

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) IX

1967

№ 7

УДК 678.742:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ НА ПРОЦЕСС РАДИАЦИОННОГО СПИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

3. С. Егорова, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко,
Л. В. Митрофанова, Э. Э. Финкель

Интерес к промышленной реализации радиационных процессов, разработанных в лабораторных условиях, все более и более возрастает. В связи с такой тенденцией в последние годы известное внимание было уделено оценке технико-экономической эффективности и конкурентоспособности радиационно-химических процессов, а также изысканию методов снижения стоимости облучения или увеличения выхода реакции. В частности, рядом исследователей [1—6] был изучен вопрос о возможности увеличения выхода реакции радиационного спшивания полиолефинов при помощи различных полифункциональных добавок.

В более ранней работе авторов [7] было показано, что весьма эффективным сенсибилизатором процесса радиационного спшивания полипропилена является триаллиловый эфир циануровой кислоты (ТАЦ), а полиэтилена — диаллиловый эфир малеиновой кислоты (ДАМ), аллиловый эфир метакриловой кислоты (АМА) и др.

Эта работа продолжает предыдущую и посвящена изучению влияния указанных выше полифункциональных мономеров на процесс радиационного спшивания полиэтилена (ПЭ), исследованию структурных изменений в системе полимер — мономер при облучении, а также выяснению влияния метода введения полифункционального мономера в полимер на поведение получающейся композиции при облучении и выход реакции радиационного спшивания.

Экспериментальная часть

В качестве спивающих полифункциональных добавок применяли следующие соединения: ТАЦ, диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ), ДАМ и АМА. Добавки вводили в ПЭ несколькими способами.

1. Полифункциональные мономеры растворяли в толуоле (ТАЦ — в четыреххлористом углероде) и полученным раствором пропитывали порошкообразный ПЭ. Затем порошок высушивали и отпрессовывали из него пленки (режим прессования -120° в течение 3—5 мин. при давлении 130 кГ/см^2). Повышение температуры до максимальной проводили в течение 40—45 мин.; после охлаждения пресса пленку вынимали и хранили до использования между стеклами в бюксе. Указанным методом были приготовлены образцы ПЭ с содержанием полифункциональных мономеров от 0,1 до 1 моль/кг.

2. Пленка ПЭ набухала в мономере (ТАЦ и АМА) до равновесного состояния.

3. ТАЦ вводили в ПЭ в процессе вальцевания ПЭ при 115° в течение 4 мин., добавляя по кацлям.

4. Предварительно смешивали гранулированный ПЭ с ТАЦ при комнатной температуре, а затем полученную «пасту» вальцевали при 115° в течение 4 мин. и прессовали при 140° в течение 12—15 мин.

Образцы облучали на воздухе и в атмосфере гелия γ -излучением Co^{60} в диапазоне доз от 0,25 до 300 $M\text{rad}$ при мощности дозы 0,2—0,6 $M\text{rad}/\text{час}$.

Чтобы предотвратить потерю мономера из образцов при заполнении ампул гелием, ампулы в период откачки до давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм, трехкратной промывки газом и заполнении гелием до давления 1 ат охлаждали до -40° ; пленки, предназначенные для ИК-спектрометрии, облучали между двумя стеклами толщиной 2 мм.

Содержание гель-фракции в облученных образцах определяли экстрагированием их в ксиоле в аппаратах Сокслета. Для предотвращения термоокислительной деструкции экстракцию проводили в атмосфере азота.

ИК-спектры поглощения снимали при помощи спектрофотометра UR-10 в области $2200-400 \text{ см}^{-1}$ между окошками из КВг. Чтобы исключить ошибки, обусловленные неравномерностью распределения полифункциональной добавки в полимере, спектры поглощения в исходном состоянии и после облучения до различных доз снимали соответственно на одних и тех же образцах. Учетывая полифункциональной добавки в процессе определения спектра поглощения было незначительным*. По интенсивности падающего и проходящего через образец луча вычисляли оптическую плотность.

Результаты исследований

Данные об изменении содержания гель-фракции в зависимости от дозы облучения в атмосфере гелия для чистого ПЭ и систем ПЭ — мономер при различных способах введения добавки приведены в табл. 1.

Анализ приведенных данных показывает, что ТАЦ и АМА, подобно изученным ранее [7] полифункциональным добавкам ДМЭГ и ДАМ, являются сенсибилизаторами процесса радиационного спшивания ПЭ, причем эффективное действие их проявляется лишь до доз 30—40 Мрад. При более высоких дозах облучения содержание гель-фракции в различных системах ПЭ — мономер и в чистом ПЭ практически не отличается.

Взвешивание образцов, содержащих ТАЦ, до и после облучения, а также после выдержки облученных образцов в вакууме при 50° (для удаления непрореагированной полифункциональной добавки) показали, что весь мономер химически соединяется с ПЭ уже при облучении до дозы 10—15 Мрад.

Таблица 1

Влияние полифункциональных добавок на выход гельфракции (в %) в ПЭ при облучении

Добавка	Метод введения добавки	Концентрация добавки, моль/кг	Доза облучения, Мрад			
			0,25	2	10	50
Без добавки	—	—	—	—	—	—
АМА	Набухание	0,25	16	51	70	87
То же	Из раствора,	0,25	21	32	60	86
» »	прессование					
» »	То же	0,5	29	40	66	86
ТАЦ	Набухание	0,03	5	40	74	90
То же	Из раствора,	0,25	45	71	87	91
» »	прессование					
» »	То же	0,5	48	77	90	94

Полифункциональные добавки существенно сдвигают гель-точку в область меньших доз. Так, если гель-точка для ПЭ лежит в области 0,25—0,3 Мрад, то для системы ПЭ — АМА при концентрации мономера 0,5 моль/кг (6,3 вес. %) даже при дозе 0,05 Мрад содержание гель-фракции составляет $\sim 15\%$.

Как видно из табл. 1, увеличение концентрации полифункционального мономера в ПЭ не приводит к заметному увеличению содержания гель-

* Для контроля спектры характерных полос, представляющих наибольший интерес, снимали до и после записи всего просматриваемого диапазона; при этом было установлено, что интенсивность соответствующих линий практически не менялась и, следовательно, содержание добавки в полимере оставалось фактически постоянным.

фракции. Аналогичные результаты получены в работе [8]. По-видимому, отсутствие концентрационной зависимости содержания гель-фракции обусловлено плохим совмещением полифункциональных мономеров с ПЭ; избыток диффундирует к поверхности образца и испаряется в процессе облучения. Не составляет в этом отношении исключения даже ТАЦ, хотя для него характерна достаточно низкая температура плавления — около $25-27^\circ$ [5].

В системе ПЭ — АМА наиболее высокое содержание гель-фракции наблюдается при введении мономера путем набухания образца в этом мономере до равновесного состояния при комнатной температуре. Например, при дозе 2 Мрад содержание гель-фракции в этом случае достигало 51%,

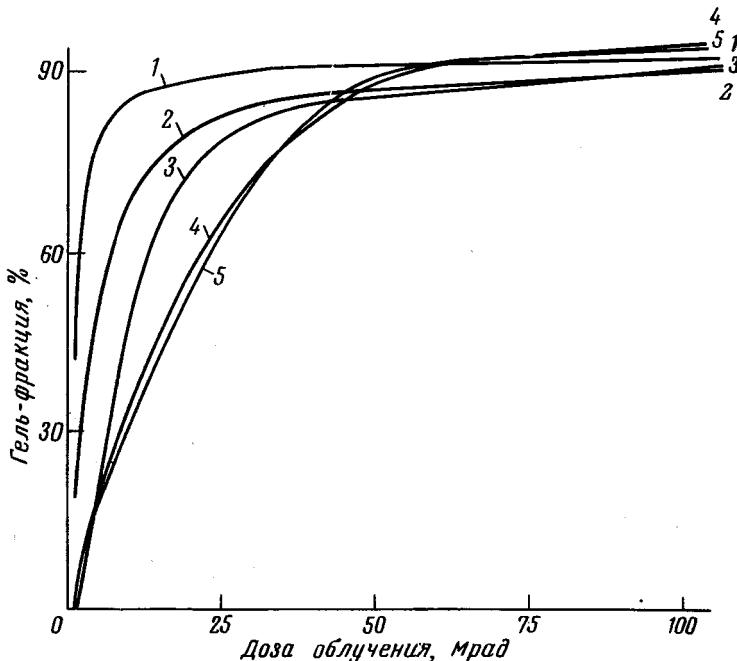


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции от дозы облучения для чистого ПЭ и системы ПЭ—ТАЦ при различных способах введения мономера:

1 — пропитка порошкообразного ПЭ раствором в четыреххлористом углероде, последующая сушка смеси и прессование при 120° в течение 3—5 мин. ($0,25 \text{ моль/кг}$); 2 — набухание пленки ПЭ в мономере при 25° до равновесия ($0,03 \text{ моль/кг}$); 3 — ПЭ без добавки ТАЦ; 4 — добавление ТАЦ по каплям в ПЭ на вальцах при 115° в течение 4 мин. ($0,2 \text{ моль/кг}$); 5 — смешение ТАЦ с гранулированным ПЭ при комнатной температуре и последующее вальцевание при 115° в течение 4 мин. ($0,2 \text{ моль/кг}$)

в то время как при введении этого же мономера из раствора и последующего прессования оно при той же дозе облучения составляет всего 30—40% даже при больших концентрациях добавки.

На рис. 1 приведены зависимости от дозы облучения содержания гель-фракции в ПЭ и системе полиэтилен — ТАЦ при различных способах введения ТАЦ.

В системе ПЭ — ТАЦ содержание гель-фракции при дозе 2 Мрад после введения ТАЦ из раствора достигает 70—80%; набухание ПЭ в ТАЦ при температуре, близкой к температуре плавления ТАЦ ($\sim 25-27^\circ$), оказалось менее эффективным способом введения (кривая 2), что, по-видимому, связано со значительно меньшей концентрацией ТАЦ в ПЭ при этом методе введения ($0,03 \text{ моль/кг}$).

Метод набухания для введения полифункционального мономера в ПЭ представляет интерес в связи с тем, что позволяет исключить термообработку и, следовательно, предотвратить протекание термической полимери-

зации добавки в процессе термообработки при изготовлении образцов в прессе *. Частичная термическая полимеризация добавки снижает эффективность ее сенсибилизирующего действия при последующем проведении процесса радиационного спшивания ПЭ, и для получения того же содержания гель-фракции, что и в случае набухания, необходимо вводить большее количество добавки.

Метод набухания применим к образцам весьма ограниченной толщины. Поскольку увеличение выхода реакции радиационного спшивания представляет не только научный, но и практический интерес, были опробованы и другие методы введения в ПЭ полифункциональных добавок, в частности, добавление ТАЦ в ПЭ непосредственно в процессе вальцевания и предварительное смешение ТАЦ с гранулированным ПЭ и последующее вальцевание и прессование полученной «пасты».

Никакого сенсибилизирующего действия не обнаружено при введении ТАЦ в ПЭ на горячих вальцах (кривые 4 и 5 на рис. 1). Это может быть обусловлено совместным влиянием двух причин: отсутствием равномерного распределения и протеканием термической полимеризации мономера. Тот факт, что при дозах менее 50 $Mrad$ содержание гель-фракции в системе ПЭ — ТАЦ нарастает медленнее, чем в чистом ПЭ, также подтверждает последнее предположение.

В работе [7] было показано, что при облучении пленки из ПЭ толщиной 0,1 $мм$ на воздухе процесс радиационного спшивания протекает весьма слабо и лишь до доз 15—20 $Mrad$ (максимальное содержание гель-фракции составляет 8%); при более высоких дозах облучения преобладающим становится процесс радиационно-окислительной деструкции и при дозах около 50 $Mrad$ содержание гель-фракции практически падает до нуля. При облучении на воздухе системы ПЭ — ТАЦ или ПЭ — АМА в виде аналогичных пленок содержание гель-фракции достигает 60—65% при облучении до дозы 25—30 $Mrad$, причем дальнейшее увеличение дозы облучения вплоть до 300 $Mrad$ не приводит к возрастанию содержания гель-фракции. Отсюда следует, что АМА и ТАЦ сенсибилизируют процесс радиационного спшивания ПЭ не только в среде нейтрального газа, но и на воздухе.

Известно, что оптимальные физико-механические свойства ПЭ достигаются при содержании ~90% гель-фракций (при отсутствии сенсибилизирующих добавок такое содержание гель-фракции соответствует облучению до дозы ~100 $Mrad$). Тот факт, что при облучении на воздухе системы ПЭ — полифункциональный мономер содержание гель-фракции не превышает 60—65%, подтверждает необходимость облучения таких изделий из ПЭ в атмосфере нейтрального газа.

С целью изучения структурных изменений, происходящих при облучении в системе ПЭ — полуфункциональный мономер, а также выяснения механизма сенсибилизирующего действия полифункциональных мономеров были получены ИК-спектры поглощения исходных и облученных до различных доз (на воздухе и в атмосфере гелия) полифункциональных мономеров, а также систем ПЭ — добавка.

Структура ТАЦ характеризуется наличием трех аллильных групп, что соответственно и определяет его эффективность как сенсибилизатора процесса радиационного спшивания.

Из работы [9] известно, что при нагревании ТАЦ происходит уменьшение интенсивности полос поглощения в областях 825, 935 и 995 $см^{-1}$. Первую из них приписывают внеплоскостным валентным колебаниям связей С—N триазинового кольца, а две другие — деформационному колебанию С—Н в винильных двойных связях. Кроме того, наблюдается появление полосы поглощения в области 1720 $см^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям карбонильной группы.

* Подобное явление обнаружено для ДМЭГ [7].

При облучении ТАЦ γ -излучением до дозы 5 $Mrad$ в ИК-спектрах (рис. 2, а) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения 825, 935, 995, 1650, 1143 и 1570 cm^{-1} . Полоса 1650 cm^{-1} соответствует колебанию связей C=C в винильной группе, 1143 cm^{-1} — асимметричным валентным колебаниям —C—O—C, 1570 cm^{-1} — колебаниям триазинового кольца. Уменьшение интенсивности полос, относящихся к винильным двойным связям, указывает на протекание реакции полимеризации по двойным связям в аллильных группах. При увеличении дозы облучения до 25 $Mrad$ интенсивность полос поглощения, отвечающих винильным связям, еще больше уменьшается. Это показывает, что реакция полимеризации все еще продолжается. Кроме того, с увеличением дозы облучения наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос 825, 1143 и 1570 cm^{-1} и увеличение интенсивности полосы 1720 cm^{-1} . Уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для цианурового кольца (825 и 1570 cm^{-1}) эфирных групп (1143 cm^{-1}), а также появление при облучении в атмосфере гелия полосы карбонильной группы (1720 cm^{-1}) подтверждает изомеризацию ТАЦ в изоциануровую форму.

По оптической плотности полосы 935 cm^{-1} была вычислена концентрация ТАЦ после облучения до различных доз. Если принять содержание ТАЦ до облучения за 100 %, то после облучения до дозы 2 $Mrad$ содержание ТАЦ падает до 85 %, 5 $Mrad$ — до 52 %, 25 $Mrad$ — до 26 % и 50 $Mrad$ — 11 %.

Таким образом, при действии γ -излучения на ТАЦ вначале, очевидно, происходит полимеризация ТАЦ по двойным связям в аллильных группах, а затем изомеризация в изоциануровую форму.

Действие γ -излучения на систему ПЭ — ТАЦ при содержании ТАЦ в количестве 0,20 моль/кг вызывает изменение молекулярной структуры добавки уже при 5 $Mrad$ (гелий, воздух). Это отчетливо видно по ИК-спектрам поглощения (рис. 2, б). В спектре поглощения облученной системы при 5 $Mrad$ наблюдается уменьшение интенсивности полос, характерных для двойных связей (935, 995 и 1650 cm^{-1}), цианурового кольца (825, 1570 cm^{-1}) и кислородных мостиков (1143 cm^{-1}). При облучении рассматриваемой системы наблюдается появление полосы поглощения 1720 cm^{-1} . Все эти изменения интенсивности полос проявляются более отчетливо с увеличением дозы облучения. Облучение на воздухе приводит к уменьшению интенсивности всех указанных полос, но в меньшей степени, чем в атмосфере гелия. Это можно объяснить влиянием окислительных реакций, протекающих при облучении полимера на воздухе. В системе ПЭ — ТАЦ была определена оптическая плотность полосы 935 cm^{-1} (см. табл. 2).

Таблица 2

Оптическая плотность полосы 935 cm^{-1} в системе ПЭ — ТАЦ

Доза облучения в гелии, $Mrad$	$D_{935} \text{ см}^{-1}$	Доза облучения в гелии, $Mrad$	$D_{935} \text{ см}^{-1}$	Доза облучения в гелии, $Mrad$	$D_{935} \text{ см}^{-1}$
0	0,1208	5	0,0457	0	0,2680
2	0,0595	0	0,2580	25	0,0470
0	0,2340	5	0,0990	0	0,1117
5	0,0899	0	0,1621	50	0,0109
0	0,1286	25	0,0280		

Анализ ИК-спектров поглощения показывает, что при облучении ТАЦ в атмосфере гелия до дозы 5 $Mrad$ содержание его уменьшается примерно в 2 раза по отношению к исходному. Облучение до той же дозы системы ПЭ — ТАЦ, содержащей 0,2 моль/кг ТАЦ, приводит к уменьшению концентрации ТАЦ в 2,5 раза. При увеличении дозы облучения до 25 $Mrad$ в

атмосфере гелия концентрация ТАЦ в чистом веществе уменьшается в 4 раза, а в системе с ПЭ — примерно в 6 раз. Очевидно, при облучении системы ПЭ — ТАЦ наряду с частично протекающей реакцией полимеризации ТАЦ по двойным связям аллильных групп и изомеризацией ТАЦ в соответствующий эфир изоциануровой кислоты происходит и присоединение его к макрорадикалам ПЭ, образующимся в большом количестве при действии γ -излучения. К этому и сводится сенсибилизация процесса радиационного спшивания ПЭ. Аналогичные результаты были получены Круком и Лайонсом [10, 11].

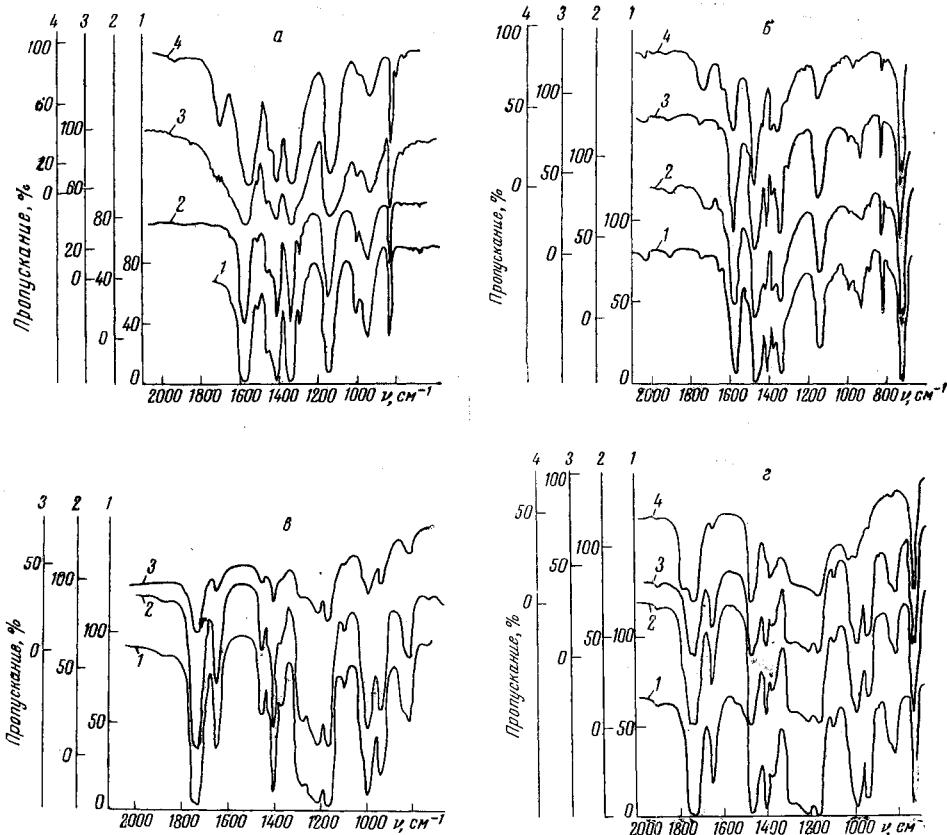


Рис. 2. ИК-спектры поглощения:

a — ТАЦ: 1 — необлученный; 2 — 5 Мрад, гелий; 3 — 25 Мрад, гелий; 4 — 100 Мрад, гелий;
b — системы ПЭ — ТАЦ (содержание ТАЦ в ПЭ 0,2 моль/кг) в атмосфере гелия: 1 — необлученный; 2 — 5 Мрад; 3 — необлученный; 4 — 25 Мрад; *c* — ДАМ: 1 — необлученный; 2 — 5 Мрад, гелий; 3 — 25 Мрад, гелий; *d* — системы ПЭ — ДАМ (содержание ДАМ в ПЭ 1 моль/кг) в атмосфере гелия; 1 — необлученный; 2 — 5 Мрад; 3 — необлученный; 4 — 25 Мрад

В другой полифункциональной добавке ДАМ на одну молекулу приходятся три двойных связи С=С: две концевых винильных и одна в середине цепи — виниленовая, которая сопряжена с карбонильной группой. Такое строение ДАМ подтверждается ИК-спектрами. В спектре поглощения (рис. 2, *c*) в области 1650—1655 cm^{-1} имеется полоса, относящаяся к валентным колебаниям связи С=С в винильной группе. Полосы деформационных колебаний С—Н в винильных двойных связях лежат в области 935 и 995 cm^{-1} . Эфирным связям С—О соответствует интенсивная полоса 1170 cm^{-1} , а связям С—O при карбонильной группе — полоса в области 1220—1300 cm^{-1} . Полоса 1735 cm^{-1} относится к валентным колебаниям карбонильной группы С = O в сложных эфирах, причем частота ее немно-

го снижена за счет сопряжения с двойными связями $C=C$. Кроме того, в спектре ДАМ имеется полоса 818 см^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям *цикло-виниленовой* связи, сопряженной с группой $C=O$.

В исходном состоянии ДАМ представляет собой жидкость; при облучении до дозы 25 Mrad наблюдается переход в состояние резиноподобной массы. Это отражается в ИК-спектрах поглощения: несколько уменьшается интенсивность полос, характерных для двойных связей. Очевидно, происходит полимеризация ДАМ за счет малеиновой и одной из двух аллильных групп с образованием лактонных звеньев, содержащих аллильные связи и в небольшой степени — за счет взаимодействия двух аллильных групп [12].

Для определения эффективности ДАМ в качестве сенсибилизатора процесса радиационного спшивания ПЭ приготавляли образцы системы ПЭ — ДАМ, содержащей эту полифункциональную добавку в количестве 1 моль/кг .

Из ИК-спектра поглощения системы ПЭ — ДАМ (рис. 2, *г*) видно, что уже при дозе 5 Mrad (гелий, воздух) наблюдается уменьшение интенсивности полос $818, 940, 995$ и 1655 см^{-1} . При увеличении дозы облучения до 25 Mrad происходит дальнейшее уменьшение интенсивности поглощения этих полос. При облучении на воздухе до той же дозы интенсивность поглощения всех этих полос также уменьшается, но в меньшей степени, чем при облучении в атмосфере гелия.

Из данных ИК-спектров (рис. 4, 5) видно, что в процессе действия γ -излучения в атмосфере гелия на чистый ДАМ и систему ПЭ — ДАМ уже при дозе 5 Mrad происходит частичная полимеризация ДАМ по двойным связям; расход двойных связей в обоих случаях одинаков. При дозе 25 Mrad расход двойных связей в ДАМ в системе ПЭ — ДАМ больше, чем в чистом мономере, причем двойные связи $-\text{CH}=\text{CH}-$ (*цикло*) (полоса 818 см^{-1}) расходуются в 1,6 раза больше, чем в винильной группе $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (полоса 940 см^{-1}). Таким образом, двойные связи, характерные для ДАМ, в системе ПЭ — ДАМ расходуются частично на полимеризацию самого ДАМ, а также на присоединение к макрорадикалам ПЭ, образующимся при облучении. Последнее, по-видимому, и приводит к увеличению выхода реакции радиационного спшивания.

Сравнение ИК-спектров поглощения исходных и облученных образцов систем полимер — полифункциональная добавка, содержащая двойные связи, а также ИК-спектров поглощения самих добавок, облученных в тех же условиях, показывает, что независимо от индивидуальности строения этих соединений происходит уменьшение концентрации двойных связей в функциональных группах, обусловленное как полимеризацией самих мономеров, так и взаимодействием их с полимером (присоединение к полимерным макрорадикалам), что и приводит к увеличению выхода реакции радиационного спшивания. Необходимо отметить, что эта сенсибилизация реакции радиационного спшивания при помощи полифункциональных соединений заметна только в области доз до $25—50 \text{ Mrad}$. При более высоких дозах, когда основное количество двойных связей уже израсходовано, реакции радиационного спшивания композиции ПЭ с добавкой протекают так же, как и в чистом ПЭ.

Авторы выражают благодарность Н. А. Словохотовой за участие в обсуждении результатов исследований.

Выводы

1. Показано, что триаллилцианурат, аллилметакрилат и диаллилмалеат являются эффективными сенсибилизаторами процесса радиационного спшивания полиэтилена при облучении как на воздухе (кроме диаллилмалеата), так и в атмосфере нейтрального газа.

2. Эффективное действие этих сенсибилизаторов проявляется при дозах облучения не выше 50 Mrad .

3. Установлено, что в процессе облучения происходит не только присоединение полифункционального мономера к полимерным макрорадикалам, но и частично полимеризация самой добавки.

4. Показано, что эффективность сенсибилизирующего действия добавки в значительной степени зависит от способа ее введения в полимер; термическая обработка при введении добавки способствует полимеризации самой добавки, что существенно понижает ее эффективность в процессе радиационного спшивания.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Научно-исследовательский институт
кабельной промышленности

Поступила в редакцию
7 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Gaulard, J. Polymer Sci., **22**, 71, 1956.
2. S. H. Pinner, Nature, **183**, 1108, 1959.
3. S. H. Pinner, V. Wycheley, Plastics (London), **25**, 35, 1960.
4. A. A. Miller, Industr. and Engng Chem., **51**, 1271, 1959.
5. B. J. Lyons, Nature, **185**, 6041, 1960.
6. G. Odian, B. S. Bernstein, Nucleonics, **21**, 80, 1963.
7. С. Егорова, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова,
Н. А. Словохотова, Э. Э. Финкель, Тр. Н.-и. ин-та кабельной пром-сти,
вып. 9, изд. «Энергия», 1964, стр. 162.
8. G. Odian, B. S. Bernstein, J. Polymer Sci., **A2**, 2835, 1964.
9. B. H. Clampitt, D. E. German, T. K. Gulli, J. Polymer Sci., **27**, 515, 1958;
38, 433, 1959.
10. M. A. Crook, B. J. Lyons, Trans. Faraday Soc., **59**, 2354, 1963.
11. R. E. Gross, B. J. Lyons, Trans. Faraday Soc., **59**, 2350, 1963.
12. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, Высокомолек. соед., **6**, 662, 1964.

EFFECT OF POLYFUNCTIONAL MONOMERS ON RADIATION CROSSLINKING OF POLYETHYLENE

*Z. S. Egorova, V. L. Karpov, S. S. Leshchenko, L. V. Mitrofanova,
E. E. Finkel*

Summary

The effect of triallylcyanurate (TAC), diallylmaleate (DAM) and allylmethacrylate (AMA) on radiation yield of polyethylene (PE) crosslinking and method of polyfunctional monomer (PFM) introduction have been studied by means of extraction and IR-spectroscopy. All tested PFM have been shown to effectively sensitize radiation PE crosslinking in air (except of DAM) and in inert gas atmosphere their action being effective at doses not higher than 50 Mrad. At irradiation not only PFM addition to polymer radicals but partly their polymerization occurs. The PFM efficiency to considerable extent depends on the way of their introduction into PE. Thermal treatment causes polymerization of PFM itself and decreases its efficiency.