

УДК 541.64:542.952./954

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТИ  
ХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, И. В. Пастухова,  
В. А. Агасандян

Данные по хлорированию полиэтилена (ПЭ) [1, 2] и родственных ему соединений [3, 4] свидетельствуют о замедляющем действии соседних групп в этой реакции. Гусев и др. [4] исследовали продукты хлорирования *n*-парафинов  $C_{20}$  —  $C_{25}$  методом ИК-спектроскопии. Было показано, что хлорируются преимущественно  $CH_2$ -группы. При этом индуктивный эффект хлора практически исключает образование групп  $CCl_2$  до глубоких ( $\sim 73$  вес. % Cl) степеней хлорирования и препятствует хлорированию  $CH_2$ -групп, расположенных рядом с  $CHCl$ -группами. Освальд и Кубу [5], изучая ИК-спектры ПЭ различной степени хлорирования, установили, что при соотношении  $Cl:C \leq 0.7$  в полимере не содержится  $CCl_2$ -группы. Таким образом, хлорированный ПЭ вплоть до весьма больших глубин превращения можно представить как сополимер, состоящий из звеньев  $—CH_2—$  и  $—CHCl—$ .

Пусть  $N_0$ ,  $N_1$  и  $N_2$  — мольные проценты  $CH_2$ -звеньев, находящихся в центре триад  $—CH_2—CH_2—CH_2—$ ,  $—CH_2—CH_2—CHCl—$  (или  $—CHCl—CH_2—CH_2—$ ) и  $—CHCl—CH_2—CHCl—$  соответственно, а  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости хлорирования таких звеньев. Нахождение этих индивидуальных констант является целью данной работы.

Следует заметить, что степень влияния прореагировавших групп на реакционную способность соседних звеньев может существенно зависеть от микротактичности полимера [6]. Однако, по данным работы [7], образцы поливинилхлорида (ПВХ) различной микротактичности хлорируются с одинаковой скоростью. Поэтому можно полагать, что кинетика исследуемой реакции не зависит от микротактичности образующегося хлорированного ПЭ и реакционноспособность  $CH_2$ -звеньев зависит только от числа прореагировавших соседних групп.

Для определения констант  $k_0$  и  $k_2$  были использованы полимерные модели ПЭ и ПВХ. Действительно, на начальной стадии хлорирования ПЭ превращаются практически только  $CH_2$ -группы, находящиеся в центре триад  $—CH_2—CH_2—CH_2—$ . Следовательно, по начальной скорости хлорирования ПЭ можно рассчитать константу  $k_0$ . Аналогично, по начальной скорости хлорирования ПВХ можно найти константу  $k_2$  (превращаются  $CH_2$ -группы в центре триад  $—CHCl—CH_2—CHCl—$ ). Константу  $k_1$  можно подобрать, используя кинетические уравнения, учитывающие эффект соседних звеньев [8], так чтобы рассчитанная по уравнению кинетическая кривая хорошо описывала экспериментальные данные по хлорированию ПЭ до глубоких конверсий.

Экспериментальная часть

При изучении эффекта соседних звеньев полимераналогичные реакции следует проводить в гомогенных условиях с тем, чтобы избежать влияния межмолекулярных взаимодействий на кинетику процесса [9]. В качестве растворителя был использо-

ван хлорбензол, который хорошо растворяет ПЭ, ПВХ и продукты их хлорирования. Однако чистый ПЭ растворяется в хлорбензоле лишь при высоких температурах ( $\sim 100^\circ$ ). При таких температурах изучение хлорирования ПЭ осложняется вследствие возможного дегидрохлорирования продукта реакции. Поэтому в качестве исходного продукта для кинетических опытов был получен частично хлорированный ПЭ. Этот образец получали хлорированием линейного ПЭ марки WTG-110403 с молекулярным весом 12 000, содержащего (по данным ИК-спектроскопии) 0,14  $\text{CH}_3$ -группы на 100 атомов С. Хлорирование проводили газообразным хлором при  $80^\circ$  в хлорбен-

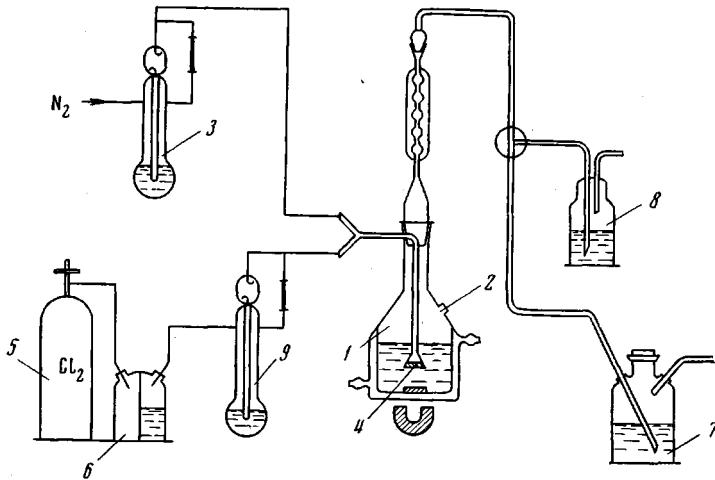


Рис. 1. Схема кинетической установки для хлорирования ПЭ:

1 — реактор, 2 — отверстие для отбора проб, 3, 9 — реометры, 4 — барботер, 5 — баллон с хлором, 6 — склянка с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7 — склянка с поглотительным раствором (КОН), 8 — склянка с 10%-ным раствором КІ

зole (концентрация полимера в растворе 1%) в течение 3,5 час. Полученный ПЭ содержал 6 вес.-% Cl и растворялся в хлорбензоле уже при  $40^\circ$ . ИК-спектр показал отсутствие ненасыщенности и наличие лишь изолированных  $\text{CHCl}$ -групп в полимере.

Поливинилхлорид синтезировали путем радикальной полимеризации винилхлорида в дихлорэтане (20% винилхлорида по весу) при  $50^\circ$  в присутствии 0,7 вес.% перекиси бензоила в течение 8,5 час. [10]. Получили полимер с молекулярным весом 20 000, высоколинейный, с регулярной последовательностью мономерных звеньев «голова к хвосту» (данные ИК-спектроскопии).

В опытах использовали сухой пергнанный хлорбензол, метанол, осужденный и очищенный от примесей хлор и азот особой чистоты (содержание  $\text{O}_2 \leqslant 0,003\%$ ).

Расторимость хлора в хлорбензоле и в хлорированном хлорбензоле при  $50^\circ$  и парциальных давлениях хлора 100—600 мм рт. ст. определяли в вакуумной установке. Давление в системе измеряли стеклянным манометром типа Бурдона. Для предотвращения хлорирования хлорбензола опыты проводили в затемненной комнате, рабочую часть установки помещали в черный футляр; в хлорбензол добавляли ингибитор — бензохинон \*.

Кинетические опыты по хлорированию ПЭ проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1. В реактор 1, снабженный обратным холодильником и магнитной мешалкой, через отверстие 2 вводили 33 мл хлорбензола, затем отверстие закрывали пробкой из самоуплотняющейся резины. В реакторе с помощью водяной рубашки, соединенной с термостатом, поддерживали температуру  $50^\circ$ . При этой температуре хлорбензол продували в течение 1 часа азотом, поступающим с постоянной скоростью из баллона через реометр 3 и барботер 4. Скорость азота определяли пенным измерителем. Затем из баллона 5 через склянку с концентрированной серной кислотой 6 и реометр 9 в реактор с постоянной скоростью подавали хлор и включали лампу накаливания, дающую освещенность реактора в 230 люкс (постоянство освещения контролировали люксметром Ю-17). После нестационарного периода, связанного с растворением хлора и фотохимическим хлорированием хлорбензола, примерно через 1 час в реакторе устанавливалось стационарное парциальное давление хлора. Постоянство скорости хлора контролировали на выходе из реактора иодометрическим методом (газовую смесь направляли в склянку с 10%-ным раствором КІ, и выделившийся за определенное время  $\text{I}_2$  оттитровывали 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Навеску

\* Методика и результаты определения растворимости хлора в хлорбензоле будут детально изложены в отдельном сообщении.

исходного полимера растворяли в 12 мл хлорбензола, предварительно обработанного хлором при 50° в течение 1 часа. После установления в реакторе стационарного режима через отверстие 2 шприцем вводили в реактор нагретый до 50° раствор исходного образца; одновременно на 2 мин. выключали освещение. За это время восстанавливалось стационарное давление хлора, понижавшееся при введении образца за счет растворения хлора в добавленном количестве хлорбензола. Последующее включение лампы фиксировали как начало опыта. Через определенные промежутки времени из реактора шприцем отбирали пробы хлорированного ПЭ, которые осаждали в десятикратное количество метанола, отдували азотом от хлора, пересаждали и сушили в вакуумном шкафу при 50°.

В полученных образцах методом двойного сожжения [11] определяли содержание хлора.

Хлорирование ПВХ, выделение и анализ полимера проводили по аналогичным методикам.

### Результаты и их обсуждение

Для кинетических расчетов необходимо знать концентрацию хлора в растворе. Но в условиях хлорирования полиэтилена хлорируется и сам хлорбензол, и растворимость хлора в нем в ходе опыта может существенно меняться. Поэтому была изучена растворимость хлора в чистом хлорбензоле и хлорбензоле, обработанном хлором в условиях кинетических опытов в течение 1, 2 и 4 час.

Экспериментальные данные по растворимости хлора при 50° в чистом и хлорированном хлорбензоле приведены на рис. 2, а. По этим данным была построена кривая изменения концентрации хлора в хлорбензоле со временем хлорирования при 50° и парциальном давлении хлора 530 мм рт. ст. (рис. 2, б).

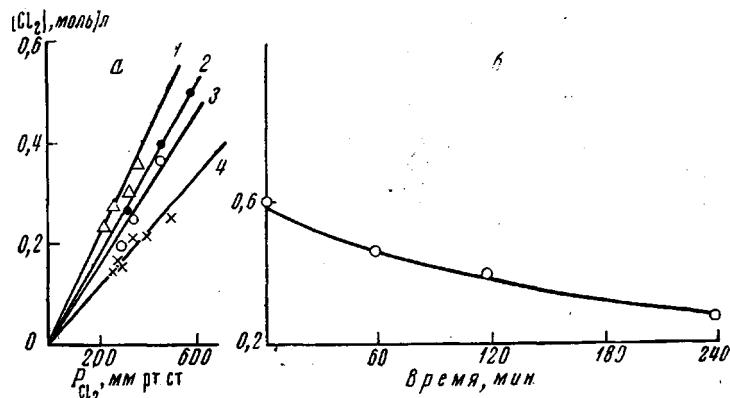


Рис. 2. Растворимость хлора в хлорбензоле при 50°:

а — зависимость концентрации хлора в растворе от парциального давления хлора для чистого хлорбензола (1) и хлорбензола, обработанного хлором при давлении 530 мм в течение 1 (2), 2 (3) и 4 час. (4); б — изменение концентрации хлора в хлорбензоле со временем хлорирования при парциальном давлении хлора 530 мм рт. ст.

Кинетику хлорирования изучали при 50°, освещении 230 люкс, концентрации полимера в хлорбензоле 0,1—0,4 вес. % и парциальных давлениях хлора 120—530 мм рт. ст.

На рис. 3, а в качестве иллюстрации приведены кинетические кривые хлорирования при исходной концентрации ПЭ 0,4 вес. % и парциальных давлениях хлора 120, 250 и 530 мм рт. ст.

По начальным скоростям хлорирования при разных давлениях хлора и концентрациях полимера было найдено, что в исследуемых условиях реакция имеет первый порядок по ПЭ и первый порядок по хлору.

Таким образом скорость хлорирования однотипных  $\text{CH}_2$ -групп в ПЭ описывается уравнением

$$-d(\text{CH}_2)/dt = \text{const} [\text{CH}_2] \cdot [\text{Cl}_2] \quad (1)$$

Как уже было сказано, в кинетических опытах исходный образец содержал 6 вес. % хлора, что соответствует 97,7 мол. %  $\text{CH}_2$ -групп в полимере. Остальные 2,3 мол. % приходятся на группы  $\text{CHCl}$ , которые при столь малой конверсии изолированы (подтверждено ИК-спектром). Группы  $\text{CH}_2$ , находящихся в центре триад  $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , будет 4,6 мол. % и следовательно в образце содержится 93,1 мол. %  $\text{CH}_2$ -групп, находящихся в центре триад  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . На начальной стадии реакции будут превращаться главным образом такие  $\text{CH}_2$ -группы, потому что их в 20 раз

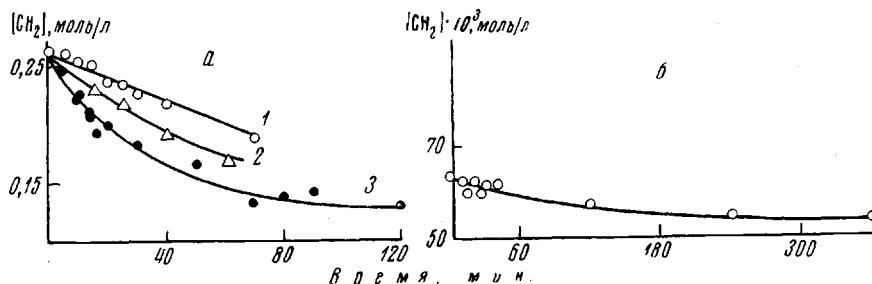


Рис. 3. Кинетические кривые хлорирования ПЭ при парциальных давлениях хлора 120 (1), 250 (2) и 530 мм рт. ст. (3) (а) и ПВХ при парциальном давлении хлора 530 мм рт. ст. (б) при 50° и концентрации полимера в растворе 0,4 вес. %

больше, чем  $\text{CH}_2$ -группы, находящиеся в центре триад  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ , и кроме того, они реакционноспособнее последних. Поэтому уравнение скорости для начального участка кинетической кривой можно записать так

$$-d[\text{CH}_2]_0^{(0)}/dt = w_0 = k_0 [\text{CH}_2]_0^{(0)} \cdot [\text{Cl}_2]_0, \quad (2)$$

где  $[\text{Cl}_2]_0$  — концентрация хлора в растворе в момент введения полимера (находится по кривой рис. 2, б),  $w_0$  — начальная скорость хлорирования ПЭ,  $[\text{CH}_2]_0^{(0)}$  — начальная концентрация  $\text{CH}_2$ -групп, находящихся в центре триад  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

Рассчитанные по уравнению (2) значения константы  $k_0$  приведены в таблице.

#### Значения константы скорости $k_0$ для различных условий хлорирования

Парциальное давление хлора, мм рт. ст.	$[\text{Cl}_2]_0$ , моль/л	(ПЭ), вес. %	$[\text{CH}_2]_0^{(0)}$ , моль/л	$w_0 \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$k_0 \cdot 10^4$ , л/моль·сек
530	0,46	0,4	0,25	0,67	5,8
250	0,215	0,4	0,25	0,34	6,3
120	0,132	0,4	0,25	0,20	6,05
120	0,132	0,1	0,063	0,054	6,52

Таким образом, среднее значение  $k_0 \approx 6,15 \pm 0,35 \cdot 10^{-4}$  лмоль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>.

Близость значений  $k_0$ , рассчитанных для разных концентраций ПЭ, свидетельствует о том, что хлорирование проводили в гомогенных условиях.

Константу  $k_2$  находили из данных по кинетике хлорирования ПВХ. ПВХ хлорировали по той же методике, что и ПЭ, при 50°, при концентрации полимера 0,4 вес. % (что соответствует концентрации  $\text{CH}_2$ -групп 0,064 моль/л) и парциальном давлении хлора 530 мм. Кинетическая кривая приведена на рис. 3, б.

Константу  $k_2$  рассчитывали по уравнению

$$-d[\text{CH}_2]_0^{(2)}/dt = k_2 [\text{CH}_2]_0^{(2)} [\text{Cl}_2]_0, \quad (3)$$

где  $[\text{CH}_2]_0^{(2)}$  — исходная концентрация  $\text{CH}_2$ -групп, находящихся в центре триад  $\text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl}$ . Найденное по данным рис. 3, б значение  $k_2 = 0,48 \cdot 10^{-4}$  моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>. Таким образом,  $\text{CH}_2$ -группа в триаде  $\text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl}$  хлорируется на порядок медленнее, чем  $\text{CH}_2$ -группа в триаде  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ .

Константу  $k_1$  оценивали с помощью следующих кинетических уравнений [8].

$$\ln y / y_0 = C \ln [(x - 2) / (x_0 - 2)] + D \ln [(x + \sqrt{a}) / (x_0 + \sqrt{a})] + E \ln [(x - \sqrt{a}) / (x_0 - \sqrt{a})] \quad (4)$$

$$\tau = M \ln [(x - 2) / (x_0 - 2)] + N \ln [(x + \sqrt{a}) / (x_0 + \sqrt{a})] + P \ln [(x - \sqrt{a}) / (x_0 - \sqrt{a})], \quad (5)$$

где  $k = k_1 / k_0$ ;  $k' = k_2 / k_0$ ;  $a = 4 / (1 - 2k + k')$ ;  $b = a(1 - k)$ ;

$$C = (4 + a - 2b) / (4 - a); \quad D = (b / 2 + \sqrt{a}) / (2 + \sqrt{a});$$

$$E = (b / 2 - \sqrt{a}) / (2 - \sqrt{a}); \quad M = a / (4 - a); \quad N = \sqrt{a} / 2(\sqrt{a} + 2);$$

$$P = \sqrt{a} / 2(\sqrt{a} - 2); \quad x = R / y; \quad y = N_0 + N_1 + N_2; \quad \tau = k_0 t;$$

$R$  — число отрезков из одинаковых звеньев на 100 звеньев цепи [12].

Так как эти уравнения описывают реакцию первого порядка, а реакция хлорирования ПЭ имеет суммарный второй порядок, необходимо провести следующие преобразования.

Общая скорость хлорирования описывается уравнением

$$-dy / dt = k_0 N_0 [\text{Cl}_2] + k_1 N_1 [\text{Cl}_2] + k_2 N_2 [\text{Cl}_2] \quad (6)$$

Разделив обе части уравнения на  $[\text{Cl}_2]$  и обозначая  $dt' = [\text{Cl}_2] dt$ , переписываем уравнение (6)

$$-dy / dt' = k_0 N_0 + k_1 N_1 + k_2 N_2 \quad (7)$$

Трансформированное время  $t'$  вычисляется по формуле

$$t' = \int_0^t [\text{Cl}_2] dt \quad (8)$$

Практически  $t'$  определяется графическим интегрированием, т. е. вычислением площади под кривой, показанной на рис. 2, б.

Теперь можно пользоваться уравнениями (3) и (4), полагая  $\tau = k_0 t'$ .

Зная  $k' = k_2 / k_0$  и задавая различные значения  $k$ , вычисляем параметры  $a, b, C, D, E, M, N, P$ . Далее, для разных  $x$  находим соответствующие значения  $y, \tau, t$  и строим теоретические кривые  $y - t$  (рис. 4).

Кривая 4, построенная при соотношении  $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$  и описывающая реакцию в отсутствие эффекта соседних звеньев, не согласуется с экспериментом. Это свидетельствует о том, что хлорирование ПЭ действительно протекает с замедлением и не описывается обычным уравнением для реакции первого порядка по  $\text{CH}_2$ -группам.

Как видим, экспериментальные данные, в особенности при глубоких конверсиях (в области заметного расхождения кривых, соответствующих различным соотношениям  $k_0 : k_1 : k_2$ ), хорошо описываются кривой 2, для которой  $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,35 : 0,08$  \*. Следовательно, наиболее вероятное значение  $k_1 \approx 2,1 \cdot 10^{-4}$  моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>.

Теперь можно уточнить значение константы  $k_0$ . Учитывая вклад 4,6 мол. %  $[\text{CH}_2]_0^{(1)}$ -групп, находящихся в центре триад  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHCl}$ , в начальную скорость хлорирования ПЭ,  $k_0$  следует рассчитывать по урав-

\* Предварительная оценка (пока не были проведены опыты при глубоких конверсиях) показала, что значение  $k_1 : k_0$  находится в интервале 0,1—0,5 [13].

нению

$$w_0 = k_0 [CH_2]_0^{(0)} [Cl_2]_0 + k_1 [CH_2]_0^{(1)} [Cl_2]_0 \quad (9)$$

Найденное таким образом среднее значение  $k_0 \approx 6,1 \cdot 10^{-4}$  лмоль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>.

Согласно литературным данным по хлорированию низших монохлорпарафинов [14, 15], при введении хлора понижается также реакционноспособность у  $\gamma$ - и  $\delta$ -CH<sub>2</sub>-групп, хотя и в меньшей степени, чем у  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-

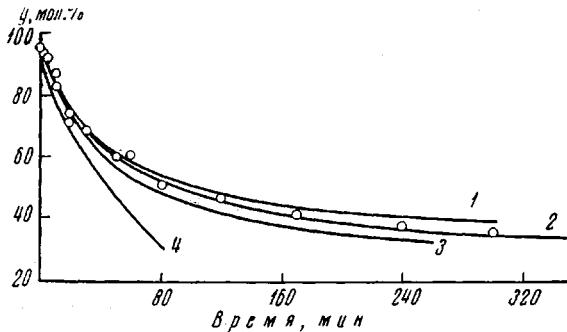


Рис. 4. Расчетные кинетические кривые для соотношений констант скоростей  $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,24 : 0,08$  (1),  $1 : 0,35 : 0,08$  (2),  $1 : 0,5 : 0,08$  (3),  $1 : 1 : 1$  (4). Точки — экспериментальные данные для хлорирования ПЭ при  $50^\circ$ , концентрации полимера 0,4 вес.-% и парциальном давлении хлора 530 мм рт. ст.

групп. Относительная реакционноспособность  $\gamma$ - и  $\delta$ -CH<sub>2</sub>-групп (если реакционноспособность метиленовых групп в соответствующих парафинах принять за 1) в 1-хлоргексане составляет 0,48 и 0,83, а в 1-хлороктане 0,64 и 1,0 соответственно [15]. Как видим, при переходе от гексана к октану замедляющее влияние хлора на удаленные CH<sub>2</sub>-группы несколько уменьшается. Однако отсутствие аналогичных данных для высших парафинов не дает возможности оценить, насколько существенным может быть вклад такого «дальнодействия» при хлорировании полимеров.

Заслуживает внимания следующее обстоятельство. Найденное нами отношение констант  $k_1 : k_0 = 0,35$  очень хорошо согласуется с результатами определения относительной (по сравнению с удаленными от атома Cl метиленовыми группами) реакционноспособности  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-групп в монохлорпарафинах: 0,35 по данным Тищенко [3] и 0,30—0,35 по данным работы [5].

Следовательно, принятое нами значение  $k_1$  можно считать в достаточной степени достоверным. Как видно из рис. 4, используя это значение  $k_1$  и определенные непосредственно значения констант  $k_0$  и  $k_2$ , можно хорошо описать экспериментальные кинетические данные. Таким образом, кинетика хлорирования ПЭ в гомогенных условиях при  $50^\circ$  удовлетворительно описывается уравнениями, учитывающими влияние только ближайших соседних групп.

#### Выходы

1. Изучена кинетика хлорирования полиэтилена и поливинилхлорида в хлорбензоле при  $50^\circ$ . Показано, что группы  $-\text{CHCl}-$  замедляют хлорирование соседних групп  $-\text{CH}_2-$ , а скорость реакции для однотипных метиленовых групп описывается уравнением  $-\frac{d[\text{CH}_2]}{dt} = \text{const} [\text{CH}_2] [\text{Cl}_2]$ .

2. Определены индивидуальные константы скорости хлорирования CH<sub>2</sub>-групп, находящихся в центре триад  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CHCl}-$  и  $\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ , равные при  $50^\circ$   $k_0 = 6,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $k_2 = 0,48 \cdot 10^{-4}$  лмоль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup> соответственно.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
11 V 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wielopolski, J. Krajewski, J. Swierkot, Plaste und Kautschuk, **10**, 467, 1963.
2. Р. В. Д ж а г а ц п а н я и, Высокомолек. соед., **A11**, 1959, 1969.
3. Д. В. Тищенко, Ж. общ. химии, **9**, 1380, 1939.
4. М. Н. Гусев, Ю. В. Киссин, М. М. Вороновицкий, А. А. Б е р л и н, Нефтехимия, **3**, 31, 1968.
5. M. I. Oswald, E. T. Kubu, SPE Trans., **3**, 168, 1963.
6. Е. М. Феттес, Химические реакции полимеров, изд-во «Мир», 1967, стр. 28.
7. V. R. Allen, R. D. Young, Polymer Preprints, **10**, 753, 1969.
8. Л. Б. Крепцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., **B9**, 175, 1967.
9. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 654, 1964.
10. Г. В. Ткаченко, П. М. Холинсовский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **25**, 823, 1951.
11. И. К. Чудакова, Г. Д. Гальперн, Н. П. Волынский, Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 3.
12. H. J. Hargwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., **B2**, 601, 1964.
13. Л. Б. Крепцель, А. Д. Литманович, И. В. Пастухова, В. А. Агасандян, Высокомолек. соед., **B11**, 869, 1969.
14. Д. В. Тищенко, Ж. общ. химии, **18**, 43, 1948.
15. N. Colebourne, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1965, 1599.

---

### DETERMINATION OF THE INDIVIDUAL RATE CONSTANTS OF CHLORINATION OF POLYETHYLENE

*L. B. Krentsel, A. D. Litmanovich, I. V. Pastukhova,  
V. A. Agasandyan*

#### Summary

The kinetics of chlorination of polyethylene (PE) and poly(vinyl chloride) (PVC) at 50° have been studied. Since during chlorination the CHCl groups decrease the reactivity of the adjacent CH<sub>2</sub>-groups, the values of  $k_0$ ,  $k_1$  and  $k_2$ -the rate constants of chlorination of the CH<sub>2</sub>-groups in the centers of the triades CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CHCl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> and CHCl-CH<sub>2</sub>-CHCl, respectively, should be different. From the initial chlorination rates of PE and PVC, which model the triades CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> and CHCl-CH<sub>2</sub>-CHCl, respectively, the individual rate constants were determined:  $k_0 = 6,1 \times 10^{-4}$  and  $k_2 = 0,48 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . The constant  $k_1$  was calculated from the kinetic equations derived earlier and proved to be equal to  $2,1 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

---