



폴리올레핀 기반 블록 또는 그라프트 공중합체의 정밀 제조에 대한 고찰

이종헌 · 홍성철[†]

세종대학교 나노공학과

접수일(2012년 12월 4일), 수정일(2012년 12월 12일), 게재확정일(2012년 12월 17일)

Study on the controlled preparation of polyolefin based block or graft copolymers

Jong Heon Lee and Sung Chul Hong[†]

Department of Nano Science and Technology, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwanjin-gu, Seoul 143-747,
Korea (south)

(Received December 4, 2012, Revised December 12, 2012, Accepted December 17, 2012)

요약 : 폴리올레핀은 광범위한 분야에서 이용되는 범용성 고분자로 물성이 우수하고 가격경쟁력이 높기 때문에 오랜 시간 동안 산업적 요구에 따라 발전하여 왔다. 그러나 폴리올레핀은 비극성 재료로서 다른 물질과의 상호 작용이 부족하기 때문에 그 용도가 제한되고 있다. 따라서 폴리올레핀 사슬에 극성기를 도입함으로써 그 응용 분야를 확장하기 위한 노력이 계속되고 있다. 폴리올레핀에 기능성을 부여하기 위하여 블록 공중합체 및 그라프트 공중합체로 대표되는 분절 공중합체를 합성할 수 있으며, 이러한 공중합체는 폴리올레핀 고유의 물성 손실을 최소화함과 동시에 기능성을 부여할 수 있다는 점에서 주목 받고 있다. 또한 리빙 라디칼 중합법을 이용하면 잘 제어된 구조와 조성을 가지는 공중합체를 제조할 수 있으며, 다양한 중합공정에 적용될 수 있다. 이에 따라, 본 리뷰에서는 리빙 라디칼 중합법을 이용한 폴리올레핀 기반 블록 또는 그라프트 공중합체의 제조 예들에 대하여 정리해 보았다.

ABSTRACT : Polyolefin is one of the most important commodity polymers having excellent physical properties and cost competitiveness, which has continuously broadened their market in response to a heavy demand from industry. However, the lack of polarity in polyolefin has limited its applications, especially where interactions with other materials are important. In view of the above, the incorporation of polar functional groups in polyolefin has been widely attempted. Especially, the preparations of segmented modified polyolefin copolymers, such as block and graft copolymers have been extensively investigated, since the loss of the original properties of polyolefin can be minimized while the polar segments can endow interactions with other materials. Living radical polymerization (LRP) method can be one of the most attractive synthetic tools for the preparation of the modified polyolefin block or graft copolymers. In this review, progress on the preparation of the polyolefin based block or graft copolymers through LRP technique is briefly summarized.

Keywords : polyolefin, polar functionalization, copolymer, block, graft, living radical polymerization

1. 서론

폴리올레핀은 뛰어난 물성과 낮은 가격으로 인하여 가장 큰 시장을 이루고 있는 범용고분자로서, 일반 생활용품부터 산업용 구조재료까지 매우 광범위하게 사용되는 재료이다. 그러나 폴리올레핀은 사슬이 탄화수소으로 이루어진 대표적 비극성 고분자로서, 상용화제, 접착제 등 다른 물질과의 상호 작용이 중요한 분야에의 사용이 제한된다¹. 이에 따라, 극성 단량체 또는 극성 사슬을 폴리올레핀에 도입하여 폴리올레핀

기반 극성 기능화 공중합체를 합성하는 기술은 오랜 기간 동안 중요한 연구목표 중의 하나가 되어 왔다.

폴리올레핀 기반 극성 공중합체의 제조 중, 가장 단순한 접근방법은 올레핀과 극성단량체간의 직접 공중합이다^{2,4}. 그러나 이 경우 극성기들이 중심금속의 배위위치를 방해하게 되어 공중합이 쉽지 않으며^{3,5}, 공중합에 성공한 예들이라 할 지라도 폴리올레핀 자체의 물성을 담보할 수 있는 분자량이나 결정성 등을 확보하지 못하고 있다.

반면, 극성 고분자 사슬과 폴리올레핀 고분자 사슬로 구성된 블록 또는 그라프트 공중합체는 폴리올레핀 사슬로부터 유래되는 우수한 기계적 물성의 손실을 최소화하면서 극성

[†] Corresponding Author. E-mail: sunghong@sejong.ac.kr

고분자 사슬로부터 유래되는 기능성을 부여할 수 있다는 점에서 활발하게 연구되고 있다⁶⁻⁹.

리빙 라디칼 중합법 (living radical polymerization, LRP)은 다양한 종류의 극성단량체들을 분자단위에서 제어하며 중합함으로써, 기능기와 기능기의 분포, 고분자의 분자량, 분자량 분포 등을 정밀 조절할 수 있으며, 이에 따라 단독 중합체 뿐 아니라, 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 등 다양

한 구조의 고분자를 설계하고 정밀 제조할 수 있다¹⁰⁻¹². 특히, LRP법은 블록 또는 그래프트 공중합체를 제조하는 것에 있어서 매우 유용한 중합 기술로 알려져 있다^{13,14}.

LRP법은 Cu 등의 전이금속 촉매를 사용하는 atom transfer radical polymerization (ATRP) 기술^{11,15,16}, (2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) 등의 안정한 라디칼을 사용하는 nitroxide mediated polymerization (NMP) 기술^{10,17,18}, S를 포함한

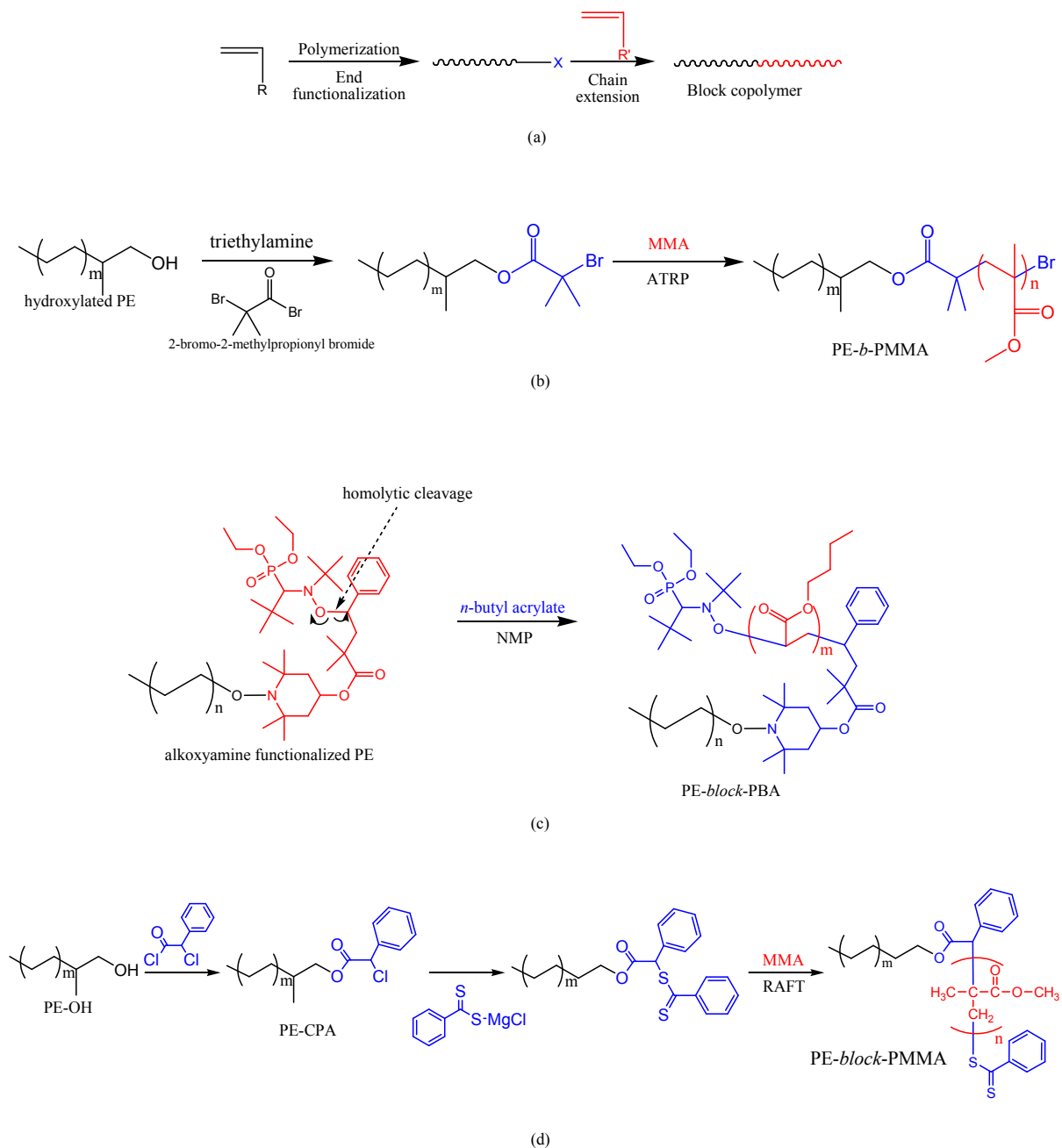


Figure 1. Schematic representation for the preparation of polyolefin based block copolymers via chain extension process (a) and their examples: ATRP²⁰(b), NMP²¹(c), RAFT²²(d).

사슬이동제를 사용하는 reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) 기술¹⁹ 등 세 가지 세부기술로 분류할 수 있다.

일반적으로 블록 공중합체는 거대개시제를 제조한 후 이의 사슬연장 (chain-extension) 반응을 이용해 합성할 수 있다 (Figure 1). 그래프트 공중합체의 경우, 개시반응기의 위치가 주사슬에 존재하고 이로부터 곁사슬을 중합하여 나오는 “grafting-from” 방법 (Figure 2), 미리 제조된 고분자 사슬의

기능성과 주사슬의 기능성이 반응기에 의하여 결합을 형성하는 “grafting-onto” 방법 (Figure 3), 거대단량체를 만들고 이를 공중합하는 “grafting-through” 방법 (Figure 4) 등에 의하여 합성될 수 있다. 이 중 사슬연장과 “grafting-from” 에 의한 방법이 주류를 이루고 있으며, “grafting-onto” 방법에 의한 결과는 거의 보고되고 있지 않다.

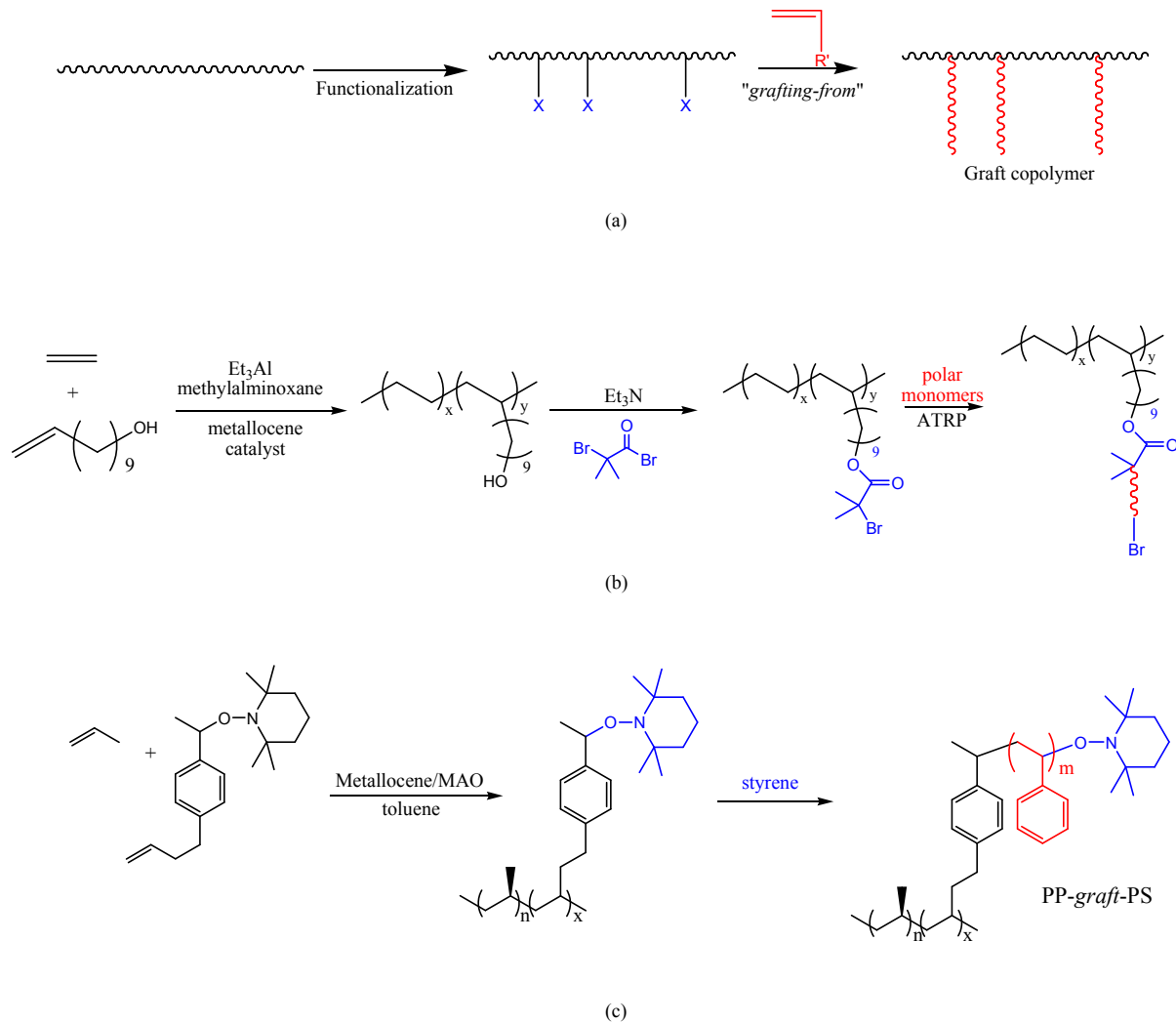


Figure 2. Schematic representation for the preparation of polyolefin based graft copolymers via “grafting-from” process (a) and their examples: ATRP²³ (b), NMP²⁴ (c).

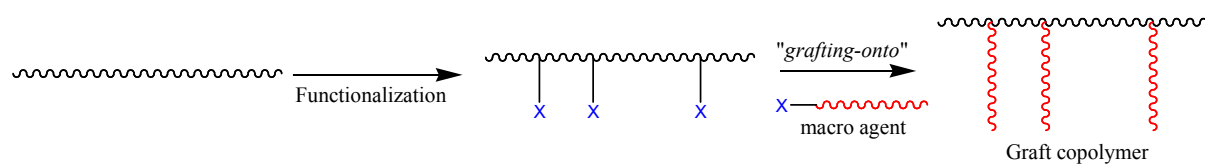


Figure 3. Schematic representation for the preparation of polyolefin based graft copolymers via “grafting-onto” process.

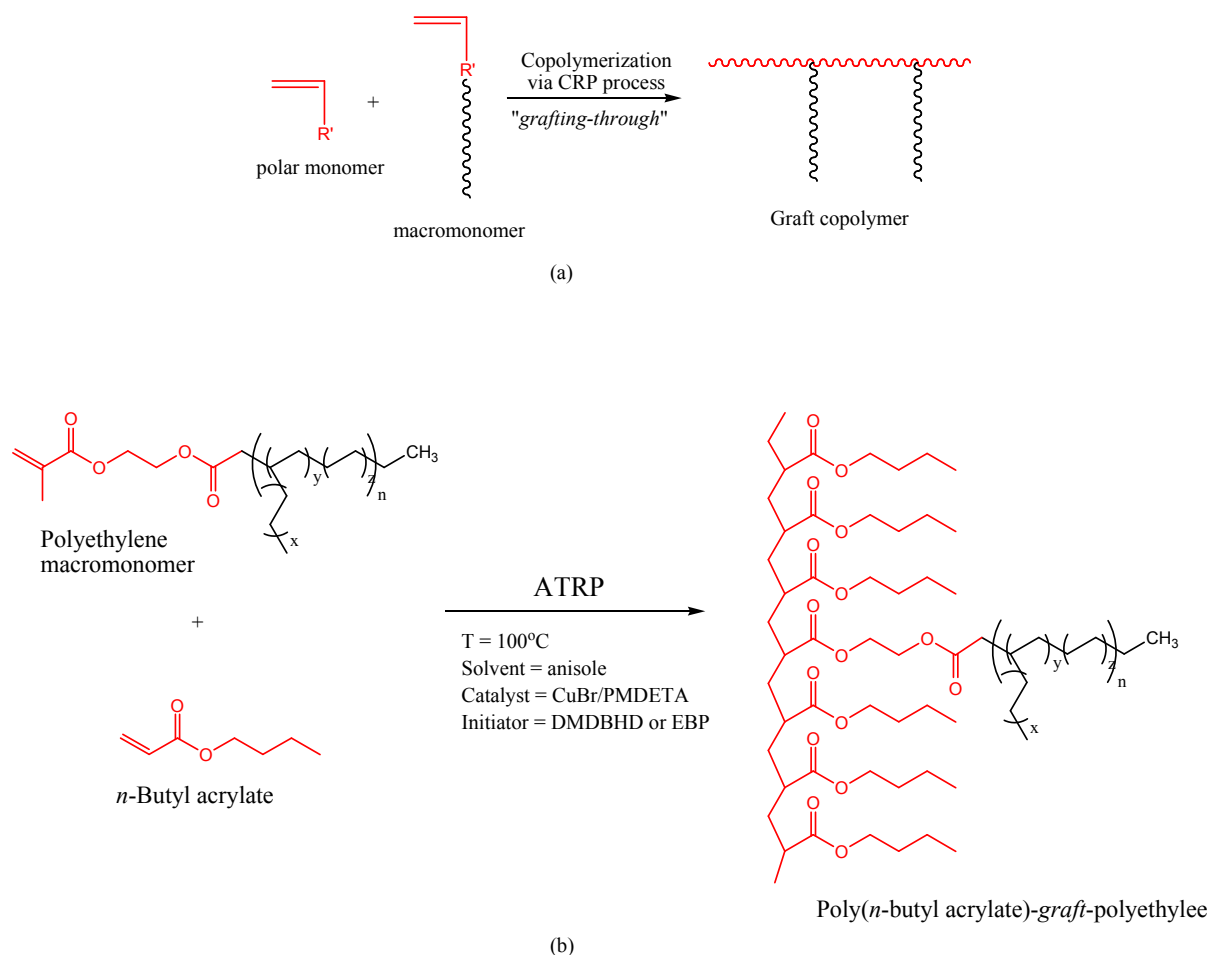


Figure 4. Schematic representation for the preparation of polyolefin based graft copolymers via “grafting-through” process (a) and its example²⁵ (b).

이에 본 리뷰에서는, LRP법을 이용한 폴리올레핀 기반 극성 블록 및 그라프트 공중합체 합성법에 대하여 합성방법의 종류에 따라 정리하여 보았다.

2. 사슬연장법에 의한 블록공중합체의 제조

2-1. ATRP법에 의한 제조

에틸렌과 알릴 알코올 공중합체를 이용해 합성된 폴리올레핀을 이용하면 ATRP법의 거대개시제로 작용하여 폴리올레핀 기반 블록공중합체를 제조할 수 있다 (Figure 1)²⁰. 또한 특정 메탈로센 촉매를 사용하면 말단이 hydroxylated된 폴리올레핀을 획득할 수 있으며, 이는 2-bromo-2-methylpropionyl bromide와 esterification 반응을 통해 ATRP법의 거대개시제로 변환될 수 있다. 이 거대개시제로부터 methyl methacrylate (MMA) 등의 극성고분자의 사슬연장 반응을 통해 블록공중합체를 합성할 수 있다.

사슬의 열분해 또는 중합과정 도중 β -hydride elimination

반응에 의해 말단이 불포화된 폴리올레핀은 블록공중합체를 합성하기 좋은 재료로 잘 알려져 있다²⁶⁻²⁸. 상용 폴리프로필렌의 열분해로 얻어진 말단이 불포화된 폴리프로필렌은 브롬화를 통해 ATRP개시제로 사용할 수 있다²⁹. 이 반응은 allylic bromide 위치에서 개시하여 사슬연장반응이 높은 효율로 진행된다는 장점이 있으나, 불포화 결합부위에 개시 site를 도입하는 것이 쉽지 않다는 단점 또한 가지고 있다.

Degenerative transfer (DT) 에틸렌중합과 ATRP의 조합과 같이 서로 다른 두 개의 중합 메커니즘의 조합은 폴리올레핀 기반 블록공중합체를 합성하는데 적합하다. DT 배위중합은 bis(imino)pyridine iron/diethyl zinc binary 촉매 시스템으로 하여 폴리올레핀 사슬의 말단에 높은 Zn 기능성을 부여한다. Zn 말단의 폴리올레핀은 dry air 조건에서 산화되고, 이의 가수분해를 통해 hydroxy 말단의 폴리올레핀 (PE-OH)을 형성할 수 있다. PE-OH는 2-bromo-2-methylpropionyl bromide와 esterification 반응을 통해 ATRP 개시제를 형성하여 사슬연장을 통해 블록공중합체를 합성할 수 있게 된다³⁰.

이와 같은 맥락에서, Pd-diimine 촉매를 이용한 에틸렌 중합과 ATRP법을 조합하여 폴리에틸렌 기반 블록공중합체를 합성할 수 있다³¹. 킬레이트 구조에 2-bromoisobutyryl group으로 기능화된 Pd-diimine 촉매를 합성하여 폴리에틸렌을 중합하면 ATRP의 거대개시제로 사용할 수 있다. 이 과정에서 사용된 두 가지 중합법은 모두 리빙성을 나타내고 있으며, 그에 따라 분자량 및 분자량 분포가 정밀하게 제어된 구조의 폴리에틸렌 기반 블록공중합체의 합성이 가능하다.

2-2. NMP법에 의한 제조

D'Agosto^{21,32} 등은 alkylmagnesium 유도체와 lanthanidocene 복합 물질간의 사슬이동반응을 이용한 pseudo-living 에틸렌 중합법을 제시하였다 (Figure 1). 합성된 폴리올레핀 dialkylmagnesium 화합물은 nitroxide로 말단이 기능화되어 NMP 반응의 거대 개시제 역할을 할 수 있다. 여기에 극성 단량체의 NMP반응을 통해 블록공중합체의 합성이 가능하다.

2-3. RAFT법에 의한 제조

폴리에틸렌 거대사슬이동제를 통해 MMA의 사슬연장 반응을 이용하면 PE-block-PMMA의 합성이 가능하다. 사슬 말단이 일차알콜인 PE-OH을 에틸렌과 알릴알콜의 공중합을 이용해 합성하고, 이 말단 -OH group을 2-chlorophenylacetylchloride와 반응하여 PE-CPA를 합성한다. 말단 CPA group은 다시 dithiocarbonyl 화합물과 함께 MMA의 RAFT 중합을 위한 거대 사슬이동제로 전환됨으로써 폴리에틸렌 기반 블록공중합체의 제조가 가능하다 (Figure 1)²².

한편, 상업화된 폴리올레핀 (Kraton L-1203)을 RAFT agent로 전환하여 블록공중합체를 합성할 수도 있다. Hydroxyl 말단의 에틸렌-부틸렌 공중합체 (Kraton L-1203)과 acid-functionalized dithioester 화합물간의 반응을 통해 폴리올레핀 기반 RAFT 거대사슬이동제를 제조한 후 사슬연장 반응을 이용해 블록 공중합체를 합성할 수 있다³³.

3. "Grafting-from" 법에 의한 그래프트 공중합체 합성

3-1. ATRP법에 의한 제조

메탈로센 촉매를 기반으로 한 에틸렌과 10-undecen-1-ol의 공중합체를 합성할 수 있으며, 이를 이용해 ATRP 반응의 거대 개시제로 이용할 수 있다 (Figure 2)²³. 이를 거대개시제로 사용하여 "grafting-from" 과정을 통해 acrylate 및 methacrylate 계열 단량체와 구조가 정밀하게 제어된 그래프트 공중합체의 합성이 가능하다. 이 반응의 성공적인 제어를 위해서는 단량체의 농도를 낮게 유지하고 halogen exchange 반응을 제어하는 것이 중요하다.

폴리프로필렌과 1,4-divinylbenzene의 공중합체는 Ziegler-Natta 공중합을 통해 합성할 수 있다. 공중합체 안에 포함된

pendent vinyl benzene group은 HCl의 hydrochlorination 반응에 의해 benzyl halide로 전환되고 이는 ATRP법의 개시제로의 활용이 가능하며 "grafting-from" 과정에 의해 폴리프로필렌 기반 그래프트 공중합체를 합성할 수 있다³⁴.

폴리올레핀을 브롬화하면 ATRP법의 개시제로 이용할 수 있다. Ying 등은 ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)을 브롬화하면 EPDM-graft-PMMA를 합성하기 위한 ATRP 법의 거대 개시제로 이용에 관한 연구를 수행한 바 있으며³⁵, 이외에도 에틸렌과 스티렌의 공중합체를 브롬화하거나³⁶, 에틸렌/p-methylstyrene 공중합체를 브롬화함으로써 폴리에틸렌 기반 그래프트 공중합체를 합성하는 것이 가능하다³⁷.

상업화된 poly(1-butene)의 결사슬에 전이금속 촉매에 의한 위치선택적 C-H borylation 반응과 이에 이은 boronic ester의 산화반응으로 hydroxy-functionalized poly(1-butene)을 합성할 수 있다. 이 hydroxyl-functionalized poly(1-butene)과 2-bromoisobutyryl bromide 사이의 esterification 반응으로 인해 ATRP 법을 이용한 "grafting-from" 과정에 의해 poly(1-butene) 기반 그래프트 공중합체의 합성이 가능하다.

폴리프로필렌 기반 그래프트 공중합체는 maleic anhydride로 기능화된 폴리프로필렌 (PP-MAH)를 이용해 합성이 가능하다. PP-MAH와 ethanalamine을 반응하여 -OH group으로 기능화된 폴리프로필렌을 합성하고 2-bromoisobutyryl bromide를 이용해 폴리프로필렌에 2-bromoisobutyryl group을 도입함으로써 ATRP 법의 거대개시제로 사용할 수 있다. 여기에 극성 단량체를 도입함으로써 폴리프로필렌 기반 그래프트 공중합체를 합성할 수 있다³⁸.

라디칼 개시제 또는 UV를 이용하여 폴리에틸렌 필름에 2,2,2-tribromoethanol 또는 benzophenone을 도입할 수 있으며, 도입된 부위는 ATRP 법의 개시 부위로 전환할 수 있다³⁹. UV의 조사시간을 적절하게 제어함으로써 폴리에틸렌 필름에 개시 부위의 숫자를 조절할 수 있으며, peroxide 역시 감마선 조사에 의해 폴리에틸렌에 ATRP의 개시부위로서 도입될 수 있다⁴⁰. 폴리프로필렌 필름의 표면개질 또한 photo-bromination process를 통해 가능하며, 뒤이은 ATRP 과정을 통해 극성 단량체의 그래프팅이 가능하다⁴¹.

위에 제시한 방법들은 폴리올레핀 기반 그래프트 공중합체를 합성하는데 있어 유용한 방법이지만 폴리올레핀을 기능화하고 거대개시제로 전환하는데 복잡하고 까다로운 과정을 거치게 된다. 그러므로 구조가 정밀하게 제어된 폴리올레핀 거대개시제를 보다 간단하고 쉽게 합성하는 것이 중요하다. Acrylate-type의 inimer, 2-(2-bromoisobutyryloxy) ethyl acrylate와 함께 Pd-diimine 촉매를 이용하여 chain walking 에틸렌 공중합 과정을 통해 one-pot으로 ATRP 개시 부위가 사슬에 존재하는 hyperbranched 폴리에틸렌의 합성이 가능하다. ATRP 과정을 통해 다관능의 거대개시제가 자동적으로 개시되어 hyperbranched 폴리에틸렌 core에 그래프트된 core-shell 구조의

공중합체를 합성할 수 있다⁴².

또한, poly(isobutylene) 공중합체 (EXXPRO3035 elastomer)와 같은 개시부위를 가진 상업화된 고분자를 이용해 LRP 법으로 그래프트 공중합체를 합성할 수 있다^{43,44}. 고무성질의 고분자와 유리상 결사슬의 조합을 통해 조성에 따라 강인한 유리상의 고분자부터 엘라스토머까지 합성된 그래프트 공중합체의 물성을 다양하게 제어할 수 있다.

이 밖에 상업적 이용이 가능한 고분자로 Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)를 ATRP 거대개시제로 전환하여 MMA 또는 스티렌의 그래프팅을 통한 공중합체 합성하는 방법이 있으며, sulfonyl chloride group이 폴리에틸렌 사슬에 무작위로 분포하는 chlorosulfonated 폴리에틸렌 (CSPE)를 ATRP 법의 우수한 개시제로 사용하여 그래프트 공중합체를 합성하는 방법도 있다^{45,46}.

3-2. NMP법에 의한 제조

올레핀과 alkoxyamine이 치환된 alkene간의 배위중합을 이용하면 리빙 라디칼 중합 과정을 개시할 수 있는 활성종이 포함된 폴리올레핀을 합성할 수 있다. 여기에 그래프트된 결사슬의 말단에 존재하는 alkoxyamine group은 재개시가 가능하므로 최종적으로는 블록공중합체가 그래프트된 폴리올레핀 기반 공중합체 또한 합성이 가능하다 (Figure 2)^{24,47,48}.

Shimada^{49,50} 등은 NMP법을 사용하여 peroxide로 개질된 폴리프로필렌 파우더에 스티렌을 그래프트하여 공중합체를 합성하였다. 폴리프로필렌 peroxide는 감마선 조사를 통해 제조하고, “grafting-from” 법을 위한 거대개시제로 전환되어 스티렌의 그래프팅이 가능하다.

폴리올레핀 거대개시제는 nitroxide agent 조건 하에서 benzoyl peroxide와 같은 라디칼 개시제를 도입함으로써 합성할 수 있다. 극성단량체와 거대개시제간의 벌크중합의 결과로서 극성고분자가 폴리올레핀 주사슬에 도입된 그래프트 공중합체가 생성된다⁵¹. 마찬가지로 EPDM이나 부타디엔 고무와 같은 폴리올레핀계열 엘라스토머 역시 이와 유사한 공정을 통해서 극성기의 도입이 가능하다^{52,53}. SBR의 경우 브롬화 과정을 거친 후 여기에 nitroxide를 도입하여 이 곳으로부터 스티렌을 중합하는 방법이 보고되어 있다⁵⁴. 그러나 NMP법을 통해서 스티렌 계열의 단량체만이 중합이 가능하므로 폴리올레핀에 높은 극성을 부여하기 위한 개질의 범위는 제한된다.

3-3. RAFT법에 의한 제조

Davis 등은 감마선 개시 RAFT 중합법을 이용하여 폴리올레핀 표면에 단량체를 “grafting-from” 과정으로 그래프트 공중합체를 합성하였다⁵⁵.

4. “Grafting-through” 법에 의한 그래프트 공중합체 합성

“Grafting-through” 법은 폴리에틸렌 기반 그래프트 공중합체의 합성에 적용될 수 있다. ATRP 법을 이용한 공중합체의 합성을 예로 들면, 폴리에틸렌 거대 단량체와 극성 단량체 간 ATRP 과정을 통해 공중합이 가능하다 (Figure 4)²⁵. 폴리에틸렌 거대단량체는 Pd-mediated 리빙 올레핀 중합 과정을 통해 합성하고 여기에 *n*-butyl acrylate 단량체와 공중합을 하여 그래프트 공중합체를 합성할 수 있다.

5. 결론

폴리올레핀은 우수한 물성 및 가격 경쟁력으로 인해 광범위하게 사용되는 재료이지만, 비극성의 성질로 인하여 다른 물질과의 상호작용이 부족하기 때문에 극성기의 도입을 통한 극성 기능화가 요구된다. 특히 리빙 라디칼 중합법을 이용하면 균일한 구조를 가지고, 다양한 기능성기를 가진 고분자를 설계하고 합성할 수 있다. 이에 본 리뷰 논문에서는 리빙 라디칼 중합법을 이용한 폴리올레핀의 극성 개질법을 그 방법에 따라 분류하여 정리해 보았다. 블록이나 그래프트 공중합체는 폴리올레핀 고유의 우수한 물성의 저하를 최소화하면서 개질할 수 있는 좋은 방법으로, 그 중에서도 사슬 연장법에 의한 블록공중합체와 “grafting-from” 법에 의한 그래프트 공중합체의 합성법이 가장 많이 연구되어 왔다. 성공적으로 개질된 폴리올레핀기반 공중합체는 상용화제, 접착제, 개질제 등 지금까지 적용되지 못했던 신규 응용 분야에 적용될 수 있는 만큼 앞으로 이에 대한 보다 폭넓은 연구가 진행될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. M. A. J. Schellekens, and B. Klumperman, "Synthesis of polyolefin block and graft copolymers", *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C40**, 167 (2000).
2. K. W. Doak, *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark Ed. John Wiley & Sons: New York, 1986; Vol. 6, p 386.
3. S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, "Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization", *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).
4. L. S. Boffa, and B. M. Novak, "Copolymerization of polar monomers with olefins using transition-metal complexes", *Chem. Rev.*, **100**, 1479 (2000).

5. H. Yasuda, "Organo Transition Metal Initiated Living Polymerizations", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 573 (2000).
6. R. G. Lopez, F. D'Agosto, and C. Boisson, "Synthesis of well-defined polymer architectures by successive catalytic olefin polymerization and living/controlled polymerization reactions", *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 419 (2007).
7. T. C. Chung, "Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures", *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 39 (2002).
8. J. Y. Dong, and Y. Hu, "Design and synthesis of structurally well-defined functional polyolefins via transition metal-mediated olefin polymerization chemistry", *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 47 (2006).
9. N. Kawahara, J. Saito, S. Matsuo, H. Kaneko, T. Matsugi, and N. Kashiwa, "Polymer Hybrids Based on Polyolefins–Syntheses, Structures, and Properties", *Adv. Polym. Sci.*, **217**, 79 (2008).
10. C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations", *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
11. K. Matyjaszewski, and J. Xia, "Atom Transfer Radical Polymerization", *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
12. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Living Radical Polymerization by the RAFT Process-A Second Update", *Aust. J. Chem.*, **62**, 1402 (2009).
13. K. Matyjaszewski, "Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties", *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858 (2005).
14. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, and J. Mays, "Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations", *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1068 (2006).
15. J. S. Wang, and K. Matyjaszewski, "Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
16. M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, "Metal-catalyzed living radical polymerization", *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001).
17. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, "Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process", *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
18. T. Wannemacher, D. Braun, and R. Pfaendner, "Novel copolymers via nitroxide mediated controlled free radical polymerization of vinyl chloride", *Macromol. Symp.*, **202**, 11 (2003).
19. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R. T. A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, and G. Moad, "Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process", *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
20. T. Matsugi, S. I. Kojoh, N. Kawahara, S. Matsuo, H. Kaneko, and N. Kashiwa, "Synthesis and morphology of polyethylene-*block*-poly(methyl methacrylate) through the combination of metallocene catalysis with living radical polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3965 (2003).
21. R. G. Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, and D. Bertin, "Catalyzed chain growth of polyethylene on magnesium for the synthesis of macroalkoxyamines: Application to the production of block copolymers using controlled radical polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2705 (2007).
22. N. Kawahara, S. Kojoh, S. Matsuo, H. Kaneko, T. Matsugi, J. Saito, and N. Kashiwa, "Synthetic method of polyethylene-poly(methylmethacrylate) (PE-PMMA) polymer hybrid via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization with functionalized polyethylene", *Polym. Bull.*, **57**, 805 (2006).
23. Y. Inoue, T. Matsugi, N. Kashiwa, and K. Matyjaszewski, "Graft copolymers from linear polyethylene via atom transfer radical polymerization", *Macromolecules*, **37**, 3651 (2004).
24. U. M. Stehling, E. E. Malmstrom, R. M. Waymouth, and C. J. Hawker, "Synthesis of poly(olefin) graft copolymers by a combination of metallocene and Properties", *Macromolecules*, **31**, 4396 (1998).
25. S. C. Hong, S. Jia, M. Teodorescu, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, A. C. Gottfried, and M. Brookhart, "Polyolefin graft copolymers via living polymerization techniques: Preparation of poly (*n*-butyl acrylate)-*graft*-polyethylene through the combination of Pd-mediated living olefin polymerization and atom transfer radical polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2736 (2002).
26. Y. Inoue, and K. Matyjaszewski, "Preparation of polyethylene block copolymers by a combination of postmetallocene catalysis of ethylene polymerization and atom transfer radical polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 496 (2003).
27. D. Sasaki, Y. Suzuki, T. Hagiwara, S. Yano, and T. Sawaguchi, "Synthesis and applications of triblock and multiblock copolymers using telechelic oligopropylene", *Polymer*, **49**, 4094 (2008).
28. K. Matyjaszewski, J. Saget, J. Pyun, M. Schlögl, and B. Rieger, "Synthesis of polypropylene-poly(meth)acrylate block

- copolymers using metallocene catalyzed processes and subsequent atom transfer radical polymerization", *J. Macromol. Sci. Part A-Pure Appl. Chem.*, **39**, 901 (2002).
29. H. Kaneko, J. Saito, N. Kawahara, S. Matsuo, T. Matsugi, and N. Kashiwa, "Synthesis and characterization of polypropylene-based block copolymers possessing polar segments via controlled radical polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 812 (2008).
30. H. Kaneyoshi, Y. Inoue, and K. Matyjaszewski, "Synthesis of block and graft copolymers with linear polyethylene segments by combination of degenerative transfer coordination polymerization and atom transfer radical polymerization", *Macromolecules*, **38**, 5425 (2005).
31. K. Zhang, Z. Ye, and R. Subramanian, "Synthesis of block copolymers of ethylene with styrene and n-butyl acrylate via a tandem strategy combining ethylene "living" polymerization catalyzed by a functionalized Pd-diimine catalyst with atom transfer radical polymerization", *Macromolecules*, **41**, 640 (2008).
32. R. G. Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Bertin, and P. Tordo, "Synthesis and characterization of macroalkoxyamines based on polyethylene", *Macromolecules*, **37**, 3540 (2004).
33. H. D. Brouwer, M. A. J. Schellekens, B. Klumperman, M. J. Monteiro, and A. L. German, "Controlled radical copolymerization of styrene and maleic anhydride and the synthesis of novel polyolefin-based block copolymers by reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3596 (2000).
34. C. Cao, J. Zou, J. Y. Dong, Y. Hu, and T. C. Chung, "Synthesis of polypropylene graft copolymers by the combination of a polypropylene copolymer containing pendant vinylbenzene groups and atom transfer radical polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 429 (2004).
35. X. Wang, N. Luo, and S. Ying, "Synthesis of EPDM-g-PMMA through atom transfer radical polymerization", *Polymer*, **40**, 4515 (1999).
36. A. Sen, and S. Liu, "Synthesis of novel linear polyethylene-based graft copolymers by atom transfer radical polymerization", *Macromolecules*, **34**, 1529 (2001).
37. J. M. Hwu, M. J. Chang, J. C. Lin, H. Y. Cheng, and G. J. Jiang, "Synthesis and application of functional polyethylene graft copolymers by atom transfer radical polymerization", *J. Organomet. Chem.*, **690**, 6300 (2005).
38. H. Kaneko, J. Saito, N. Kawahara, S. Matsuo, T. Matsugi, and N. Kashiwa, "Synthesis and characterization of polypropylene-based polymer hybrids linking poly(methyl methacrylate) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate)", *Polymer*, **49**, 4576 (2008).
39. K. Yamamoto, Y. Miwa, H. Tanaka, M. Sakaguchi, and S. Shimada, "Living radical graft polymerization of methyl methacrylate to polyethylene film with typical and reverse atom transfer radical polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3350 (2002).
40. K. Yamamoto, H. Tanaka, M. Sakaguchi, and S. Shimada, "Well-defined poly(methyl methacrylate) grafted to polyethylene with reverse atom transfer radical polymerization initiated by peroxides", *Polymer*, **44**, 7661 (2003).
41. S. M. Desai, S. S. Solanky, A. B. Mandale, K. Rathore, and R. P. Singh, "Controlled grafting of N-isopropyl acrylamide brushes onto self-standing isotactic polypropylene thin films: surface initiated atom transfer radical polymerization", *Polymer*, **44**, 7645 (2003).
42. K. Zhang, J. Wang, R. Subramanian, Z. Ye, J. Lu, and Q. Yu, "Chain Walking Ethylene Copolymerization with an ATRP Inimer for One-Pot Synthesis of Hyperbranched Polyethylenes Tethered with ATRP Initiating Sites", *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2185 (2007).
43. S. C. Hong, T. Pakula, and K. Matyjaszewski, "Preparation of Polyisobutene-graft-Poly(methyl methacrylate) and Polyisobutene-graft-Polystyrene with Different Compositions and Side Chain Architectures through Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)", *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3392 (2001).
44. T. Fonagy, B. Iván, and M. Szesztay, "Polyisobutylene-graft-polystyrene by quasilinging atom transfer radical polymerization of styrene from poly (isobutylene-co-p-methylstyrene-co-p-bromomethylstyrene)", *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 479 (1998).
45. V. Percec, and B. Barboiu, "'Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl", *Macromolecules*, **28**, 7970 (1995).
46. K. Matyjaszewski, "Improvements in Atom or Group Transfer Radical Polymerization", WO Patent 98/40415, 1998.
47. M. Baumert, J. Heinemann, R. Thomann, and R. Mülhaupt, "Highly branched polyethylene graft copolymers prepared by means of migratory insertion polymerization combined with TEMPO-mediated controlled radical polymerization", *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 271 (2000).
48. N. B. Bowden, M. Dankova, W. Wiyatno, C.J. Hawker, and R. M. Waymouth, "Synthesis of polyethylene graft block copolymers from styrene, butyl acrylate, and butadiene",

- Macromolecules*, **35**, 9246 (2002).
49. Y. Miwa, K. Yamamoto, M. Sakaguchi, and S. Shimada, "Living radical graft polymerization of styrene to polypropylene with 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy", *Macromolecules*, **32**, 8234 (1999).
 50. Y. Miwa, K. Yamamoto, M. Sakaguchi, and S. Shimada, "Well-defined polystyrene grafted to polypropylene backbone by "living" radical polymerization with TEMPO", *Macromolecules*, **34**, 2089 (2001).
 51. E. S. Park, H. J. Jin, I. M. Lee, M. N. Kim, H. S. Lee, and J. S. Yoon, "Grafting of polystyrene branches to polyethylene and polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1103 (2001).
 52. M. Roth, R. Pfaendner, and P. Nesvadba, "Grafting of ethylenically unsaturated monomers onto polymers", U.S. patent 6525151, 2000.
 53. J. Bonilla-Cruz, E. Saldivar-Guerra, J. R. Torres-Lubián, R. Guerrero-Santos, B. López-Carpy, and G. Luna-Bárceñas, "Controlled Grafting-From of Polystyrene on Polybutadiene: Mechanism and Spectroscopic Evidence of the Functionalization of Polybutadiene with 4-Oxo-TEMPO", *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2268 (2008).
 54. M. Abbasian, H. Namazi, and A. A. Entezami, "'Living" radical graft polymerization of styrene to styrene butadiene rubber (SBR) with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)", *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 606 (2004).
 55. L. Barner, N. Zwaneveld, S. Perera, Y. Pham, and T.P. Davis, "Reversible addition–fragmentation chain-transfer graft polymerization of styrene: Solid phases for organic and peptide synthesis", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 4180 (2002).