

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XXIII. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА ПОЛИЭФИРА НА ЕГО ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ

C. V. Виноградова, B. B. Коршак

Исследование и сопоставление свойств большого числа синтезированных нами гетероцепных полиэфиров [1—26] показало, что физические свойства полиэфиров — такие, например, как температура плавления, температура перехода в вязко-жидкое состояние, растворимость, склонность к кристаллизации, прочность на разрыв, эластичность и др., связаны со строением полимерной цепи полиэфира и определяются в основном тремя факторами: стереохимической регулярностью макромолекулы, межмолекулярными силами и гибкостью полимерной цепи.

Температура плавления полиэфира, как и других кристаллических полимеров, может быть рассмотрена как мера устойчивости кристаллической структуры. При этой температуре силы межцепного взаимодействия молекул находятся в равновесии с тепловым движением. В общем случае температура плавления полимера тем выше, чем менее гибка цепь полимера и чем больше межцепное взаимодействие.

Молекулярное взаимодействие полимера определяется энергией когезии структурных групп макромолекулы, т. е. зависит от наличия полярных групп в макромолекуле полимера, от их концентрации на единицу длины цепи и от общего их количества в макромолекуле. Межцепное взаимодействие зависит также и от стереохимической регулярности полимерной цепи, которая определяет плотность упаковки полимерных цепей. Бани [27] в одной из своих работ привел уточненные данные о величине энергий когезии различных химических групп и, пользуясь ими, подсчитал энергию когезии единиц цепи некоторых полимерных молекул, связав их с температурами плавления полимеров. Нам представлялось интересным, используя данные Бани о величине энергий когезии различных химических групп, рассмотреть зависимость температур плавления синтезированных нами полиэфиров от средней величины энергии когезии на единицу цепи.

На рис. 1—4 приведены графические зависимости изменения температур плавления алифатических полиэфиров, полиэфиры *n*-ксилиленгликоля, *m*-ксилиленгликоля, *n*-фенилендиуксусной и дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислот (второй компонент, из которого получен полиэфир, — полиметиленовая дикарбоновая кислота или полиметиленовый гликоль, соответственно) в зависимости от средней энергии когезии единицы цепи.

Как видно из рис. 1, температуры плавления полиэфиров полиметиленовых дикарбоновых кислот и гликолов в зависимости от энергии когезии ложатся на две кривые с минимумами, приходящимися на значение энергии когезии 900—1000 кал. Кривая 1 соответствует полиэфирам, полученным из дикарбоновых кислот и гликолов с четным числом атомов углерода в молекулах; кривая 2 — полиэфирам дикарбоновых кислот и гликолов, из которых хотя бы один имеет нечетное число атомов углерода в молекуле. Таким образом, полиэфирам, полученным из полиметиленовых

дикарбоновых кислот и гликолей, содержащих в молекулах только четные числа атомов углерода, при одной и той же величине когезии соответствуют более высокие температуры плавления, чем полиэфирам, у которых хотя бы один из исходных компонентов имеет нечетное число атомов углерода.

При величинах энергии когезии, меньших значения, соответствующего минимуму температуры плавления, кривые асимптотически приближаются к прямым, которые могут быть описаны следующими уравнениями: $T_{пл} = -0,36 \varepsilon + 367$ и $T_{пл} = -0,29 \varepsilon + 323$ (для 1 и 2 кривых,

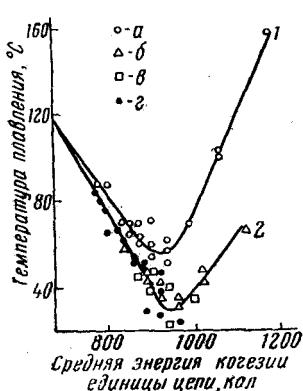


Рис. 1

Рис. 1. Изменение температуры плавления полиэфиров полиметиленовых дикарбоновых кислот и гликолов от средней энергии когезии единицы цепи:

а — полиэфиры дикарбоновых кислот и гликолов с четными числами атомов углерода в молекулах; б — полиэфиры дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле и гликолов с нечетным числом атомов углерода в молекуле; в — полиэфиры дикарбоновых кислот и гликолов с нечетными числами атомов углерода в молекулах; г — полиэфиры из дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле и гликолов с четным числом атомов углерода в молекуле

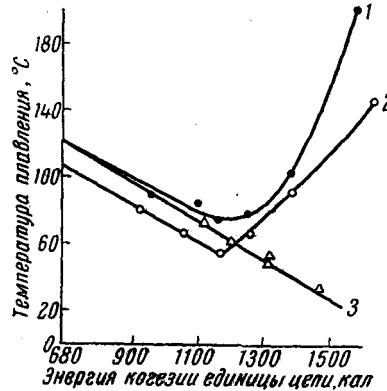


Рис. 2

Рис. 2. Изменение температуры плавления полиэфиров от средней энергии когезии единицы цепи:

1 — полиэфиры *n*-ксилиленгликоля и полиметиленовых дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле; 2 — полиэфиры *n*-фенилендиуксусной кислоты и полиметиленовых гликолов с четным числом атомов углерода в молекуле; 3 — полиэфиры *n*-ксилиленгликоля и *n*-фенилендиуксусной кислоты, содержащие в повторяющемся звене нечетное число метиленовых групп

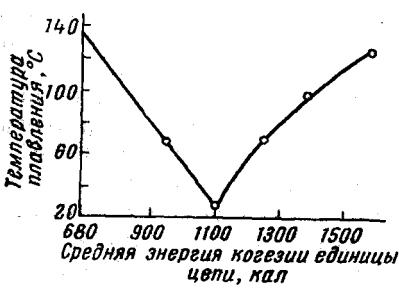


Рис. 3

Рис. 3. Изменение температур плавления полиэфиров *m*-ксилиленгликоля и полиметиленовых дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле в зависимости от средней энергии когезии единицы цепи



Рис. 4

Рис. 4. Изменение температур плавления полиэфиров дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислоты и полиметиленовых гликолов с четным числом метиленовых групп в молекуле

соответственно), где $T_{\text{пл.}}$ — температура плавления полизфира, ε — средняя энергия когезии единицы цепи. Таким образом, эти прямые пересекают ось ординат в точке, соответствующей области температур плавления полиэтилена (энергия когезии этой точки 680 кал; по данным различных авторов температуры плавления полиэтилена составляют: 104, 111, 124, 128, 133 и 136,5° [28—31]).

Справа от минимума кривые, по-видимому, также асимптотически приближаются к прямым линиям, которым соответствуют уравнения: $T_{\text{пл.}} = 0,45 \varepsilon - 382$ и $T_{\text{пл.}} = 0,24 \varepsilon - 200$. Из них видно, что угловой коэффициент прямой, соответствующей полизфиром, полученным из дикарбоновых кислот и гликолов, только с четным числом атомов углерода в молекуле больше, чем в случае полизфиров нечетночлененных компонентов. Это означает, что в то время как при уменьшении энергии когезии действие фактора четности слаживается и в конце концов исчезает, при больших энергиях когезии эффект фактора четности возрастает.

Казалось бы, что с увеличением энергии когезии на единицу цепи температуры плавления полимеров того или иного гомологического ряда должны возрастать, так как большей энергии когезии должно соответствовать и более сильное межцепное взаимодействие. Тот факт, что в рядах рассмотренных алифатических полизфиров кривые изменения температур плавления полимеров, в зависимости от величины энергии когезии, проходят через минимумы, указывает на то, что не только межцепное взаимодействие обусловливает величину температуры плавления полизфира.

Выше нами было отмечено, что температура плавления полимера зависит от гибкости полимерной цепи. Влияние на температуру плавления полимера гибкости полимерной цепи и межцепного взаимодействия прямо противоположно. В гомологических рядах полизфиров полиметиленовых дикарбоновых кислот и гликолов действуют два конкурирующих фактора: межцепное взаимодействие и гибкость цепи, влияние которых увеличивается по мере уменьшения числа метиленовых групп в исходных компонентах, так как при этом возрастают, с одной стороны, концентрация полярных сложноэфирных групп; с другой стороны, число связей — $O-$, увеличивающих гибкость полимерной цепи. Из рис. 1 можно сделать заключение, что в гомологических рядах полизфиров полиметиленовых дикарбоновых кислот и гликолов наибольшей гибкостью цепей обладают полизфирсы, средняя энергия когезии единицы цепи которых составляет 900—1000 кал.

На рис. 2 приведена графическая зависимость температуры плавления полизфиров *n*-ксилиленгликоля и *n*-фенилендиуксусной кислоты от средней энергии когезии единицы цепи. Из рис. 2 видно, что температуры плавления полизфиров *n*-ксилиленгликоля и *n*-фенилендиуксусной кислоты, содержащих в повторяющемся звене четные числа метиленовых групп, в зависимости от энергии когезии (подобно алифатическим полизфиром) описываются двумя кривыми линиями с минимумами.

Кривая 1 соответствует полизфиром *n*-ксилиленгликоля, кривая 2 — полизфиром *n*-фенилендиуксусной кислоты. Температуры плавления полизфиров *n*-ксилиленгликоля и *n*-фенилендиуксусной кислоты, содержащих в повторяющемся звене нечетные числа метиленовых групп (за исключением полизфира *n*-фенилендиуксусной кислоты с пентаметиленгликolem), в зависимости от энергии когезии хорошо ложатся на прямую линию 3, которая по мере уменьшения энергии когезии асимптотически приближается к кривой 1 и пересекает вместе с ней ось ординат в точке, соответствующей области температур плавления полиэтилена. Кривая 2, слева от минимума, также представляет собой прямую линию, пересекающую ось ординат в области температур плавления полиэтилена. Следовательно, по мере увеличения в исходных компонентах числа метиленовых групп температуры плавления полизфиров *n*-ксилиленгликоля и *n*-фениленди-

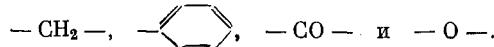
уксусной кислоты стремятся к температуре плавления полиэтилена. Левые ветви кривых 1, 2 и прямая 3 могут быть описаны следующими уравнениями:

$$1: \text{т.пл.} = -0,10 \epsilon + 190;$$

$$2: \text{т.пл.} = -0,11 \epsilon + 179;$$

$$3: \text{т.пл.} = -0,11 \epsilon + 197.$$

Полиэфиры *n*-ксилиленгликоля и *n*-фенилендиуксусной кислоты построены из одного типа групп, а именно из:



Исходя из этого, можно было ожидать, что одинаковым величинам энергии когезии полиэфиров *n*-ксилиленгликоля и *n*-фенилендиуксусной кислоты должны соответствовать одни и те же температуры плавления, т. е. кривая изменения температур плавления от энергии когезии у этих полимеров должна быть общей.

То, что при одной энергии когезии полиэфиры *n*-фенилендиуксусной кислоты обладают меньшими температурами плавления, чем полиэфиры *n*-ксилиленгликоля, по-видимому, связано или с менее плотной упаковкой полимерных цепей полиэфиров *n*-фенилендиуксусной кислоты, в результате чего межцепное взаимодействие не может осуществляться в полной мере, или с большей гибкостью цепей полиэфиров *n*-фенилендиуксусной кислоты благодаря пространственному удалению связи $-\text{O}-$ от ароматического ядра.

На рис. 5,а в качестве примера приведено схематическое изображение полимерных цепей полиэфира *n*-ксилиленгликоля с янтарной кислотой и полиэфира *n*-фенилендиуксусной кислоты с этиленгликолем.

На рис. 3 приведено изменение температур плавления полиэфиров *m*-ксилиленгликоля с четночленными полиметиленовыми дикарбоновыми кислотами в зависимости от средней энергии когезии единицы цепи. Аналогично полиэфиром, рассмотренным выше, изменение температур плавления полиэфиров *m*-ксилиленгликоля в зависимости от средней энергии когезии единицы цепи происходит по кривой с минимумом; минимум приходится на значение энергии когезии 1100 кал. Слева от минимума графическая зависимость представляет собой прямую линию, описываемую уравнением: т. пл. = $-0,26 \epsilon + 310$, которая пересекает ось ординат в области температур плавления полиэтилена.

Сопоставление энергий когезии и температур плавления полиэфиров *m*-ксилиленгликоля с соответствующими полиэфирами *n*-ксилиленгликоля показывает, что полиэфиры *m*-ксилиленгликоля при том же значении энергии когезии обладают меньшими температурами плавления, чем полиэфиры *n*-ксилиленгликоля. Это доказывает наличие менее плотной упаковки у полимерных цепей полиэфиров *m*-ксилиленгликоля (см. рис. 5,а) по сравнению с полиэфирами *n*-ксилиленгликоля, результатом которой и является менее сильное межцепное взаимодействие.

В случае полиэфиров дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислоты и гликолей общей формулы $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, где $n=2, 4, 6, 10$ и 20 , изменение температур плавления от средней энергии когезии единицы цепи происходит также по кривой с минимумом (см. рис. 4). Слева от минимума кривая представляет собой прямую, пересекающую ось ординат в области температур плавления полиэтилена, и может быть описана уравнением: т. пл. = $-0,09 \epsilon + 193$.

Обобщая рассмотренные выше зависимости изменения температур плавления полиэфиров от средней энергии когезии единицы цепи, можно отметить следующее.

В гомологических рядах синтезированных нами полиэфиров различного строения имеет место определенная зависимость температуры плавле-

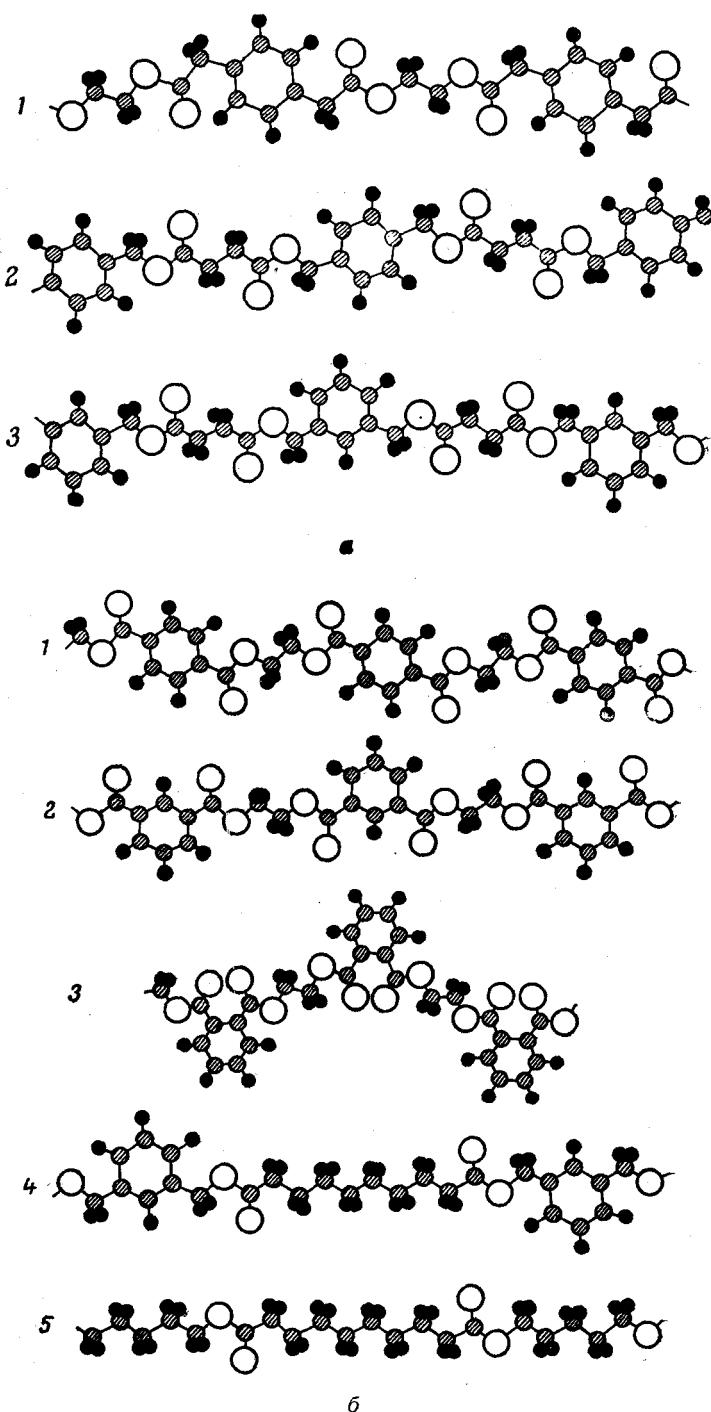


Рис. 5. Схематическое изображение полимерных цепей полизифиров:

a: 1 — *n*-фенилендиуксусной кислоты с этиленгликолем; 2 — *n*-ксилиленгликоля с янтарной кислотой; 3 — *m*-ксилиленгликоля с янтарной кислотой; 6: 1 — полистилентерефталат; 2 — полистиленизофталат; 3 — полистиленфталат; 4 — поли-(*m*-ксилиленгликоль)сукцинат; 5 — полипентаметиленсукцинат

ния полиэфиров от средней энергии когезии единицы цепи. Увеличение энергии когезии у полиэфиров, содержащих в повторяющемся звене четные числа метиленовых групп, не вызывает непрерывного увеличения температуры плавления полимера. Кривые изменения температуры плавления полиэфиров в зависимости от энергии когезии проходят через минимумы. Этот минимум у алифатических полиэфиров приходится на величину энергии когезии 900—1000 кал; в ряду полиэфиров *n*-фенилендиуксусной кислоты и *n*-ксилиленгликоля — на величину 1100—1200 кал; у полиэфиров дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислоты — на 1300—1400 кал. Таким образом, с введением в цепь полиэфира ароматического ядра и с увеличением числа ароматических ядер наблюдается смещение минимума в область больших значений энергии когезии. Температуры плавления полимеров, соответствующие минимуму, также увеличиваются с увеличением в повторяющейся единице числа ароматических ядер с одного до двух.

Слева от минимума имеет место линейная зависимость изменения температур плавления полиэфиров от величины энергии когезии, причем угловые коэффициенты прямых уменьшаются с введением в полиэфирную цепь ароматического ядра и с увеличением концентрации ароматических ядер в повторяющейся единице.

Прохождение кривых изменения температур плавления полиэфиров в зависимости от энергии когезии через минимумы указывает, что температура плавления зависит не только от межцепного взаимодействия, но и от гибкости самой полимерной цепи. Температура плавления полиэфира растет с увеличением межцепного взаимодействия и уменьшается с увеличением гибкости цепи.

Тот факт, что изменение температур плавления полиэфиров различного строения от средней энергии когезии единицы цепи не описывается общей кривой, т. е. что одинаковой энергии когезии соответствуют разные температуры плавления, указывает на то, что межцепное взаимодействие сильно зависит от упаковки полимерных цепей. Менее плотная упаковка полимерных цепей не создает условий для полного развития межцепных сил.

Исследование многочисленных алифатических полиэфиров [1—9] показало, что большинство кристаллических алифатических полиэфиров имеют температуры размягчения ниже 100°. Полиэфиры же, находящиеся в аморфном состоянии, представляют собой густые, вязкие жидкости. Можно было предполагать, что введение в цепь алифатического полиэфира ароматического ядра должно увеличить его температуру размягчения.

Полученные нами результаты [10, 11, 16, 17] показали, что введение в исходные компоненты ароматического или гидроароматического ядра, безусловно, оказывает влияние на свойства получаемых из них полиэфиров. Однако сам по себе факт наличия в повторяющемся звене полиэфира ароматического или гидроароматического ядра не всегда достаточен, чтобы вызвать существенное изменение свойств полиэфиров. На многочисленных полиэфирах изомерных ароматических дикарбоновых кислот [10, 11, 16] или диолов [19, 21] можно было видеть, что ароматическое ядро не всегда «работает».

Выше нами было отмечено, что свойства полиэфиров определяются гибкостью полимерной цепи и величиной межцепного взаимодействия. Полимерным цепям ароматических полиэфиров, безусловно, свойственна меньшая гибкость, чем алифатическим полиэфирам, поскольку они содержат в своей молекуле негибкие ароматические ядра. С другой стороны, важно и межцепное взаимодействие. Однако оно у ароматических полиэфиров иногда развивается не в полной мере. Для осуществления межцепного взаимодействия важна хорошая упаковываемость, высокий «фактор упаковываемости» отдельных элементов полимерных молекул друг относительно друга, так как известно, что энергия межмолекулярных сил

притяжения меняется обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами [32]. Низкий «фактор упаковываемости» у некоторых полимерных молекул ароматических полиэфиров приводит к тому, что межцепное взаимодействие, в котором, по-видимому, не последнюю роль играет и взаимодействие π-электронов бензольных колец соседних цепей, не развивается в полной мере.

«Фактор упаковываемости» тесным образом связан со строением исходного ароматического компонента, с взаимным расположением в нем различных структурных групп, со степенью симметрии исходного компонента. Чем больше его значение, тем геометрически плотнее упаковываются цепи, тем большая возможность более полного проявления межмолекулярного взаимодействия, и, как результат этого, тем выше температура размягчения полимера.

На рис. 5,б в качестве примера приведено схематическое изображение строения полиэфиров этиленгликоля с терефталевой, изофталевой и фталевой кислотами. Из рисунка видно, что наибольшую величину «фактора упаковываемости» должен иметь полиэфир терефталевой кислоты (благодаря большей симметрии ее молекулы) и меньшую — полиэфир фталевой кислоты.

Ароматические ядра в полиэфирах изофталевой и, особенно, ортотерфталевой кислот играют как бы роль клина, раздвигающего полимерные цепи, препятствующего созданию более плотной упаковки полимерных цепей.

Дополнительная жесткость полимерной цепи за счет ароматических ядер в подобных случаях иногда бывает уже недостаточной, чтобы компенсировать неполное развитие межцепного взаимодействия за счет этого раздвоения. Последнее можно также наглядно видеть, сопоставив, например, полиэфиры себациновой кислоты с пентаметиленгликолем и *m*-ксилиленгликолем (см. рис. 5,б). Полиэфир *m*-ксилиленгликоля содержит в своей цепи жесткие участки (ароматические ядра) и средняя энергия когезии единицы цепи у него равна 1100 кал. Средняя энергия когезии единицы цепи у полипентаметиленсебацината составляет только 860 кал, тем не менее полиэфир пентаметиленгликоля имеет более высокую температуру размягчения (53°), чем полиэфир *m*-ксилиленгликоля (27°). Более высокая температура размягчения полиэфира пентаметиленгликоля будет понятна, если мы сравним между собой строение полимерных цепей этих двух полиэфиров, представленных на рис. 5,б. Из рис. 5,б видно, что «фактор упаковываемости» у полиэфира *m*-ксилиленгликоля должен иметь более низкое значение, чем у полиэфира пентаметиленгликоля. В результате этого межцепное взаимодействие не может осуществиться в такой мере, как можно было бы ожидать, исходя из энергии когезии, а это и находит свое отражение в свойствах, которые обусловливают межцепное взаимодействие.

Таким образом, с точки зрения получения полиэфиров с наиболее высокими температурами размягчения важно не просто наличие в полимерной цепи ароматических ядер, а сочетание двух факторов: большой жесткости полимерной цепи за счет ароматических звеньев с высоким значением «фактора упаковываемости», обеспечивающим возможно полное осуществление межмолекулярных сил.

Величина «фактора упаковываемости» оказывает большое влияние и на способность полиэфиров к кристаллизации. Как правило, ароматические полиэфиры с жесткими макромолекулами, обладающие высоким значением «фактора упаковываемости», представляют собой кристаллические вещества (например, полигидрохинонтерефталат) и, наоборот, у ароматических полиэфиров с невысоким значением «фактора упаковываемости» способность к кристаллизации сильно уменьшается (например, у полиэфиров изофталевой, дифенил-3,3'-дикарбоновых кислот, полиэфиров *n,n*-диоксидифенилпропана и т. п.).

Выводы

1. На примере гетероцепочных сложных полиэфиров различного строения установлена зависимость температуры плавления полиэфира от средней энергии когезии единицы цепи и плотности упаковки полимерных цепей.

2. Показано, что температура плавления полиэфира определяется величиной межмолекулярного взаимодействия и гибкостью полимерной цепи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 89, 1017, 1953.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1953, 1121.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова, Докл. АН СССР, 94, 61, 1954.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1954, 1089.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1954, 1097.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 23, 314, 1954.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ж. общ. химии, 26, 539, 1956
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ж. общ. химии, 26, 732, 1956
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ж. общ. химии, 26, 732, 1956.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 730.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 738.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 746.
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, Ж. общ. химии, 27, 1600, 1957.
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 863.
15. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 867.
16. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 998.
17. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 1000.
18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1958, 637.
19. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 148.
20. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 155.
21. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 338.
22. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов, Высокомолек. соед., 1, 357, 1959.
23. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 1, 649, 1959.
24. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 1, 838, 1959.
25. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, В сб. Тезисы докладов IX Конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 11.
26. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 834, 1959.
27. C. W. Wilson, J. Polymer Science, 16, 323, 1955.
28. E. Grams, E. Graubé, Angew. Chem., 67, 541, 1955.
29. C. L. Aggarwal, O. J. Sweeting, Chem. Revs, 57, 723, 1957.
30. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Докл. АН СССР, 115, 308, 1957.
31. L. Mandelkern, M. Hellmann, D. W. Broughton, D. E. Roberts, F. A. Quinn, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4093, 1953.
32. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. ин. лит., М., 1958, стр. 24.

**HETEROCHAIN POLYESTERS. XXIII. THE EFFECT OF THE STRUCTURE
OF POLYESTER UNIT ON THE POLYESTER MELTING TEMPERATURE**

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak

S u m m a r y

A discussion has been presented of the relation between the melting temperature of a polyester and the mean cohesion energy per chain unit using polyesters of polymethylene dicarboxylic acids and glycols, and p and m-xylyleneglycols, polyesters of p-phenyleneacetic and diphenylmethane-4,4'-dicarboxylic acids (with the second component polymethylene glycol or polymethylene dicarboxylic acid) as examples. The melting temperature of the polyester has been shown to be determined by the degree of intermolecular interaction and the flexibility of the polymer chain.