

УДК 678.742.01:53

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ
НА СТРУКТУРУ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

**Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская,
Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Н. Ф. Бакеев,
А. В. Крюков, В. А. Сокольский, Г. П. Белов**

Одним из основных методов изменения структуры кристаллических полимеров является их термообработка под высоким давлением. Большая часть работ в этом направлении посвящена исследованию кристаллизации полимеров из расплава под высоким давлением [1—7].

Было показано, что при определенных температуре расплава и давлении в блочных образцах линейного полиэтилена (ПЭ) происходит образование кристаллитов с выпрямленными цепями. В значительно меньшем количестве работ рассматривается влияние отжига под давлением при температурах ниже температуры плавления на структуру полимеров [8—11] и, в частности, на структуру ориентированных образцов [12—14]. Тем не менее, детальное исследование структурных изменений, происходящих в ориентированных полимерах при отжиге под давлением, представляет несомненный интерес с точки зрения понимания механизма явлений кристаллизации и рекристаллизации. В опубликованном нами ранее сообщении [14] впервые было показано, что термообработка ориентированного ПЭ под давлением в определенных условиях сопровождается образованием кристаллитов с выпрямленными цепями.

Цель данной работы — систематическое изучение влияния отжига при различных температурах и давлениях на структуру ориентированных образцов линейного ПЭ.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПЭ низкого давления с малой степенью разветвленности ($\leq 0,5$ групп CH_3 на 1000 атомов С) и узким молекулярно-весовым распределением ($M_w/M_n = 2-3$) [15—16]. Средневзвешенный молекулярный вес ПЭ составлял 550 000. Изотропные пленки толщиной 1 мм получали прессованием порошка ПЭ при 150° и давлении 150 kG/cm^2 . Образцы в виде лопаток с длиной рабочей части 10 и шириной 5 мм растягивали при 95° в воде со скоростью 10 $\text{мм}/\text{мин}$. Кратность растяжения составляла в среднем 1500%. Растигнутые пленки разрезали на отрезки длиной 10 мм. Несколько таких отрезков зажимали между двумя мембранами из нержавеющей стали, толщиной 0,09 мм и подвергали давлению 3000, 5000 и 7000 kG/cm^2 при различных температурах в установке, описанной ранее [13]. Точность измерения и поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ$. Режим термообработки был следующий: образцы подвергали заданному давлению, затем повышали температуру до выбранного значения при постоянном давлении и выдерживали в течение 2 час., после чего образцы охлаждали до комнатной температуры (начальная скорость охлаждения 100 $\text{град}/\text{час}$) и снимали давление.

Все образцы после отжига под давлением вплоть до максимальной температуры отжига $T_{\text{отж}}^{\text{макс}}$ показывали с-текстуру, рассеяние которой увеличивалось по мере приближения температуры отжига к $T_{\text{отж}}^{\text{макс}}$, составлявшей 240, 320 и 400° при давлении 3000, 5000 и 7000 kG/cm^2 соответственно. Отжиг при $T_{\text{отж}}^{\text{макс}}$ в течение 2 час. приводил по рентгенографическим данным к полной потере ориентации кристаллитов в образцах. Плоскостной текстуры не было обнаружено. Последнее обстоятельство

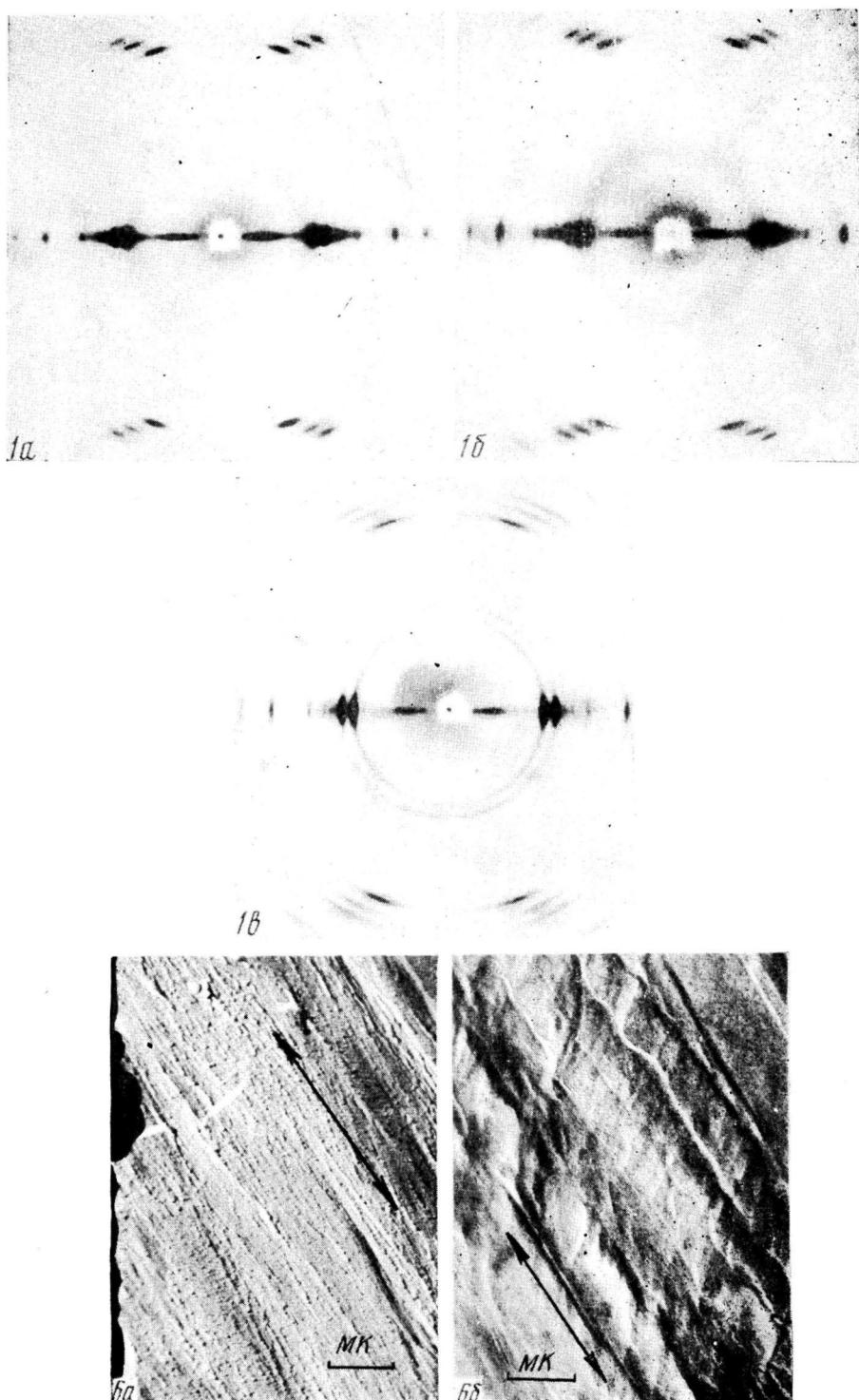


Рис. 1. Рентгенограммы исходного (а) и отожженного под давлением 7000 кГ/см^2 ориентированных образцов ПЭ при 100° (б) и 270° (в)

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки исходного (а) и отожженного под давлением 7000 кГ/см^2 при 270° (б) образцов ПЭ, ось растяжения показана стрелкой

свидетельствует о том, что во время опытов с давлением образцы находились в условиях всестороннего сжатия.

Структуру образцов изучали методом рентгенографии под большими и под малыми углами. Рентгенографическое исследование под большими углами проводили фотографическим методом на установке УРС-60 и на дифрактометре ДРОН-1 по методике, изложенной в работе [13]. Из дифрактограмм оценивали средние размеры кристаллитов в направлении молекулярных цепей L_{002} и в перпендикулярном направлении L_{110} по известной формуле $L = \lambda / \Delta \cos \theta$. Точность определения L составляла $\pm 5\%$. Об интенсивности и форме аморфного гало в образцах ПЭ судили по

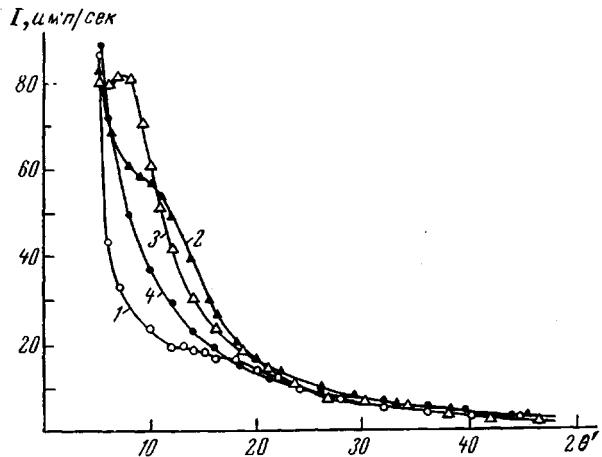


Рис. 2. Меридиональное распределение интенсивности рентгеновской малоугловой дифракции для исходного (1) и отожженных под давлением $7000 \text{ кг}/\text{см}^2$ при 260 (2), 265 (3) и 270° (4) образцов ПЭ

дифрактограмм образцов, записанным вдоль меридиана рентгенограммы (т. е. вдоль оси текстуры). Рентгенографическое исследование под малыми углами выполнено на малоугловой установке КРМ-1. Разрешение установки составляло $5'$ (1000 \AA).

Для оценки относительного количества складок молекулярных цепей использовали метод ИК-спектроскопии. При этом на спектрометре UR-10 определяли относительное изменение интенсивности «аморфной» полосы поглощения 1303 см^{-1} , обусловленной наличием гош-конформаций цепи, имеющихся в неупорядоченных областях, и главным образом в местах складывания макромолекул [17, 18]. Метод ИК-спектроскопии был применен также для контроля окисления исходных и отожженных под давлением образцов. Для всех образцов количество карбонильных групп находилось в пределах $0,05$ — $0,1$ вес. %.

Для ряда образцов, отожженных под давлением, были определены и сопоставлены с исходными образцами, кроме отмеченных выше характеристик, плотность, молекулярный вес, температура плавления и электронно-микроскопические картины. Плотность образцов определяли флотационным методом в смеси вода — этиловый спирт и с помощью градиентных труб (толуол — хлорбензол) при 25° с точностью $\pm 0,001 \text{ г}/\text{см}^3$. Молекулярный вес измеряли вискозиметрически в o-ксилоле при 120° . Температуру плавления образцов ПЭ измеряли методом дифференциально-термического анализа при скорости нагрева $1 \text{ град}/\text{мин}$. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,5^\circ$. Морфологию образцов изучали методом С / Pd-реплик на электронном микроскопе марки JEM-7. Реплики снимали с поверхности раздира, который производили с охлажденных в жидком азоте образцов вдоль направления ориентации. Наносили образцы перпендикулярно к направлению ориентации.

Результаты и их обсуждение

Исходный ориентированный образец ПЭ обладает структурой ромбической модификации с периодами элементарной ячейки $a = 7,44$, $b = 4,95$, $c = 2,550 \text{ \AA}$ (рис. 1, a). Средние размеры кристаллитов $L_{002} = 300$ и $L_{110} = 130 \text{ \AA}$. Плотность образца составляет $0,968 \text{ г}/\text{см}^3$. Дифрактограмма под малыми углами этого образца показывает слабый меридиональный максимум в виде плато (рис. 2, кривая 1), которому соответствует большой период 350 \AA . Значение большого периода достаточно хорошо согласуется с размером кристаллита вдоль цепи L_{002} .

Прежде всего рассмотрим результаты отжига исходного образца под давлением 7000 кГ/см² при различных температурах. После отжига под давлением, начиная от комнатной температуры, на рентгенограммах под большими углами наряду с рефлексами ромбической модификации появляются рефлексы ориентированной триклиновой фазы [19] (рис. 1, б). Наибольшую интенсивность эти рефлексы имеют в области температур 80—160°. Так же, как и в ромбической, в триклиновой модификации ось с элементарной ячейки расположена вдоль направления растяжения. Как видно из рис. 3, а и б, размеры кристаллитов ромбической модификации вдоль цепи и в перпендикулярном направлении после отжига в температурном интервале 20—250° близки к соответствующим параметрам исходного образца. Характер малоуглового рассеяния также остается практически неизменным. Эти факты указывают на то, что в образцах, отожженных при температурах до 250°, процесс рекристаллизации протекает в малой степени или совсем отсутствует. Таким образом, основной эффект термообработки в температурном интервале 20—250° состоит в наличии фазового превращения: некоторая часть материала из ориентированной ромбической модификации переходит в ориентированную триклиновую.

Процесс рекристаллизации при отжиге под давлением 7000 кГ/см² заметно протекает выше 250°, когда на рентгенограммах исчезают рефлексы триклиновой фазы и остаются рефлексы только ромбической модификации. Кроме того, при указанной температуре наблюдается также некоторое увеличение поперечного размера кристаллитов L_{110} . Наиболее резко выраженные структурные изменения в образцах наблюдаются при 260°. Размер кристаллита вдоль цепи возрастает с 300 до величины, превышающей 1000 Å, в интервале температур 260—270° (рис. 3, а). Полуширина рефлекса 002 после отжига при 270°* становится равной полуширине линии эталона. Это значит, что рентгенографически по ширине линии размер кристаллита уже нельзя определить и можно указать лишь нижний предел продольного размера $L_{002} = 1000$ Å. О большом размере кристаллита в направлении молекулярных цепей свидетельствует также намечающееся разрешение дуплета $K_{\alpha_1\alpha_2}$ рефлекса 002 (рис. 4), которое не наблюдалось ни на одном образце, подвергнутом отжигу при атмосферном давлении. С большим размером L_{002} согласуется и факт отсутствия большого периода (рис. 2, кривая 4). Принимая во внимание, что разрешение малоугловой установки составляет 1000 Å, снова приходим к заключению, что продольный размер кристаллита или близок к 1000 Å, или превышает это значение. Следует отметить, что рентгенографическая плотность кристаллитов ρ_k имеет значение 1,000 г/см³ и практически не отличается от ρ_k исходного растянутого образца (0,998 г/см³). На рис. 1, в представлена рентгенограмма ПЭ, отожженного при 270°. Как видно из рентгенограммы, несмотря на заметное рассеяние текстуры, образец в значительной степени сохраняет с-осевую ориентацию. Следует отметить, что наряду с основной массой кристаллитов, образующих с-текстуру, в этом образце наблюдается небольшое ко-

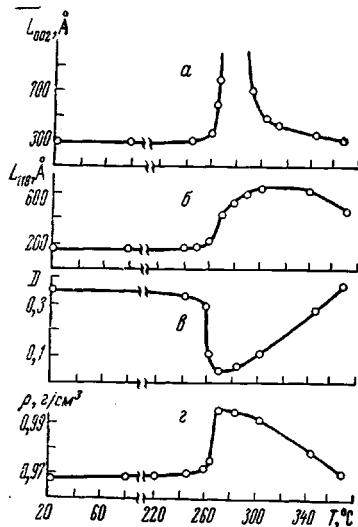


Рис. 3. Размеры кристаллитов (а, б), оптическая плотность полосы 1303 см⁻¹ (в) и плотность образцов ПЭ (г) после отжига под давлением 7000 кГ/см²

лита вдоль цепи возрастает с 300 до величины, превышающей 1000 Å, в интервале температур 260—270° (рис. 3, а). Полуширина рефлекса 002 после отжига при 270°* становится равной полуширине линии эталона. Это значит, что рентгенографически по ширине линии размер кристаллита уже нельзя определить и можно указать лишь нижний предел продольного размера $L_{002} = 1000$ Å. О большом размере кристаллита в направлении молекулярных цепей свидетельствует также намечающееся разрешение дуплета $K_{\alpha_1\alpha_2}$ рефлекса 002 (рис. 4), которое не наблюдалось ни на одном образце, подвергнутом отжигу при атмосферном давлении. С большим размером L_{002} согласуется и факт отсутствия большого периода (рис. 2, кривая 4). Принимая во внимание, что разрешение малоугловой установки составляет 1000 Å, снова приходим к заключению, что продольный размер кристаллита или близок к 1000 Å, или превышает это значение. Следует отметить, что рентгенографическая плотность кристаллитов ρ_k имеет значение 1,000 г/см³ и практически не отличается от ρ_k исходного растянутого образца (0,998 г/см³). На рис. 1, в представлена рентгенограмма ПЭ, отожженного при 270°. Как видно из рентгенограммы, несмотря на заметное рассеяние текстуры, образец в значительной степени сохраняет с-осевую ориентацию. Следует отметить, что наряду с основной массой кристаллитов, образующих с-текстуру, в этом образце наблюдается небольшое ко-

* В предварительном сообщении [14] была ошибочно указана температура отжига и плавления.

личество кристаллов с α -текстурой. Отличительной особенностью большеугловой дифракционной картины этого образца является уменьшение интенсивности аморфного гало по меньшей мере в 5 раз по сравнению с исходным образцом (рис. 5).

Рентгенографические данные находятся в хорошем соответствии с результатами ИК-спектроскопического исследования. На рис. 3, в показано

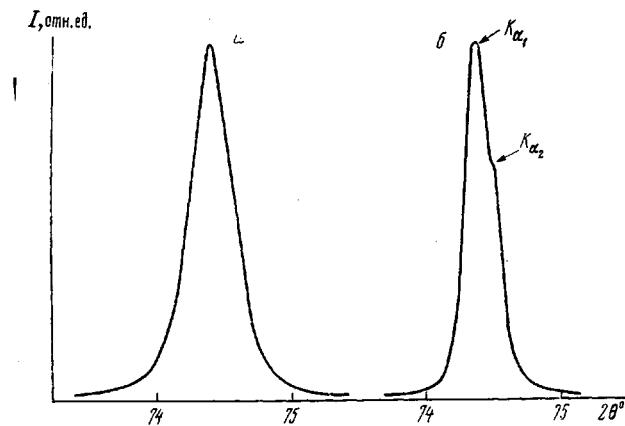


Рис. 4. Форма рефлекса 002 для исходного (а) и отожженного при 270° под давлением 7000 кГ/см^2 (б) образцов ПЭ

изменение оптической плотности D полосы поглощения 1303 см^{-1} в ИК-спектрах ориентированных образцов. Интенсивность полосы 1303 см^{-1} уменьшается после отжига при 270° в 9 раз по сравнению с исходным образцом. Указанная полоса, так же, как и аморфное гало [20] на рентгенограмме, как было отмечено выше, в большой степени характеризует на-

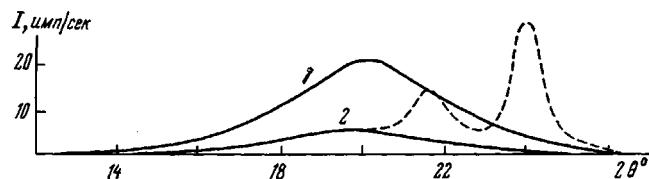


Рис. 5. Изменение интенсивности аморфного гало вдоль меридиана рентгенограммы для исходного (1) и отожженного при 270° под давлением 7000 кГ/см^2 (2) образцов ПЭ. Пунктирная линия — кристаллические рефлексы 110 и 200 (см. рис. 4, б)

личие складок молекулярных цепей. Приведенные данные указывают на резкое уменьшение количества складок после отжига при 270° .

Изменение плотности образцов ρ в зависимости от температуры отжига (рис. 3, г) полностью согласуется с характером изменения оптической плотности. Исходный образец имеет плотность $0,968 \text{ г/см}^3$, что соответствует степени кристалличности по массе 80 %. При расчете степени кристалличности по плотности принимали $\rho_k = 0,999$ и $\rho_a = 0,853 \text{ г/см}^3$ [21]. Отжиг до 250° приводит к повышению плотности лишь до $0,971 \text{ г/см}^3$. После отжига при 270° плотность образца равна $0,996 \text{ г/см}^3$. Степень кристалличности составляет в этом случае 98 %, т. е. образец практически полностью кристаллический. Температура плавления этого образца 142° (исходный растянутый образец плавится при 138°). Аномально высокая температура плавления образца, очевидно, связана с эффектом перегрева [21], что характерно для кристаллов с выпрямленными цепями.

На рис. 6 представлены электронно-микроскопические снимки исходного и отожженного при 270° образцов ПЭ. Исходный образец обладает фибриллярным строением, диаметр фибрилл лежит в пределах 150—500 Å. Вдоль оси фибрилл наблюдается периодичность 300—500 Å, что находится в соответствии с L_{002} и величиной большого периода. После отжига электронно-микроскопическая картина меняется. Исходных фибрилл не наблюдается. Видны широкие полосы, состоящие из пластин. Размер пластины в направлении оси ориентации, т. е. вдоль молекулярных цепей, колеблется от 1000 Å до нескольких микрон, чаще всего он составляет несколько тысяч ангстрем.

Все приведенные результаты, без сомнения, соответствуют появлению в ориентированном образце кристаллитов с выпрямленными цепями. При этом следует подчеркнуть, что такие кристаллиты образуются ниже температуры плавления образца (с учетом используемого давления) с сохранением в значительной степени ориентации.

Повышение температуры отжига выше 270° сопровождается увеличением дезориентации кристаллитов, усилением интенсивности аморфного гало, уменьшением размеров кристаллитов и плотности образцов и возрастанием оптической плотности (рис. 3). Это значит, что при давлении 7000 кГ/см^2 существует оптимальная температура отжига $T_{\text{отж}}^0$, при которой в образце достигается максимальная кристалличность и минимальное количество складок цепей. Возникает вопрос, существует ли $T_{\text{отж}}^0$ при других давлениях. Для ответа на этот вопрос был проведен отжиг ПЭ при 3000 и 5000 кГ/см^2 . Результаты определения размеров кристаллитов, оптической плотности полосы 1303 см^{-1} и плотности образцов при этих давлениях представлены на рис. 7. Видно, что также, как при 7000 кГ/см^2 , имеется оптимальная температура отжига, которой соответствует наибольший размер L_{002} ,

Рис. 7. Размеры кристаллитов (а), оптическая плотность полосы 1303 см^{-1} (б) и плотность образцов ПЭ (в) после отжига под давлением 3000 (1) и 5000 kГ/см^2 (2). Пунктирная линия дублирует рис. 3 для сравнения

минимум оптической плотности и максимум ρ . Чем выше давление, тем выше $T_{\text{отж}}^0$. Степень кристалличности по плотности после отжига при оптимальных температурах повышается с увеличением давления и составляет при $3000, 5000$ и 7000 кГ/см^2 92, 96, 98% соответственно. Этот эффект может быть связан с увеличением числа и размеров кристаллитов с выпрямленными цепями.

Следует подчеркнуть, что молекулярный вес полимера при всех температурах отжига под давлением оставался практически неизменным.

Относительно причины образования кристаллитов с выпрямленными цепями при отжиге под высоким давлением можно высказать следующее предположение. При отжиге под давлением до оптимальной температуры (включительно) происходит процесс рекристаллизации, сопровождающийся частичным плавлением складчатых кристаллитов и ростом высоты складки [10, 22]. Об увеличении размера складки свидетельствует резкое возрастание L_{002} (рис. 3, а и 7, а) и большого периода (рис. 2) в узком интервале температур отжига перед $T_{\text{отж}}^0$. Высокое значение температуры отжига, которое становится возможным только при больших давлениях, обусловливает большую величину складки или даже переход к полностью

выпрямленным цепям. При дальнейшем повышении температуры выше $T_{\text{отж}}^0$ происходит частичное плавление кристаллитов с выпрямленными цепями, и при охлаждении возникают кристаллиты меньших размеров. На основании полученных данных трудно сделать однозначное заключение о конформации макромолекул в этих кристаллитах, т. е. остается неясным вопрос, происходит ли обратный переход от выпрямленной конформации цепи к складчатой или размер кристаллитов уменьшается вследствие возникновения дефектных мест в кристаллитах с выпрямленными цепями.

Как следует из рис. 3 и 7, частичное плавление кристаллитов с выпрямленными цепями происходит в широком интервале температур выше оптимальной температуры отжига. Это объясняется относительно медленной скоростью плавления кристаллитов с выпрямленными цепями (эффект перегрева [21]). По-видимому, под давлением их скорость плавления уменьшается еще более значительно. Время отжига 2 часа, используемое в наших экспериментах, очевидно, недостаточно для полного плавления образца. С увеличением температуры отжига за то же самое время успевает расплавиться все большее количество кристаллитов. Отсюда можно сделать заключение, что $T_{\text{отж}}^0$ близка к температуре плавления кристаллитов с выпрямленными цепями. Подтверждением этой точки зрения является также тот факт, что оптимальные температуры отжига, установленные в данной работе, согласуются с известными значениями температур плавления под высоким давлением кристаллитов с выпрямленными цепями ПЭ [23].

Образцы, термообработанные под высоким давлением при оптимальной температуре, обладают повышенной устойчивостью к усадке. Так, растянутые образцы, отожженные при 270° под давлением 7000 кГ/см^2 , сохраняют свою структуру и размеры при отжиге в условиях атмосферного давления вплоть до 138° , в интервале $138-140^\circ$ — сокращаются на 20% (все образцы отжигали в течение 2 час.). Прогрев при 141° дает усадку на 1000%, при этом рентгенограммы показывают *a*-текстуру. Лишь после нагрева при 142° наблюдается полная потеря ориентации. Усадка пленки связана, вероятно, с изменением конформации цепей в кристаллитах от выпрямленной к складчатой. Об этом свидетельствует появление на рентгенограммах под большими углами аморфного гало и уменьшение размера кристаллита вдоль направления молекулярных цепей до 150 Å после прогрева при 141° .

Представляет интерес сопоставление указанных структурных характеристик для образцов, термообработанных под высоким давлением, с результатами, полученными при отжиге исходных растянутых образцов в условиях атмосферного давления. Исходные растянутые образцы при $134-135^\circ$ претерпевают усадку на 15, при 137° — на 20%. Прогрев при 138° приводит к дальнейшей усадке и полностью изотропной картине на рентгенограмме. Максимальный размер кристаллита вдоль цепи L_{002} достигает 700 Å в образце, прогретом при 137° . Хотя большой период на кривых малоуглового рассеяния в таком образце отсутствует, на рентгенограммах под большими углами отчетливо видно аморфное гало. Плотность образца составляет $0,978 \text{ г/см}^3$. Оптическая плотность имеет высокое значение (0,27), что свидетельствует о сохранении в кристаллитах значительного количества складчатых цепей.

Авторы выражают искреннюю благодарность Э. З. Файнбергу за помощь при определении температур плавления образцов.

Выводы

1. Методом рентгенографического анализа, ИК-спектроскопии, плотности, электронной микроскопии изучено влияние отжига при различных температурах под давлением 3000, 5000 и 7000 кГ/см^2 на структуру ориентированных образцов линейного полиэтилена.

2. Показано, что отжиг под давлением 7000 кг/см² при 270° приводит к возникновению кристаллитов с выпрямленными цепями при значительном сохранении ориентации образца.

3. Установлено, что для каждого давления существует оптимальная температура отжига, при которой достигается максимальное количество кристаллитов с выпрямленными цепями.

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

Поступила в редакцию
22 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3697, 1964.
2. P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3707, 1964.
3. J. L. Kardos, E. Baer, P. H. Geil, J. L. Koenig, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 1, 1965.
4. T. Arakawa, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 4, A-2, 53, 1966.
5. Bodily, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 4, A-2, 25, 1966.
6. T. Davidson, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2051, 1969.
7. P. D. Calvert, D. R. Uhlmann, J. Polymer Sci., B8, 165, 1970.
8. J. Osugi, K. Hara, N. Hirai, J. Hikasa, Rev. Phys. Chem., Japan, 34, 59, 1964.
9. D. V. Rees, D. C. Bassett, Nature, 219, 368, 1968.
10. D. V. Rees, D. C. Bassett, J. Polymer Sci., B7, 273, 1969.
11. C. L. Gruner, B. Wunderlich, R. C. Bopp, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2099, 1969.
12. E. W. Fischer, H. Puderbach, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 235, 1260, 1969.
13. Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская, В. И. Селихова, А. П. Коробко, В. А. Сокольский, А. С. Трифонов, А. В. Крюков, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А13, 1078, 1971.
14. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, А. П. Коробко, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., В12, 570, 1970.
15. Г. П. Белов, Н. Е. Богомолов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализа, 8, 265, 1967.
16. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, Europ. Polymer J., 6, 29, 1970.
17. R. G. Brown, J. Appl. Phys., 34, 2352, 1963.
18. F. J. Koenig, D. E. Witenhafer, Makromolek. Chem., 99, 193, 1966.
19. P. W. Teare, D. R. Holmes, J. Polymer Sci., 24, 496, 1957.
20. A. Keller, Polymer, 3, 393, 1962.
21. E. Hellmuth, B. Wunderlich, J. Appl. Phys., 36, 3039, 1965.
22. B. Wunderlich, T. Davidson, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2043, 1969.
23. T. Davidson, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 7, A-2, 377, 1969.

EFFECT OF ANNEALING UNDER HIGH PRESSURE ON THE STRUCTURE OF ORIENTED POLYETHYLENE

*Yu. A. Zubov, V. I. Selikhova, M. B. Konstantinopolskaya,
F. F. Sukhov, N. A. Slovokhotova, N. F. Bakeev,
A. V. Kryukov, V. A. Sokol'skii, G. P. Belov*

Summary

The effect of annealing at different temperatures under pressures 3 000, 5 000 and 7 000 kg/cm² on the structure of oriented linear polyethylene films has been studied. The structure has been examined by large and small angle X-ray diffraction analysis, IR-spectroscopy, electron microscopy and by the density measurements. It has been found that for each pressure used there exists an optimum annealing temperature at which the crystallinity of the sample is maximum. In this case the sample contains crystallites with unfolded chain conformation. This effect is observed if the sample is annealed at the temperature below its melting point. The crystallites orientation remains largely unchanged. The optimum annealing temperature increases with pressure, at the pressures 3 000, 5 000 and 7 000 kg/cm² being equal to 210, 240 and 270°, respectively. The crystallinity of the samples and hence the number and size of crystallites with unfolded chains increase with increasing pressure.