

УДК 541(14+64):539.2

© 1990 г. П. В. Замотаев, З. О. Стрельцова, О. П. Митюхин

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СЕТОК ХИМИЧЕСКИХ УЗЛОВ
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ, ФОТОХИМИЧЕСКИ СПИВОМ
В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ФОТОИНИЦИATOROV**

Методами гель-золь анализа, равновесного набухания, измерения эластичных свойств набухших образцов исследованы фотохимически спиные пленки ПЭНП и линейного ПЭ. В качестве фотоинициаторов использовали монохлористую серу, хлористый сульфурил, ксантон и 2-этантилантрахинон. Поведение под нагрузкой набухших пленок после экстракции соответствует фантомной модели сеток. В ее рамках рассчитаны плотности химических узлов в таких сетках. В пленках, спиные которых было фотоиницировано монохлористой серой или хлористым сульфурилом, значения плотности спивов, определенные по равновесному набуханию, из изотерм деформации и по данным гель-золь анализа совпадают, а в пленках, фотохимически спиных в присутствии ксантонина или 2-этантилантрахинона, — нет. Эти и некоторые другие данные указывают на существование зависимости топологии спивов в ПЭ от природы фотоинициатора.

Сшивание ПЭ способствует сохранению образцом формы выше температуры плавления, повышает его устойчивость к растрескиванию в агрессивных средах, ударную вязкость, снижает хладостойкость, набухание в жидких средах и т. д. [1, 2]. Несмотря на то, что различные способы спивания ПЭ (радиационный, пероксидный, фотохимический, силианольный) являются предметом интенсивного научного исследования уже на протяжении нескольких десятилетий, надежной модели, связывающей физико-химические характеристики образца с параметрами его сетчатой структуры, пока не создано. Попытки, ограничивающиеся использованием из числа таких параметров только гель-фракции g , часто приводят к довольно противоречивым результатам. Это обусловлено сложным характером связи доли нерастворимой части полимера с количеством химических узлов, формой и шириной исходного ММР [3].

В настоящей работе предпринята попытка проанализировать упругие свойства сетки ПЭ в расплаве и набухшем состоянии.

Сетки получали путем фотохимического спивания пленок из ПЭНП и линейный ПЭ (ЛПЭ) в присутствии различных инициаторов.

Использовали ПЭНП марки 15303-003 с $M_n=1,7 \cdot 10^4$, $M_w=1,1 \cdot 10^5$, $\rho=921$ кг/м³; ЛПЭ 277-73 с $M_n=1,6 \cdot 10^4$, $M_w=5,9 \cdot 10^4$, $\rho=935$ кг/м³. В качестве фотоинициаторов применяли ксантон (КС) квалификации х.ч. и 2-этил-9,10-антрахинон (ЭАХ) квалификации х.ч., перекристаллизовывали из этанола и вводили в расплав ПЭ. Методика получения композиций и приготовления пленок аналогична описанным в работе [4]. Совместимость КС и ЭАХ с ПЭ не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг [5]. Поэтому одновременно можно вводить $<0,015$ моль/кг инициатора, больший избыток ($>0,03$ моль/кг) обуславливает сохранение инициатора в ПЭ-матрице в виде кристаллов, различных в оптический микроскоп. Очевидно, что для повышения плотности фотохимического спивания ПЭ использовали следующую процедуру. После УФ-облучения пленок экстрагируемые продукты инициаторов удаляли в октане при 50°, затем образцы выдерживали 24 ч в октановом растворе инициатора при той же температуре, высушивали в вакууме и снова облучали. Предельное содержание гель-фракции в образцах из ПЭНП достигали за 3–4 таких цикла, а в ЛПЭ за 4–5.

Жидкие летучие инициаторы (S_2Cl_2 и SO_2Cl_2) сорбировали в пленки из газовой фазы при комнатной температуре. После УФ-облучения пленки откачивали, взвешивали и повторяли процедуру сорбции — облучение. После 4–5 циклов дальнейшее увеличение содержания фракции в пленках обнаружить сложно.

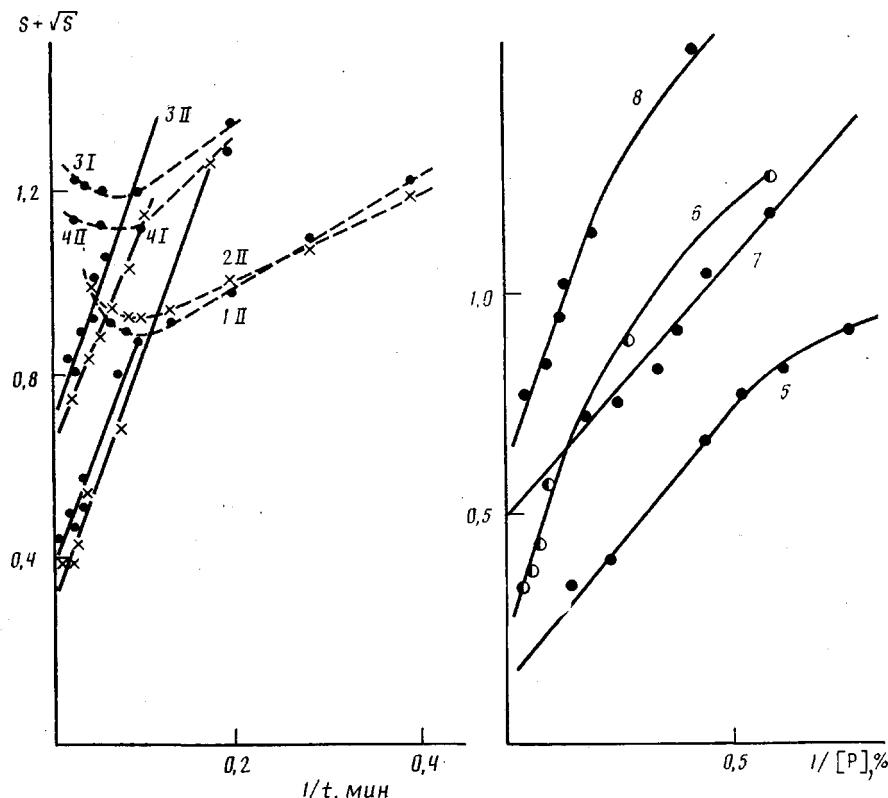


Рис. 1. Остаточное содержание золь-фракции в ПЭНП (1–4) и ЛПЭ (5–8) в координатах Чарлзби – Пиннера в зависимости от времени облучения (1–4), привеса после облучения (5–8) при использовании в качестве фотоинициаторов КС (1, 3) и ЭАХ (2, 4), введенных в расплав (ветви II) и дополнительной сорбцией из раствора (ветви I), а также S_2Cl_2 (5, 7) и SO_2Cl_2 (6, 8)

Выход гель-фракции в пленках определяли экстракцией в кипящем ксиоле. Для предотвращения окислительной деструкции к растворителю добавляли 0,5% неозона Д. Упругость набухших в ксиоле образцов исследовали в термостатированном сосуде, в котором температуру от комнатной до 130° поддерживали в точности до 1° с помощью термостата Ц-10. К нижней клемме жестко закрепленного образца подвешивали различные грузы и с помощью катетометра измеряли его удлинение. Затем образец разгружали и находили долю пластической деформации. Изотермы напряжение – удлинение в сухих образцах при повышенных температурах (120–140°) получали с помощью разрывной машины «Instron-6025», снабженной воздушным термостатом. (Скорость деформации 0,02 мм/с.) В нескольких точках была измерена пластическая деформация образцов при их разгружении. В остальных точках ее рассчитывали пропорционально удлинению [6, 7].

Известно, что, используя данные о содержании в образце гель-фракции, форме его исходного ММР, можно рассчитать концентрацию химических узлов v^* в сшитом ПЭ [3]. При этом возможно использование ряда приближений, однако в любой модели содержатся фактически две неизвестные величины – соотношение вероятностей деструкции и сшивания цепей δ и v^* . Расчет δ обычно осуществляют графически из зависимости остаточной золь-фракции от поглощенной дозы ионизирующего излучения или концентрации инициатора в координатах Чарлзби – Пиннера [8]. В этом случае δ фактически выражается через экспоненциальную величину максимальной гель-фракции при данном способе сшивания, что приводит к завышению его значений [9, 10]. Возможной причиной, затрудняющей процесс экспоненциализации, является слабая эффективность гелеобразования в низкомолекулярных фракциях ПЭ ($M_n < 10^3$) [10, 12], которые могут сегрегироваться в процессе кристаллизации. Более низкие значения δ следуют также из расчетов с использованием модифицированного уравнения Чарлзби – Пиннера [13], а в высокомолекулярных фрак-

Таблица 1

Значения v_g для ПЭНП, сшитого в присутствии различных количеств SO_2Cl_2 , измеренных различными методами (образцы отэкстрагированы в ксиоле)

Привес, %	$2C_1 \cdot 10^2$, МПа	$v_g \cdot 10^2$, моль/л	q_i	$v_g \cdot 10^2$, моль/л	λ^*	$g, \%$	$v_g \cdot 10^2$, моль/л	$10^2 \sigma^* \cdot 10^2$, МПа
1,8	1,45	2,2	10,8	2,0	2,65	47,3	2,6	7,9
3,9	2,7	4,8	8,0	4,6	2,18	67,9	4,8	10,1
7,7	6,2	9,6	5,6	9,0	2,01	78,3	7,2	17,8
11,2	8,25	12,9	4,7	12,7	1,85	84,0	10,05	19,3
14,1	10,6	16,5	4,3	15,5	1,72	89,0	14,5	20,9
13,7	13,5	19,6	3,7	20,3	1,62	91,6	16,9	23,4

Таблица 2

Механические свойства набухших пленок, значения ЛПЭ и ПЭНП, фотохимически сшитых в присутствии различных инициаторов

Фото-инициатор	$2C_1 \cdot 10^2$, МПа	q_i	$g, \%$	P_0/q_0	$\sigma^* \cdot 10^2$, МПа	λ^*	$v^* \cdot 10^2$ (моль/л) в сухих пленках, рассчитанное из		
							$2C_1$	q_i	g
ПЭНП									
SO_2Cl_2 *	23,2	3,0	91,6	0,44	20,4	1,35	31,6	32,1	16,9
SO_2Cl_2 *	13,5	3,7	91,6	0,44	23,4	1,62	19,6	20,3	16,9
S_2Cl_2	25,3	2,6	92,8	0,28	25,5	1,43	31,7	40,4	17,5
S_2Cl_2 *	17,2	3,5	92,8	0,28	29,4	1,60	23,9	24,4	16,5
ЭАХ*	4,0	5,9	86,8	0,74	2,1	1,09	7,8	10,1	17,3
КС	8,25	4,3	88,3	0,64	5,2	1,21	14,4	17,4	17,1
КС*	4,6	5,6	88,3	0,64	4,1	1,28	9,6	11,9	17,1
ЛПЭ									
SO_2Cl_2	13,4	3,4	72,0	1,50	7,9	1,20	19,9	26,1	13,3
SO_2Cl_2 *	12,5	3,7	74,0	1,54	14,2	1,42	18,5	22,2	13,3
S_2Cl_2 *	14,9	4,9	76,2	1,45	13,1	1,48	16,1	16,0	14,2
ЭАХ*	3,2	8,8	64,0	1,26	4,1	1,08	5,7	5,6	10,3
КС	5,1	6,6	68,5	1,32	4,8	1,10	11,8	9,0	10,7
КС*	3,4	8,2	68,5	1,32	3,2	1,26	6,1	6,5	10,7

* После экстракции золь-фракции.

ционированных образцах ПЭ удается получить практически 100%-ный выход гель-фракции [9, 10].

Вопрос о величине δ для фотохимического сшивания ПЭ до настоящего времени практически не рассматривался. При облучении УФ-светом ПЭ-пленок, содержащих такие инициаторы, как КС или ЭАХ, содержание гель-фракции после достижения максимума несколько снижается вследствие протекания процессов фотодеструкции. Скорость достижения максимального выхода гель-фракции, ее абсолютная величина зависят от температуры, толщины пленки, плотности потока квантов УФ-света и концентрации инициатора [4, 13]. При действии на пленки ПЭНП или ЛПЭ толщиной 0,15 мм, содержащих 0,04 моль/кг КС, нефильтрованным светом лампы ДРТ-1000 с расстояния 20 см максимальный выход гель-фракции (соответственно 66 и 51%) наблюдали за 8–10 мин облучения.

Если представить остаточное содержание золь-фракции в этих образцах от времени облучения в координатах Чарлзби – Пиннера (рис. 1, а, кривые 1, 3, ветви I) и экстраполировать полученные кривые, то определенные таким образом величины δ равны соответственно 1,68 и 2,16. Это значительно выше, чем δ для сшивания ПЭ под действием ионизирующего облучения [7–10, 14]. Если же в пленки с максимальной гель-фракцией дополнительно вводить инициатор и облучать УФ-светом, как описано выше, то удается получить значительно более высокие выходы гель-фракции (ветви I указанных кривых) и δ в ПЭНП и ЛПЭ (фотоинициа-

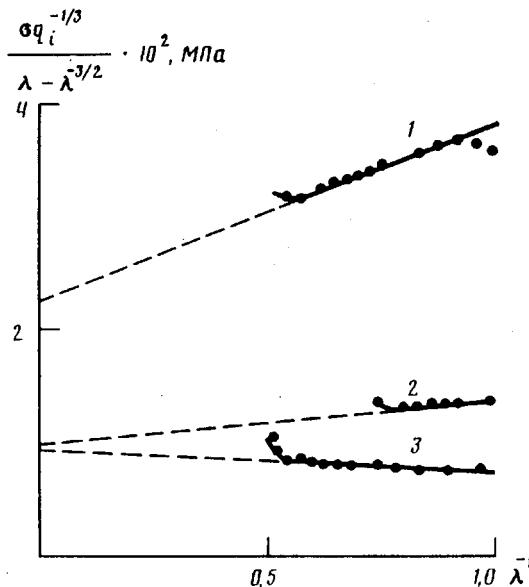


Рис. 2. Изотермы деформации сухих (1), набухших неотэкстрагированных (2) и отэкстрагированных (3) пленок ПЭНП, фотохимически спищих в присутствии SO_2Cl_2 (содержание гель-фракции 78%) при 150 (1) и 95° (2, 3)

тор КС) соответственно 0,64 и 1,32. В образцах, фотохимически спищих в присутствии S_2Cl_2 или SO_2Cl_2 , при последовательном проведении процедуры насыщения инициатором и облучения наблюдали еще более высокий выход гель-фракции (табл. 1, 2). Характерно, что превышение значений δ для ЛПЭ по сравнению с ПЭНП сохраняется независимо от природы инициатора (табл. 2). В табл. 1 и 2 представлены также значения v^* для некоторых спищих пленок, рассчитанные с использованием приближения Сайтоу для исходных ММР полиэтилена типа Весслау [3]. Берификация этих данных возможна путем определения v^* в тех же образцах по их равновесному набуханию и деформации в набухшем или расплавленном состоянии.

Упругость реальных полимерных сеток может быть представлена уравнением Муни – Ривлина, которое с учетом увеличения степени набухания при деформации образца имеет вид [7, 8, 15, 16].

$$\frac{\sigma q_i^{-1/3}}{\lambda - \lambda^{-2} q/q_i} = 2C_1 + 2C_2 \lambda^{-1}, \quad (1)$$

где σ – равновесное напряжение, отнесенное к сечению исходного набухшего образца; λ – относительное удлинение набухшего нагруженного образца; q и q_i – равновесные степени набухания исходного и деформированного образцов; $2C_1$ и $2C_2$ – константы, не зависящие от λ . Отношение обычно аппроксимируется уравнением Херманса [7, 8]

$$q/q_i = \lambda^{v^*} \quad (2)$$

На рис. 2 в координатах уравнения (1) представлены изотермы деформации пленок ПЭНП, спищих в присутствии SO_2Cl_2 . Аналогичное взаиморасположение изотерм для расплавленных, набухших и набухших после экстракции золь-фракции образцов характерно и для спищих в присутствии других фотоинициаторов ПЭНП и ЛПЭ пленок. В сухих образцах после разрушения кристаллических областей при плавлении значения $2C_1$ и $2C_2$ в >2 раза превосходят соответствующие параметры для набухших образцов. Подобная ситуация описана также для химически [6] и радиационно спищих [7] ПЭ-пленок и нитей. Учитывая, что $2C_1$ пропорционально v^* [6, 7, 15, 16], можно заключить, что размеры эластичеко-активных сегментов увеличиваются при набухании. Возмож-

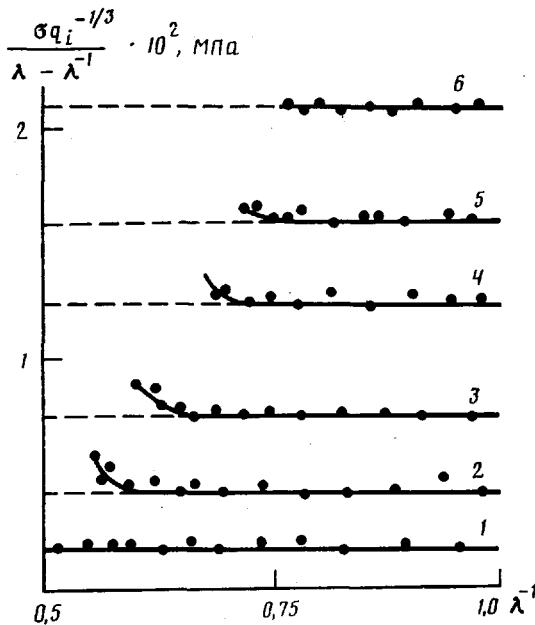


Рис. 3. Изотермы деформации при 95° набухших отэкстрагированных ПЭНП пленок, спитых в присутствии SO_2Cl_2 до содержания гель-фракции 47,3 (1); 67,9 (2); 78,3 (3); 84,0 (4); 89,0 (5) и 91,6% (6)

но предположить, что в сухих образцах высокий модуль сохраняется благодаря стабилизации химическими узлами ряда зацеплений [16]. При набухании происходит частичное расплетание полимерных клубков [17] и экстракция золя, величина $2C_1$ уменьшается.

Значения $2C_1$ для отэкстрагированных образцов, по-видимому, следует считать наиболее соответствующими модулям сеток, состоящих только из химических узлов. Однако кривые удлинения таких образцов в координатах уравнения (1) с использованием приближения Херманса (2) имеют отрицательный наклон и значения $2C_2$ ($-3 \dots 9$ КПа). Следует отметить, что отрицательные значения $2C_2$ были получены также для набухания пероксидно спитого ПЭ [6] и некоторых эластомеров [15]. Возникающие в результате этого сомнения в корректности применения уравнения (1) возможно связать прежде всего с использованием приближения Херманса, наименее достоверно верифицированного.

Проверка зависимости q/q_i от σ была осуществлена для образцов ПЭНП и ЛПЭ, фотохимически спитых в присутствии SO_2Cl_2 . Эти пленки в процессе экстракции золь-фракции в кипящем ксиоле сильно темнеют. В набухшем состоянии их границы четко видны, что позволяет измерить линейные размеры нагруженных образцов. В результате было установлено, что q/q_i пропорционально λ , а не $\lambda^{-1/2}$. Аналогичные данные получены при изучении деформации некоторых набухших эластомеров [18]. С учетом этого изотермы деформации от экстрагированных образцов располагаются параллельно оси абсцисс, т. е. $2C_2 \approx 0$ (рис. 3). Подобное расположение изотерм характерно для фантомной сетки [15, 16], что позволяет осуществить расчет v^* из значений $2C_1$ и q_i из соотношений

$$v^* = 2C_1 q_i^{1/2} / A_\phi R T \quad (3)$$

$$v^* = \frac{\ln(1 - q_i^{-1}) + q_i^{-1} + \chi q_i^{-2}}{(2/\psi - 1) V_1 q_i^{1/2}}, \quad (4)$$

где ψ — функциональность сетки; параметр A_ϕ для тетрафункциональной сетки равен $1/2$; R — газовая постоянная; T — температура в К; χ — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса ($\chi = 0,33 + 0,55$ [19]); V_1 — мольный объем растворителя.

Определенные таким образом значения v^* (табл. 2) для неэкстрагированных сеток носят оценочный характер, так как для точных расчетов следует вводить в уравнения (3) и (4) параметры, характеризующие отличие сеток от идеальной модели. Высокие значения v^* также обусловлены частичной стабилизацией физических узлов в сетках.

Значения v^* для ПЭ-пленок, фотохимически спищих в присутствии SO_2Cl_2 или S_2Cl_2 , полученные из данных по равновесному набуханию, упругости набухших образцов и гель-золь анализа, совпадают с учетом систематической ошибки эксперимента, составляющей 20–30%. Это подтверждает обоснованность сделанной выше оценки величины δ в ПЭ для таких фотоинициирующих систем.

Иную картину наблюдали в ПЭ-образцах, спишивание которых было фотоинициировано ЭАХ или КС. Значения v^* , полученные из гель-золь анализа, оказались практически в 2 раза выше v^* , рассчитанных другими методами. Следует также отметить, что с увеличением плотности спишки уменьшается предельное удлинение λ^* и увеличивается предел прочности σ^* набухших образцов (рис. 3, табл. 1, 2). При этом в ПЭ-пленках, спишивание которых инициировано ЭАХ или КС, величины λ^* и σ^* оказались существенно меньшими по сравнению с имеющими сходное содержание гель-фракции пленками, спищими S_2Cl_2 или SO_2Cl_2 (табл. 2).

Чтобы понять причины наблюдаемых различий, следует вернуться к процедуре спишивания. При выдерживании пленок в атмосфере или в растворе инициаторов молекулы последних заполняют сорбционные центры, соответствующие их размерам и форме. С увеличением размеров пенетрантов снижается количество доступных центров [20]. При комнатной температуре в пленках ПЭНП равновесная сорбция для S_2Cl_2 составляет $\sim 0,25$ моль/кг, а для $\text{SO}_2\text{Cl}_2 > 0,3$ моль/кг. Большие молекулы ЭАХ, КС и при температуре до 50° сорбируются в концентрациях, не превышающих 0,012 моль/кг, что в 20 раз меньше, чем концентрация SO_2Cl_2 и S_2Cl_2 . При отмыке и повторной сорбции молекулы инициатора заполняют преимущественно те же центры. В результате фотохимического распада молекул SO_2Cl_2 или S_2Cl_2 в ПЭ образуются подвижные атомы Cl, что еще более усредняет распределение возникающих впоследствии химических узлов. Фотовосстановление ЭАХ или КС приводит к образованию макрорадикалов и соответственно химических узлов непосредственно возле сорбционных центров. При последовательной процедуре сорбция — облучение вокруг этих центров должно возникнуть несколько близко расположенных спишек, которые при деформации или набухании могут проявляться как один узел с повышенной функциональностью [15], а при определении гель-фракции — индивидуально.

Представленные соображения могут объяснить различия в деформационном поведении и набухании ПЭ-пленок, спищих в присутствии различных инициаторов. Действительно, при уменьшении количества и возрастании функциональности узлов модуль сетки снижается, а равновесная степень набухания повышается. Вероятность перенапряжения и соответственно разрыва в одном из лучей узлов с повышенной функциональностью при действии на сетку механической нагрузки растет [15]. Это объясняет снижение λ^* и σ^* при более низких $2C_1$ и высоких q_i в пленках, спищих в присутствии ЭАХ и КС. При введении в расплав ЭАХ или КС в концентрациях, превышающих пределы их совместимости, инициаторы после кристаллизации полимера частично находятся в виде микрокристаллов. Под действием УФ-света вблизи поверхности этих кристаллов возникают кластеры химических узлов. Гетерогенность таких сеток должна быть еще большей по сравнению с полученными методом последовательной сорбции — облучения. В ПЭ-пленках, фотохимическое спишивание которых инициировано КС введением в расплав (0,04 моль/кг); КС, сорбированным из раствора; SO_2Cl_2 и S_2Cl_2 при содержании гель-фракции 66–68% $2C_1$ равны соответственно 11,1; 15,4; 27,2 и 32,1 КПа, а $\lambda^* = 1,29; 1,38; 2,18$ и 2,25.

Таким образом, от природы фотоинициаторов зависит не только выход спишек, но и их топология. Впервые возможность изменения локализации

химических узлов при введении многофункциональных мономеров в ПЭ, сшиваемых ионизирующим излучением, была показана в работе [14]. Однако до настоящего времени топология сшивок не учитывалась при анализе макроскопических свойств ПЭ-материалов. Как правило, применяемые на практике материалы представляют собой сложные композиции, включающие добавки, различающиеся совместимостью и влиянием не только на количество, но и на взаиморасположение химических узлов. Анализ изменяющихся в широких пределах макроскопических свойств спищих ПЭ с этих позиций представляется плодотворным.

Описанные выше эффекты носят общий характер для ПЭНП и ЛПЭ. Однако для ЛПЭ стабильно ниже выходы сшивок, пределы совместимости инициаторов и выше значения δ . Причины относительно высоких значений δ при фотохимическом сшивании ПЭ, по-видимому, заключаются как в протекании фотодеструкции примесных, в частности карбонильных, групп, так и в наличии областей, особенно в высококристаллическом ЛПЭ, не доступных для молекул фотоинициатора и соответственно не подверженных сшиванию. Кроме того, определенную роль может играть отрицательный вклад сегрегирующихся низкомолекулярных фракций в ПЭ.

Список литературы

1. Henman I. J. // Degradation and Stabilization of Polyolefines // Ed. by Allen N. S. Essex, 1983. P. 29.
2. Сирота А. Г. // Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1984. 152 с.
3. Сайтоу О. // Радиационная химия макромолекул/Под ред. Доула М. М., 1978.
4. Замотаев П. В., Гранчак В. М., Лицов Н. И., Качан А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2072.
5. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Николаевская В. М., Качан А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 324.
6. de Boer A. P., Pennings A. J. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 981.
7. De Boer A., Pennings A. // Colloid and Polymer Sci. 1983. V. 261. № 9. P. 750.
8. Чарлзби А. // Ядерные излучения полимер. М., 1962. 513 с.
9. Keller A., Ungar J. // Radiat. Phys. Chem. 1983. V. 22. № 1/2. P. 155.
10. Lyons B. J. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. № 2. P. 149.
11. Чебанюк С. А., Огородников А. П., Лещенко С. С., Карпов В. Л. // Пласт. массы. 1978. № 8. С. 70.
12. Гордиенко А. П., Мирошниченко И. К. // Пласт. массы. 1986. № 9. С. 48.
13. Luo Y., Li P., Jiang B. // Radiat. Phys. Chem. 1987. V. 29. № 6. P. 415.
14. Дакин Р. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12.
15. Hoffmann M. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 3. S. 2237.
16. Queslet J., Mark J. // Polymer Bull. 1983. V. 10. № 3/4. P. 119.
17. Гандельман М. И., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11.
18. Волынский А. Л., Уколова Е. М., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 859.
19. Gent A., Vickroy V. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 1. P. 47.
20. Gedraitite G., Mar'in A., Shlyapnikov Yu. // Europ. Polymer J. 1989. V. 25. № 1.

Институт биоорганической химии
и нефтехимии АН УССР

Поступила в редакцию
29.01.90

P. V. Zamotaev, Z. O. Strel'tsova, O. P. Mityukhin

FEATURES OF THE STRUCTURE OF NETWORKS IN POLYETHYLENE PHOTOCHEMICALLY CROSSLINKED IN THE PRESENCE OF VARIOUS PHOTOINITIATORS

Summary

Photochemically crosslinked LDPE and linear PE films have been studied by gel-sol analysis, equilibrium swelling, measuring of elastic properties of swelled samples. Sulfur monochloride, sulfuryl chloride, xantone and 2-ethylanthraquinone have been used as photoinitiators. The behaviour of swelled films under loading corresponds to the phantom model of networks. The densities of chemical crosslinks in such networks have been calculated in the framework of this model. In films crosslinked with sulfur monochloride and sulfuryl chloride photoinitiators the values of crosslinks density determined from the equilibrium swelling, strain isotherms and gel-sol analysis coincide, while for xantone and 2-ethylanthraquinone photoinitiators these values are different. These and some other data point out the dependence of the crosslinks topology in PE on the photoinitiator nature.