

УДК 541.64:539.2

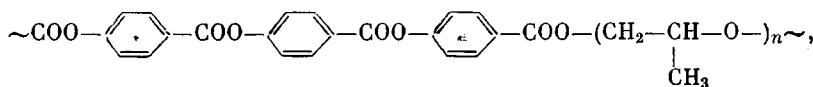
**СЛОЕВОЙ ПОРЯДОК В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ  
С ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНОВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ  
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

Цукрук В. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С., Скороходов С. С.,  
Билибин А. Ю.

Проведены структурные исследования ряда ЖК-полиэфиров с полиоксипропиленгликолевыми развязками различной длины в широком интервале температур. Показано, что ЖК-фаза реализуется при ММ гибких развязок меньше 500. В полимере с ММ развязки 400 обнаружена нематическая структура, в то время как при меньших ММ реализуется смектическая А-фаза. Обнаружено, что гибкие развязки в ЖК-фазе находятся в неупорядоченном состоянии, характерном для изотропного расплава. Характер структурных изменений в исследуемом ряду полиэфиров коррелирует с предсказанным на основе теоретических фазовых диаграмм.

Введение в состав макромолекулярной цепочки жестких анизодиаметрических мезогенных групп приводит к реализации ЖК-состояния. Однако температурный интервал существования ЖК-фазы в первых представителях этого класса полимеров находится в области температур разложения ( $300^\circ$  и выше), что затрудняло исследование ее структуры и ограничивало возможности практического применения. В последние годы для понижения температурного интервала существования ЖК-фазы используют прием введения в состав цепи гибких развязок между мезогенными группами различной длины [1–4]. Использование метиленовых развязок позволило получить ЖК-фазу при температурах ниже  $250^\circ$ . Замена метиленовых развязок на полиоксипропиленовые позволила получить ЖК-фазу при температурах ниже  $100^\circ$  [5, 6]. Однако о структурном состоянии таких полимеров в настоящее время нет достоверных структурных данных. Так, например, нет единого мнения о типе мезофазы в ряду полимеров с различной длиной гибкой развязки [5, 6].

В настоящей работе представлены результаты структурных исследований ряда термотропных ЖК-полиэфиров с гибкими полиоксипропиленгликолевыми развязками различной длины



где  $n \approx 3, 4, 5$  и  $6$ .

В качестве гибких развязок использовали фракции полиоксипропиленгликоля (ППГ) с  $M=200, 250, 300$  и  $400$ . Синтез полимеров описан ранее [6], а их характеристики приведены в таблице.

Температуры перехода в изотропное состояние  $T_{\text{пр}}$  определяли с помощью поляризационного микроскопа, оборудованного нагревательным столиком. Кривые рассеяния рентгеновых лучей получали на автоматическом дифрактометре на базе УРС-2,0 в режиме шагового сканирования в интервале углов  $1\text{--}35^\circ$  с шагом  $0,2^\circ$ . Использовали медное излучение, фильтрованное никелевой фольгой, пропорциональный детектор, амплитудную дискриминацию. Из полученных кривых рассеяния вычитали фоновое рассеяние с учетом поглощения в образце.

Образцы для рентгеновских исследований помещали в кювету с лавсановыми окошками толщиной  $10\text{ }\mu\text{m}$  путем заливки расплава полимера. Перед съемкой образцы отжигали в вакууме при температурах в пределах ЖК-состояния в тече-

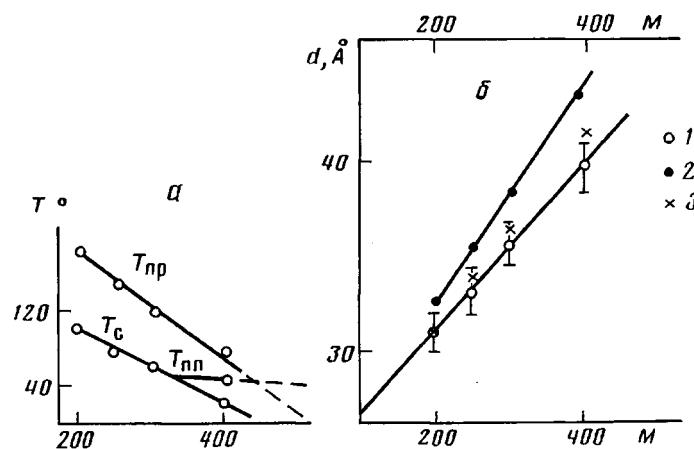


Рис. 1. Зависимость от ММ гибкой развязки температур стеклования  $T_c$ , прояснения  $T_{pr}$  и плавления  $T_{pl}$  (а), а также толщин смектических слоев (б) экспериментально полученных (1), рассчитанных в предположении кристаллической конформации развязки (2) и «расплавленного» состояния развязок (3)

ние 6–8 ч, а затем медленно (10 ч) охлаждали до комнатной температуры. Кювету с образцом помещали в микротермостат, поддерживающий заданную температуру с точностью  $\pm 0,5^\circ$ .

На рис. 1 приведены значения температур стеклования  $T_c$  и температур прояснения  $T_{pr}$  в зависимости от длины гибкой развязки. Как видно, увеличение длины гибкой развязки (ММ) приводит к значительному понижению  $T_{pr}$  и сужению температурного интервала существования мезофазы.

На рис. 2 приведены кривые рассеяния рентгеновских лучей для исследуемых полимеров при различных температурах (в стеклообразном и ЖК-состояниях). Характерной особенностью всех кривых рассеяния полимеров с ММ развязки меньше 400 является наличие острого интенсивного максимума в области малых углов рассеяния и диффузного максимума в области  $20^\circ$ . На рис. 1 приведены значения межплоскостных расстояний для малоугловых максимумов в зависимости от ММ гибкой развязки. Как видно, значения  $d$  линейно растут при увеличении ММ от 33 до 39 Å. При переходе в ЖК-фазу широкоугловой максимум сдвигается в сторону меньших углов и несколько «размазывается», в то время как положение и интенсивность малоуглового максимума меняется незначительно. В полимере с ММ гибкой развязки 400 при комнатной температуре в области больших углов рассеяния наблюдается несколько острых рефлексов, а при малых углах — размытый максимум (рис. 2). При температурах выше  $50^\circ$  на месте острых рефлексов появляется диффузное гало.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, в полимере с ММ гибких развязок 400 наблюдается очень узкий интервал существования мезофазы. Причем в отличие от предыдущих членов ряда, которые при понижении

#### Характеристики исследуемых полимеров

Полимер на основе ППГ	$T_c^\circ$	$T_{pr}^\circ$	$\eta$ (хлороформ), дл/г	$d$	$D^*$	$\xi_{  }$	$2\xi_{\perp}$
				Å			
200	100	195	0,34	30,5	5,04	290	12
250	80	160	0,40	32,5	4,97	280	12
300	60	130	0,18	36,0	5,14	400	14
40 ( $T=60^\circ$ )	20 ( $T_{pl}=50^\circ$ )	75	0,20	39,0	5,15	130	15

\* Значения межмолекулярных расстояний  $D$ , рассчитанных по данным работы [7], приведены для полимеров на основе ППГ-200 и ППГ-300 при  $25^\circ$ , а на основе ППГ-400 при  $60^\circ$ .

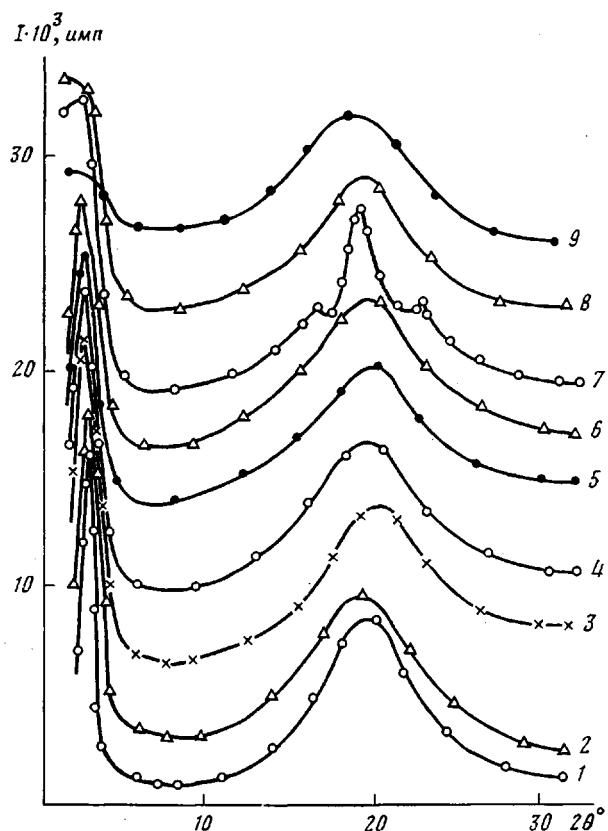


Рис. 2

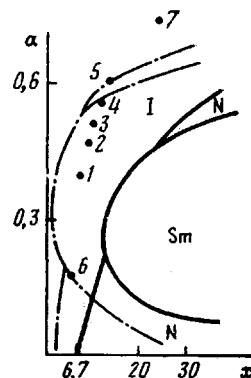


Рис. 3

Рис. 2. Кривые рассеяния рентгеновых лучей полимерами на основе ППГ-200 при 20 (1) и 110° (2), ППГ-250 при 20 (3) и 100° (4), ППГ-300 при 25 (5) и 80° (6), ППГ-400 при 25 (7) и 60° (8), ППГ-400 при 84° (9)

Рис. 3. Рассчитанная фазовая диаграмма для макромолекул с жесткими и гибкими фрагментами [20] (сплошная линия, Sm – смектическая фаза, N – нематическая, I – изотропная фаза) и предполагаемая фазовая диаграмма для исследованного ряда (штрихпунктирная линия). Точки 1–4 соответствуют членам исследуемого ряда, 5 – соответствует  $M=500$ , 6 и 7 взяты из работы [5]

температуры стекают с сохранением «замороженной» ЖК-структуры, данный полимер при понижении температуры переходит в кристаллическое состояние. Последнее следует из наличия острых кристаллических рефлексов в области больших углов рассеяния при  $T < 50^\circ$ . Если проэкстраполировать зависимости  $T_{\text{пр}} - \text{ММ}$  и  $T_c - \text{ММ}$  на область больших ММ, то становится очевидным, что при ММ гибких развязок больше 500 произойдет «схлопывание» температурного интервала ЖК-фазы. Таким образом, в данном ряду полиэфиров ЖК-фаза реализуется при длинах гибких развязок не более 9 мономерных звеньев.

Наличие острых малоугловых максимумов (со вторыми порядками отражения малой интенсивности у образцов на основе ППГ-200 и 250) наряду с диффузным широкоугловым рассеянием свидетельствует о реализации в полимерах с ММ гибкой развязки в 200–300 структуры смектического типа с жидкостной внутрислоевой упаковкой [7, 8]. Толщина смектического слоя  $d$  определяется из положения малоуглового максимума (рис. 1). Для характеристики совершенства слоевой структуры можно использовать величины продольных длин корреляции  $\xi_{\parallel}$ , определяющих те расстояния, на которых сохраняется корреляция в размещении соседних смектических слоев [7–9]. Величины  $\xi_{\parallel}$  рассчитывают из полуширин малоугловых максимумов  $\Delta s$  в предположении лоренцевой формы профиля:  $\xi_{\parallel} = 2/\Delta s$  [9, 10]. Как видно из полученных значений  $\xi_{\parallel}$  (таблица), они

находятся в пределах 300–400 Å, что включает 10–15 смектических слоев. Такие величины характерны для полимерных смектиков и отвечают размерам слоевых пакетов в 600–800 Å [11, 12]. Для полимера на основе ППГ-400 величины  $2\xi_{\parallel}$  составляют всего 130 Å, что свидетельствует об отсутствии слоевой упаковки смектического типа и характерно для нематических структур [13, 14].

Внутрислоевая упаковка в ЖК-фазе исследуемых полимеров характеризуется ближним порядком со средними межмолекулярными расстояниями  $D$ , рассчитанными по модифицированному уравнению Брэгга [7], в пределах 5,0–5,4 Å. Такие величины  $D$  характерны для боковых контактов мезогенных групп, содержащих в составе бензольные ядра [7]. Величины внутрислоевых корреляционных длин  $2\xi_{\perp}$ , рассчитываемые согласно [10], составляют 10–15 Å, что также характерно для смектических мезофаз с жидкостным внутрислоевым порядком [9, 10]. Таким образом, для полимеров на основе ППГ-200 и 300 реализуется смектическая мезофаза, а для образца на основе ППГ-400 — нематическая.

Как известно, жидкостная внутрислоевая упаковка обычно наблюдается в смектиках типа А и С [7]. Какой же тип слоевой структуры реализуется в исследуемых полимерах? Два указанных типа смектических структур различаются, как известно, характером расположения мезогенных групп в пределах смектического слоя: вдоль нормали к плоскости слоя в А-фазе и под углом  $\phi$  к нормали в С-фазе [7]. В первом случае толщина смектического слоя  $d$  практически совпадает с длиной (или удвоенной длиной) мезогенных звеньев в полностью вытянутой конформации, а во втором составляет  $d=l \cos \phi$ . Вывод о характере расположения мезогенных групп в смектической фазе можно сделать на основе анализа текстуррентгенограмм ориентированных систем [7, 8]. Ранее было показано, что для данных полимеров характерно расположение мезогенных групп вдоль нормали к плоскости слоя [15], что отвечает смектической А-фазе. Однако для всех исследуемых членов ряда экспериментально определяемая величина  $d$  существенно (на 2–5 Å) меньше длины мономерного звена. Рассмотрим детальнее это несоответствие.

Длина мономерного звена  $l$  в такого рода расчетах рассчитывается, как правило, в предположении полностью вытянутой конформации мезогенных групп. Это справедливо для смектических А-полимеров с метиленовыми развязками [16]. Однако особенности конформационного состояния полиоксипропиленовых цепей могут вносить некоторые изменения. Действительно, для приведения в соответствие экспериментально наблюдаемые и рассчитанные значения толщин слоев в А-фазе необходимо предположить некоторую свернутость гибких развязок.

При исследовании структуры кристаллического ППГ был сделан вывод о том, что в кристалле реализуется спиральная конформация типа 7/2 вследствие отклонений конформации макромолекул от плоского транс-зигзага [17, 18]. При этом период идентичности вдоль цепи молекулы включает два мономерных звена и составляет 7 Å. Исходя из кристаллографических данных для ПНГ и среднем количестве мономерных звеньев в гибких развязках при различных ММ, рассчитали длину мономерного звена в предположении спиральной конформации развязок ППГ (рис. 1). Как видно, полученные значения  $l_{\text{расч}}$  все еще значительно превышают экспериментальные значения  $d$ .

Следующим шагом может быть предположение о том, что цепи ППГ в ЖК-фазе находятся в конформации, характерной для изотропного расплава. Возможность реализации такой ситуации предполагалась ранее [19]. В этом случае, как показано в работе [18], наряду с искаженными транс-конформерами в цепи ППГ появляются кинк-дефекты типа 2g1, представляющие собой последовательность конформеров  $g^+tg^-$  в количестве 1 кинк на 2 мономерных звена. Это приводит к сокращению периода идентичности вдоль цепи до 6,1 Å на 2 мономерных звена. Однако наличие дефектов такого типа, как показано в работе [18], не приводит к изменению общего направления цепи, но существенно разрывляет их боковую упаковку и сокращает расстояние между концами цепи. Соответствующие расче-

ты показывают, что размеры мономерных звеньев, рассчитанные для «расплавленных» развязок ППГ, практически совпадают с экспериментальными результатами (рис. 1).

Некоторое различие значений  $l$  и  $d$  при больших ММ развязок можно связывать с полидисперсностью последних. Действительно, мы проводили все расчеты, исходя из некоторых средних длин гибких развязок. В реальной системе присутствуют цепи как с большим, так и с меньшим количеством звеньев. Если более длинные цепи могут уложиться в среднюю периодичность за счет появления дополнительных дефектов, то более короткие цепи будут с неизбежностью образовывать упаковку с меньшей периодичностью. Поэтому при усреднении по всем возможным ММ гибких развязок будет наблюдаться некоторый сдвиг величины  $\bar{d}$  в сторону меньших значений.

Таким образом, несмотря на то что в исследуемых полиэфирах устанавливается совершенный одномерный порядок в размещении макромолекул, гибкие развязки ППГ находятся в неупорядоченном состоянии, характерном для изотропного расплава. Это принципиально отличает изученный тип термотропных полиэфиров от хорошо изученных систем с метиленовыми развязками.

Если обратиться к характеру изменения ЖК-структуры в исследуемом ряду полимеров, можно видеть, что увеличение доли гибкоцепной компоненты  $\alpha=x_2/x$  от 0,41 до 0,51 ( $x=l/D$ , где  $l$  — контурная длина фрагмента молекулы,  $D$  — его средний диаметр) ( $M_{\text{ппг}}=200-300$ ) практически не сказывается на совершенстве слоевого порядка. В то же время в последнем члене ряда с  $\alpha=0,57$  наблюдается резкое ухудшение слоевого порядка, проявляющееся в уменьшении значений  $\xi_{\parallel}$  до 130 Å, что характерно для нематических мезофаз [13, 14].

Такие изменения структурного состояния в исследуемом ряду полиэфиров могут быть поняты с привлечением представлений о фазовом состоянии линейных полимеров с чередующимися жесткими и гибкими фрагментами, развитых в работах [20, 21]. Василенко и Хохловым была получена фазовая диаграмма для такого рода полимеров с учетом энтропийного вклада в атермическом приближении (с учетом стерических взаимодействий, но без учета сил притяжения). Эта диаграмма в координатах состав  $\alpha$  — степень анизодиаметрии мономерного звена  $x$  приведена на рис. 3. Из нее следует, что при различных соотношениях длин гибких и жестких фрагментов возможна реализация как смектической, так и нематической фаз. Смектическая фаза реализуется преимущественно при  $\alpha=0,2-0,5$  и  $x>x_{\text{кр}}=6,7$ . Однако в реальных системах, где реализуется ЖК-состояние, величины  $x$  составляют, как правило, 4–7, что меньше  $x_{\text{кр}}$ . Последнее обусловлено тем, что в реальных системах значительную роль в установлении ЖК-порядка играют энергетические факторы [22–24]. Учет сил притяжения в приближении Майера — Заупе, как показал Флори [23, 24], приводит к уменьшению эффективных параметров анизодиаметричности  $x_{\text{кр}}$ , необходимых для реализации ЖК-фазы, что равносильно сдвигу фазовой диаграммы в сторону меньших  $x$ . С учетом данного эффекта рассмотрен возможный вид диаграммы состояния исследуемых линейных полиэфиров.

Такая гипотетическая фазовая диаграмма приведена на рис. 3. Основой для построения этой диаграммы послужили следующие соображения. Если нанести на данную плоскость фигутивные точки, соответствующие смектическим полимерам с различной длиной гибкой развязки (рис. 3, точки 1–3), они неизбежно будут лежать в области смектического состояния и определять некоторые границы этой области. Полимер на основе ППГ-400, который является нематиком, должен определять по крайней мере границу перехода смектик — нематик или лежать в области нематического состояния. В соответствии с этим линия фазового перехода смектик — нематик гипотетической фазовой диаграммы должна проходить через фигутивную точку 4. Далее фигутивная точка 5, соответствующая полимеру на основе ППГ-500, представляющему, как было указано выше, изотропный образец, должна лежать в области изотропного состояния или находиться не ниже линии перехода нематик — изотропный расплав. В области изотропного состояния должна лежать и точка 7, соответствующая изотропному образцу по данным работы [5].

Таким образом, на основании этих соображений мы можем провести линии пе-

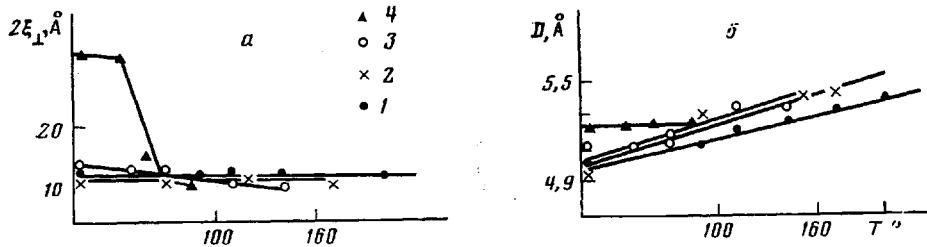


Рис. 4. Температурные зависимости корреляционных длин для внутрислоевой упаковки  $2\xi_{\perp}$  и соответствующих межплоскостных расстояний  $D$  для членов ряда на основе ППГ-200 (1), ППГ-250 (2), ППГ-300 (3), ППГ-400 (4)

реходов смектик — нематик и нематик — изотропный расплав в верхней части предлагаемой диаграммы. В нижней части диаграммы можно провести линию перехода смектик — нематик на основании положения фигуративной точки 6, которая соответствует нематическому полиэфиру, по данным работы [5]. Таким образом, на основании общего вида рассчитанной фазовой диаграммы и изложенных выше данных по определению фазового состояния в различных точках фазовой плоскости можно предложить окончательный вид гипотетической фазовой диаграммы для данного ряда полиэфиров.

На рис. 4 приведены данные по температурным изменениям средних межплоскостных расстояний во внутрислоевой упаковке мезогенных групп, рассчитанные из модифицированного выражения Вульфа — Брегга [7], а также для соответствующих корреляционных длин  $2\xi_{\perp}$ . Как видно, повышение температуры в пределах ЖК-фазы приводит к разрывлению боковой упаковки мезогенных групп вследствие теплового расширения и некоторому понижению совершенства ближнего порядка (уменьшению  $\xi_{\perp}$ ), слабее выраженному в системах на основе ППГ-200 и ППГ-250. Коэффициент термического расширения  $K = \frac{D - D_0}{D_0} \frac{1}{\Delta T}$  в ЖК-фазе составляет  $(0,1-0,7) \cdot 10^{-3}$  град<sup>-1</sup>, что значительно ниже, чем в аналогичных полимерах гребнеобразного типа с идентичными мезогенными группами [25]. Вероятно, последнее связано с большей заторможенностью вращательной подвижности мезогенных групп, соединенных в единую цепь.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы об особенностях структурного состояния ЖК-полиэфиров с гибкими ППГ-развязками.

Введение в состав макромолекулярной цепи развязок ППГ приводит к значительному понижению температурного интервала существования мезофазы — намного ниже, чем в аналогичных полиэфирах с метиленовыми развязками. Это, вероятно, обусловлено особенностями конформационного состояния гибких развязок: они находятся в неупорядоченном состоянии с большим количеством кинк-дефектов, характерным для изотропного расплава. При этом ЖК-состояние реализуется в полиэфирах с  $M_{\text{ппг}} < 500$ .

При ММ гибких развязок 200—300 реализуется смектическая структура А-типа с величинами продольных корреляционных длин  $2\xi_{\parallel} = 300-400 \text{ \AA}$  и жидкостной внутрислоевой упаковкой с  $2\xi_{\perp} = 10-15 \text{ \AA}$ . При увеличении ММ до 400 в полиэфире реализуется нематическая мезофаза с величинами  $\xi_{\parallel}$  в 130 Å. Характер изменения структурной упорядоченности в исследуемом ряду полиэфиров хорошо коррелирует с предсказанным на основе теоретических фазовых диаграмм состояния линейных макромолекул с жесткими и гибкими фрагментами.

Авторы признательны С. В. Василенко и А. Р. Хохлову за предоставление данных расчета фазовых диаграмм и полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ober C. K., Jin J. I., Lenz R. W. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 103.
2. Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A., Krigbaum W. R., Meyer R. B. N. Y., 1982. 500 p.

3. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорокодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
4. Blumstein A., Vilasagar S., Pourathran S., Clough S. B., Maret G., Blumstein R. B. // Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 309.
5. Galli G., Chiellini E., Ober C. R., Lenz R. W. Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 11. S. 2693.
6. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скорокодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
7. de Vries A. // Pranama. Suppl. 1975. № 1. P. 93.
8. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V. // J. Macromolec. Sci. Revs. 1984. V. 24. № 2. P. 173.
9. Kumar S. // J. Phys. 1983. V. 44. № 1. P. 123.
10. Ocko B. M., Kortan A. R., Birgeneau R. J., Goodby J. W. // J. Phys. 1984. V. 45. № 1. P. 113.
11. Tsukruk V. V., Shilov V. V., Lipatov Yu. S. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 8. P. 403.
12. Shilov V. V., Tsukruk V. V., Lipatov Yu. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 1. P. 41.
13. Davidov D., Safinya C. R., Kaplan M., Dana S. S., Schaetzing R., Birgeneau R. J., Litster J. D. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 3. P. 1657.
14. Tsukruk V. V., Shilov V. V., Lokhonya O. A., Kuzmina V. A., Lipatov Yu. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. B. 6. № 10. S. 980.
15. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорокодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 4.
16. Samulski E. T., Ganther M. M., Blumstein R. B., Blumstein A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 3. P. 479.
17. Takahashi J., Tadokoro H. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 5. P. 672.
18. Кругляк Н. Е., Шилов В. В., Липатов Ю. С. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 3.
19. Холмуратов Н. С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984. 20 с.
20. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П. // Тез. докл. Совещания по проблемам теории полимеров в твердой фазе. Черноголовка, 1985. С. 2.
21. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 606.
22. Vasilenko S. V., Shibaev V. P., Khokhlov A. R. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. № 12. P. 917.
23. Flory P. J., Ronca G. // Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1979. V. 54. № 3/4. P. 289.
24. Flory P. J., Ronca G. // Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1979. V. 54. № 3/4. P. 311.
25. Цукрук В. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по жидким кристаллам. Т. 2. Иваново, 1985. С. 67.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
18.VIII.1985

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

## LAYER ORDER IN LIQUID-CRYSTALLINE POLYESTERS HAVING POLYOXYPROPYLENE SPACERS IN THE BACKBONE

Tsukruk V. V., Shilov V. V., Lipatov Yu. S., Skorokhodov S. S.,  
Bilibin A. Yu.

### S u m m a r y

The structure of some LC polyesters having polyoxypropylene spacers of various length in the backbone has been studied in the wide temperture range. LC phase is shown to be realized when MM of flexible spacers is <500. In the polymer having the spacer of  $M=400$  the nematic structure is observed, while for lower MM the smectic A-phase is realized. The flexible spacers in LC phase are in nonordered state as in isotropic melt. The character of structural changes in the range of polyesters under study correlates with that predicted on the basis of theoretical phase diagrams.