



수용액 내에서 수용성개시제를 이용한 단분산성 폴리메타크릴산의 용액중합

문지연* · 정경호 · 박문수†

*코스모신소재, 수원대학교 공과대학 신소재공학과
접수일(2013년 10월 28일), 수정일(2013년 11월 6일), 게재확정일(2013년 11월 18일)

Preparation of Monodisperse Poly(Methacrylic acid) with a Water-Soluble Initiator by Solution Polymerization in the Aqueous Phase

Jiyeon Moon*, Kyungho Chung and Moonsoo Park†

*Cosmo AM&T, Chungju 380-832 Korea

Department of Polymer Engineering, University of Suwon, Hwaseong 445-743 Korea

(Received October 28, 2013, Revised November 6, 2013, Accepted November 18, 2013)

요약 : 수용성 단량체인 메타크릴산 (MAA) 을 단량체로 potassium persulfate (KPS) 를 개시제로 이용하여 70°C 에서 90°C 사이의 선택된 온도에서 용액중합을 진행하였다. 물에 대한 메타크릴산의 농도가 감소하거나 개시제의 농도가 증가하면 분자량은 감소하였다. 중합반응온도는 폴리메타크릴산 (PMAA) 의 분자량에 크게 영향을 미치지 않았다. Weissenberg 효과는 대부분의 반응온도에서 나타났으며, 90°C에서는 약하게 관찰되었다. 대부분의 중합반응에서 분산성지수는 1.5 이하로 관찰되었다. 교반속도가 증가하면서 분자량은 점진적으로 증가하다, 교반속도가 800 rpm에 이르면서 수평균 및 중량평균분자량이 동일하게 791,000 g/mol의 분자량을 갖는 단분산성의 PMAA가 구하여졌다. 유리전이온도는 162°C로 측정되었다.

ABSTRACT : Solution polymerization was conducted with water-soluble methacrylic acid (MAA) as a monomer and potassium persulfate (KPS) as an initiator at a selected temperature between 70°C and 90°C. When the ratio between MAA and water was reduced or initiator concentration increased, molecular weights decreased. Molecular weights of poly(methacrylic acid) (PMAA) showed nearly no dependence on reaction temperature. The Weissenberg effect was observed in most polymerization reactions, while its effect weakened at 90°C. The polydispersity index was less than 1.5 in most of the reactions. An increase in the stirring speed produced PMAAs with increasing molecular weights. When the stirring speed reached 800 rpm, we retrieved a monodisperse PMAA with both the number and weight average molecular weights of 791,000 g/mol. The glass transition temperature was found to be 162°C.

Keywords : solution polymerization, water-soluble methacrylic acid, Weissenberg effect, stirring speed, monodisperse PMAA

I. 서론

수용성고분자인 poly(acrylic acid), poly(acrylamide), poly(methacrylic acid)는 가장 단순한 형태의 합성전해질이다. 이러한 수용성고분자는 수용액에 소량만을 첨가하여도 점도를 상대적으로 크게 향상시킬 수 있는 특성과 수소결합으로 인하여 나타나는 물성으로 많은 연구의 대상이 되고 있다.¹⁻⁷ 이 중 poly(methacrylic acid) (PMAA)는 이온화의 정도와 분자량의 차이에 따라 코일구조 (hypercoiled structure)로부터 밀집된 송이구조 (packed cluster structure)까지 단계적으로 입체형태 (conforma-

tion)를 달리 하는 것으로 알려져 있다.⁸ 이러한 특성은 자극에 예민한 (stimuli-sensitive) hydrogel에로의 응용 뿐만 아니라, 선택적 투과막 (selective membrane), 이온교환수지, 약물전달, 화장품, 접착제, 폐수정화 등의 분야에서도 이용되고 있다.⁹

일반적으로 물을 반응매체로 하는 수용액에서의 수용성 단량체의 중합반응은 유기용매를 사용하는 중합반응에 비교하여 반응속도가 크게 증가하는 특징을 나타낸다. 이러한 반응속도의 증가는 물에 의한 용매화 (solvation)로 라디칼과 단량체의 반응성이 증가하면서 나타나는 현상이다. Beuermann 등¹은 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone과 단량체로 MAA 및 AA를 선택하고 pulsed laser polymerization (PLP) 방법을 이용하여 25°C에서의 반응성을 비교한 결과 단량체의

*Corresponding Author. E-mail: amparks@suwon.ac.kr

농도가 1.4 mol/l (12.3 wt%)의 경우 AA의 성장속도상수 (k_p)는 MAA의 성장속도상수의 약 35배에 이르렀으며 이 비는 반응 온도에 거의 무관한 것으로 나타났다. 또한, 성장반응속도상수는 pH의 함수로서 이온화가 증가할수록 성장반응속도는 감소하며 이러한 경향은 MAA의 경우에도 동일한 것으로 파악하였다. 나아가서 Bauermann 등¹⁰은 동일한 중합방법을 이용하여 15~80°C의 온도범위와 단량체의 농도를 1~100%, 개시제의 농도를 $0.1 \cdot 10^{-3} \sim 20 \cdot 10^{-3}$ mol/l의 범위에서 중합반응을 진행하여 성장반응속도를 측정하였다. 그 결과 성장반응속도는 반응온도에 비례하였으며, 개시제의 농도에는 거의 무관하였으나, 단량체의 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 보고하고 있다. 이러한 현상은 지용성 단량체를 이용한 일반적인 유기용매에서의 중합반응에서 성장반응속도는 온도와 개시제 및 단량체의 농도에 비례하는 점과 대조적이다. 한편으로 분자량은 단량체의 농도 및 반응온도의 증가에 비례하여 증가하였으나, 개시제의 농도는 동일한 반응온도에서 분자량에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보고하고 있다. Barth¹¹ 등은 MAA를 단량체 (10 weight%)로 2-hydroxy-2-methyl propiophenone을 개시제로 선택하여 50°C에서 종결 (termination) 메커니즘을 관찰한 결과 종결반응속도상수 (k_t)를 $4.17 \times 10^{11} \exp(-2250/T)$ liter/mol·sec로 보고하였다.

본 연구에서는 위에 언급한 광분해 혹은 지용성 개시제와는 달리 수용성 열분해 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 선택하고 MAA를 단량체로 선택하여 중합반응을 진행하였다. 반응매체는 물을, 반응온도는 KPS의 반감기를 고려하여 70, 80 및 90°C를 선택하고 반응조건을 달리하며 중합반응을 진행하였다.

II. 실험

1. 실험재료 및 시약

단량체로 사용한 methacrylic acid (MAA) 및 개시제인 potassium persulfate (KPS)는 순정화학제품이다. 단량체와 개시제는 구입한 대로 사용하였다. 증류수는 실험실에서 제조하여 사용하였으며, 질소가스는 수기가스사로부터 구입하여 사용하였다.

2. 반응장치

반응은 1-liter kettle 반응기에 냉각기, 질소튜브 및 온도계를 부착하여 사용하였다. 반응기는 항온조에 담구어 일정온도를 유지하도록 하였다. 콘텐서의 끝부분은 물이 담긴 비이커에 넣어 단량체의 유실을 최소화하였다. 반응물 내에 질소가스를 유입하여 산소라디칼로 인한 부반응을 최소화하였다.

3. 반응절차

상온에서 단량체인 MAA를 반응매체인 물과 혼합한 후 1시간 동안 자석교반기로 혼합하며 용해도를 확인하였다. 단량체는 30°C의 온도에서 완전히 용해한 후 선택한 배합비에 따라 적정량의 증류수와 혼합한 후 반응기에 투입하였다. 개시제로 선택한 KPS는 정제하지 않고 사용하였으며, 상온에서 40 ml의 증류수에 넣은 후 30분 동안 용해한 후 반응에 투입하였다. 단량체는 30°C의 온도에서 완전히 용해한 후 선택한 배합비에 따라 적정량의 증류수와 혼합한 후 반응기에 투입하였다.

중합반응은 70~90°C의 선택된 온도에서 일반적으로 6시간 동안 반응을 진행하였다. 시료는 주어진 시간마다 일정량을 추출하여 물성 측정에 사용하였다. 반응기에는 콘텐서를 부착하고 질소가스를 유입하여 산소라디칼의 형성을 최소화하였다. 반응속도는 대부분의 경우 200 rpm을 표준조건으로 설정하고 적용하였다. 반응을 종료하면 반응물을 -5°C에서 30분 동안 급냉한 후 2°C의 냉장실에서 보관하였다.

4. 물성분석

반응물의 형상은 Nikon사의 Labphoto-2 광학현미경으로 관찰하였다. 열분석은 Perkin-Elmer 사의 Pyris 6 DSC를 이용하였다. 재현성을 확인하기 위하여 indium 표준시료를 이용하여 수차에 걸쳐 확인 후 유리전이온도를 측정하였다. 시료는 2분에 걸쳐 상온에서 300°C 까지 온도를 상승시킨 후 급냉하고 5분 후 10°C/min의 속도로 가열하며 유리전이온도를 측정하였다. 분자량은 수용성 겔투과크로마토그래피 (Waters GPC, Breeze System)를 이용하여 수평균분자량과 중량평균분자량을 측정하였다. Calibration curve는 pulluran 표준시료를 이용하였으며, 용매로는 0.02 N NaNO₃ 용액을 사용하였다. 관능기는 FT-IR (Jasco FT-IR 4100LE)를 이용하여 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

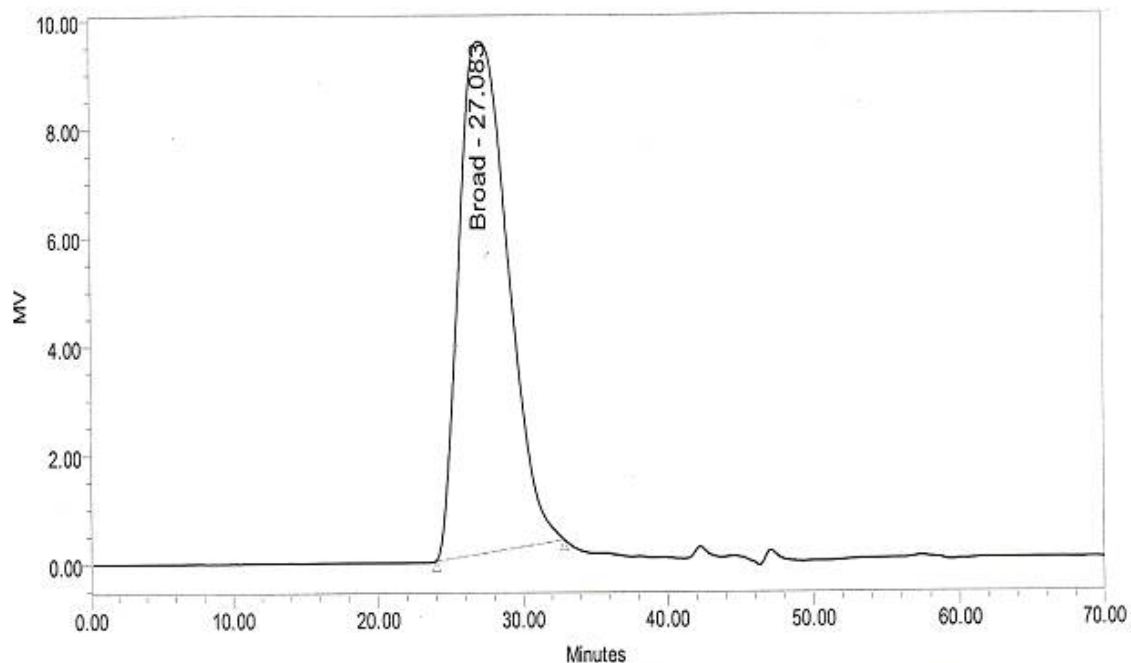
수용성 단량체인 methyl acrylic acid (MMA)와 수용성 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 이용하여 용액중합을 진행하였다. 반응온도는 70°C, 80°C 및 90°C의 세 종류를 선택하였다. 1 liter의 kettle 반응기를 이용하여 단량체와 증류수를 합한 부피를 440 ml로 고정하고 중합반응을 진행하였다. 중합반응을 시작하기 전에 정량한 MAA를 30°C에서 녹인 후 용해를 확인하고 반응기에 투입하였다. 대부분의 반응에서 교반속도는 200 rpm으로 설정하고 반응을 진행하였다. 중합반응으로 형성된 poly(methacrylic acid) (PMAA)는 점도를 갖는 투명한 고분자 용액으로 구하여졌다. 반응을 종료한 후에는 냉동실 (-5°C)에 넣어 30분에 걸쳐 급냉한 후 2°C의 냉장실에서 보관한 후 물성 측정에 이용하였다.

Table 1. Variation of Molecular Weights of Poly(methacrylic acid) as a Function of Reaction Time in a Solution Polymerization of 0.96 mol/l Methacrylic Acid with 0.67 mmol/l Potassium Persulfate at 80°C

ID	Initiator	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
	time		
PMAA11	1 h	384,200	454,400
PMAA12	2 h	362,700	432,600
PMAA13	3 h	359,700	441,100
PMAA14	4 h	403,300	463,900
PMAA15	5 h	359,100	438,000
PMAA16	6 h	332,200	417,300
PMAA17	7 h	329,100	438,000

Table 1은 80°C에서 반응시간에 따른 PMAA의 분자량의 변화를 보여주고 있다. 개시제 (80 mg)는 단량체 (40 ml) 대비 0.2 wt% (0.67 mmol/l)를 투입하였다. 수용성 단량체로 수용성 고분자를 중합하는 경우 수차례에 걸쳐 반응전환율 측정을 시도하였으나 점도로 인한 시료 추출의 어려움과 건조 시의 증발로 인하여 반응전환율을 구할 수 없었다. Methyl methacrylate를 단량체로 메탄올과 물의 혼합용매를 반응매체로 하는 분산

(dispersion) 중합에서 평균분자량은 반응시간의 경과와 함께 초기에는 점차적으로 증가하다 반응전환율이 70 %에 이르면서 증가의 폭이 크게 감소하면서 분자량이 거의 일정하게 관찰되었다.¹² 이에 근거하여 본 연구에서는 분자량이 거의 일정한 값에 도달하는 시점을 중합반응의 분자량이 안정한 값에 이르는 시점으로 추정하고 반응시간에 따라 분자량을 측정하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 반응시간에 따른 수평균 및 중량평균 분자량은 약간의 편차는 있으나 오차 범위 내에서 거의 동일하게 관찰되었다. 또한 분자량은 반응 시작 후 한 시간째부터 높은 분자량을 나타내고 있다. Beuermann 등은 물을 반응매체로 하고 MAA와 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone을 이용하여 50°C 및 2000 bar에서 pulsed laser polymerization (PLP) 방법을 이용하여 반응을 진행한 결과 개시제의 농도가 0.55 mmol/l의 경우 단량체의 농도가 30 wt%와 60 wt%에서는 반응 개시 후 2시간 30분이 경과하면서 단량체가 거의 소모되는 것으로 보고하고 있다.² 본 실험에서 사용한 열분해 수용성개시제인 KPS (0.67 mmol/l)의 경우 수평균 및 중량평균분자량은 오차 범위 내에서 변화하며, 특히 반응 개시 후 5, 6 및 7 시간 쯤에는 거의 동일한 값으로 관찰되었다. 한편으로 반응 시작 후 약 2 시간이 경과하면서 Weissenberg



	Peak Name	RT	Area	% Area	Height	Mz+1 (Daltons)	Mz (Daltons)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Polydispersity
1	Broad	27.083	2213366	100.00	9426	530109	483000	332152	417344	1.256484

Figure 1. GPC diagram of a PMAA prepared by solution polymerization with 0.96 mol/l methacrylic acid with 0.67 mmol/l potassium persulfate at 80°C (PMAA16).

Table 2. Variation of Molecular Weights of Poly(methacrylic acid) as a Function of Monomer Concentration in a Solution Polymerization of Varying Concentrations of Methacrylic Acid with 0.67 mmol/l Potassium Persulfate at 80 °C

ID	Ratio		C _{MAA}		Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
	Monomer	Water	wt%	mol/l		
PMAA21	20 ml	420 ml	4.17	0.48	276,400	388,100
PMAA16	40 ml	400 ml	8.37	0.96	332,200	417,300
PMAA22	80 ml	360 ml	16.9	1.93	427,500	496,500

현상이 관찰되었으며 이 현상은 반응이 진행되는 7 시간 동안 지속되었다. 고분자용액의 경우 농도가 증가하면서 사슬 얽힘(entanglement)의 빈도가 증가하고 이는 고분자용액이 나타내는 점탄성에서의 탄성을 증가시키는 요인으로 작용한다. 본 연구에서 진행한 중합반응에서도 수용액 내에서의 PMAA의 분자량이 증가하면서 고분자의 사슬 얽힘의 농도가 증가하고 그 결과 고분자용액이 반응기 내에서의 중심축을 따라 올라가는 Weissenberg 효과로 나타난 것으로 사료된다.

PMAA는 수용성이 우수하며 또한 수소결합으로 인하여 수용액 내에서 안정성을 나타내므로,¹ 본 연구에서는 중간 반응 시간인 6 시간을 기준 시간으로 고정하고 분자량을 측정하여 다른 조건에서의 중합반응에서 구한 분자량과 비교하였다. Figure 1은 표준배합비로 반응한 PMAA (PMAA16)의 분자량을 GPC로 측정한 결과를 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 분자량은 단일 피크를 나타내고 있다. Beuermann 등¹의 실험 결과와 대비하는 경우 반응 방식과 재료 및 농도의 차이로 인하여 직접적인 비교는 어려우나 분자량이 크게 증가한 것으로 관찰되었다. Figure 2는 PMAA16의 FT-IR spectrum의

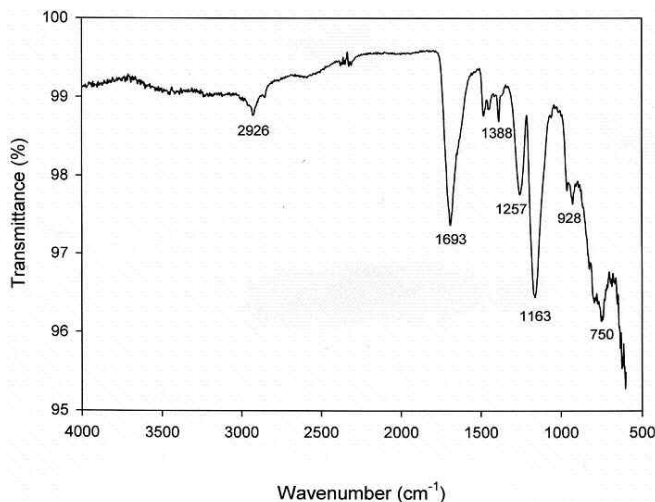


Figure 2. FT-IR spectra of a PMAA prepared by solution polymerization with 0.96 mol/l methacrylic acid with 0.67 mmol/l potassium persulfate at 80 °C (PMAA16).

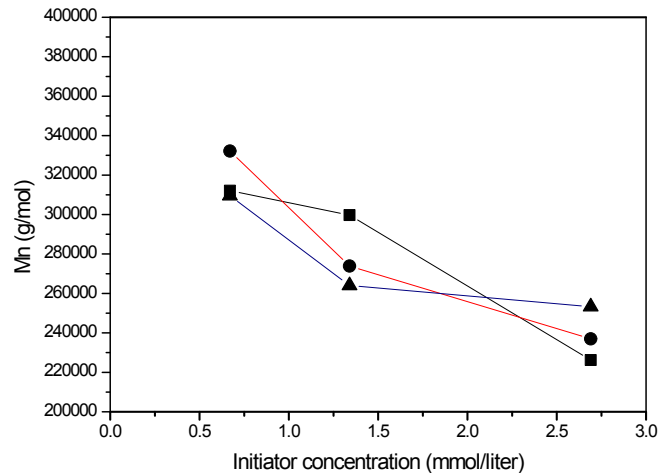


Figure 3. Variation of number average molecular weights of PMAA prepared by solution polymerization with 0.96 mol/l methacrylic acid as a function of the initiator concentration and reaction temperature : ■ 70 °C, ● 80 °C, ◆ 90 °C.

결과를 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 1693 cm⁻¹에서 카르복시산의 carbonyl 기가 관찰되었으며, 2500~3100 cm⁻¹의 넓은 범위에서 카르복시산의 OH 피크가 관찰되고 있다. DSC를 이용한 유리전이온도는 162°C로 관찰되었다.

이를 바탕으로 80°C에서 KPS를 개시제 (0.67 mmol/l)로 선택하고 MAA (분자량 86.09 g/mol, 밀도 0.913 g/ml¹³)의 물에 대한 농도를 달리하며 용액중합반응을 진행하였다 (Table 2). Table 2에서 보는 바와 같이 물에 대한 단량체의 농도가 증가하면서 수평균분자량과 중량평균분자량이 증가함을 알 수 있다 (PMAA21, PMAA16 및 PMAA22). 일반적으로 지용성 단량체를 이용하는 라디칼 부가중합에서 성장 및 종결반응속도는 온도의 함수로서 온도에 비례하여 증가하는 경향을 나타낸다. 수용성 단량체를 이용한 용액중합에서의 단량체의 농도 증가에 따른 분자량의 증가는 이론식에서는 약간 벗어나는 경향을 나타내었다. Beuermann 등은 80°C에서 MAA의 용액중합반응을 진행한 결과 단량체의 농도가 증가함에 따라 성장반응속도 상수가 감소하며, 이러한 경향은 15~80°C에서 반응온도에 무관하게 나타나는 것으로 확인하였다.¹⁴ 이러한 경향은 단량체의 농도가 증가하며 물과 단량체 및 고분자 간의 수소결합으로 인한 단량체의 회전운동이 제약을 받고 이로 인하여 Arrhenius 식에서의 충돌빈도가 감소하며 발생하는 것으로 보고하고 있다. 또한 Barth 등은 5~60°C에서 MAA의 종결반응속도를 조사한 결과 단량체의 농도가 증가하며 점진적으로 감소하는 것을 관찰하였다.¹¹ 이들 논문의 경우에서도 분자량은 모두 단량체의 농도 증가에 비례하여 증가하였다.

Figure 3은 단량체 농도를 0.96 mol/l로 고정하고 개시제와 반응온도를 변화시키면서 중합반응을 진행한 결과 구하여진 PMAA의 수평균분자량의 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서

Table 3. Variation of Molecular Weights of Poly(methacrylic acid) as a Function of Stirring Speed in a Solution Polymerization of 0.96 mol/l Methacrylic acid with 0.67 mmol/l Potassium Persulfate at 80°C

ID	Stirring speed (rpm)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	polydispersity index
PMAA31	100	216,000	342,600	1.59
PMAA16	200	332,200	417,300	1.26
PMAA32	400	737,200	739,300	1.00
PMAA33	800	791,800	791,800	1.00

보는 바와 같이 선택한 세 종류의 반응온도에서 개시제의 농도를 0.67 mmol/l에서 2.69 mmol/l로 증가하면서 모든 경우에 수평균분자량은 감소하고 있다. 이는 중합평균분자량에서도 유사한 경향을 나타내었다. 분자량의 감소 폭은 온도에 따라 차이를 나타내나 반응온도가 증가하며 그 폭이 줄어드는 것으로 관찰되었다. 일반적인 라디칼 부가중합의 경우 수평균분자량은 개시제의 농도를 두 배 증가하면 0.707배로 감소하나 PMAA의 경우 감소의 폭은 온도에 따라 차이를 나타내었다. 한편으로, 동일한 개시제 농도에서 PMAA의 수평균분자량은 70, 80 및 90°C의 세 중합반응온도에 따라서는 일정한 경향을 나타내지 않았다. 이는 수용성 단량체의 경우 물에 대한 용해도가 온도에 거의 영향을 받지 않으면서 발생한 결과로 사료된다. Beuermann 등은 80°C에서 개시제의 농도가 낮은 경우 (0.11 및 0.23 mol/l) 분자량은 유사하였으나, 개시제의 농도가 높아지면서 (0.57 및 5.11 mmol/l) 분자량은 소폭으로 감소하는 것으로 보고하고 있다.¹

Table 3은 단량체 (0.96 mol/l)와 개시제 (0.67 mmol/l)의 농도를 고정하고 80°C에서 교반속도를 100 rpm에서 800 rpm까지 변화하며 네 종류의 교반속도에서 진행한 반응의 결과를 보여 주고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 중합반응에서의 교반속도가 100 rpm에서 800 rpm으로 증가하며 분자량은 점진적으로 증가하고 있다. 한편으로 분자량의 증가는 분산도를 감소시켜 400 rpm에 이르면서 분산성 지수 (polydispersity index)가 거의 1.0에 이르는 단일고분자를 이루고 있음을 관찰하였다. 나아가서 교반속도가 800 rpm에 이르는 경우 수평균분자량과 중량평균분자량은 791,800 g/mol으로 분산성지수가 1.0의 값을 나타내었다. 이러한 교반속도에 따른 분자량의 변화와 Beuermann 등¹이 보고한 분자량에 비하여 상대적으로 큰 분자량은 개시제와 반응방법의 차이로 인하여 발생할 수도 있을 것으로 추정되나 매우 이례적인 현상으로 유사한 예를 찾지 못하였다. 이러한 현상은 수용성 단량체인 MAA의 경우 교반속도가 증가하면서 앞서 언급한 수용액 내에서의 수소결합으로 인한 MAA의 회전운동에 가하여진 한계를 극복하면서 발생한 현상으로 사료된다. 그 결과 두 성장사슬이 충돌할 확률

이 증가하고 이에 따라 종결반응에서의 커플링 메커니즘이 보다 활발히 일어나면서 분자량이 크게 증가한 것으로 추정된다.

IV. 결론

수용성 단량체인 MAA와 수용성 개시제인 KPS를 이용하고 물을 반응매체로 하는 용액중합의 경우 개시제 농도 및 단량체의 농도에 따른 변화는 이론식과 정확히 일치하지는 않았으나 그 경향은 유사하였다. 한편으로 반응온도에 따라 분자량은 크게 변하지 않았으며 이는 수용성 단량체의 물에 대한 용해도가 온도에 큰 영향을 받지 않아 나타난 결과로 사료된다. 대부분의 반응에서 반응 시간이 경과하며 Weissenberg 현상을 보였으며, 이는 높은 분자량에 기인하는 것으로 판단된다. 교반속도를 증가하며 나타난 분자량의 증가는 성장사슬라디칼의 충돌횟수가 증가하고 이에 따라 종결반응이 커플링 위주의 메커니즘으로 이루어지면서 일어난 결과로 추정된다. 교반속도에 따른 분자량의 증가는 단량체의 농도, 반응온도, 개시제 농도 등의 반응조건을 변화하며 보다 더 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

References

1. S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse and I. Lacik, "Free-Radical Propagation Rate Coefficient of Nonionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution from Low Monomer Concentrations to Bulk Polymerization", *Macromolecules*, **39**, 184 (2006).
2. S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, R. A. Hutchinson, S. Kukuckova and I. Lacik, "Termination Kinetics of the Free-Radical Polymerization of Nonionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules*, **41**, 3513 (2008).
3. R. J. Minari, G. Caceros, P. Mandelli, M. M. Yossen, M. Gonzalez-Sierra, J. R. Vega and L. M. Gugliotta, "Semibatch Aqueous-Solution Polymerization of Acrylic Acid: Simultaneous Control of Molar Masses and Reaction Temperature", *Macromol. Rapid Commun.*, **5**, 223 (2011).
4. S. Muthukrishnan, E. H. Pan, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, D. Lewis and L. Barner, "Ambient Temperature RAFT Polymerization of Acrylic Acid Initiated with Ultraviolet Radiation in Aqueous Solution", *Macromolecules*, **40**, 2978 (2007).
5. M. Buback, P. Hesse and I. Lacik, "Propagation Rate Coefficient and Fraction of Mid-Chain Radicals for Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2049 (2007).
6. I. Rintoul and C. Wandrey, "Magnetic field effects on the free radical solution polymerization of acrylamide", *Polymer*, **48**, 1903 (2007).

7. B. Grassel, G. Clisson, A. Khoukh and L. Billon, "Nitroxide-mediated radical polymerization of acrylamide in water solution", *Euro. Polymer J.*, **44**, 50 (2008).
8. P. Ulanski, E. Bothe, K. Hildenbrand and C. v. Sonntag, "Free-Radical-Induced Chain Breakage and Depolymerization of Poly(methacrylic acid): Equilibrium Polymerization in Aqueous Solution at Room Temperature", *Chem. Eur. J.*, **6-21**, 3922 (2000).
9. H. Mark, N. Bikales, C. Overberger and G. Menges, "Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng", 2nd Ed., p. 560, 1989.
10. I. Lacik, L. Ucnova, S. Kukuckova, M. Buback, P. Hesse and S. Beuermann, M. Buback, "Propagation Rate Coefficient of Free-Radical Polymerization of Partially and Fully Ionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules*, **42**, 7753 (2009).
11. J. Barth and M. Buback, "SP-PLP-EPR Study into the Termination Kinetics of Methacrylic Acid Radical Polymerization in Aqueous Solution", *Macromolecules*, **44**, 1292 (2011).
12. S. Jiang, E. D. Sudo, V. L. Dimonie and M. S. El-Aasser, "Kinetics of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate: Effect of Initiator Concentration", *Macromolecules*, **40**, 4910 (2007).
13. N. F. G. Wittenberg, M. Buback and R. A. Hutchinson, "Kinetics and Modeling of Methacrylic Acid Radical Polymerization in Aqueous Solution", *Macromol. React. Eng.*, **7**, 267 (2013)
14. S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, F. Kuchta, I. Lacik and A. M. van Herk, "Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-radical Polymerization Part 6: Propagation Rate Coefficient of Methacrylic Acid in Aqueous Solution", *Pure Appl. Chem.*, **79-8**, 1463 (2007).