



HALOGENATION DU POLYSTYRENE—V. REGIOSELECTIVITE DE L'IODATION DU POLYSTYRENE PAR LE MELANGE I_2 - HIO_3 - H_2SO_4

M. CAMPS et A. JEBRI

Université de Provence, Case 25, 3 Place Victor Hugo, 13331 Marseille, France

(Reçu le 2 septembre 1993; accepté le 12 octobre 1993)

Résumé—Pour établir la régiosélectivité de la réaction d'un mélange I_2 - HIO_3 - H_2SO_4 sur le polystyrène nous avons préparé le poly(2-iodostyrène), poly(3-iodostyrène) et le poly(4-iodostyrène). Nous avons enregistré leurs spectres RMN ^{13}C et 1H et nous les avons comparés aux polystyrène iodé par le mélange ci-dessus. Seuls les sites para au polystyrène sont attaqués comme le montrent les spectres RMN 1H et ^{13}C . Il n'y a pas de décroissance importante de la masse moléculaire moyenne mais la cristallinité est diminuée. La température de transition vitreuse s'accroît avec l'augmentation du pourcentage en iode fixée sur le polystyrène.

1. INTRODUCTION

Il existe de nombreux cas où la modification chimique d'un polymère permet de réaliser un polymère très voisin de celui que l'on obtient à partir d'un monomère portant déjà le groupe alkyl ou fonctionnel qu'introduit la modification chimique. Les polymères obtenus sont souvent très voisins de l'homopolymère de référence. Cette méthode est souvent utilisée lorsque le monomère est coûteux ou laborieux à préparer [1].

C'est le cas par exemple du polystyrène chlorométhylé obtenu par chlorométhylation du polystyrène par rapport au poly(chlorométhylstyrène) [2].

Mais, si le plus souvent le polymère modifié est suffisamment proche du véritable homopolymère, il n'en demeure pas moins qu'il s'agit de deux substances différentes et le perfectionnement des technologies qui utilisent ces polymères demande une meilleure caractérisation de ces substances. Car il existe en réalité des différences sensibles qui proviennent de chimio et régiosélectivités imparfaites des réactions mises en oeuvre, une conversion incomplète des sites visés, une diminution sensible des masses moléculaires moyennes. En revanche la tacticité moyenne demeure celle du polymère de départ à moins que les réactions s'effectuent au niveau des carbones asymétriques ou pseudo-asymétriques.

La bromation radicalaire n'affecte que le squelette polystyrène (PS). Il y a à la fois substitution de H par Br et apparition de doubles liaisons sur le squelette [3].

La bromation ionique en revanche est limitée aux noyaux benzéniques du PS et s'effectue pratiquement exclusivement en position para par rapport à la chaîne principale [4]. La chloration ionique (Cl_2 en présence de $SnCl_4$, à l'obscurité et à basse température) attaque non seulement les cycles benzéniques en

position ortho et para mais aussi la chaîne principale du PS mais sans produire d'insaturations [5].

Dans cet article nous examinons la régiosélectivité de l'iodation du PS par le mélange I_2 - HIO_3 - H_2SO_4 . L'utilisation de ce mélange se justifie parce que la substitution des hydrocarbures aromatiques par I_2 en présence d'acide de Lewis catalyseur est inopérante. Il faut faire usage d'électrophiles plus puissants que I_2 . Il s'agit de molécules dans lesquelles l'iode est au degré d'oxydation +1, ou encore par oxydation de I_2 par divers oxydants [6, 7].

Braun en 1959 a utilisé le mélange I_2 - HIO_3 - H_2SO_4 pour ioder le polystyrène en vue de préparer le polystyrène lithié [8]. En 1963 Okawara *et al.* [9] utilise une variante de la méthode de Braun, ces auteurs remplacent l'acide iodique par l'anhydride iodique I_2O_5 . Ces auteurs concluent après examen des spectres IR du polystyrène que la substitution s'effectue en para par rapport à la chaîne principale du polystyrène en s'appuyant sur la présence d'une bande à 817 cm^{-1} .

La détection des substitutions ortho et méta est masquée par la présence des deux bandes larges dans le polystyrène atactique entre 670 et 720 cm^{-1} et entre 780 et 810 cm^{-1} région dans laquelle on recherche habituellement les signaux dus aux 1,2 et 1,3 disubstitutions des benzéniques [10].

La méthode de Braun-Okawara a été utilisée pour préparer des polystyrènes iodés en vue d'application diverses. La principale est la préparation de résines lithographiques résistantes aux flux d'électrons [11, 12] et pour la gravure de semi-conducteurs [13]. L'oxydation des atomes d'iode dans les polystyrènes iodés conduit à des polymères contenant divers groupes cationiques [14].

Dans ces travaux [11–14] le réexamen des microstructures des polystyrènes iodés n'est pas effectué. Seule la morphologie des films a fait l'objet de travaux [15] ainsi que la variation de la transition vitreuse avec le degré d'iodation du polystyrène [16].

Dans cet article nous examinons les spectres RMN ^1H et ^{13}C du polystyrène iodé par le mélange de Braun et nous les comparons à ceux du poly(2-iodostyrène), poly(3-iodostyrène) et poly(4-iodostyrène) que nous avons préparés de façon à établir la régiosélectivité de la réaction d'iodation du polystyrène.

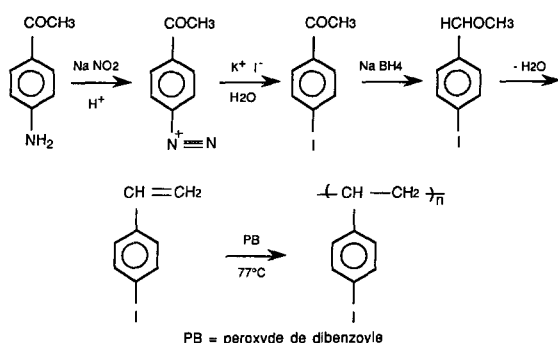
2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Reactifs et solvants

- Le polystyrène est le polystyrène Gedex de CdF ($M_n = 91,000$; $M_w = 560,000$; $T_g = 100^\circ$). Ce produit est dissous dans du chloroforme et précipité par du méthanol. Le précipité est séché sous vide primaire à 100° jusqu'à poids constant.
- L'iode bisublimé, l'acide iodique, le 2-aminoacétophénone, la 3-aminoacétophénone et la 4-aminoacétophénone sont des produits Aldrich utilisés tels livrés.
- Il est important de purifier le nitrobenzène (Aldrich). Le nitrobenzène est traité par H_2SO_4 concentré puis soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau. Le nitrobenzène est ensuite séché et distillé entre 128 – 130° sous 10 mmHg.

2.2. Preparation des homopolymers

Les poly(2-iodostyrène), poly(3-iodostyrène) et poly(4-iodostyrène) ont été préparés selon la même méthode que celle décrite pour le poly(4-iodostyrène).



A $0,30$ ml d'eau, on ajoute $13,5$ g de 4-aminoacétophénone et 27 ml de HCl ($d = 1,55$). La solution est refroidie à 0 – 5° et on ajoute $7,25$ g de nitrite de sodium en solution dans 10 ml d'eau.

A la solution de diazonium maintenue entre 0 – 5° , on ajoute en une demi heure 17 g de KI en solution dans 40 ml d'eau, puis on laisse le mélange revenir à la température ambiante.

Après que la totalité de N_2 se soit dégagée, on ajoute $5,6$ g de KOH dissous dans 150 ml d'eau pour solubiliser les polyphénols.

La 4-iodoacétophénone brute est recueillie par filtration. Après 2 recristallisations dans le benzène on obtient 12 g de ce produit ($T_f = 85^\circ$).

RMN ^1H : deux doublets centrés à $7,95$ et $7,65$ ppm (aromatiques) et un singulet à $2,65$ ppm (CH_3).

$11,5$ g de 4-iodoacétophénone sont dissous dans 150 ml de méthanol puis réduits par adjonction goutte à goutte d'une solution constituée de 2 g de NaBH_4 , 2 ml de KOH $0,2$ M et 12 ml d'eau. Il se produit une phase huileuse récupérée par décantation, lavée à l'eau et à une solution de Na_2CO_3 , et séchée sur Na_2SO_4 . Le rendement en (4-iodophényl)-1-éthan-1-ol est de 80% .

IR: massif entre 3600 et 3000 cm^{-1} qui culmine à 3310 cm^{-1} (OH); bande à 815 cm^{-1} disubstitution 1,4 du noyau aromatique.

^1H -RMN: doublets centrés à $7,05$ et $7,75$ ppm (aromatiques), quadruplet entre $4,72$ ppm (CH), doublet à $1,35$ ppm (CH_3), singulet à $3,5$ ppm (OH).

5 g de (4-iodophényl)-1-éthan-1-ol sont placés dans un petit appareil à distiller, on ajoute $0,5$ g de NaHSO_4 . On établit une pression de 100 mmHg. Lorsque la pression est stabilisée, on place l'appareil dans un bain d'huile dont l'huile a été préchauffée à 180 – 190° . Une forte effervescence due au départ d' H_2O gazeux a lieu. Lorsque l'effervescence a cessé après 7 à 10 min, on diminue progressivement la pression jusqu'à 40 mmHg. Le 4-iodostyrène distille avec de l'eau. Après extraction à l'oxyde de diéthyle, séchage, évaporation de l'éther et distillation on obtient $2,5$ g 4-iodostyrène.

IR: 1610 cm^{-1} double liaison vinylique, 805 cm^{-1} 1,4 disubstitution.

^1H -RMN: doublets centrés, à $7,12$ et $7,64$ ppm (aromatiques) multiplet centré à $6,65$ et $6,57$ ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$) doublet centré à $5,75$ et $5,15$ ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

25 mg de peroxyde de benzoyle sont dissous dans $2,5$ g de 4-iodostyrène. Le tube contenant le mélange est scellé sous pression réduite d'azote et placé à 77° pendant 13 heures. Le poly(4-iodostyrène) est dissous dans du chloroforme et précipité dans du méthanol; l'opération est répétée 2 fois. Le polymère est séché sous vide primaire à 100° pendant une trentaine d'heure. Le rendement de la polymérisation est de 88% .

Les caractéristiques spectrales des autres iodoacétophénones, des 2-phényliodoéthan-1-ol et des iodostryènes sont:

2-iodoacétophénone
 $\gamma_{\text{C}=\text{O}}$: 1725 cm^{-1} ; 1,2 disubstitution 760 cm^{-1}

3-iodoacétophénone
 $\gamma_{\text{C}=\text{O}}$: 1715 cm^{-1} ; 1,3 disubstitution 870 cm^{-1}

2-phényl(2'-iodo)éthan-1-ol
 γ_{OH} : 3350 cm^{-1} ; 1,2 disubstitution 770 cm^{-1}

2-phényl(3'-iodo)éthan-1-ol
 γ_{OH} : 3400 cm^{-1} ; 1,3 disubstitution 880 cm^{-1}

2-iodostyrène
 $\gamma_{\text{CH}=\text{CH}_2}$: 1615 cm^{-1} ; 1,2 disubstitution 750 cm^{-1}

3-iodostyrène
 $\gamma_{\text{CH}=\text{CH}_2}$: 1600 cm^{-1} ; 1,3 disubstitution 880 cm^{-1} .

2.3. Conditions d'enregistrement des spectres

2.3.1. RMN ^1H et ^{13}C . Les spectres RMN ^1H (400 MHz) et ^{13}C (100 MHz) ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil AMX Bruker. Les concentrations sont de l'ordre de 10^{-1} mol/l dans du CDCl_3 ($99,9\%$). Les déplacements chimiques obtenus sur les spectres ^{13}C totalement découplés par bruit et sont mesurés par rapport à la raie centrale de CDCl_3 et ensuite ramenés au signal de TMS par la relation:

$$\delta_{\text{CDCl}_3} = \delta_{\text{TMS}} + 77,1 \text{ ppm} \quad \delta \text{ en ppm.}$$

2.3.2. Diffractogramme RX. Les spectres RX ont été enregistrés par diffractomètre Philips commandé par un logiciel d'acquisition IBM P52/8550.

2.3.3. G.P.C. et masses moléculaires. Le solvant est le THF. La vitesse d'élution est de 1 ml/mn. Les colonnes sont constituées de 4 microstyragels de 10^6 , 10^4 , 10^3 , 10^2 Å. Ces colonnes ont été étalonnées avec des échantillons de polystyrène de masses moléculaires différentes. La concentration

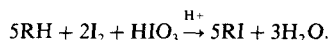
de l'échantillon est de 1% dans le THF. La température est de 30°.

2.4. Iodation du polystyrène (PS)

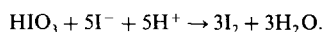
5,2 g de PS sont dissous dans 150 ml de nitrobenzène purifié. On ajoute 5,1 g d'iode et on agite pendant plusieurs heures pour solubiliser l'iode dans 150 ml de nitrobenzène purifié. La dissolution effectuée, on ajoute 1,9 g d'acide iodique (HIO_3), 5 ml de H_2O , 5 ml de H_2SO_4 , enfin il est important d'ajouter 7 ml de CCl_4 pour éviter la sublimation de l'iode. Il se produit une démixtion, la phase organique est la phase supérieure. Dans la phase aqueuse, on trouve l'acide sulfurique et l'acide iodique insoluble dans le nitrobenzène. Le mélange réactionnel est porté à 90° dans un bain thermostaté, sous agitation énergique (100 tr/min) maintenue pendant toute la durée de la réaction.

L'acide iodique et l'acide sulfurique sont très peu solubles dans le mélange nitrobenzène-tétrachlorure de carbone. L'iode et le PS sont en revanche très peu solubles ou insolubles dans l'eau. L'agitation disperse la phase aqueuse et la phase organique en fines gouttelettes. L'émulsion est très lente à reformer les deux phases. C'est donc des parties aliquotes de l'émulsion qui ont servi au dosage de I_2 pour établir la courbe concentration-temps.

La réaction suivie est:



L'acide iodique est transformé en iode pour le dosage en ajoutant un excès d'iodure de potassium et d'acide sulfurique dilué à la prise d'essai:



I_2 résiduelle et I_2 formée sont dosées par volumétrie avec du thiosulfate de sodium titré.

$$[\text{I}_2] \text{ dosée} = [\text{I}_2] \text{ résiduelle} + [\text{I}_2] \text{ formée au dosage}$$

$$[\text{I}_2] \text{ formée} = 3[\text{HIO}_3] \text{ résiduelle}$$

$$[\text{HIO}_3] \text{ résiduelle} = \frac{1}{3}[\text{I}_2] \text{ résiduelle}$$

$$\text{d'où } [\text{I}_2] \text{ dosée} = \frac{5}{3}[\text{I}_2] \text{ résiduelle}$$

$$[\text{I}_2] \text{ dosée et } [\text{I}_2] \text{ résiduelle sont notées } [\text{I}_2] \text{ d et } [\text{I}_2] \text{ r}$$

$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{d,r}} - [\text{I}_2]_{\text{r}}}{[\text{I}_2]_{\text{r}}} = \frac{[\text{I}_2]_{\text{d,d}} - [\text{I}_2]_{\text{d}}}{[\text{I}_2]_{\text{d}}}$$

$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{d,d}} - [\text{I}_2]_{\text{r}}}{[\text{I}_2]_{\text{d}}} = \frac{[\text{RI}]}{[\text{RH}]_0}$$

$[\text{I}_2]_0$ et $[\text{RH}]_0$ sont respectivement les concentrations initiales en iode et unités constitutives styrènes.

Lorsque le degré d'avancement désiré est atteint, le mélange réactionnel est versé dans une solution de benzène-méthanol (10% benzène-90% méthanol). L'utilisation de cette solution permet une précipitation rapide du PSI (polystyrène iodé).

Après filtration, le PSI est dissous dans du chloroforme et précipité dans du méthanol. L'opération est répétée deux fois. Le PSI est séché à 100° sous 1 mmHg pendant 48 hr, durant cette opération de séchage la couleur jaune pâle du PSI n'est pas altérée, l'absence de résidu nitrobenzène est contrôlée par IR.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

La Fig. (1) montre la conversion du PS en PSI n'a d'autres limites apparentes que celle qui découle de la consommation des réactifs; en 50 hr 78% des unités styrènes sont transformées en unité iodostyrène selon la régiosélectivité que nous développons ci après.

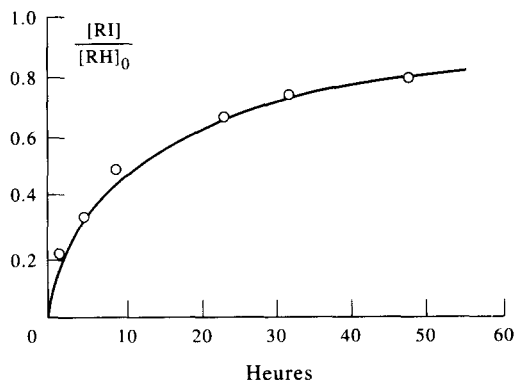


Fig. 1. Taux d'iodation du polystyrène par le mélange $\text{I}_2\text{-HIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ en fonction du temps.

3.1. Caractéristiques macroscopiques des PSI

Les PSI quels que soient leur taux d'iodation sont des poudres jaunes pâles inaltérables à l'air et à la lumière ambiante (les homopolymères sont blancs). Les PSI sont solubles dans les solvants chlorés habituels, le benzène, l'acétone.

L'iodation modifie peu les masses moléculaires moyennes du PS de départ. Les températures de transition vitreuses (T_g) s'accroissent linéairement avec le taux d'iodation (cf. Tableau 1).

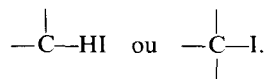
Les PSI ont des taux de cristallinité plus faibles que celui du PS de départ (cf. Fig. 2).

Le taux de cristallinité établi par la méthode [17] pour $(\text{PSI})_3$ est de 4%. Les PSI sont donc plus amorphes que le PS.

3.2. Caractéristiques microscopiques des PSI

L'iodation des arènes à chaîne latérale alkyle implique l'utilisation d'oxydant. Dans de nombreux cas ceux-ci sont responsables de substitution homolytique par suite de l'élimination de H^+ des chaînes latérales du cycle benzénique [18].

La présence d'acide iodique en milieu fortement acide nous conduit à rechercher d'éventuelles altérations de la chaîne du PS: insaturations ou présence d'unités



L'examen du spectre $^1\text{H-RMN}$ (Fig. 3) démontre l'inexistence de CHI , puisqu'il n'y a aucun signal entre 3 et 4 ppm.

L'examen du spectre $^{13}\text{C-RMN}$ (Fig. 4) entre 30 et 40 ppm révèle également l'absence de tout signal dû à un quaternaire aliphatique iodé. Dans cette zone, selon les relevés généraux [19] ce carbone devrait donner un signal. Le calcul des déplacements

Tableau 1. Taux d'iodation TI, masses moléculaires moyennes et températures de transition vitreuse T_g

	%C	%H	%I	TI%	\bar{M}_n	\bar{M}_w	T_g (°C)
$(\text{PSI})_1$	53,64	3,98	41,87	59	60400	185200	135
$(\text{PSI})_2$	48,27	3,47	46,66	72	59500	109700	140
$(\text{PSI})_3$	48,4	4,02	47,87	75	56100	165329	143
PS	—	—	—	—	91000	560000	100

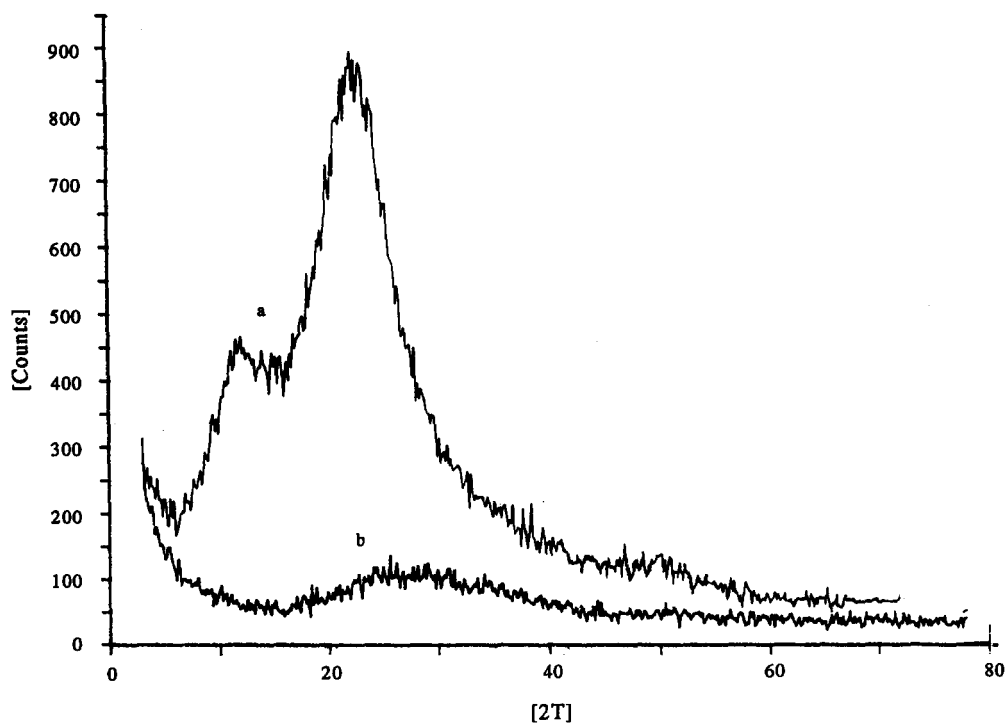


Fig. 2. Spectrogramme RX du polystyrène (a) et du polystyrène iodé (b).

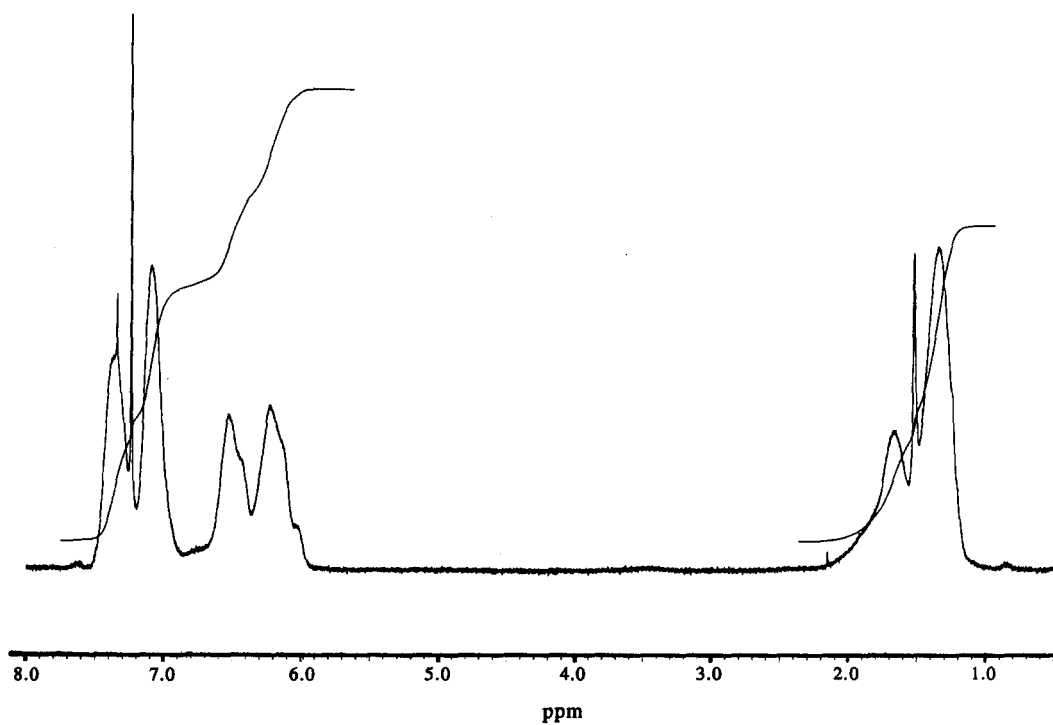


Fig. 3. Spectre ^1H -RMN du polystyrène iodé par le mélange $\text{I}_2\text{-HIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$.

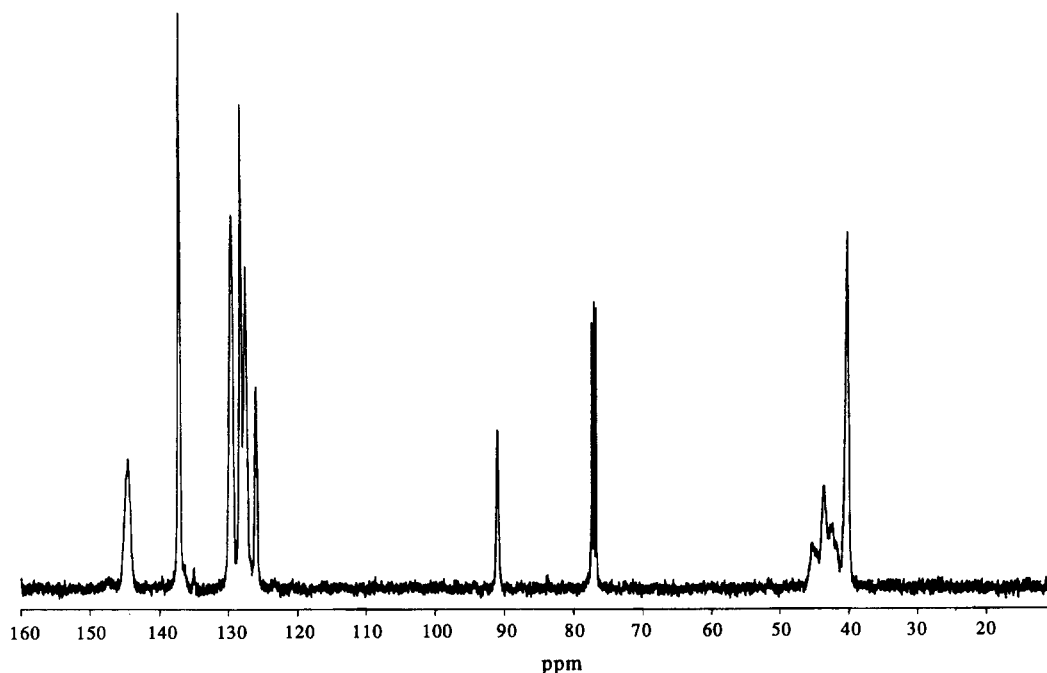


Fig. 4. Spectre ^{13}C -RMN du polystyrène iodé par le mélange $\text{I}_2\text{-HIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$.

chimiques selon [20] attribue à 33 ppm le déplacement chimique de



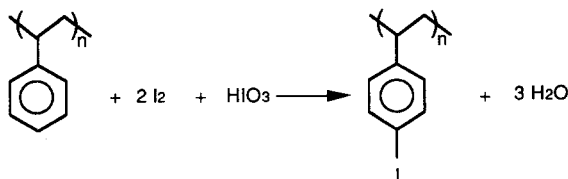
Les insaturations de la chaîne fourniraient des signaux entre 4 et 5,5 ppm en ^1H -RMN ce qui n'est pas le cas (Fig. 3).

L'iodation par le mélange $\text{I}_2\text{-HIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ n'affecte donc que les noyaux benzéniques du PS.

Le Tableau 2 rassemble les déplacements chimiques des signaux de résonance ^{13}C des poly(2-iodostyrène), poly(3-iodostyrène) et poly(4-iodostyrène).

Le Tableau 2 montre que le signal de résonance le plus significatif pour la position de l'iode par rapport à la chaîne principale est celui du carbone porteur de l'atome d'iode. Dans les PSI un seul signal est situé à 91,04 ppm. La Fig. 5 montre clairement qu'il ne peut être attribué qu'à l'unité 4-iodostyrène qui présente un signal à 91,33 ppm (Tableau 2).

Le réaction du mélange $\text{I}_2\text{-HIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ sur le PS dans nos conditions



opérateurs se résume donc à puisqu'il n'y a pas de traces, mêmes minimales, d'autres sites iodés (Fig. 5).

L'origine de cette régiosélectivité n'est pas simple à établir. Les calculs quanto-mécaniques montrent que les réactions électrophiles des arènes [21] sont gouvernées par l'énergie des orbitales frontières du donneur et celles de l'accepteur électrophile. Dans le cas des halogénations, l'attaque électrophile se fera en fonction de l'écart énergétique entre l'HOMO de l'arène (Highest-energy Occupied Molecular Orbital)

Tableau 2. Déplacement chimique des poly(2-iodostyrène), poly(3-iodostyrène) et poly(4-iodostyrène)

δ ppm	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
Poly(2-iodostyrène)								
exp	146,7	102,9	139,6	128	126,9	128,6	43,7	40-45
cal*	154,4	93,3	137	126,7	125,6	129	—	—
Poly(3-iodostyrène)								
exp	146-147	137,6	94,7	135,5	130,2	126,7-126,8	40,5	41-45
cal*	146,4	137,5	93,3	134,7	129	125	—	—
Poly(4-iodostyrène)								
exp	144,5	129,6	137,5	91,33	137,5	129,6	40	41-45
cal*	143	129	137	91	137	129	—	—

*Le calcul est effectué suivant [20]: $\delta = 128,5 + \Sigma A$ ppm; $A' = A'_1, A'_2, A'_3, A'_4$ incréments de l'iode respectivement -31,6; 9,1; 1,1; -2,3; $A'' = A''_1, A''_2, A''_3, A''_4$ incréments de la chaîne principale respectivement 16,8; -0,6; -0,6; -2,9.

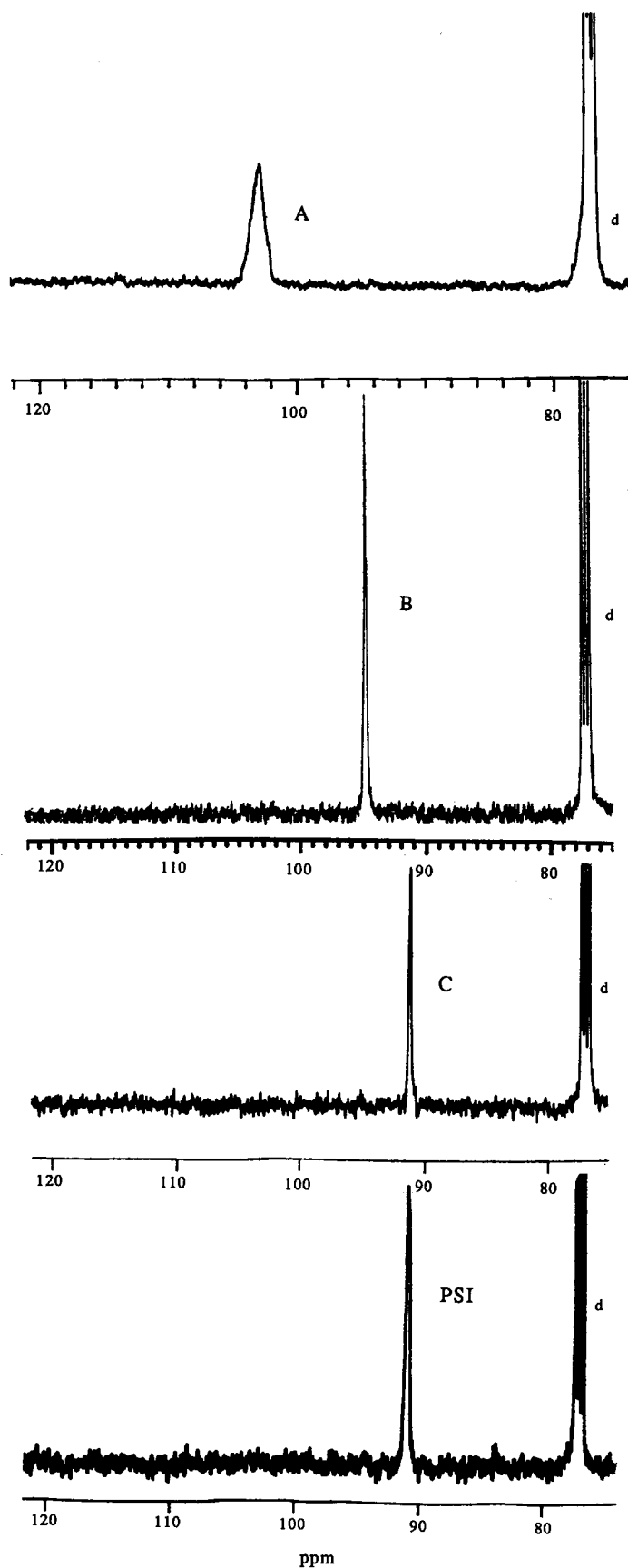


Fig. 5. Signaux de résonance ^{13}C entre 75 et 120 ppm de poly(2-iodostyrène) (A); poly(3-iodostyrène) (B); poly(4-iodostyrène) (C); et PSI. PSI est le polystyrène iodé par le mélange $\text{I}_2\text{-HIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$.

et le LUMO (Lowest-energy Occupied Molecular Orbital) de l'halogène. La vérification de cette théorie est délicate, d'une part parce que la véritable géométrie de l'état de transition dans le cas des substitutions électrophiles est depuis plusieurs décades l'objet de controverse actives [22] et d'autre part parce que dans le cas de l'iodation électrophile utilisant I_2 et un oxydant, l'électrophile réel n'est toujours pas identifié [7]. Cet électrophile peut être I_2 , I_2^+ , I^+ ou I_3^+ [23].

En dehors de ces considérations qui tentent d'établir le site privilégié de substitution par des considérations énergétiques, il reste la possibilité d'expliquer la régiosélectivité par la gêne stérique due à la chaîne principale du PS et la grosseur de l'électrophile si celui-ci est I_2 , I_2^+ ou I_3^+ .

BIBLIOGRAPHIE

1. E. M. Fettes. *Chemical Reaction of Polymers*. Interscience, New York (1964).
2. M. Camps, M. Chatzopoulos, J. M. Camps et J. P. Montheard. *J. Macromol. Sci. Macromol. Rev. chem. Phys. C* **27**, 505 (1987).
3. M. Camps, A. Jebri, P. Verlaque, A. Achavlis et F. Faure. *Eur. Polym. J.* **29**, 99 (1993).
4. M. Camps, J. P. Montheard, F. Benrokia, J. M. Camps et Q. T. Pham. *Eur. Polym. J.* **26**, 53 (1990).
5. M. Camps et A. Jebri. *Eur. Polym. J.* **29**, 957 (1993).
6. F. Radner. *J. org. Chem.* **53**, 3548 (1988).
7. P. B. D. De La Mare. *Electrophilic Halogenation*. Cambridge University Press, Cambridge (1976).
8. D. Braun. *Makromol. Chem.* **30**, 85 (1959).
9. M. Okawara, Y. Kurusu et E. Imoto. *Bull. Univ. Osaka Prefect Ser. A* **11**, 81-86 (1963).
10. G. Varsanyi et S. Szoke. *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, p. 350. Academic Press, New York (1969).
11. Z. Gao, Y. Yang et S. Feng. *Ganq. Kexue Yu Kuang Huax.* **38**, CA: 104:79071.
12. T. Ueno, H. Shiraishi et S. Nonogaki. *J. appl. Polym. Sci.* **29**, 223 (1985).
13. F. Murai, S. Okazaki, H. Shiraishi et O. Suga. *Jpn Kokai Tokyo Koho* CA:107:210534 (1985).
14. L. B. Dzaraeva, V. A. Kataev, E. S. Klimov, N. T. Berborova et O. Y. Okhlobyslin. *Vysikomol. Soedin. Ser. B* **27**, 25CA:102:114068 (1985).
15. Y. P. Carignan, M. Hara et F. Cosandey. *ACS Symp. Ser.* **440**, 136 (1990).
16. S. H. Goh et S. Y. Lee. *Thermochim. Acta* **161**, 119 (1990).
17. G. Ghalla, P. H. Hermans et A. Weidinger. *Macromol. Chem.* **56**, 169 (1962).
18. C. Galli. *J. org. Chem.* **56**, 3238 (1991).
19. F. W. Wehrli, A. P. Marchand et S. W. Wehri. *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*. Wiley, New York (1988).
20. D. W. Brown. *J. chem. Ed.* **62**, 209 (1985).
21. G. Kloppman. *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley, New York (1974).
22. H. C. Brown et L. M. Stock. *Adv. Phys. org. Chem.* **1**, 35 (1963); G. A. Olah. *Acc. chem. Res.* **4**, 240 (1971); C. L. Penin. *J. Am. chem. Soc.* **99**, 5516 (1977); S. Fukuzumi et J. K. Kochi. *J. Am. chem. Soc.* **103**, 7240 (1981); J. K. Kochi. *Angew. chem. Int., Ed. Engl.* **27**, 1227 (1988).
23. J. Arotsky et M. C. R. Symons. *Q. Rev.* **16**, 282 (1962).

Abstract—To establish the regioselectivity of the reaction of the mixture I_2 - HIO_3 - H_2SO_4 on the polystyrene we have prepared the poly(2-iodostyrene), poly(3-iodostyrene) and poly(4-iodostyrene). We have recorded their ^{13}C - and 1H -NMR spectra and we have compared to that iodinated polystyrene by above mixture. Only the para sites of polystyrene are attacked as show 1H - and ^{13}C -NMR spectra. No important decrease of molecular weight but crystallinity is decreasing. Glass transition temperature is increasing with iodine percent.