

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE PS-*b*-PMMA EMPLEANDO POLIMERIZACIÓN RADICALARIA CONTROLADA

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS OF PS-*b*-PMMA EMPLOYING CONTROL RADICAL POLYMERIZATION

Vivina Hanazumi¹, Franco Iarlori², Jorge A. Ressia^{1,3}, Andrés Ciolino¹, Enrique Vallés¹

(1) Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino "La Carrindanga" km 7, Bahía Blanca - Argentina

(2) Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Ingeniería Química, Av. Alem 1253, Bahía Blanca - Argentina

(3) Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Calle 526 entre 10 y 11, La Plata - Argentina
(e-mail: vhanazumi@plapiqui.edu.ar)

Recibido: 28/12/2015 - Evaluado: 02/02/2016 - Aceptado: 21/03/2016

RESUMEN

Se estudió la síntesis de copolímeros bloque de poli (estireno) y poli (metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA) empleando polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP). Se realizaron distintos experimentos variando las relaciones molares de monómero, ligando e iniciador para determinar su influencia en la síntesis de copolímeros PS-*b*-PMMA con masas molares determinadas y estructura homogénea. Los polímeros sintetizados se caracterizaron químicamente por espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), empleando un detector de índice de refracción. Se obtuvieron los copolímeros bloque propuestos, con un buen control de su estructura macromolecular ($M_w/M_n < 1,90$).

ABSTRACT

Synthesis block copolymers poly (styrene) and poly (methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) by using atom transfer radical polymerization (ATRP) was studied. Different experiments varying the molar ratios of monomer, initiator and ligand to determine their influence on the synthesis of copolymers PS-*b*-PMMA with certain molar masses and homogeneous structure were performed. The synthesized polymers are chemically characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and size exclusion chromatography (SEC) using a refractive index detector. The block copolymers proposed were obtained, with a good control of their macromolecular structure ($M_w/M_n < 1,90$).

Palabras clave: polimerización, copolímeros, poli(estireno), poli(metilmecacrilato)

Keywords: polymerization, copolymers, poly(styrene), poly(methyl methacrylate)

INTRODUCCIÓN

Los copolímeros bloque constituyen un tipo especial de polímeros formados por bloques de dos o más monómeros diferentes. Esta particularidad los diferencia de los homopolímeros, donde un sólo tipo de monómero o unidad repetitiva constituyen las cadenas poliméricas.

La síntesis y el crecimiento controlado de los copolímeros en bloque han recibido una gran atención en los últimos años, fundamentalmente por sus usos en nanotecnología y como una posible forma de superar los límites de la litografía convencional, ya que mediante su empleo es posible elaborar estructuras con tamaños menores a 22 nm (Andreozzi *et al.*, 2011). En el campo de la biodetección, se ha estudiado el uso de films nanoestructurados como una herramienta versátil para desarrollar y satisfacer los requerimientos de tamaño de muchas tecnologías, que permiten la miniaturización de los sistemas analíticos aportando novedosas soluciones para la investigación. Los materiales nanoestructurados constituyen nuevas plataformas para la detección biomolecular, proporcionando una mayor sensibilidad y susceptibilidad a la miniaturización (Laforgue *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2008). Por ejemplo, los copolímeros bloque de poli(estireno) y poli(metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA) se utilizan para generar films nanoestructurados, donde la fase de PMMA es selectivamente eliminada mediante degradación UV y grabado químico con ácido acético (Saavedra, 2012). Por otra parte, films porosos de copolímeros PS-*b*-PMMA han sido usados para materiales que tienen potenciales aplicaciones en catálisis y nanolitografía; en electrónica, óptica y magnetismo, así como en biosensores (Gasparac *et al.*, 2004; Sidorenko *et al.*, 2003). Por los motivos anteriormente expuestos, resulta interesante determinar formas de controlar su síntesis, no sólo desde el punto de vista académico sino también desde el tecnológico.

Una forma de sintetizar copolímeros PS-*b*-PMMA es empleando las diversas técnicas de polimerización radicalaria controlada (CRP) (Acar & Matyjaszewski, 1999; Matyjaszewski & Xia, 2001). Estas técnicas se fundamentan en el crecimiento de la cadena polimérica, empleando el principio de equilibrio entre radicales libres y varios tipos de especies activas o inactivas. Muchas técnicas de CRP se basan en un proceso catalítico, en el que los radicales en crecimiento pueden activarse o desactivarse reversiblemente a través de un equilibrio dinámico mediante un complejo metálico de transición, empleando iniciadores y ligandos específicos (Ayres, 2011; Harihara *et al.*, 2008).

La polimerización por transferencia atómica (ATRP) es una de las técnicas CRP que permite la producción de estructuras poliméricas complejas utilizando un catalizador específico. Estas reacciones se llevan a cabo en solventes no polares, como el tolueno, utilizando ligandos específicos y sales de cobre (I). El ligando actúa como activante en la generación de radicales para la polimerización (Tom *et al.*, 2010). Las ATRP son una forma eficiente de controlar de manera uniforme y precisa la composición química y la estructura de los polímeros sintetizados, así como el crecimiento uniforme de cada cadena de polímero a través del empleo de una amplia gama de monómeros (Matyjaszewski, 2012).

Los copolímeros PS-*b*-PMMA pueden obtenerse por diferentes métodos de síntesis (Hsiao *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2013; Acar & Matyjaszewski, 1999). En particular, si se emplea ATRP, los PS-*b*-PMMA se obtienen por el método de adición secuencial de monómeros, polimerizando primero el bloque de estireno (S) y, posteriormente, el de metil metacrilato (MMA), empleando el extremo reactivo de las cadenas de poli(estireno) (PS) como macroiniciador.

En este trabajo se obtuvieron PS-*b*-PMMA con masas molares y composiciones definidas (Mendonça *et al.*, 2011; Sarbu *et al.*, 2002), empleando un PS previamente sintetizado por ATRP como macroiniciador (Peton *et al.*, 2012). Como se reporta en la literatura, los homopolímeros sintetizados por ATRP presentan un alto grado de funcionalización en su extremo de cadena (Lutz & Matyjaszewski, 2005), que puede ser empleado tanto para generar nuevos grupos funcionales como para sintetizar copolímeros bloque mediante el método de adición secuencial (Matyjaszewski & Xia, 2001). En este trabajo se realizaron diversos ensayos variando las razones molares de iniciador, monómero y ligando con el fin de determinar las mejores condiciones experimentales para

sintetizar los copolímeros PS-*b*-PMMA deseados, con composiciones y masas molares definidas. Los PS-*b*-PMMA obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente empleando técnicas analíticas convencionales que permitieron comprobar su naturaleza química (FTIR, NMR) y características moleculares (SEC).

MATERIALES Y METODOS

Síntesis de poli(estireno) (PS)

La síntesis de PS se llevó a cabo siguiendo un protocolo que se repite en todas las experiencias. Inicialmente, con el fin de eliminar los inhibidores que contiene el monómero, se filtró el estireno (S) (5 mL, $4,36 \times 10^{-2}$ mol) en una columna de óxido de aluminio (Al_2O_3) y posteriormente se lo colocó así tratado en el balón de reacción. Luego, se agregó el solvente de reacción, tolueno (5 mL, 1/1 v/v), y se agitó empleando una barra imanada de teflón y agitador magnético. Al cabo de unos 15 minutos de agitación, se agregó el catalizador, bromuro de cobre (CuBr) (31,2 mg, $2,18 \times 10^{-4}$ mol), observándose una coloración verde-grisácea y la no disolución completa de la sal. Inmediatamente se incorporó el ligando, hexametil-tris(2-aminoetil)amina ($\text{Me}_6\text{-TREN}$) (32,7 μL , $2,18 \times 10^{-4}$ mol), observándose ahora una coloración verde esmeralda muy intensa y la disolución completa de la sal. Con el fin de crear una atmósfera inerte para la reacción, se burbujeó nitrógeno gaseoso durante media hora. Transcurrido ese lapso de tiempo, se agregó el iniciador, etil 2-bromoisobutirato (EBiB) (32,2 μL , $2,18 \times 10^{-4}$ mol), y se colocó el reactor con todos los reactivos en un baño de aceite de silicona a 105 °C, dando así comienzo a la reacción de polimerización. Con el propósito de analizar la evolución del proceso, se tomaron muestras cada dos horas (Ayres, 2011; Matyjaszewski, 2012). La reacción se finalizó a las 24 horas, agregando un exceso de metanol frío.

Síntesis del copolímero PS-*b*-PMMA

Una vez finalizada la reacción de polimerización de S, el producto de reacción (PS) se precipitó en metanol helado y se purificó repetidas veces, empleando precipitaciones sucesivas para eliminar los restos de monómero no reaccionado y las sales inorgánicas eventualmente presentes. El PS finalmente obtenido se utilizó posteriormente como macroiniciador para la copolimerización del metil metacrilato monómero (MMA), empleando el ligando, el catalizador y las mismas condiciones experimentales que se emplearon para la polimerización por ATRP del bloque de S (Harihara *et al.*, 2008; Tom *et al.*, 2010).

Análisis por cromatografía por exclusión de tamaños (SEC)

Las masas molares promedio y la distribución de masas molares de los polímeros sintetizados se determinaron empleando un sistema constituido por una bomba Waters 515 HPLC y un refractómetro diferencial Waters modelo 410, equipado con tres columnas PLgel (10 \cdot m, 100, 500 y 1000 y 10000 Å). Se empleó tolueno como solvente, a temperatura ambiente, con un caudal de 1,0 mL/min. Se inyectó un volumen de 200 μL y se emplearon estándares de PS (Pressure Chemical) para la calibración del equipo. Las constantes de Mark-Houwink que se utilizaron son: $K_{\text{PS}}=0,012$ mL/g, $\alpha_{\text{PS}}=0,71$ mL/g, $K_{\text{PMMA}}=0,0071$ mL/g, $\alpha_{\text{PMMA}}=0,73$ mL/g (Sarbu *et al.*, 2002). Las masas molares de los copolímeros se determinaron empleando las constantes de PS, asumiendo que este bloque es el de mayor proporción en el material obtenido.

Análisis por espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet FTIR 520. Se prepararon películas por evaporación del solvente, empleando soluciones de los polímeros en tolueno al 1% (p/p). Estas soluciones se depositaron sobre ventana de Bromuro de Potasio (KBr) y se dejó evaporar lentamente el solvente, con el propósito de obtener films delgados de cada una de las muestras (cast films). Los espectros FTIR se registraron en el rango 4.000 a 400 cm^{-1} con una acumulación de 60 escaneos y flujo constante de nitrógeno.

Análisis por resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$)

Los espectros de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-NMR}$) se obtuvieron en un equipo Bruker Arx 300, con una resolución de 300MHz. Las muestras fueron preparadas en solución con CDCl_3 a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En una primera etapa, se estudiaron diferentes condiciones experimentales para la síntesis de PS. Para ello, se realizaron ensayos modificando las relaciones molares de monómero (M), catalizador (Cat), iniciador (I) y ligando (L) con el propósito de determinar la evolución de la reacción de polimerización frente a cambios de concentración. La Tabla 1 muestra las diferentes condiciones estudiadas para la síntesis de PS a 105 °C, en tolueno y en atmósfera de nitrógeno. Se observa que en la experiencia B, las condiciones experimentales empleadas son las más favorables. En esas condiciones se obtiene el mayor valor final de Mw. Además, se tiene un buen control en la distribución de masas molares, que corresponde a la distribución más angosta (menor índice de polidispersión, Mw/Mn).

Tabla 1: Concentraciones molares de monómero [M], iniciador [I], catalizador [Cat] y ligando [L] para la síntesis de PS empleando ATRP.

| Experiencia | [M]: [I]: [Cat]: [L] ^a | Mw, SEC ^b | Mw/Mn ^b |
|-------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|
| O | [200]: [1]: [1]: [1] | 5.300 | 1,48 |
| A | [200]: [0.1]: [1]: [1] | 2.100 | 1,99 |
| B | [200]: [2]: [1]: [1] | 15.000 | 1,14 |
| C | [100]: [1]: [1]: [1] | 1.100 | 1,90 |
| D | [400]: [1]: [1]: [1] | 1.400 | 1,30 |
| E | [200]: [1]: [1]: [0,5] | - | - |
| F | [200]: [1]: [1]: [2] | 7.600 | 1,65 |

^a Polimerizaciones a 105 °C en tolueno durante 24 hs (estireno/tolueno= 1/1 v/v) ^b Determinado por SEC en Tolueno basado en estándares de PS.

Acorde con los resultados experimentales obtenidos mediante SEC, los aumentos de las relaciones molares entre I ó L, (experiencias B y F) fueron las que dieron un mayor incremento en la masa molar con respecto a la experiencia testigo (O), cuya relación era [M]: [I]: [Cat]: [L] = [200]: [1]: [1]: [1].

La masa molar del PS es afectada por la cantidad de L presente en el medio de reacción dado que, como puede observarse en la Tabla 1, si aumenta la cantidad de L (experiencia F) la masa molar aumenta. Por el contrario, si ésta se reduce (experiencia E), la masa molar es mucho menor (directamente, el equipo de SEC no la registra).

Por el contrario, la variación de la relación molar del M (experiencias C y D) no presenta los resultados esperados, obteniéndose valores de Mw más bajos y una pérdida del control de las distribuciones de masas molares.

Dado que en la experiencia B se observó la relación más favorable, se siguió el crecimiento de la polimerización obteniendo muestras a diferentes tiempos de reacción. Las muestras extraídas del reactor se finalizaron en metanol y se analizaron mediante SEC. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 2, de modo de demostrar el comportamiento general. Se observa el aumento progresivo de la masa molar promedio en peso (Mw) durante las primeras seis horas. La distribución de masas molares (Mw/Mn) se mantiene constante en los valores esperados para las síntesis radicalarias empleando ATRP.

Finalmente, para determinar la permanencia del halógeno en el extremo de la cadena polimérica, el PS sintetizado (Experiencia B) se utilizó como macroiniciador en la copolimerización por ATRP del PMMA. En el análisis por SEC (Fig. 1) se observa que las cadenas del PS iniciaron la reacción de polimerización del MMA monómero. Esto se comprueba por el corrimiento de la distribución de masas molares a valores mayores de masa molecular.

Tabla 2: Crecimiento de la polimerización en función del tiempo

| Tiempo [hs] ^a | Mw,SEC ^b | Mw/Mn ^b |
|--------------------------|---------------------|--------------------|
| 2 | 12.400 | 1,13 |
| 4 | 14.700 | 1,15 |
| 6 | 15.100 | 1,14 |
| 24 | 15.000 | 1,14 |

^a Polimerizaciones a 105°C en tolueno durante 24hs (estireno/tolueno= 1/1 v/v) [M]: [I]: [Cat]: [L] = [200]: [2]: [1]: [1]. ^b Determinado por SEC en tolueno basado en estándares de PS.

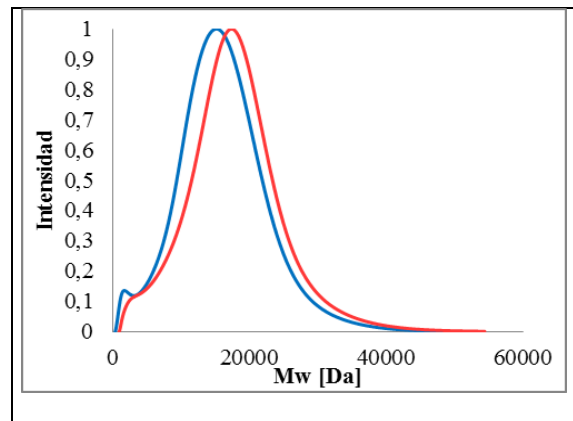


Fig. 1: Curvas de SEC de la extensión del PS por ATRP con MMA. [M]: [Cat]: [L] = [200]: [1]: [1] en tolueno a 105°C por 24hs. $Mw_{PS} = 15.000$ Da $Mn_{PS-b-PMMA} = 17.000$ Da. PS (azul) y PS-*b*-PMMA (rojo).

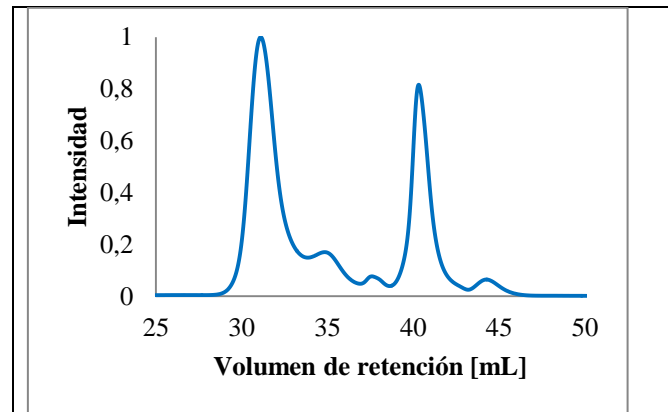


Fig. 2: Cromatograma de PS-*b*-PMMA (Experiencia B). (Condiciones de síntesis: temperatura de reacción: 105°C, tiempo de reacción 24 hs. Condiciones experimentales [M]:[I]:[L] = [200]: [1]: [1])

El análisis mediante SEC permitió determinar la masa molar del homopolímero PS (Experiencia B) y del copolímero PS-*b*-PMMA sintetizado. En la Figura 2 se muestra el cromatograma del copolímero PS-*b*-PMMA, donde aproximadamente a un volumen de retención de 31 mL se distingue el pico del copolímero y a 41 mL el del solvente. Asimismo, se observa un hombro, de menor intensidad, en la curva a mayores volúmenes de retención (aproximadamente, 35 mL) que puede deberse a MMA monómero no polimerizado.

Los espectros FTIR de los copolímeros obtenidos (Fig. 3) permitieron observar, en todos los casos, bandas características de PS y PMMA. En la Tabla 3, se muestran las asignaciones para las bandas características de cada bloque (Siddiqui *et al.*, 2013; Wang, 2012)

Tabla 3: Bandas de absorción FTIR características para el copolímero PS-*b*-PMMA.

| λ , cm^{-1} | Vibración | Enlace | Bloque |
|------------------------------|-------------------------|------------------------|--------|
| 3026 | Estiramiento | =CH anillos aromáticos | PS |
| 2991 | Estiramiento | Grupo metilo | PMMA |
| 2925 | Estiramiento | Metileno | PS |
| 2850 | | | |
| 1731 | Estiramiento | C=O Grupo éster | PMMA |
| 1601 | Estiramiento | C=C | PS |
| 1450 | | | |
| 1067 | Estiramiento | C-O, C-(=O) | PMMA |
| 1025 | | O-C-C Grupo éster | |
| 988 | Estiramiento asimétrico | C-O-C | PMMA |

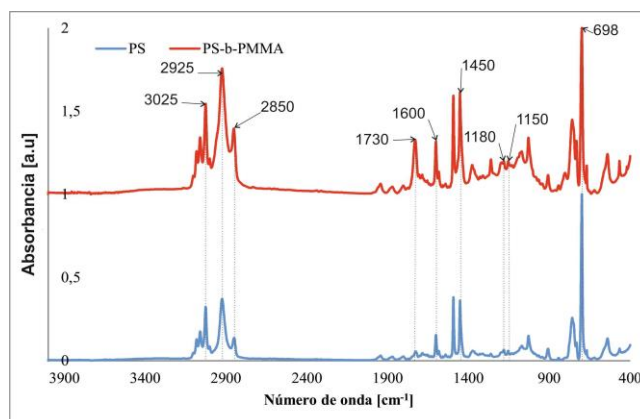


Fig. 3: Espectro FTIR correspondientes al PS homopolímero (azul) y al copolímero PS-*b*-PMMA (rojo). El espectro FTIR del copolímero se encuentra desplazado en sus valores de Absorbancia para permitir una mejor comparación.

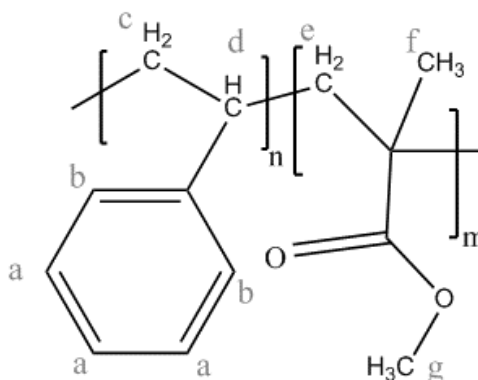


Fig. 4: Esquema de la estructura molecular del copolímero PS-*b*-PMMA.

En la Figura 4 se muestra un esquema de la estructura del copolímero. El espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero, con la asignación de varias señales de resonancia, se muestra en la Figura 5, donde también puede apreciarse la asignación de señales correspondientes a los H característicos de cada bloque.

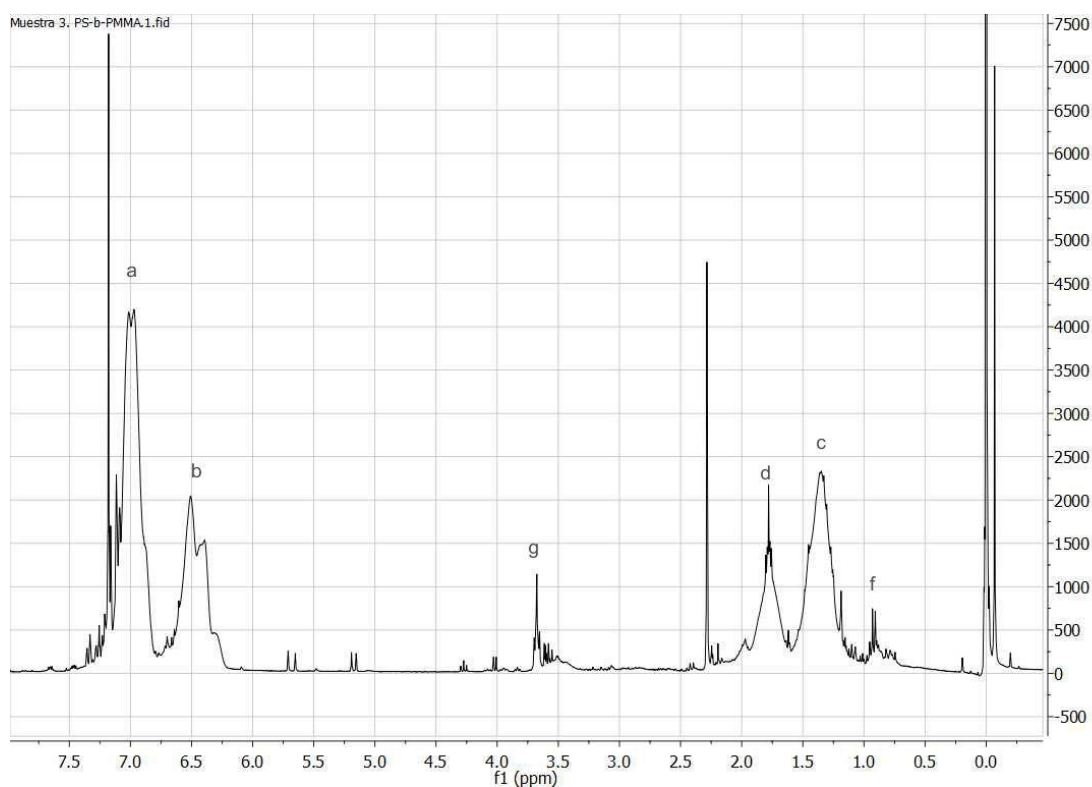


Fig. 5: Espectro $^1\text{H-NMR}$ correspondientes al copolímero PS-*b*-PMMA.

CONCLUSIONES

Las polymerizaciones por ATRP de S, y la posterior copolimerización del PS resultante con MMA para obtener copolímeros PS-*b*-PMMA se llevaron a cabo satisfactoriamente empleando tolueno como solvente, EBiB como iniciador y en presencia del complejo CuBr/Me₆-TREN.

Las experiencias etiquetadas como O, B, y F, fueron las que mayores masas molares y distribuciones de masas molares más homogéneas produjeron. La experiencia B resultó ser la más adecuada, con una relación molar de [M]: [I]: [Cat]: [L] = [200]: [2]: [1]: [1].

El análisis en función del tiempo de ambas variables determinó que las reacciones llevadas a cabo en períodos de tiempo más cortos (6 hs) proporcionan un mejor control, sin que la masa molar varíe para tiempos mayores (24 h) (Tabla 2).

La extensión de la cadena de PS mediante copolimerización con MMA demuestra la funcionalidad adecuada del macroiniciador (PS) obtenido. Se están llevando a cabo experiencias complementarias que permitan determinar las relaciones molares óptimas de monómero (M), iniciador (I), catalizador (Cat) y ligando (L) que permitan obtener copolímeros PS-*b*-PMMA con un control preciso de las masas moleculares de ambos bloques.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional del Sur (UNS) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

REFERENCIAS

1. Acar, M.H. & Matyjaszewski, K. (1999) Block copolymers by transformation of living anionic polymerization into controlled/"living" atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, 1094–1100.
2. Andreozzi, A., Poliani, E., Seguini, G. & Perego, M. (2011). The effect of random copolymer on the characteristic dimension of cylinder-forming PS-b-PMMA thin films. *Nanotechnology*, 22(18): 185304. doi: 10.1088/0957-4484/22/18/185304.
3. Ayres, N. (2011). Atom Transfer Radical Polymerization: A Robust and Versatile Route for Polymer Synthesis. *Polymer Reviews*, 51, 138-162.
4. Gasparac, R., Taft, B.J., Lapiere-Devlin, M.A., Lazareck, A.D., Xu, J.M. & Kelley, S.O. (2004). Ultrasensitive electrocatalytic dna detection at two- and three-dimensional nanoelectrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12270- 12271.
5. Harihara Subramanian, S., Prakash Babu, R. & Dhamodharan, R. (2008). Ambient temperature polymerization of styrene by single electron transfer initiation, followed by reversible addition fragmentation chain transfer control. *Macromolecules*, 41, 262–265.
6. Hsiao, C.Y., Han, H.A., Lee, G.H. & Peng, C.H. (2014). AGET and SARA ATRP of styrene and methyl methacrylate mediated by pyridyl-imine based copper complexes. *European Polymer Journal*, 51, 12–20.
7. Laforgue, A., Bazuin, C.G. & Prud'homme, R.E. (2006). A study of the supramolecular approach in controlling diblock copolymer nanopatterning and nanoporosity on surfaces. *Macromolecules*, 39, 6473-6482.
8. Lee, J.I., Cho, S.H., Park, S., Kim, J.K., Kim, J.K., Yu, J.W., *et al.* (2008). Highly aligned ultrahigh density arrays of conducting polymer nanorods using block copolymer templates. *Nano Letters*, 8, 2315-2320.
9. Lutz, J.F. & Matyjaszewski, K. (2005). Nuclear Magnetic Resonance Monitoring of Chain-End Functionality in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 897–910.
10. Matyjaszewski, K. (2012). Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules*, 45, 4015-4039.
11. Matyjaszewski, K. & Xia, J. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews*, 101, 2921-2990.
12. Mendonça, P.V., Serra, A.C., Coelho, J.F.J., Popov, A.V. & Guliashvili, T. (2011). Ambient temperature rapid atrp of methyl acrylate, methyl methacrylate and styrene in polar solvents with mixed transition metal catalyst system. *European Polymer Journal*, 47, 1460–1466.

13. Peton, L., Ciolino, A.E., Dervaux, B. & Du Prez, F.E. (2012). From one-pot stabilisation to in situ functionalisation in nitroxide mediated polymerization: an efficient extension towards atom transfer radical polymerization. *Polymer Chemistry*, 3, 1867-1878.
14. Saavedra, I.B. (2012). *Nanoestructuras poliméricas para la detección de ADN*. Programa de Máster en Nanociencia y Nanotecnología, Centro de Biotecnología, Universidad Nacional de Loja, Ecuador. Vol 1. 50-62. http://unl.edu.ec/sites/default/files/investigacion/revistas/2014-9-6/7_articulo_de_revision_50-62_b1.pdf
15. Sarbu, T., Pintauer, T., McKenzie, B. & Matyjaszewsk, K. (2002). Atom transfer radical polymerization of styrene in toluene/water mixtures. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 3153–3160.
16. Siddiqui, M. N., Redhwib, H. H., Gkinis, K., Achilias, D.S. (2013). Synthesis and characterization of novel nanocomposite materials based on poly(styrene-co-butyl methacrylate) copolymers and organomodified clay. *European Polymer Journal*, 49, 353-365.
17. Sidorenko, A., Tokarev, I., Minko, S. & Stamm, M. (2003). Ordered reactive nanomembranes/nanotemplates from thin films of block copolymer supramolecular assembly. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 12211- 12216.
18. Tom, J., Hornby, B., West, A., Harrisson, S. & Perrier, S. (2010). Copper(0)-mediated living radical polymerization of styrene. *Polymer Chemistry*, 1, 420-422.
19. Wang, G. (2012). Copolymerization of styrene and methyl methacrylate mediated by Copper (0)/2,2'-Bipyridine in the presence and absence of phenol. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 49, 55–59.
20. Wang, G.X., Lu, M., Hou, Z.H., Li, J., Zhong, M. & Wu, H. (2013). Controlled/living copolymerization of styrene and acrylamide in DMF with Fe/TMEDA complex as catalyst. *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry*, 51, 2919-2924.

