

大分子 ATRP 引发剂 α -卤烷基聚苯乙烯的合成 及其引发的丙烯酸丁酯接枝聚合*

刘群峰 何卫东** 叶芳茂

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 通过酰基化、还原、酯化和卤代反应,在聚苯乙烯上引入 α -卤烷基,使用 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 GPC 对产物进行表征,结果表明基团转化可以完全进行,整个过程中无交联等副反应.其中 α -溴乙基聚苯乙烯可作为原子转移自由基聚合的多功能度引发剂,由此引发丙烯酸正丁酯聚合生成梳状聚(苯乙烯-*g*-丙烯酸正丁酯).

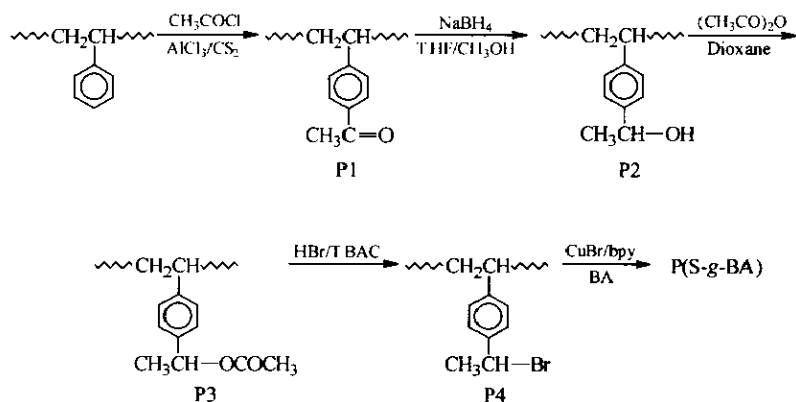
关键词 ATRP 大分子引发剂, α -卤烷基聚苯乙烯, 接枝共聚物, 聚丙烯酸丁酯

原子转移自由基聚合(ATRP)是一种可控的自由基聚合方法,与离子聚合和基团转移聚合等活性聚合相比,它的单体适用范围广、反应条件要求低,并且可以在水介质中进行^[1],所以它受到人们的普遍重视.许多单体已成功实现了 ATRP,如苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、丁二烯和丙烯腈等等^[2];许多含卤的化合物可用做 ATRP 引发剂^[2-6],如卤代烷、 α -卤代酯、 α -卤代酮、 α -卤代肟和卤苄等,其结构对 ATRP 至关重要^[7-9].

氯甲基化聚苯乙烯(PS-CH₂Cl)可作为大分子的 ATRP 引发剂,用于制备具有预定结构的接枝共聚物.张永明等利用氯甲基苯乙烯的共聚制备出含氯甲基苯乙烯的聚合物,由此引发 ATRP,合成出不同类型的接枝共聚物^[10].刘兵等利用相同的方法制备出不同取代度的 PS-CH₂Cl,并研究了由此引发的丙烯酸丁酯(BA)ATRP 接枝聚合^[11].

由于共聚反应的限制,由此生成的大分子引发剂具有引发点的多分散性.Janata 等利用 *p*-甲基苯乙烯的共聚和苄基的自由基机理的溴代反应制备出溴甲基化聚苯乙烯(PS-CH₂Br)^[12],继而进行了 BA 的接枝聚合^[13].聚苯乙烯的卤甲基化可以较好地控制取代度和引发点的均一性,其中 Friedel-Crafts 反应最为常用,但是在制备高取代度产物时易发生交联等副反应^[14, 15].

本文欲合成大分子 ATRP 引发剂,制备出结构可以控制的聚(苯乙烯-*g*-丙烯酸正丁酯),后者可作为研究共聚物结构和性质的理想研究对象.为此,以常规自由基聚合生成的聚苯乙烯为起始物,通过多步基团转化反应制备出多官能度的 α -溴乙基聚苯乙烯(PS-CH(CH₃)Br)和 α -氯苄基聚苯乙烯(PS-CH(Ph)Cl),其中 PS-CH(CH₃)Br 取代度可达到 0.5,由此引发丙烯酸正丁酯进行 ATRP 聚合.合成过程如反应式(1)所示.



Scheme 1 Preparation of PS-CH(CH₃)Br and P(S-*g*-BA)

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯、丙烯酸正丁酯和二硫化碳在氢化钙存在下蒸馏,甲苯和二氧六环在氯化钙存在下蒸馏,四氢呋喃在钠和二苯甲酮存在下蒸馏.2,2-联吡啶(bpy)用正己烷重结晶,溴化亚铜和聚苯乙烯($M_n = 10500$, $PD1 = 2.01$)在本实验室制备.乙酰氯、无水三氯化铝、乙酸酐、氢溴酸、四丁基氯化铵(TBAC)和无水甲醇均为分析纯试剂,使用前未纯化.

1.2 聚苯乙烯的乙酰化

聚苯乙烯(1.54 g, 0.0145 mol)溶于干燥二硫化碳中,在磁力搅拌下加入无水三氯化铝(0.45 g, 3.37 mmol),乙酰氯(0.26 mL, 3.36 mmol)用二硫化碳(10 mL)稀释后缓缓滴加到反应体系中.室温反应 2 h 后,用酸化的甲醇沉淀,得到的粗产物溶于四氢呋喃后再沉淀,然后于 40℃ 真空干燥,纯的乙酰化聚苯乙烯标记为 $PS_1\text{-COCH}_3$, 质量为 1.65 g. 为了得到更高取代度的乙酰化聚苯乙烯($PS_2\text{-COCH}_3$),除增加乙酰氯和三氯化铝用量外,反应先在 0℃ 然后在室温进行,产物质量为 1.83 g.

1.3 乙酰化的聚苯乙烯的还原

$PS_1\text{-COCH}_3$ (0.80 g)溶于四氢呋喃中,加入硼氢化钠的甲醇溶液,反应在 45℃ 进行 14 h. 粗产物用酸化的蒸馏水沉淀,过滤洗涤后烘干,然后进一步用四氢呋喃/水溶解-沉淀,并于 50℃ 真空干燥.所得 α -羟乙基聚苯乙烯标记为 $PS_1\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, 质量为 0.79 g. $PS_2\text{-COCH}_3$ (0.80 g)经过相同步骤生成 $PS_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, 质量为 0.75 g.

1.4 $PS\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 的酯化

$PS_1\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (0.65 g)溶于干燥的二氧六环中,加入过量乙酸酐,回流过夜.冷却后用甲醇作为沉淀剂,得到固体产物 α -(乙酰氧基)乙基聚苯乙烯($PS_1\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$),经进一步纯化后室温真空干燥,产物质量为 0.69 g. $PS_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (0.65 g)相应的产物为 $PS_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$, 质量为 0.71 g.

1.5 $PS\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ 的溴化——多官能度大分子引发剂的制备

$PS_1\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ (0.56 g)溶于 15 mL 甲苯中,加入 10 mL 氢溴酸和 TBAC (0.5 mL),搅拌回流 45 h. 冷却后分离出甲苯层,并用甲醇沉淀得到无色固体产物,经溶解沉淀纯化后真空干燥.产

物 α -溴乙基聚苯乙烯标记为 $PS_1\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$, 重为 0.56 g. 在相似条件下, $PS_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ (0.56 g)转变成 $PS_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ (0.54 g).

1.6 $PS\text{-CH}(\text{Ph})\text{Cl}$ 的制备

以苯甲酰氯代替乙酰氯,按照上述步骤进行酰基化和还原反应,最后以二氧六环作为溶剂、使用氯化亚砷进行氯化,依次得到 α -苯甲酰基聚苯乙烯($PS\text{-COPh}$)、 α -苯羟甲基聚苯乙烯($PS\text{-CH}(\text{Ph})\text{OH}$)和 α -氯苯甲基聚苯乙烯($PS\text{-CH}(\text{Ph})\text{Cl}$).

1.7 ATRP 接枝聚合

大分子引发剂($PS_1\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$) (0.1 g)、溴化亚铜(0.03 g)、bpy (0.1 g)、丙烯酸正丁酯(2 mL)和甲苯(5 mL)加入到玻璃封管中,经冷冻-真空-充氮-解冻 3 次循环后,于真空状态烧结,90℃ 反应 4 h. 冷却后混合物用甲苯稀释,经过滤和沉淀后,固体再溶于四氢呋喃,溶液用氧化铝色谱柱纯化,再在甲醇中沉淀得到产物 P(S-g-BA).

1.8 产物的表征

用溴化钾压片法在 Bruker Vector-22 红外光谱仪测定聚合物的红外光谱,以 CDCl_3 为溶剂在 300 MHz Bruker 核磁共振谱仪测定聚合物的核磁氢谱和碳谱,以 PSi 为基准、THF 为流动相在 Waters 150 C 凝胶渗透色谱仪上测定聚合物的分子量及其分布.

2 结果和讨论

2.1 聚苯乙烯的乙酰基化

与用氯甲基乙醚进行氯甲基化相比,在二硫化碳中用酰氯进行酰化反应具有许多优点.例如,乙酰氯比氯甲基乙醚毒性小,乙酰化程度可以通过计量的无水三氯化铝和乙酰氯来控制,而且不会如氯甲基化那样发生交联反应^[16,17].

低取代度的聚苯乙烯乙酰基化产物($PS_1\text{-COCH}_3$) FTIR 和 NMR 谱分别如图 1、图 2 和图 3 所示,高取代度($PS_2\text{-COCH}_3$) $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 4 所示. $PS_1\text{-COCH}_3$ 的 FTIR 谱在 1683.1 cm^{-1} 处出现 C=O 键振动峰. 在 $PS\text{-COCH}_3$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, $\delta 2.52$ 处的宽峰归属为乙酰基上的甲基氢;与 PS 相比 $\delta 7.15$ 处的苯环峰变弱,在 $\delta 7.6$ 处出现新峰,归属为苯环中与乙酰基相邻的氢.由 $\delta 6.54$ 处苯环质子和 $\delta 7.6$ 质子峰的积分高度可测定出聚苯乙烯酰基化产物的取代度, $PS_1\text{-COCH}_3$ 和 $PS_2\text{-COCH}_3$ 分别为 $\delta 0.27$ 和 $\delta 0.50$. $PS\text{-COCH}_3$ 的 $^{13}\text{C-}$

NMR 谱在 $\delta 198$, $\delta 151$ 和 $\delta 26.5$ 出现上述基团中相应碳原子的峰。

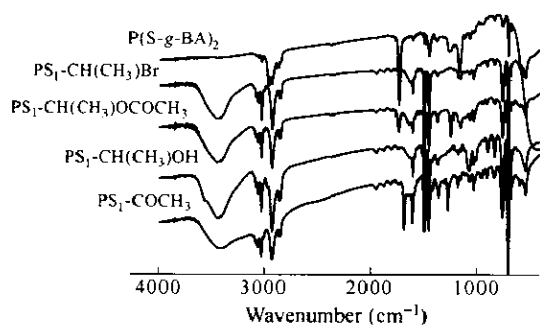


Fig. 1 FTIR spectra of different polymers with low substitution degree

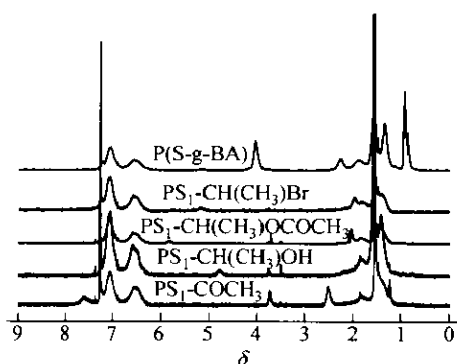


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of different polymers with low substitution degree

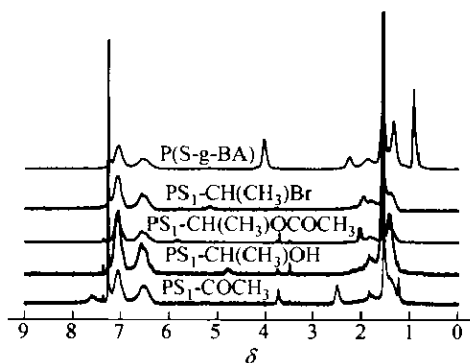


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of different polymers with low substitution degree

2.2 乙酰化的聚苯乙烯的还原

文献中使用氢化铝锂将 PS-COCH_3 还原成 $\text{PS-CH(CH}_3\text{)OH}$ ^[18], 但是氢化铝锂对水和氧气敏感, 因而不易控制, 在此使用硼氢化钠作为还原剂. 虽然硼氢化钠不溶于四氢呋喃中, 但是将硼氢化钠溶于甲醇中, 然后缓慢加入到 PS-COCH_3 的四氢呋喃溶液中, 反应体系为均相, 基团转化程度

可达 100%. 还原产物 $\text{PS-CH(CH}_3\text{)OH}$ 可溶甲醇、乙醇、乙醚和丙酮中, 但是既不溶于水, 也不溶于正己烷和甲苯. 在相同条件下, PS-COPh 也被完全还原成 PS-CH(Ph)OH .

低取代度 $\text{PS}_1\text{-CH(CH}_3\text{)OH}$ 的 FTIR 和 NMR 谱分别如图 1、图 2 和图 3 所示, 高取代度 $\text{PS}_2\text{-CH(CH}_3\text{)OH}$ 的 ^1H -NMR 谱如图 4 所示. FTIR 谱中羰基峰完全消失, 1089 cm^{-1} 出现羟基峰; ^1H -NMR 谱的乙酰基质子峰和苯环中与乙酰基相邻的质子峰消失, 在 $\delta 4.78$ 处出现 $\text{CH(CH}_3\text{)OH}$ 的质子峰. 由此峰和 $\delta 6.54$ 处苯环质子峰的积分高度计算出 $\text{PS}_1\text{-CH(CH}_3\text{)OH}$ 和 $\text{PS}_2\text{-CH(CH}_3\text{)OH}$ 的取代度分别为 0.25 和 0.50. ^{13}C -NMR 谱无羰基碳峰, 在 $\delta 70.4$ 处出现 $\text{CH(CH}_3\text{)OH}$ 峰, 证实 PS-COCH_3 完全转化为 $\text{PS-CH(CH}_3\text{)OH}$. 由于 $\text{PS}_2\text{-CH(CH}_3\text{)OH}$ 在 CDCl_3 溶解差, 故使用氘代丙酮作为 NMR 溶剂.

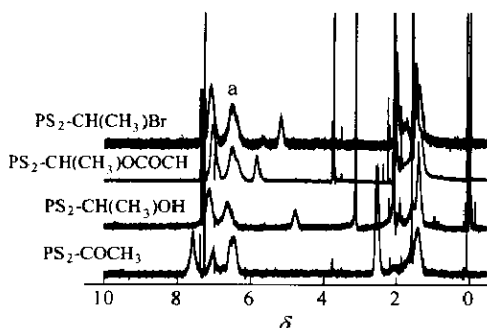


Fig. 4 ^1H -NMR spectra of different polymers with high substitution degree

2.3 $\text{PS-CH(CH}_3\text{)OH}$ 的酯化

直接用溴化氢使 $\text{PS-CH(CH}_3\text{)OH}$ 溴化, 副反应会很多, 经酯化再溴化即可避免. 酯化产物 $\text{PS-CH(CH}_3\text{)OCOCH}_3$ 极性降低, 又可溶解于甲苯.

低取代度 $\text{PS}_1\text{-CH(CH}_3\text{)OCOCH}_3$ 的 FTIR 和 NMR 谱分别如图 1、图 2 和图 3 所示, 高取代度 $\text{PS}_2\text{-CH(CH}_3\text{)OCOCH}_3$ 的 ^1H -NMR 谱如图 4 所示. FTIR 谱中, 1089 cm^{-1} 的羟基峰消失, 在 1736 cm^{-1} 出现酯羰基峰. ^1H -NMR 谱中在 $\delta 4.78$ 处原来的 α -羟乙基 $\text{CH(CH}_3\text{)OH}$ 质子峰完全消失, 在 $\delta 5.82$ 处出现 $\text{CH(CH}_3\text{)OCOCH}_3$ 的特征峰, 由该峰和 $\delta 6.54$ 处苯环质子峰的积分高度计算出 $\text{PS}_1\text{-CH(CH}_3\text{)OCOCH}_3$ 和 $\text{PS}_2\text{-CH(CH}_3\text{)OCOCH}_3$ 的取代度, 分别为 0.23 和 0.49. ^{13}C -NMR 谱中原来的 α -羟乙基 $\text{CH(CH}_3\text{)OH}$ 碳峰 ($\delta 70.4$) 消失, 在 $\delta 72.2$ 出现 CH

(CH₃)OCOCH₃ 新的碳峰,在 δ 192 处出现 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ OCOCH₃ 羰基碳的峰.

2.4 PS-CH(CH₃)OCOCH₃ 的溴化——多官能性大分子引发剂的合成

利用文献将乙酰氧甲基聚苯乙烯完全转变成溴甲基聚苯乙烯的方法^[13]将 PS-CH(CH₃)OCOCH₃ 转化成 PS-CH(CH₃)Br,产物可溶解于甲苯,这也表明它不是 α -羟乙基聚苯乙烯.

低取代度 PS₁-CH(CH₃)Br 的 FTIR 和 NMR 谱分别如图 1、图 2 和图 3 所示,高取代度 PS₂-CH(CH₃)Br 的 ¹H-NMR 谱如图 4 所示. PS₁-CH(CH₃)Br 的 FTIR 谱中原 1736 cm⁻¹处酯羰基峰消失.¹H-NMR 谱中,原 δ 5.82 处的 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ 峰消失,在 δ 5.12 和 δ 2.00 处分别出现 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ 和 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ 的质子峰,由 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ 质子峰和 δ 6.54 处苯环质子峰的积分高度计算出 PS₁-CH(CH₃)Br 和 PS₂-CH(CH₃)Br 的取代度,分别为 0.26 和 0.45.¹³C-NMR 谱中,原 δ 72.2 的 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ 碳峰消失,50.1 处出现 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ 碳峰.由图 4 可以看出,高取代度 PS₂-CH(CH₃)Br 残留少量未转化的 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ 基团,表明此时基团转化的不完全.

GPC 测定低取代度 PS₁-CH(CH₃)Br 的 M_n 为 13000,由取代度和 PS 分子量计算的理论值为 13400,两者相差不大; M_w/M_n 为 2.0,分子量分布没有变宽.

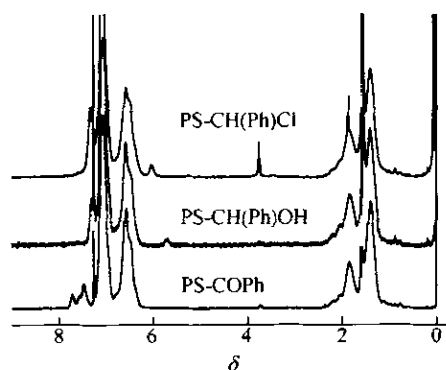


Fig. 5 ¹H-NMR spectra of different polymers from PS-COPh

2.5 PS-CH(Ph)Cl 的制备

采用相似的方法依次进行苯甲酰化、还原和氯化反应,分别得到 PS-COPh、PS-CH(Ph)OH 和 PS-CH(Ph)Cl,它们的 ¹H-NMR 谱图如图 5 所示,表明苯环取代基之间的转换;结合红外光谱分析,可以认定这些基团之间的转换是完全的,由核磁氢谱测定取代度为 0.13.

2.6 丙烯酸丁酯 ATRP 接枝聚合

Lu 等使用 PhCH(CH₃)X/CuX/bpy 进行了苯乙烯和丙烯酸酯的 ATRP 聚合^[6],但是使用高功能度的 PS₂-CH(CH₃)Br 作为引发剂进行接枝聚合时发生交联,为此在甲苯中使用 PS₁-CH(CH₃)Br 进行 BA 的接枝聚合.随 BA 含量增加,接枝共聚物 P(S-g-BA)由粉末状转变成橡胶状,聚合结果列入表 1 中.

Table 1 Graft ATRP polymerization of BA with PS₁-CH(CH₃)Br (M_n = 13000, PDI = 2.0) as macroinitiator at 90 °C

Polymer	Reaction time (h)	Conversion of BA (%)	Initiation efficiency (%)	NMR result			GPC	
				St/BA (mol)	M_n	Graft length	M_n	PDI
P(S-g-BA) ₁ ^a	5	15	60	2.49	21000	2.6	18900	2.70
P(S-g-BA) ₂ ^b	2	6	40	1.41	23900	6.8	22800	4.40
P(S-g-BA) ₃ ^b	5.5	55 ^c	—	—	—	—	—	—

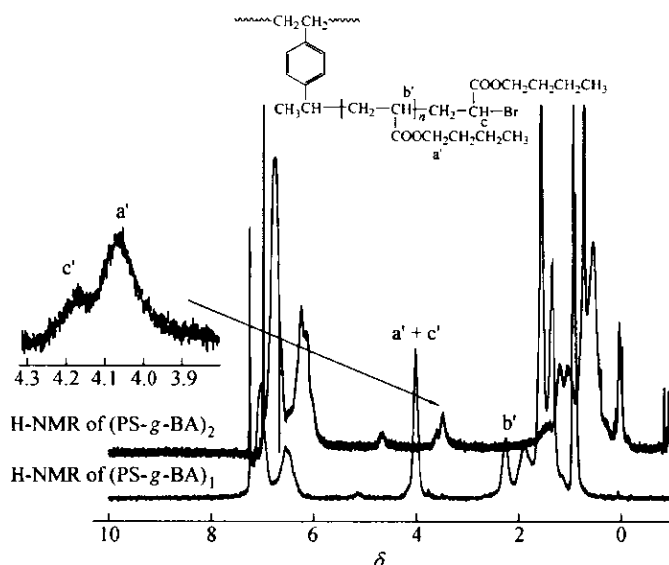
^a Polymerization was carried out in toluene (5 mL) with macroinitiator : CuBr : bpy : BA = 0.053 : 0.012 : 0.042 : 0.18 g

^b Polymerization was carried out in toluene (5 mL) with macroinitiator : CuBr : bpy : BA = 0.10 : 0.03 : 0.010 : 1.8 g

^c This value was calculated gravimetrically.

P(S-g-BA) 的 FTIR 谱在 1734 cm⁻¹ 处出现强的酯羰基峰(图 1), ¹H-NMR 谱(图 6)在 δ 4.03 处出现 BA 结构单元的 COOCH₂CHCHCH₃ 质子峰,由该峰和 δ 6.54 处苯环质子峰的积分高度计算出 P(S-g-BA) 的组成和单体转化率,进一步由大分子引发剂的分子量求得接枝产物的分子量,结果列入表 1. 然而在 δ 5.14 处存在 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ 的质子

峰,显示大分子引发剂的不完全引发,由此峰的积分高度可求得引发效率,结果也列入表 1 中. 低的引发效率是大分子引发剂的高功能度和反应时间短导致的,对于树枝状引发剂引发的 ATRP 也存在该现象^[19]. 对于具有较高引发效率和较低 BA 含量的 P(S-g-BA)₁, 才能在 ¹H-NMR 分辨出链末端的 $\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ 的质子峰与 COOC_4H_9 质子

Fig. 6 ^1H -NMR spectrum of $\text{P}(\text{S-g-BA})$

峰在 4 处重叠. 假设无末端溴脱除, $\text{P}(\text{S-g-BA})_1$ 和 $\text{P}(\text{S-g-BA})_2$ 的接枝链长度分别为 1.1 和 6.8. 与 $\text{P}(\text{S-g-BA})_2$ 相比, 延长反应时间 $\text{P}(\text{S-g-BA})_3$ 的转化率增加, 同时发生交联反应.

以 $\text{PSCH}(\text{Ph})\text{Cl}$ 作为引发剂, 即使以甲苯作

为溶剂进行 BA 的溶液接枝聚合也极易发生交联, 原因或许是这种引发点很容易与 CuBr/bpy 的催化体系作用形成自由基, 从而生成较高的自由基浓度.

REFERENCES

- Cunningham M F. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1039 ~ 1067
- Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2001, 26: 337 ~ 377
- Matyjaszewski K, Wang J S, Grimaud T, Shipp D A. Macromolecules, 1998, 31: 1527 ~ 1534
- Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem Rev, 2001, 101: 3689 ~ 3746
- Pan Caiyuan(潘才元), Lou Xudong(楼旭东), Wang Yingli(王颖莉), Wu Chengpei(吴承佩). Acta Polym Sinica(高分子学报), 1998, (3): 311 ~ 316
- Lu Jiang(卢江), Liang Hui(梁晖), Li Baoen(黎宝恩), Zhang Wei(张伟). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2001, (3): 357 ~ 360
- Ambade A V, Kumar A. Prog Polym Sci, 2000, 25: 1141 ~ 1170
- Matyjaszewski K, Shipp D A, Wang J S, Grimaud T, Patten T E. Macromolecules, 1998, 31: 6836 ~ 6840
- Matyjaszewski K, Xia J H. Chem Rev, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- Zhang Yongming(张永明), Luo Ning(罗宁), Ying Shengkang(应圣康). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1999, 20(3): 492 ~ 494
- Liu Bing(刘兵), Hu Chunpu(胡春圃). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2002, (1): 47 ~ 52
- Janata Miroslav, Masar Bohumil, Toman Ludek, Vlcek Petr, Polická Petra, Brus Jiř, Holler Peter. React Funct Polym, 2001, 50: 67 ~ 75
- Masar B, Janata M, Vlcek P, Toman L, Kurkova D. J Appl Polym Sci, 2002, 86(12): 2930 ~ 2936
- Camps M, Chatzopoulos M, Camps J M. J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1987 ~ 1988, 27: 505 ~ 511
- Tang W T, Hadzioannou G, Smith B A, Frank C W. Polymer, 1988, 29: 1313 ~ 1921
- Li J M, Gauthier M. Macromolecules, 2001, 34: 8918 ~ 8924
- Sun G, Chen T Y, Worely S D. Polymer, 1996, 37: 3753 ~ 3756
- Doerfler E M, Patten T E. Macromolecules, 2000, 33: 8911 ~ 8914
- Heise A, Diamanti S, Hedrick J L, Frank C W, Miller R D. Macromolecules, 2001, 34: 3798 ~ 3801

SYNTHESIS OF MULTIFUNCTIONAL ATRP MACROINITIATOR α -HALOALKYL POLYSTYRENE AND ITS GRAFT POLYMERIZATION OF BUTYL ACRYLATE

LIU Qunfeng, HE Weidong, YE Fangmao

(*Department of Polymer Science and Engineering, Laboratory of Bond-Selective Chemistry of CSA,
University of Science & Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Polystyrenes (PS) with α -bromoethyl groups (PS-CH(CH₃)Br) and bromobenzyl groups (PS-CH(Ph)Cl) have been successfully prepared and the former with low substitute degree was used to initiate ATRP of *n*-butyl acrylate (MA). In order to avoid the crosslinking reaction during the preparation, the following steps were adopted: the acetylation of PS with acetyl chloride, the reduction of acetylated polystyrene (PS-COCH₃) with NaBH₄, the esterification of α -hydroethylated polystyrene (PS-CH(CH₃)OH) with acetyl anhydride and the bromination of α -acetoxylethylated polystyrene (PS-CH(CH₃)OCOCH₃) with HBr. As for PS-CH(Ph)Cl, PS-CH(Ph)OH was directly chlorinated with SOCl₂. Haloalkyl polystyrenes and the intermediates were characterized by FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and GPC and their substitution degrees were determined from the integral height of phenyl protons at δ 6.54 and that of the corresponding characteristic proton. All the results indicated a complete conversion of different substitute groups in the preparation process. Graft polymerization of butyl acrylate (BA) was carried out and gave out poly(styrene-*g*-butyl acrylate) successfully using PS-CH(CH₃)Br with low substitution degree as the ATRP macroinitiator in conjugation with CuBr and bipyridine at low monomer conversion.

Key words ATRP macroinitiator, α -Haloalkyl polystyrene, Graft copolymer, Poly(butyl acrylate)