示在 3470 cm^{-1} 左右没有出现 HTEMPO 上的羟基吸收峰,在 1730 cm^{-1} 左右出现了羰基振动峰.同时在质谱图中发现了分子离子峰($m/z = 240$).元素分析的结果为 C 65.04%, H 9.20%, N 5.92%, O 19.84%,与通过其分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3$ 计算的理论值相吻合.

1.4 ATRP 共聚合

将反应瓶预先经烘烤-真空脱气 3 次,充氩气冷却.加入卤化铜、铜粉、联二吡啶等再抽真空充氩气,反复 3 次,然后加入溶剂和单体,置于油浴中反应.聚合反应结束后,冷却至室温,并用针筒注入溶剂以溶解聚合物.当二甲苯为溶剂时,用甲醇进行沉淀;当乙腈为溶剂时以甲醇与水的混合沉淀剂(体积比为 1:1)进行沉淀.沉淀的聚合物经过滤、干燥后,在 50°C 的真空烘箱中干燥至恒重.

1.5 聚合物的表征

体积排斥色谱(SEC)分析采用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪,四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯为标样.核磁共振分析采用 Bruker 500 核磁共振波谱仪,氘代氯仿为溶剂,TMS 为内标.单体转化率(Conv)是指已聚合的单体质量占初始质量的百分数,用重量法测定.

2 结果与讨论

2.1 ATRP 共聚合反应的初步探索

St-TEMPO 和 MMA-TEMPO 是一种双官能团单体,其结构式如反应式(2)所示.众所周知,氮氧自由基是自由基的捕捉剂,要实现反应式(2)中的单体与 St 或 MMA 的 ATRP 共聚合,在通常条件下是不可能的.为此,我们改变聚合体系中卤代烷、氯(溴)化铜、铜粉和含 TEMPO 单体的摩尔比,其共聚合反应结果见表 1.

从表 1 可知,在我们所研究的 ATRP 反应中,若引发剂(R-X)与含 TEMPO 单体的摩尔比小于 1 时,则无论选用何种引发剂、反应温度、单体及引发体系配比,均不能获得共聚物.当引发剂与含 TEMPO 单体摩尔比大于 1 时,ATRP 反应可以发生.

Table 1 Synthesis of the macroinitiator via ATRP ^b							
Initiation system	M ₁	M ₂	R-X/M ₂	Solvent ^a	T (°C)	T (h)	Polymerization
EPN-Br/CuBr/bpy = 1:1:3	St	MMA-TEMPO	1:3	Xyl	80	42	No
1-PEBr/CuBr/bpy = 1:1:3	St	MMA-TEMPO	1:1.2	Xyl	130	24	No
EPN-Br/CuCl/bpy = 1:1:3	MMA	MMA-TEMPO	1:1.2	Ace	80	11	No
EPN-Br/CuCl/bpy = 1:1:3	MMA	St-TEMPO	1:1.2	Ace	60	24	No
EPN-Br/CuCl/Cu/bpy = 2:1:1:4	St	St-TEMPO	2:1	Xyl	120	20	Yes

^a Ace: acetonitrile; Xyl: xylene; ^b [MMA] = [St] = 6.3 mol/L, [EPN-Br] = 0.18 mol/L

2.2 苯乙烯与 St-TEMPO 或 MMA-TEMPO 的 ATRP 共聚合

首先考察了 EPN-Br/CuBr/St-TEMPO/St 体系的共聚合反应,结果如图 1 和 2 所示.从图 1 可见,聚合反应符合一级动力学关系,说明体系中活性种的浓度是恒定的.图 2 显示出,共聚物的分子量随着单体转化率的提高而线性增长,但是共聚物的分子量分布也随之增大,说明在聚合反应过程中存在副反应.然而,实测的分子量 ($M_{n(GPC)}$) 与理论计算的分子量 ($M_{n(th)}$) 基本相符:

$$M_{n(th)} = \frac{([M_1] + [M_2])}{([I] - [M_2])} \times MW_1 \times \text{Conv}$$

其中, $[M_1]$ 为 St 或 MMA 的浓度, $[M_2]$ 为 St-TEMPO 或 MMA-TEMPO 的浓度, $[I]$ 为引发剂的浓度, MW_1 为单体 M_1 的分子量, Conv 为单体的总转化率.

理论分子量可按上式计算是因为体系中 M_2 的加入量很少,在一根大分子链上仅有 1~3 个 M_2 单元.引发剂的浓度之所以要减去 M_2 的浓度是因为 M_2 中含有氮氧自由基,后者将捕获卤代烷在反应初期产生的自由基,这一点已被 Matyjaszewski 等所证实^[15].

有文献报道在 ATRP 中,用氯化亚铜代替溴化亚铜所合成的聚苯乙烯(PS)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的分子量分布较窄^[16],为此研究了 1-PEBr/CuCl/St-TEMPO/St 体系.图 3 表明用氯化亚铜代替溴化亚铜所合成的共聚物分子量随单体转化率的提高而增加,并与理论分子量相符.共聚物的分子量分布在反应初期比较窄(转化率 < 60%),但在反应后期分子量分布仍然变宽,这可能与 TEMPO 侧链在 100℃ 时部分参与反应有关.显然,对于 St/St-TEMPO 体系而言,可以通过控制共聚合反应中单体的转化率得到分子量分布比较窄的共聚物.图 4 和 5 显示出,用 EPN-Br/氯化亚铜体系在 80℃ 时进行 St 与 MMA-TEMPO 的共聚

合反应可以得到较为理想的结果,即反应动力学呈线性关系,共聚物分子量随单体转化率的提高而线性增长,且其分子量分布随聚合度增加而降低($M_w/M_n < 1.5$),说明该体系是一个“活性”/可控的聚合体系.

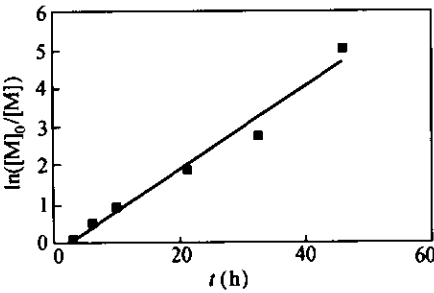


Fig. 1 Time versus $\ln[M]_0/[M]$ at 100℃ for copolymerization of St and St-TEMPO

$[M]_0$ and $[M]$ are the overall monomer concentration at times 0 and t , respectively

Experimental conditions: $[St] = 7.24 \text{ mol/L}$, $[EPNBr]/[CuBr]/[Cu]/[bpy]/[St-TEMPO] = 4/2/2/8/3$, $[St-TEMPO] = 0.282 \text{ mol/L}$, xylene as solvent

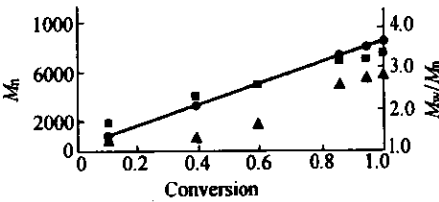


Fig. 2 Dependence of molecular weight (M_n , ■), $M_{n(th)}$ (solid line) and polydispersity (M_w/M_n , ▲) on monomer conversion for the copolymerization of St and St-TEMPO

Experimental conditions are as same as those listed in Fig. 1.

2.3 甲基丙烯酸甲酯与 St-TEMPO 或 MMA-TEMPO 的 ATRP 共聚合

图 6 表明 40℃ 时,在 MMA 与 St-TEMPO 的 ATRP 共聚合反应体系中,共聚物的分子量随单体转化率提高而线性增长,并与理论计算值基本相

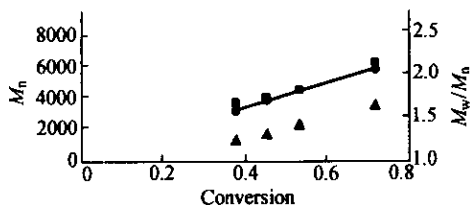


Fig. 3 Dependence of molecular weight (M_n , ■), $M_{n(th)}$ (solid line) and polydispersity (M_w/M_n , ▲) on monomer conversion for copolymerization of St and St-TEMPO at 100°C
Experimental conditions: $[St] = 8.7 \text{ mol/L}$, $[1\text{-PEBr}]/[CuCl]/[bpy]/[St\text{-TEMPO}] = 2/2/6/1$, $[St\text{-TEMPO}] = 0.113 \text{ mol/L}$, xylene as solvent

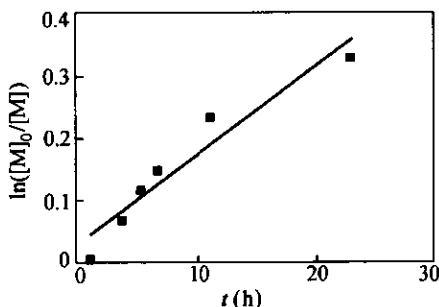


Fig. 4 Time versus $\ln[M]_0/[M]$ at 80°C for copolymerization of St and MMA-TEMPO
Experimental conditions: $[St] = 10.8 \text{ mol/L}$, $[MMA\text{-TEMPO}] = 0.17 \text{ mol/L}$, $[EPN\text{-Br}]/[Cu]/[CuCl]/[bpy]/[MMA\text{-Tempo}] = 2/1/1/4/1$, xylene as solvent

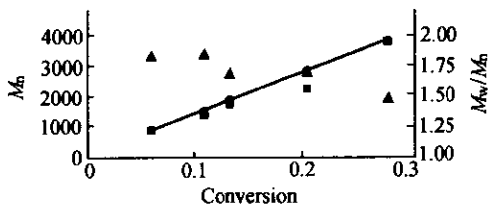


Fig. 5 Dependence of molecular weight (M_n , ■), $M_{n(th)}$ (solid line) and polydispersity (M_w/M_n , ▲) on the monomer conversion for copolymerization of St and MMA-TEMPO
Experimental conditions are as same as those listed in Fig. 4.

符,但是共聚物的分子量分布一直较宽, M_w/M_n 在 1.8~2.0 之间徘徊.然而图 7 显示出升高温度至 60℃时 MMA 与 MMA-TEMPO 的共聚合反应系可控的活性自由基聚合体系,其共聚物的分子量分布指数小于 1.4.上述实验数据表明,MMA 与 St-TEMPO 或 MMA-TEMPO 共聚合时,共聚物的分子量分布有较大差异的原因可能是(1)St-TEMPO 的结构与甲基丙烯酸甲酯有较大差异,因此增长

链的末端效应有较大的影响,导致较宽的共聚物分子量分布;(2)适当提高共聚合反应温度,有利于提高立体位阻较大的 TEMPO 单体的共聚反应速率,从而使共聚物分子量分布得到控制.

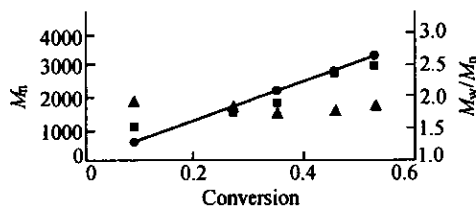


Fig. 6 Dependence of molecular weight (M_n , ■), $M_{n(th)}$ (solid line) and polydispersity (M_w/M_n , ▲) on monomer conversion for copolymerization of MMA and St-TEMPO at 40°C
Experimental conditions: $[MMA] = 2.86 \text{ mol/L}$, $[St\text{-TEMPO}] = 0.118 \text{ mol/L}$, $[EPN\text{-Br}]/[Cu]/[CuCl]/[bpy]/[St\text{-TEMPO}] = 3/1.5/1.5/6/2$, acetonitrile as solvent

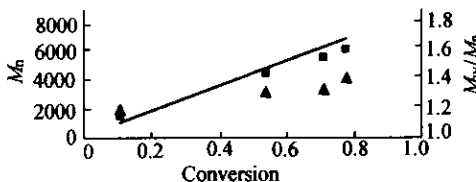


Fig. 7 Dependence of molecular weight (M_n , ■), $M_{n(th)}$ (solid line) and polydispersity (M_w/M_n , ▲) on the monomer conversion for copolymerization of MMA and MMA-TEMPO at 60°C
Experimental conditions: $[MMA] = 4.7 \text{ mol/L}$, $[MMA\text{-TEMPO}] = 0.118 \text{ mol/L}$, $[EPN\text{-Br}]/[Cu]/[CuCl]/[bpy]/[MMA\text{-TEMPO}] = 3/1.5/3/9/2$, acetonitrile as solvent

2.4 共聚物的表征

图 8 列出 MMA/St-TEMPO 和 St/MMA-TEMPO 共聚物的¹H-NMR 图谱.从图 8(a)可见,在 $\delta = 3.6$ 左右出现了 PMMA 上的甲氧基质子峰,在 $\delta = 7.0$ 左右出现了 St-TEMPO 中苯环质子氢的吸收峰,证实形成了 MMA/St-TEMPO 的共聚物.根据核磁共振测出的共聚物分子量($M_{n,NMR}$),与 GPC 测得的分子量相比较,即可求得共聚物大分子链上的平均接枝点数目.从图 8(b)可见,在 $\delta = 7.0$ 左右出现了 PS 苯环上的质子氢峰,而在 $\delta = 3.6$ 左右出现了 α -溴代丙酸乙酯中 $-OCH_2CH_3$ 上的甲氧基峰,按此可计算出该共聚物中的平均接枝点的数目.表 2 列出了这类共聚物的表征结果.

表 2 表明,对于 MMA/St-TEMPO 体系,当共聚合反应温度为 60℃时,共聚物的分子量分布较窄

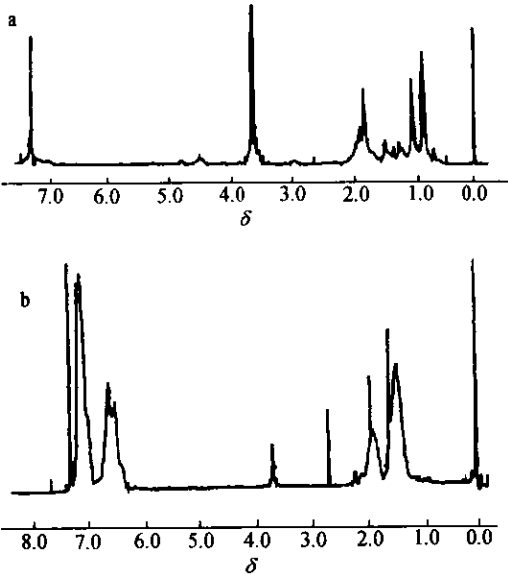


Fig. 8 ^1H -NMR spectra for P(MMA-co-(St-TEMPO)) and P(St-co-(MMA-TEMPO)).
a) P(MMA-co-(St-TEMPO)) synthesized at 60°C , $[\text{MMA}] = 10.8\text{ mol/L}$, $[\text{EPNBr}] = 0.17\text{ mol/L}$, $[\text{EPNBr}]/[\text{Cu}]/[\text{CuCl}]/[\text{bpy}]/[\text{St-TEMPO}] = 2/1/1/4/1$
b) P(St-co-(MMA-TEMPO)) synthesized at 80°C , $[\text{St}] = 10.8\text{ mol/L}$, $[\text{EPNBr}] = 0.17\text{ mol/L}$, $[\text{EPNBr}]/[\text{Cu}]/[\text{CuCl}]/[\text{bpy}]/[\text{MMA-TEMPO}] = 2/1/1/4/1$

($M_w/M_n = 1.4$),进一步说明适当提高共聚合反应温度可以控制共聚物的分子量分布;此外,当体系中 TEMPO 单体的用量增加时,共聚合反应的可控性变差,共聚物分子量分布稍宽,且其大分子链的平均接枝点数目与理论设计值产生偏差.

3.5 原子转移自由基共聚合反应机理的探讨

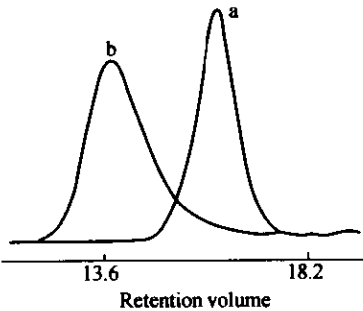


Fig. 9 GPC trace of macroinitiator (a) and P(MMA-b-St)(b)
a) Gained from the experiments, EPN-Br/CuCl/bpy = 1:1:2, MMA/Ace = 5/5 mL/mL, 60°C , polymerized 10 h first, then added HTEMPO (HTEMPO/EPN-Br = 1.2:1) for 30 min
b) Gained from the experiments of macroinitiator/St = 1:8 (g/mL) 120°C , 7 h

Table 2 Some physical parameters for different copolymers synthesized by ATRP

Initiators (R—X)	M_1	M_2	R—X/ M_2	Temperature ($^\circ\text{C}$)	M_w/M_n	Average graft site number ^a
EPNBr	MMA	St-TEMPO	2:1	60	1.40	0.91
EPNBr	MMA	MMA-TEMPO	3:2	60	1.38	—
EPNBr	St	MMA-TEMPO	2:1	80	1.45	0.85
EPNBr	St	St-TEMPO	2:1	100	1.48	0.92
EPNBr	MMA	St-TEMPO	4:3	60	1.54	3.71
EIBBr	St	MMA-TEMPO	3:2	80	1.49	1.96

^a Average graft site number = $M_{n,\text{GPC}}/M_{n,\text{NMR}}$

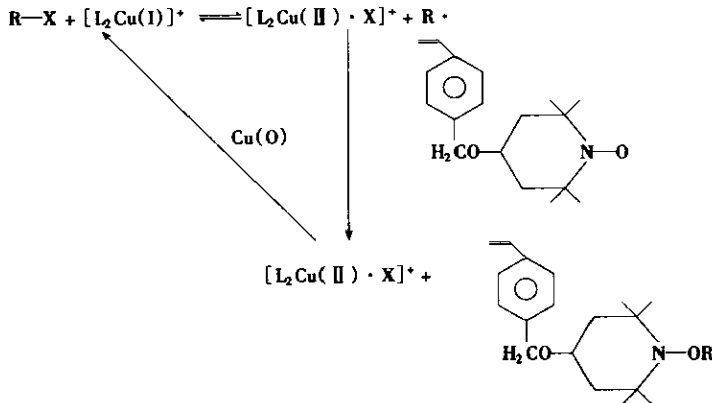
表 1 已经表明,当聚合体系中引发剂与 TEMPO 单体的摩尔比小于或等于 1 时,聚合无法发生.为此我们先进行 MMA 的普通 ATRP(反应 10 h),然后加入相对于引发剂(EPN-Br)1.2 倍摩尔的 HTEMPO 进行反应,发现反应体系颜色马上从红棕变为绿色,GPC 检测聚合物分子量为 10400,分子量分布指数为 1.23.进一步用所合成的聚合物作为氮氧稳定自由基聚合反应的大分子引发剂,在 120°C 下引发苯乙烯聚合,GPC 检测所得聚合物为一单峰,分子量为 91900,分子量分布指数为 1.86,其 GPC 曲线的变化情况如图 9 所

示.这说明在 ATRP 反应体系中加入的氮氧稳定自由基极易捕捉自由基增长链,后者进一步引发苯乙烯进行氮氧稳定自由基聚合,引发效率较高.根据以上实验我们推测出乙烯基单体(St 或 MMA)与乙烯基 TEMPO(St-TEMPO 或 MMA-TEMPO)进行原子转移自由基共聚合机理(以 St 和 St-TEMPO 为例,见下页).
ATRP 大分子引发剂卤代烷(R—X)在一价铜盐的络合物作用下生成自由基,优先与氮氧自由基结合;与此同时,二价铜盐的络合物在零价铜的存在下,还原为一价铜盐见反应式(3).

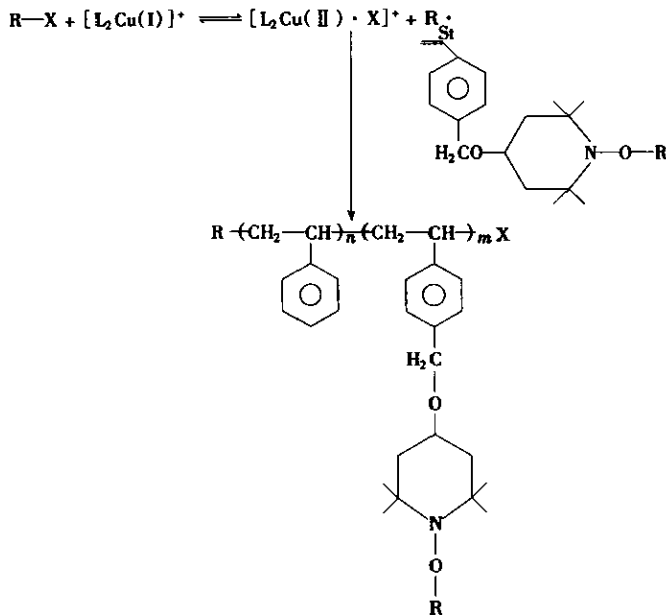
Matyjaszewski 等^[15]也曾报道过类似的反应, 然而我们研究的体系中 TEMPO 上带有双键.

当 ATRP 体系中卤代烷引发剂的摩尔数大于

含 TEMPO 单体时, 过量的 R-X 在一价铜盐络合物作用下, 继续产生自由基活性种, 可引发原子转移自由基共聚合反应式(4).



Scheme 3



Scheme 4

综上所述, 欲合成在每一个主链上有 N 个 TEMPO 基团的大分子引发剂时, 必须使 ATRP 的引发剂与 TEMPO 单体的摩尔比符合 $n+1/n$ ($n =$

0, 1, 2, 3, ...) 的规则. 表 2 的数据表明通过 $n+1/n$ 规则设计出的支链数与通过 ^1H-NMR 的计算值基本上是吻合的.

REFERENCES

- 1 Otsut T, Matsunaga T, Doi T, Matsumoto A. Eur Polym J, 1995, 31: 67 ~ 78
- 2 John C, Chong Y K, France E, Julia K, Justine J. Macromolecules, 1998, 31: 5559 ~ 5562
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 4 Georges M K, Veregin R P N, Kazmuer P M. Macromolecules, 1993, 26: 2987 ~ 2988
- 5 Liu Bing(刘兵), Liu Feng(刘峰), Luo Ning(罗宁), Ying ShengKang(应圣康), Liu Qing(刘青). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 2000, 21(3): 484 ~ 487
- 6 Liu B, Liu F, Luo N and Ying S K. Chinese J Polym Sci, 2000, 18(1): 39 ~ 44
- 7 Liu F, Luo N, Liu B, Ying S K, Liu Q. Polym Prepr, 1999, 40(2): 1032 ~ 1033

- 8 Liu Yanfei(刘燕飞), Wan Xiaolong(万小龙), Ying Shengkang(应圣康). *China Synthetic Rubber and Industry*(合成橡胶工业), 1998, 21(5): 305
- 9 Liu Yanfei(刘燕飞), Wan Xiaolong(万小龙), Ying Shengkang(应圣康). *China Synthetic Rubber and Industry*(合成橡胶工业), 1998, 21(5): 306
- 10 Coca S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 2908 ~ 2910
- 11 Hawker C J, Barclay G G, Grubbs R B, Frecher J M J. *Polym Prepr*, 1996, 37(2): 515 ~ 516
- 12 Liu Bing(刘兵), Hua Fengjun(华峰君), Yang Yuliang(杨玉良), He Jupao(何军坡), Hu Chunpu(胡春圃). *China Synthetic Rubber and Industry*(合成橡胶工业), 1999, 22(5): 373
- 13 Hua Fengjun(华峰君), Yang Yuliang(杨玉良), He Jupao(何军坡), Liu Bing(刘兵), Hu Chunpu(胡春圃). *China Synthetic Rubber and Industry*(合成橡胶工业), 2000, 23(1): 49
- 14 Keller R N, Wycoff H D. *Inorg Synth*, 1946, 2: 1 ~ 2
- 15 Matyjaszewski K, Woodworth B E, Zhang X, Gaynor S G, Metzner Z. *Macromolecules*, 1998, 31: 5955 ~ 5957
- 16 Matyjaszewski K, Shipp D A, Wang J L, Grimaud T, Patten T E. *Macromolecules*, 1998, 31: 6840 ~ 6863

STUDIES ON THE ATOM TRANSFER RADICAL COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMER AND VINYL MONOMER CONTAINING NITROXIDE GROUP

LIU Bing¹, HUA Fengjun², YANG Yuliang², HE Junpo², HU Chunpu¹

(¹ *Laboratory of Living Polymerization, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

(² *Molecular Engineering Open Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract A new kind of macroinitiator for nitroxide-mediated polymerization was synthesized via the atom transfer radical copolymerization of styrene (St) or methyl methacrylate (MMA) with vinyl monomer containing nitroxide group. In order to gain the macroinitiator having n side nitroxide groups, the molar ratio of free radical initiator to the monomer containing nitroxide group should be at $(n+1)/n$ in the ATRP system. The optimum conditions of atom transfer radical copolymerization between the St or MMA and vinyl monomer containing nitroxide group were studied in detail and the polymerization mechanism was discussed. The structure of the macroinitiator was also characterized by means of ¹H-NMR.

Key words Macroinitiator, Nitroxide-mediated polymerization, Atom transfer radical polymerization, Styrene, Methyl methacrylate