

· 研究论文 ·

## 甲基丙烯酸甲酯自由基聚合歧化终止机理

陆贇涛, 江力, 蒋其民, 黄文艳, 蒋必彪\*

(常州大学材料科学与工程学院, 常州 213164)

**摘要:**首先用过氧化二苯甲酰(BPO)引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)自由基聚合合成聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),然后用偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,研究 PMMA 中由歧化终止生成的末端双键与苯乙烯(St)的共聚合反应行为。采用体积排除色谱(SEC)、核磁共振波谱(NMR)对聚合物进行了分析表征。结果表明:与单体 MMA 相似,PMMA 在化学位移  $\delta=6.20$  和  $5.47$  处有对应于聚合物末端双键氢的 NMR 信号。远程异核和近程异核相关 NMR, $^{13}\text{C}$ -NMR 和 DEPT-135 NMR 分析和自由基共聚合实验确证:MMA 自由基聚合的双基歧化终止为单一的链自由基末端  $\beta$  位甲基氢自由基转移机理,生成 1,1-二取代甲基丙烯酸酯型双键。除双基歧化终止反应外,体系还明显地存在苯甲酰初级自由基和苯初级自由基与链自由基间的初级终止反应。

**关键词:**甲基丙烯酸甲酯; 自由基聚合; 歧化终止机理

## Disproportionation Termination Mechanism in the Free-radical Polymerization of Methyl Methacrylate

LU Yun-tao, JIANG Li, JIANG Qi-min, HUANG Wen-yan, JIANG Bi-biao\*

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

**Abstract:** Poly(methyl methacrylate) (PMMA) was prepared through free-radical polymerization using BPO as the initiator. Size-exclusion chromatography and several NMR analysis methods, including  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, DEPT135-NMR, heteronuclear multiple-bond correlation, and heteronuclear single quantum correlation NMR were used to analyze the structure of the end vinyl group from disproportionation termination to disclose the mechanism.  $^1\text{H}$ -NMR measurement indicates that there are two NMR proton resonances at  $\delta=6.20$  and  $5.47$  ppm, the other NMR methods confirm that there is only one type of vinyl group formed from disproportionation and the transferred hydrogen radical comes from the side methyl group at the chain end. The polymerization behavior of the end vinyl group in PMMA provides further evidence to support the conclusion from NMR measurements. In addition, there is also marked primary termination besides disproportionation in the polymerization.

**Keywords:** Methyl methacrylate; Free-radical polymerization; Disproportionation

自由基聚合包括三个基元反应:引发剂分解生成初级自由基,初级自由基引发单体生成链引发自由基,不同链长自由基引发单体聚合链增长,最终发生链自由基终止反应生成聚合物<sup>[1~3]</sup>。链自由基终止机理无论是对聚合反应,还是对聚合物结构都有直接影响,不同的链终止机理生成聚

合物的结构不同,它将直接影响聚合物的热氧稳定性和水解稳定性,而且链自由基终止机理还会对聚合反应动力学产生影响。经典自由基聚合理论认为:常规自由基聚合链终止发生在链自由基之间(示意图 1),简称双基终止( $k_{\text{tj}}$ )<sup>[1~3]</sup>,双基终止又分双基偶合终止和双基歧化终止( $k_{\text{tcij}}$ ,

收稿:2022-04-26;修回:2022-05-11

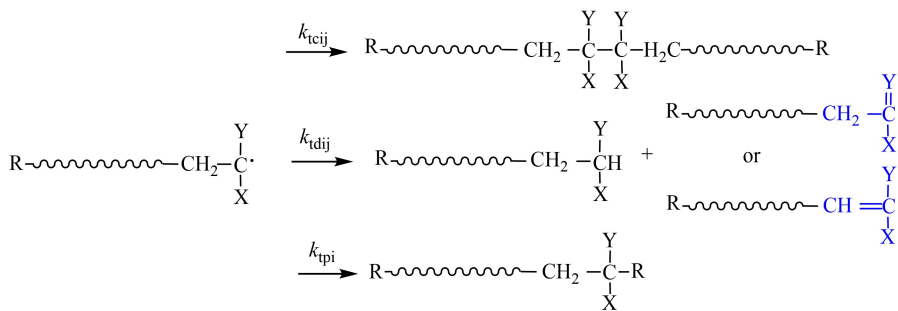
基金项目:国家自然科学基金(22271025,21504009),江苏省青年科学基金(BK20190932)

\* 通讯联系人:蒋必彪,主要从事高分子合成化学方面的教学与研究。E-mail: jiangbibiao@cczu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.02.011

$k_{tdj}$ ]<sup>[1~3]</sup>;在极高的初级自由基浓度或极低的单体浓度下,链终止将由双基终止转向链自由基和初级自由基间的初级终止( $k_{tpi}$ , 示意图 1)<sup>[1~3]</sup>。而且进一步认为苯乙烯自由基聚合为单一的双基偶合终止机理,但是一直没有确凿的证据<sup>[4]</sup>。依据平均一条聚苯乙烯大分子链含有两个引发剂残基 R, 认定苯乙烯自由基聚合为双基偶合终止机理是不严谨的,因为初级终止生成的聚苯乙烯大分子链同样含有两个引发剂残基 R (示意图 1)。前文对于过氧化苯甲酰引发的苯乙烯自由基聚合终止机理进行了详细的研究,以确凿证据得到了与经典理论不同的结论<sup>[5]</sup>:通常聚合反应条件下,链自由基和初级自由基间的初级终止占有绝对优势( $F_{pt} > 95\%$ );在非常高的初级自由基浓度或者非常低的单体浓度下,链终止也只是部分地由初级终止转向双基终止( $F_{pt} = 75\% \sim 85\%$ )。而且,使聚合物分子量上升的因素有利于初级终止,使聚合物分子量下降的因素有利于双基终止,说明链自由基长度,即聚合物分子量是链自由基终止机理的核心制约因素。这与  $k_{tj}$  与聚合度的关系研究结果完全吻合:链自由基因链缠绕而被包埋导致的位阻效应极大<sup>[6~11]</sup>,双基终止反应速率常数  $k_{tj}$  随聚合度  $N$  呈指数衰减( $k_{tj} \sim 1/N^a$ )<sup>[12]</sup>。不同结构引发剂引发的苯乙烯自由基聚合也支持上述结论<sup>[13]</sup>。也就是说苯乙烯自由基聚合链终止反

应非常复杂,既有初级终止,又有双基偶合终止,但是初级终止始终占主导地位。经典自由基聚合反应理论还认为甲基丙烯酸甲酯自由基聚合则既有双基偶合终止,又有双基歧化终止,而且双基歧化终止为主。双基歧化终止是其中的一条链自由基  $\beta$  位氢自由基转移并生成末端双键,而另一条自由基则接受转移的氢自由基生成饱和末端。聚甲基丙烯酸甲酯末端自由基的两个  $\beta$  位(主链亚甲基和侧甲基)均有氢原子。如果转移的氢自由基来源于主链  $\beta$  位的亚甲基,将生成 1,1,2-三取代末端双键,而如果来源于链末端  $\beta$  位的侧甲基,将生成 1,1-二取代的末端双键(示意图 1)。对甲基丙烯酸甲酯自由基聚合双基歧化终止机理,是上述两种氢自由基转移机制并存,还是只存在其中的一种氢自由基转移机制,以及是哪一种氢自由基转移机制,并没有确凿的证据。明确甲基丙烯酸酯自由基聚合双基歧化终止机理,对采用 NMR 分析聚合物结构,确定 NMR 信号的归属,最终彻底厘清这类单体自由基聚合链终止机理;优化设置聚合反应条件,控制聚合物结构都是重要的基础工作。本文以 BPO 为引发剂合成聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA,以 NMR 分析聚合物结构,结合 PMMA 与苯乙烯的共聚合反应行为对甲基丙烯酸甲酯链自由基双基歧化终止机理进行了研究。



PSt: X = Ar, Y = H; PMMA: X = -COOCH<sub>3</sub>, Y = -CH<sub>3</sub>; R: initiator fragment, ~~~~: polymer chain.

示意图 1 常规自由基聚合链自由基终止机理

Scheme 1 Termination mechanism of the chain radicals in free-radical polymerization

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及纯化

甲基丙烯酸甲酯(MMA),苯乙烯(St)均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司,5%的氢氧化钠水溶液洗涤 3 次,再用蒸馏水洗涤 3 次,加氯化钙搅拌干燥过夜后减压蒸馏。过氧化二苯甲酰

(BPO),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司,三氯甲烷与无水甲醇重结晶。偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,济南威振化工有限公司,无水乙醇重结晶。其他试剂均为国药集团化学试剂有限公司分析纯试剂,直接使用。

### 1.2 PMMA 与苯乙烯共聚合反应

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯

(PSt)参照均聚物合成:将 MMA (1.0 g, 10 mmol)、BPO (0.24 g, 1 mmol)和溶剂苯(4.0 g)加入到装有磁力搅拌子的 50 mL 的反应瓶中,液氮冷冻抽真空后充入氩气循环 3 次,解冻搅拌均匀后入 80 °C 的油浴反应。聚合至油状物时结束反应,用过量石油醚沉淀得到 PMMA,再溶解在四氢呋喃(THF)中,然后在石油醚中再沉淀,如此循环 3 次后 60 °C 下真空干燥得到 PMMA,  $M_{n,SEC} = 4500$  g/mol, PDI=1.55。按照 PMMA 合成方法合成 PSt 参照均聚物,  $M_{n,SEC} = 4700$  g/mol, PDI=1.51。

PMMA 与 St 共聚合:将 St (10 g, 96 mmol), PMMA (1 g, 0.22 mmol), 甲苯(15 g), 偶氮二异丁腈(0.05 g, 0.30 mmol), 加入到装有磁力搅拌子的 50 mL 的反应瓶中,液氮冷冻抽真空后充入氩气循环 3 次,解冻搅拌均匀后入 70 °C 油浴反应,聚合结束后加入 THF 溶解稀释,在体积比为 2:1 的乙醇与丙酮混合液中沉淀,由此保证未聚合的 PMMA 不被沉淀析出,得到的聚合物再溶解在 THF 中,然后在体积比为 2:1 的乙醇与丙酮混合液中再沉淀,如此循环 3 次,在 60 °C 下真空干燥聚合产物。同时将沉淀液收集进行旋蒸,得到未反应的 PMMA,溶解在 THF 中,然后在石油醚中再沉淀,如此循环 3 次后在 60 °C 下真空干燥。

### 1.3 测试与表征

美国 Waters 公司 1515 型体积排除色谱仪测

试聚合物相对分子质量及分布,四氢呋喃为流动相,测试流速 1 mL/min,聚甲基丙烯酸甲酯为标样。瑞士 Bruker 公司 ARX-500 型核磁共振波谱仪测试聚合物结构,溶剂为氘代氯仿( $CDCl_3$ ),内标为四甲基硅烷,分辨率 $<0.2$  Hz,灵敏度 $>100$ 。

## 2 结果与讨论

过氧化二苯甲酰(BPO)引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)的自由基聚合反应和双基歧化终止历程如示意图 2 所示。BPO 分解生成苯甲酰初级自由基,苯甲酰初级自由基可以引发单体生成链引发自由基,也可以与链自由基发生初级终止反应,还可以脱除二氧化碳生成苯初级自由基。同样,苯初级自由基也可以引发单体聚合或者与链自由基发生初级终止反应。经典自由基聚合理论认为, MMA 自由基聚合链终止以双基歧化终止为主,分别生成饱和末端结构的 PMMA 和带有末端双键的 PMMA。由示意图 2 可知,歧化终止时,不同的氢自由基转移机制生成的端双键结构将存在显著差别。当转移氢自由基来源于  $\beta$  位的侧甲基时( $k_{td1}$ ),将生成 1,1-二取代末端双键;当转移氢自由基来源于  $\beta$  位的主链亚甲基时( $k_{td2}$ ),则生成 1,1,2-三取代末端双键。歧化终止时是单一的氢自由基转移机制还是混合的氢自由基转移机制,如果是前者,那么是哪一种机制是本文所关注的问题。

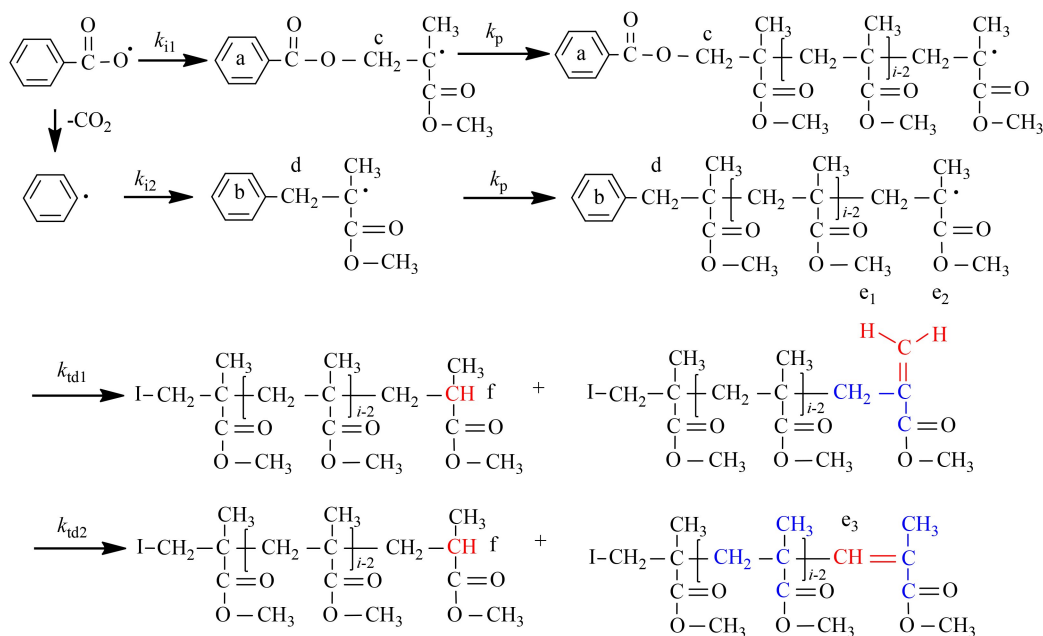


示意图 2 BPO 引发的 MMA 自由基聚合双基歧化终止反应

Scheme 2 Possible bimolecular disproportionation termination of MMA initiate by BPO

图 1 是 BPO 为引发剂合成的 PMMA 的  $^1\text{H-NMR}$  谱,  $\delta=7.37\sim 8.15$  的 NMR 信号 a 应该归属于聚合物中苯甲酸酯苯环上的氢 ( $\text{Ar}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ )。  $\delta=6.85\sim 7.32$  的 NMR 信号 b 应该归属于苯自由基进入聚合物链的苯环上的氢 ( $\text{Ar}-$ )，说明苯甲酰自由基发生了明显的脱羧反应。化学位移在  $\delta=4.05\sim 4.50$  的 NMR 信号 c 应该归属于苯甲酰初级自由基引发 MMA 聚合形成的苯甲酸一级酯结构中亚甲基上的氢 ( $\text{Ar}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ )。化学位移在  $\delta=2.80\sim 3.10$  的 NMR 信号 d 应该归属于聚合物中苯初级自由基引发 MMA 聚合生成的与苯环相连接的亚甲基上的氢 ( $\text{Ar}-\text{CH}_2-$ )。值得注意的是  $S_a/5 > S_c/2$ ,  $S_b/5 > S_d/2$ , 说明苯甲酰和苯初级自由基除引发聚合外, 还与链自由基发生了初级终止反应。歧化终止生成的 PMMA 饱和末端氢 f 信号位于  $\delta=2.25\sim 2.65$ , 化学位移在  $\delta=6.20$  和  $5.47$  的 NMR 信号应该归属于链自由基歧化终止生成的末端双键上的氢。首先, 其出峰位置与甲基丙烯酸酯双键氢的化学位移值相当; 其次, 两个峰的面积相等。可以初步认为, 双基歧化终止转移的氢自由基来源于链自由基末端  $\beta$  位的侧甲基。

由示意图 2 可知, 两种不同末端双键氢的远程异核相关碳原子数明显不同, 当转移氢自由基来源于  $\beta$  位的侧甲基时, 远程相关的碳原子为 3 种类型, 共计 3 个: 分别为近邻的 1 个羰基碳原子, 双键的另外 1 个碳原子, 聚合物主链上近邻的 1 个亚甲基碳原子。而当转移的氢自由基来源于  $\beta$  位主链亚甲基时, 与末端双键氢相关的碳原子为 5 种类型, 共计 7 个: 分别为近邻的 2 个羰基碳原

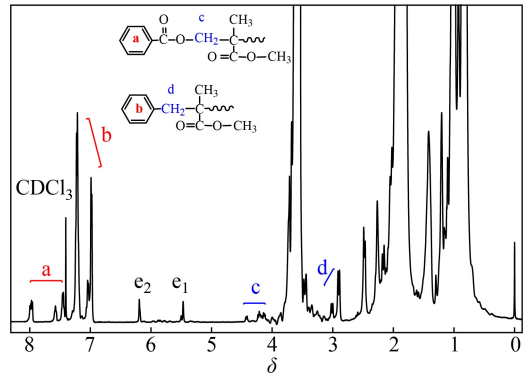


图 1 BPO 引发的 PMMA  $^1\text{H-NMR}$  谱  
Figure 1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the PMMA initiated by BPO

子, 双键的另外 1 个碳原子, 聚合物主链上的近邻的 1 个亚甲基碳原子, 聚合物侧基上近邻的 2 个甲基碳原子, 还有聚合物主链上的近邻的 1 个季碳原子。因此, 根据末端双键氢远程相关的碳原子数目可以得到确凿的信息支撑, 即远程异核相关 NMR 分析可以提供证据。图 2(A) 是 BPO 引发的 PMMA 因歧化终止生成的末端双键氢的远程异核相关 NMR 谱 (HMBC 谱)。由图可见, 与末端双键氢远程相关的碳原子数为 3, 羰基碳原子 ( $\delta=167.53$ ), 双键另外一个碳原子 ( $\delta=136.64$ ) 和聚合物主链的亚甲基碳 ( $\delta=43.72$ )。由此可以进一步判断双基歧化终止转移的氢自由基来源于链自由基末端  $\beta$  位的侧甲基。图 2(B) 是末端双键氢的近程异核相关 NMR 谱 (HSQC-NMR 谱), 清楚地表明化学位移  $\delta$  为  $6.20$  和  $5.47$  的双键氢键接于同一个碳原子上, 该碳原子的化学位移为  $128.49$ 。

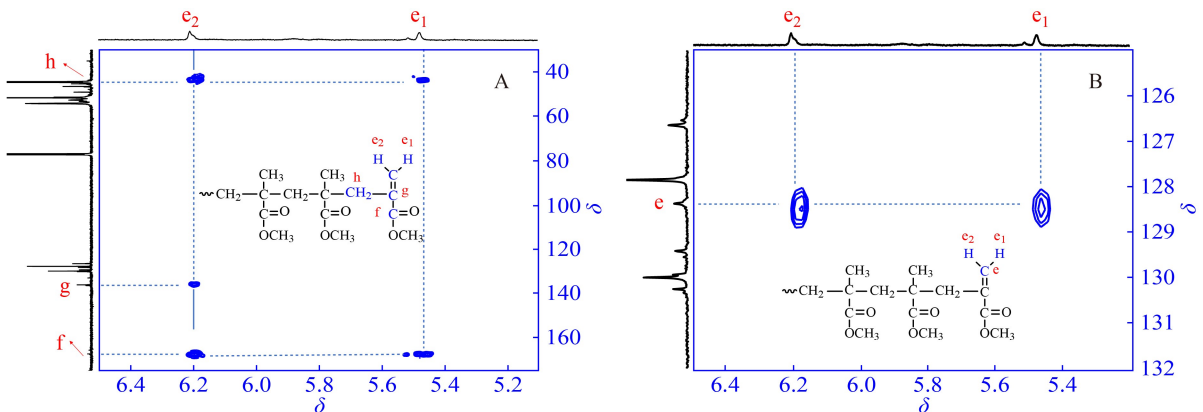


图 2 BPO 引发的 PMMA 末端双键 HMBC-NMR (A) 和 HSQC-NMR 谱 (B)

Figure 2 HMBC-NMR (A) and HSQC-NMR (B) spectra of the end double bond in PMMA initiated by BPO

图 3 是 PMMA 歧化终止末端双键碳的  $^{13}\text{C}$ -NMR 和 DEPT135-NMR 谱。显然,  $\delta=136.64$  的末端双键碳原子 g 不出现相应的 DEPT 信号, 说明它没有键接氢原子; 而  $\delta=128.49$  的末端双键碳原子 e 有向下的 DEPT 信号, 说明其链接的氢原子数目为偶数, 也就是说末端双键碳原子 e 上有 2 个氢。这一结果与从  $^1\text{H}$ -NMR、HMBC-NMR 和 HSQC-NMR 谱图得到的结论完全吻合。图中化学位移  $\delta=136.29$  处是苯初级自由基进入聚合物后苯环上季碳原子, 因为没有键接氢原子, 所以不出现 DEPT 信号;  $\delta=128.44$  是苯甲酰初级自由基进入聚合物后苯环上间位碳信号, 因为它键接一个氢原子, 即单数个氢原子, 所以出现向上的 DEPT 信号。

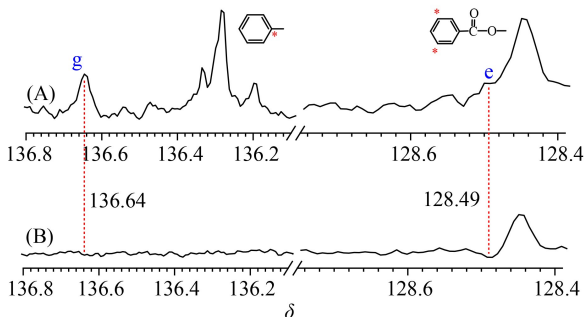


图 3 BPO 引发的 PMMA 末端双键  $^{13}\text{C}$ -NMR (A) 和 DEPT135-NMR 谱 (B)

Figure 3  $^{13}\text{C}$ -NMR (A) and DEPT135-NMR (B) spectra of the end double bond in PMMA initiated by BPO

根据链锁聚合反应理论, 除 1,1-二苯双取代外, 1,1-双取代双键都可以发生聚合, 除取代基为原子半径较小的氟外, 1,2-二取代双键因位阻效应都不能聚合。为此以 AIBN 为引发剂, 以苯乙烯和合成的 PMMA 组成聚合体系, 考察 PMMA 末端双键的聚合反应行为。如示意图 2 所示, 链自由基末端  $\beta$  位的侧甲基氢自由基转移后生成的末端双键为 1,1-二取代双键, 相当于甲基丙烯酸酯型的 PMMA 大分子单体, 应该可以与苯乙烯共聚生成接枝共聚物 PS-g-PMMA。图 4 是原始 PMMA (图 4A), PMMA 与苯乙烯组成反应体系, AIBN 引发共聚反应后沉淀液内回收得到的残留 PMMA (图 4B) 和苯乙烯-PMMA 共聚物 (图 4C) 的 SEC 曲线。曲线 A 和曲线 B 形状几乎完全一致, 其分子量和分子量分布也在可以比较的范围之内; 由曲线 C 可见共聚物内几乎没有原始 PMMA 游离存在, 说明体积比为 1/2 的丙酮/乙

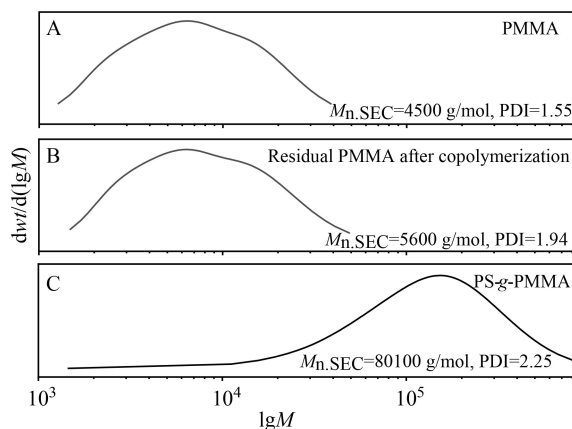


图 4 原料 PMMA (A), 共聚反应残留 PMMA (B) 和接枝共聚物 PS-g-PMMA (C) 的 SEC 曲线

Figure 4 SEC curves of the raw PMMA (A), the residual PMMA (B) and PS-g-PMMA (C)

醇为沉淀剂, 有效地分离了未参加聚合的 PMMA。

图 5(A) 是 PMMA 与 St 在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  下由 AIBN 引发共聚后沉淀得到产物  $^1\text{H}$ -NMR 谱。化学位移在  $\delta=3.59$  的信号 b 归属于 PMMA 上甲氧基的氢 ( $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 化学位移在  $6.34\sim 7.27$  的信号 a 归属于共聚物中苯乙烯结构单元苯环上的氢 ( $-\text{Ar}$ )。综上所述, 可以确证 PMMA 中的末端双键与苯乙烯发生了共聚反应, 间接证明是链自由基末端  $\beta$  位的甲基发生氢自由基转移机制进行歧化终止, 生成了可以聚合的 1,1-二取代的甲基丙烯酸酯型末端双键。图 5(B) 是苯乙烯均聚物的  $^1\text{H}$ -NMR 谱, 显然在  $\delta=3.59$  附近没有任何 NMR 信号。证明图 5(A) 中  $\delta=3.59$  的 NMR 信号来源于 PMMA 末端双键与苯乙烯的共聚反应, 使聚合物带有 MMA 结构单元, 即 MMA 自由基聚合歧化终止生成的末端双键是 1,1-二取代双键, 换言之, MMA 自由基聚合歧化终止是链自由基  $\beta$  位甲基发生氢自由基转移机制。

图 6 是共聚反应体系沉淀液收集物的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图, 从图中可以看出: 除对应于 PMMA 末端双键,  $\delta=6.20$  和  $5.47$  处没有可以检测出的 NMR 信号外, 谱图与原始 PMMA 谱图几乎完全一致 (图 1), 表明带末端双键的 PMMA 几乎完全参加聚合, 而且体系内也不存在其他类型的碳碳双键。由此进一步说明甲基丙烯酸甲酯自由基聚合双基歧化终止为单一氢自由基转移机理, 即链自由基末端  $\beta$  位的甲基氢自由基转移机理。

双基歧化终止机理取决于链自由基的结构, 与引发剂的种类和结构无关, 也与聚合物的分子

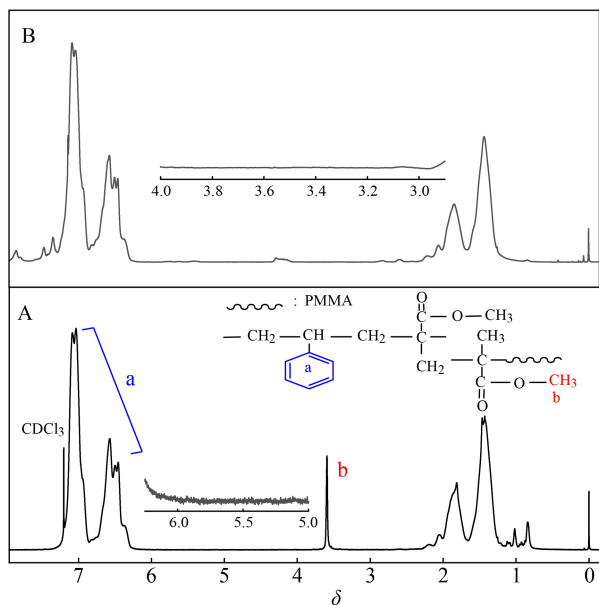


图 5 AIBN 引发的 PSSt-g-PMMA (A) 和 BPO 引发的 PSSt (B) <sup>1</sup>H-NMR 谱

Figure 5 <sup>1</sup>H-NMR spectra of PSSt-g-PMMA initiated by AIBN (A) and PSSt initiated by BPO (B)

### 3 结论

<sup>1</sup>H-NMR 分析表明,与单体 MMA 相似,自由基聚合合成的 PMMA 在  $\delta=6.20$  和  $5.47$  处有对应于聚合物末端双键氢的 NMR 信号。近程异核相关 NMR 分析证明该碳-碳双键其中一个 C 的  $\delta=128.49$ , 远程异核相关 NMR 分析证明另外一个 C 的  $\delta=136.64$ 。远程异核相关和近程异核相关 NMR 谱,<sup>13</sup>C-NMR 谱和 DEPT-135 NMR 谱确证:双基歧化终止为链自由基末端  $\beta$  位的甲基氢自由基转移机理,生成 1,1-二取代甲基丙烯酸酯型双键。自由基共聚合反应证实末端双键可以与苯乙烯进行共聚合,再一次证明是链自由基末端  $\beta$  位的甲基氢自由基转移生成 1,1-二取代的末端双键的双基歧化终止机理。除双基歧化终止外,体系内还明显存在苯甲酰和苯初级自由基与链自由基间的初级终止反应。

### 参考文献:

- [ 1 ] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, **1953**.
- [ 2 ] Odian, G. *Principles of polymerization*, 4<sup>ed</sup>. Hoboken: John Wiley & Sons: **2004**, 198-332.
- [ 3 ] 潘祖仁. 高分子化学. 第五版. 北京: 化学工业出版社, **2011**.
- [ 4 ] Hensley, D. R.; Goodrich, S. D.; Huckstep, A. Y.; Harwood, H. J.; Rinaldi, P. L. 2D-INADEQUATE NMR evidence for the termination mechanism of styrene free-radical polymerization. *Macromolecules*, **1995**, 28(5), 1586-1591.
- [ 5 ] Jiang, Q. M.; Xia, D. Y.; Liu, C.; Jiang, Q. L.; Li, J. H.; Han, B.; Jiang, B. B.; Huang, W. Y.; Xue, X. Q.; Yang, H. J.; Jiang, L.; Dai, Q. Does bimolecular termination dominate in benzoyl peroxide initiated styrene free-radical polymerization? *Polymer*, **2020**, 189, 122184.
- [ 6 ] Derboven, P.; D'hooge, D. R.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; Barner-Kowollik, C. The long and the short of radical polymerization. *Macromolecules*, **2015**, 48(3), 492-501.
- [ 7 ] Marien, Y. W.; van Steenberge, P. H. M.; Barner-Kowollik, C.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; D'hooge, D. R. Kinetic Monte Carlo modeling extracts information on chain initiation and termination from complete PLP-SEC traces. *Macromolecules*, **2017**, 50(4), 1371-1385.

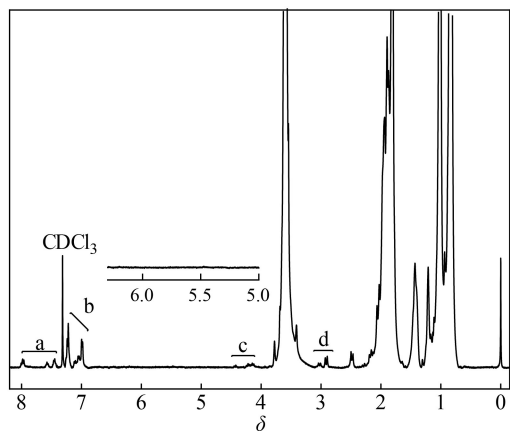


图 6 沉淀液中残留聚合物的<sup>1</sup>H-NMR 谱

Figure 6 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the residual polymer in the solution

量无关,因此上述甲基丙烯酸甲酯链自由基末端  $\beta$  位的甲基氢自由基转移双基歧化终止机理具有普适性。如前所述,苯甲酰和苯初级自由基除引发单体聚合,还明显发生了与链自由基间的初级终止反应。聚合反应条件下,体系内各种终止反应的影响因素中,何种终止机制占有主导地位,还有赖于进行更为细致的 NMR 信号归属指认和定量研究,相关内容将在后续作进一步报道。

- [ 8 ] Kattner, H. ; Buback, M. Chain-length-dependent termination of styrene bulk polymerization up to high degrees of monomer conversion. *Macromolecules*, **2017**, 50(14), 5308-5314.
- [ 9 ] Kattner, H. ; Drawe, P. ; Buback, M. Chain-length-dependent termination of sodium methacrylate polymerization in aqueous solution studied by SP-PLP-EPR. *Macromolecules*, **2017**, 50 ( 4 ), 1386-1393.
- [10] Kattner, H. ; Buback, M. Propagation and chain-length-dependent termination rate coefficients deduced from a single SP-PLP-EPR experiment. *Macromolecules*, **2016**, 49(10), 3716-3722.
- [11] Kim, J. U. ; O'Shaughnessy, B. Laser pulse control of high-conversion free radical polymerization. *Macromolecules*, **2004**, 37(4), 1630-1640.
- [12] Barner-Kowollik, C. ; Russell, G. T. Chain-length-dependent termination in radical polymerization; subtle revolution in tackling a long-standing challenge. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34 (11), 1211-1259.
- [13] Han, H. F. ; Li, J. H. ; Huang, W. Y. ; Jiang, Q. M. ; Jiang, L. ; Xue, X. Q. ; Yang, H. J. ; Jiang, B. B. Initiation and termination in styrene free-radical polymerization initiated by redox initiation. *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, 221(22), 2000277.