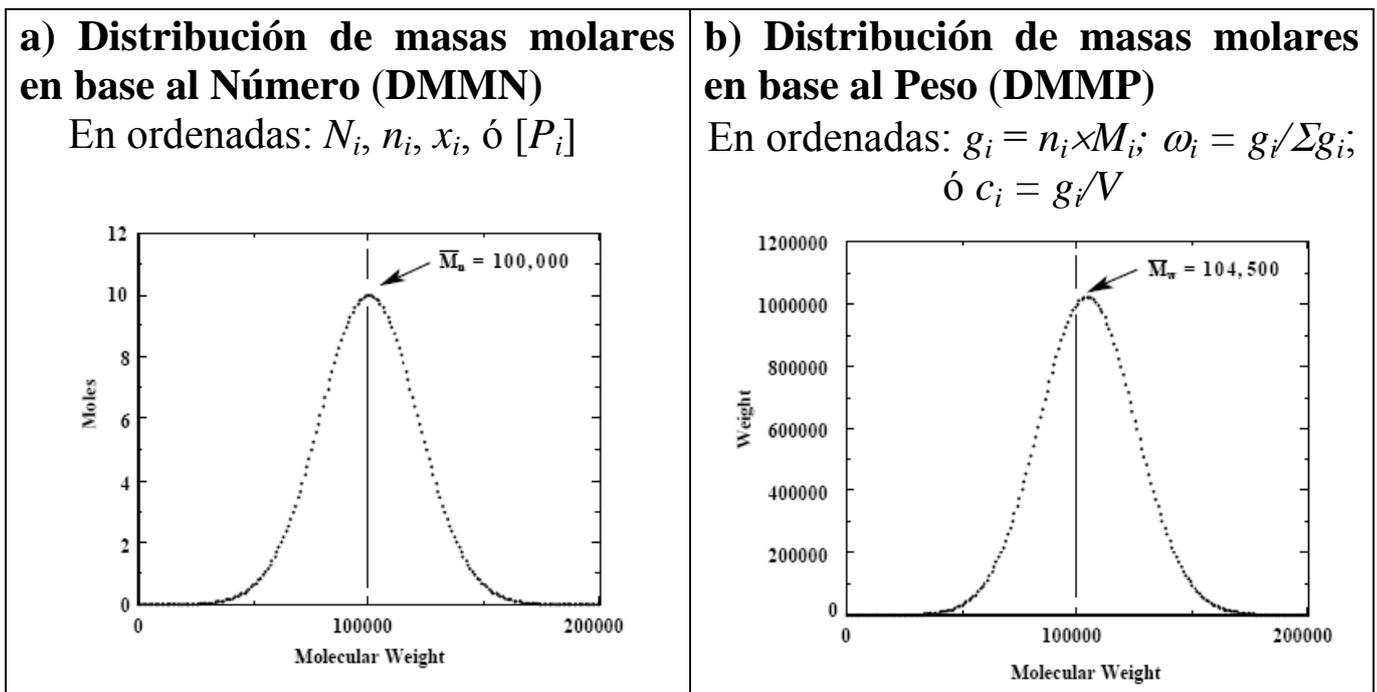


B.04) MASAS MOLARES, CAMBIOS de ESTADO, Tg y Tm

Distribuciones de Masas Molares. Medias, Varianzas y Dispersidades

Estrictamente, las distribuciones de masas molares (DMM) son discretas en M .

En homopolímeros, las masas molares se encuentran a múltiplos de la masa molar de la unidad repetitiva (es decir, equiespaciados en M).



Cuando hablamos de la “distribución de una variable z ”, dicha variable se representa en abscisas. Es el caso de la masa molar M_i , o de la longitud de cadena o grado de polimerización r_i , que representa el N° de unidades repetitivas por molécula.

La transformación de DMMN a DMMP implica multiplicar abscisas por ordenadas.

Masas Molares Medias en Número y en Peso

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i = \frac{g}{n^\circ \text{ moles}} = \frac{\sum g_i}{\sum \frac{g_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum g_i M_i}{\sum g_i} = \sum \omega_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Media z (relacionada con el radio de giro molecular)

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum (w_i M_i) M_i}{\sum w_i M_i}$$

Momento de Orden k ($= 0, 1, 2, \dots$) de la DMMN

$$\lambda_k \equiv \sum_i N_i M_i^k$$

Por tanto:

$$\bar{M}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad ; \quad \bar{M}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad ; \quad \bar{M}_z = \frac{\lambda_3}{\lambda_2}$$

Media viscosa (relacionada con la viscosidad de soluciones diluidas)

$$\bar{M}_v = \sum (w_i M_i^a)^{1/a} \quad ; \quad \text{con } (0,5 < a < 1)$$

Exp. $a = f(T, \text{ naturaleza pol.}, \text{ naturaleza solv.})$

Ec. de Mark-Houwink-Sakurada: Visc. Intrínseca $[\eta] = K \bar{M}_v^a$

Se verifica el siguiente orden:

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z$$

En homopolímeros, las longitudes de cadena (o grados de polimerización r_i) son proporcionales a las masas molares ($r_i = M_i/M_{\text{unidad repetitiva}}$). En tal caso, se verifican también las siguientes desigualdades entre las distintas longitudes medias de cadena:

$$\bar{r}_n \leq \bar{r}_v \leq \bar{r}_w \leq \bar{r}_z$$

Las últimas desigualdades no se verifican en el caso de los copolímeros, porque:

$$M_i = r_{i,A} M_{\text{u.r. A}} + r_{i,B} M_{\text{u.r. B}} + \dots$$

Técnicas de Medición:

A B S O L U T E	END GROUP ANALYSIS	\bar{M}_n
	OSMOTIC PRESSURE	\bar{M}_n
	OTHER COLLIGATIVE PROPERTY MEASUREMENTS	\bar{M}_n
	LIGHT SCATTERING	\bar{M}_w
	ULTRA - CENTRIFUGATION	\bar{M}_w, \bar{M}_z
R E L A T I V E	SOLUTION VISCOSITY	$\bar{M}_v \sim \bar{M}_w$
	GPC	Complete distribution

Dispersidad

$$D_n \equiv \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Como veremos, da una idea del ancho relativo de la DPMN con respecto a \bar{M}_n .

Dispersidad (“Dispersity”) es el nombre oficial IUPAC. Pero también se lo conoce como: Índice de Dispersión, o Polidispersión, o Polidispersidad. Además, hace 30 años era común denominar a \bar{M}_w / \bar{M}_n : “Distrib. de Pesos Moleculares” porque podían medirse \bar{M}_w y \bar{M}_n , pero no la DMM. Esa nomenclatura es hoy día inaceptable.

Para homopolímeros, también se verifica que:

$$D_n = \frac{r_w}{r_n}$$

Pero como antes, la última ecuación no es válida para el caso de copolímeros.

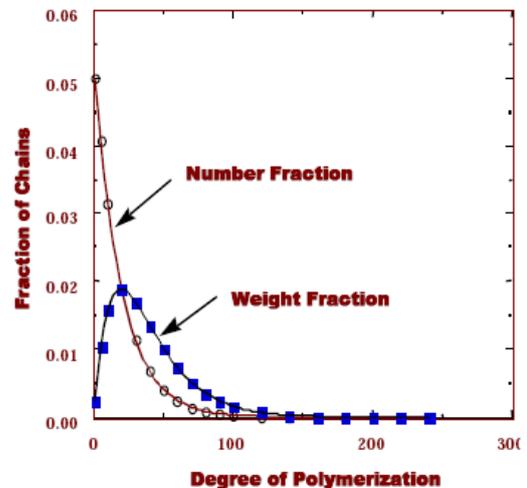
También, se define la Dispersidad en base al Peso como:

$$D_w \equiv \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$$

Valores Típicos de Dispersidad:

	D_n
Uniforme o "Monodisperso" (caso de ciertas proteínas)	1
Pol. aniónica "viviente"	1,01-1,1
Pol. de una poliadición c/term. por comb. y baja conv.	1,5
Pol. de una poliadición c/term. por transf. y baja conv. (*)	2,0
Pol. de una policondensación (*)	2,0
Pol. vinílica de alta conversión y radicales libres	2-6
Polimerización de Ziegler-Natta o sist. de coordnación	10-100

(*) Distribución de Schulz-Flory
(o "más probable")



Indice de Inhomogeneidad

$$I \equiv \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$$

Varianza de la DMMN

Es una medida del "ancho absoluto" de la DPMN con respecto a \bar{M}_n

$$\sigma_n^2 = \frac{\sum N_i (M_i - \bar{M}_n)^2}{\sum N_i}$$

De la def. de varianza:

$$\begin{aligned}
 \sigma_n^2 &= \frac{\sum N_i (M_i^2 - 2M_i \bar{M}_n + \bar{M}_n^2)}{\sum N_i} \\
 &= \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i} - 2\bar{M}_n + \bar{M}_n^2 \\
 &= \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} - \bar{M}_n^2 \\
 &= \bar{M}_w \bar{M}_n - \bar{M}_n^2 \\
 &= \bar{M}_n^2 \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \right) \\
 D_n &= \frac{\sigma_n^2}{\bar{M}_n^2} + 1 \\
 I &= \left(\frac{\sigma_n}{\bar{M}_n} \right)^2
 \end{aligned}$$

Pesos moleculares y propiedades del sólido y del fundido

En general, las propiedades mecánicas del sólido (P) como resistencia tensil, módulo elástico, etc. aumentan con M , pero para alcanzar valores constantes.

$$P = P_\infty - \frac{k}{M}$$

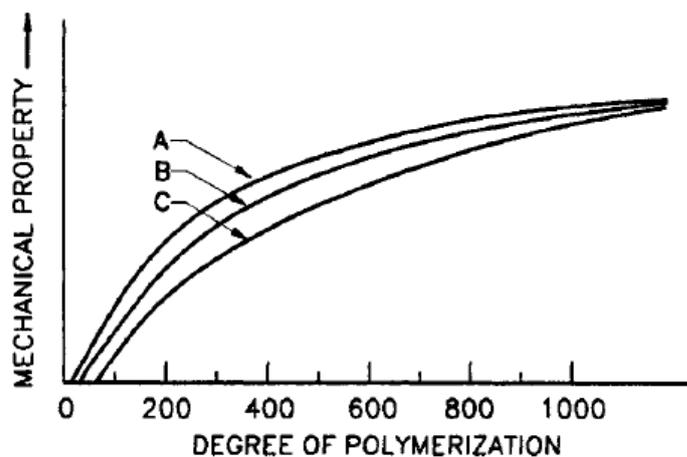
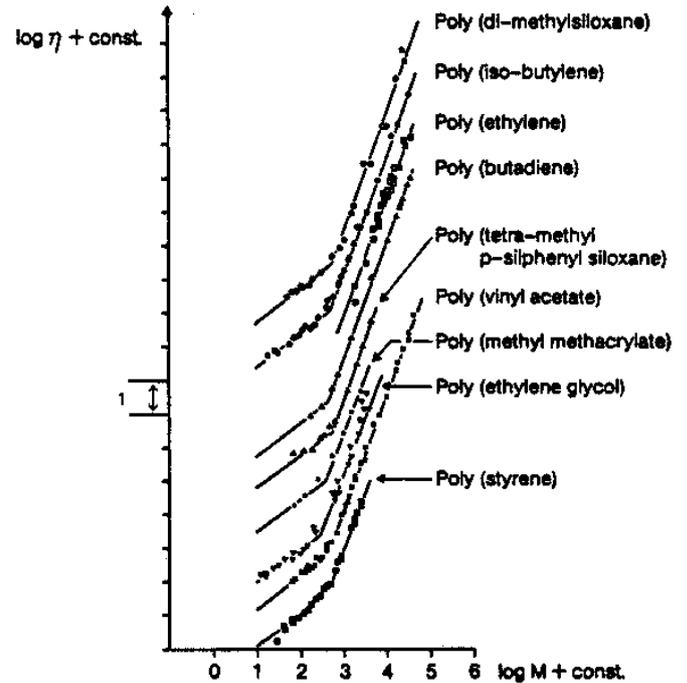


Fig. 1-1. Relation between strength of polymeric articles and degree of polymerization. A, aliphatic polyamides (e.g., 1-6); B, aromatic polyesters (e.g., 1-5); C, olefin polymers (e.g., 1-3).

En cambio, la viscosidad del fundido a $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ aumenta enormemente con M :

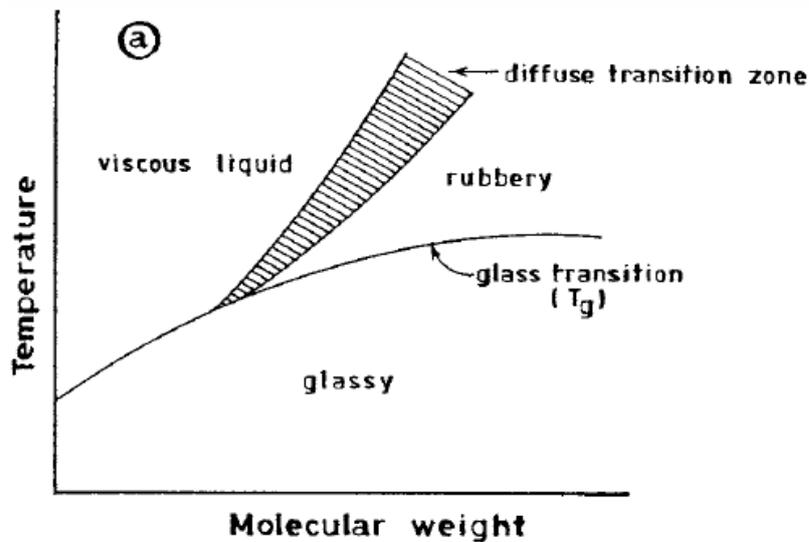
- Bajos polímeros: $\eta_0 \propto \bar{M}_w$
- Altos polímeros: $\eta_0 \propto \bar{M}_w^{3,4}$



Los pesos moleculares medios de los termoplásticos más comunes valen alrededor de los 100000 g/mol; como solución de compromiso entre buenas propiedades mecánicas del sólido y bajas viscosidades del fundido).

Efecto del Peso Molecular sobre T_g y T_m

a) Polímeros Amorfos



En polímeros amorfos sin vulcanizar, las gomas pueden considerarse como el estado líquido de materiales, pero no fluyen por los entrecruzamientos moleculares.

- Ej.: PS atáctico y Caucho natural:

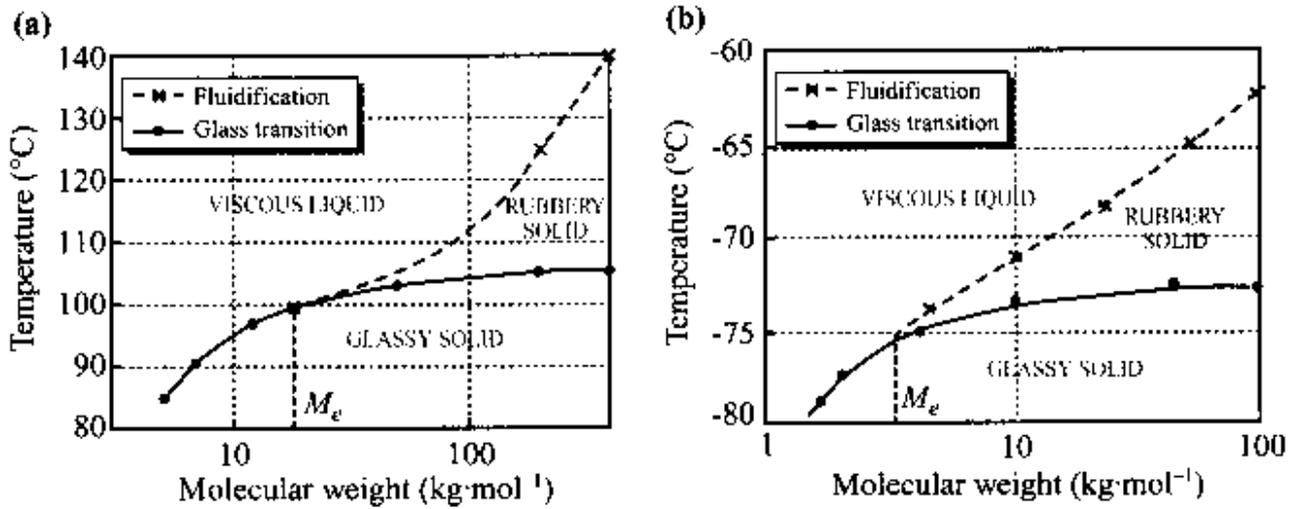
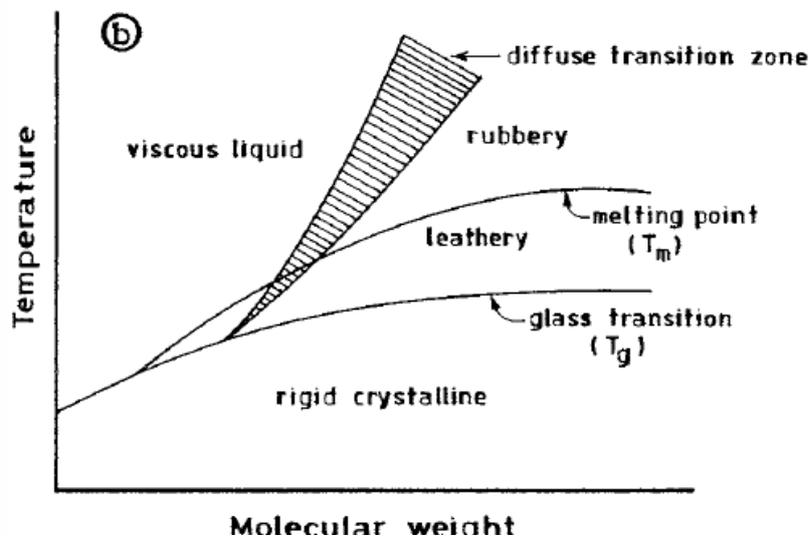


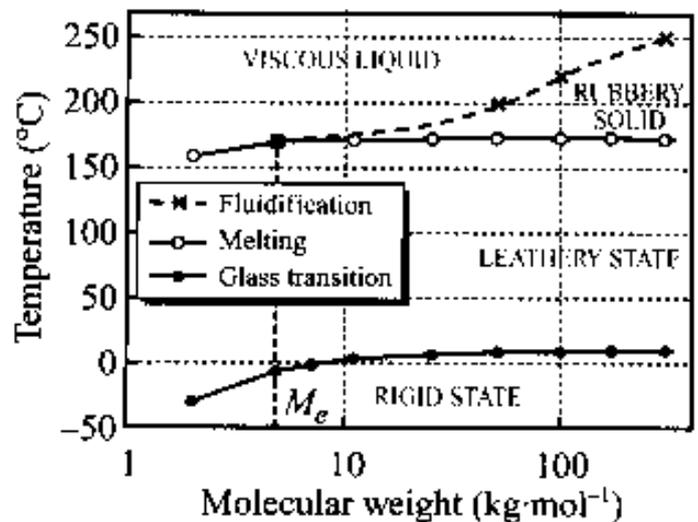
Figure 1.3. State diagram of un-cross-linked amorphous polymers: **(a)** atactic **(b)** *cis*-1,4-polyisoprene.

Me: masa molar media entre puntos de entrecruzamiento

b) Polímeros Semicristalinos



- Ej.: iso-PP:



Las variaciones de T_g y T_m con M pueden ajustarse mediante:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{k}{M_n}$$

Gomas y Termoplásticos más comunes: valores de T_g (curva inferior) y de T_m (puntos superiores)

PE: polietileno

BR: polibutadieno

SBR: caucho St-Bd

POM: polióxido de Me

PP: polipropileno

PA6: Poliamida (o Nylon)
6

PET: polietilen tereftalato

PPS: polisulfuro de
fenileno

PVC: policloruro de vinilo

PS: poliestireno

ABS: copolímero de
acrilonitrilo-Bd-St

PMMA: polimetacrilato
de metilo

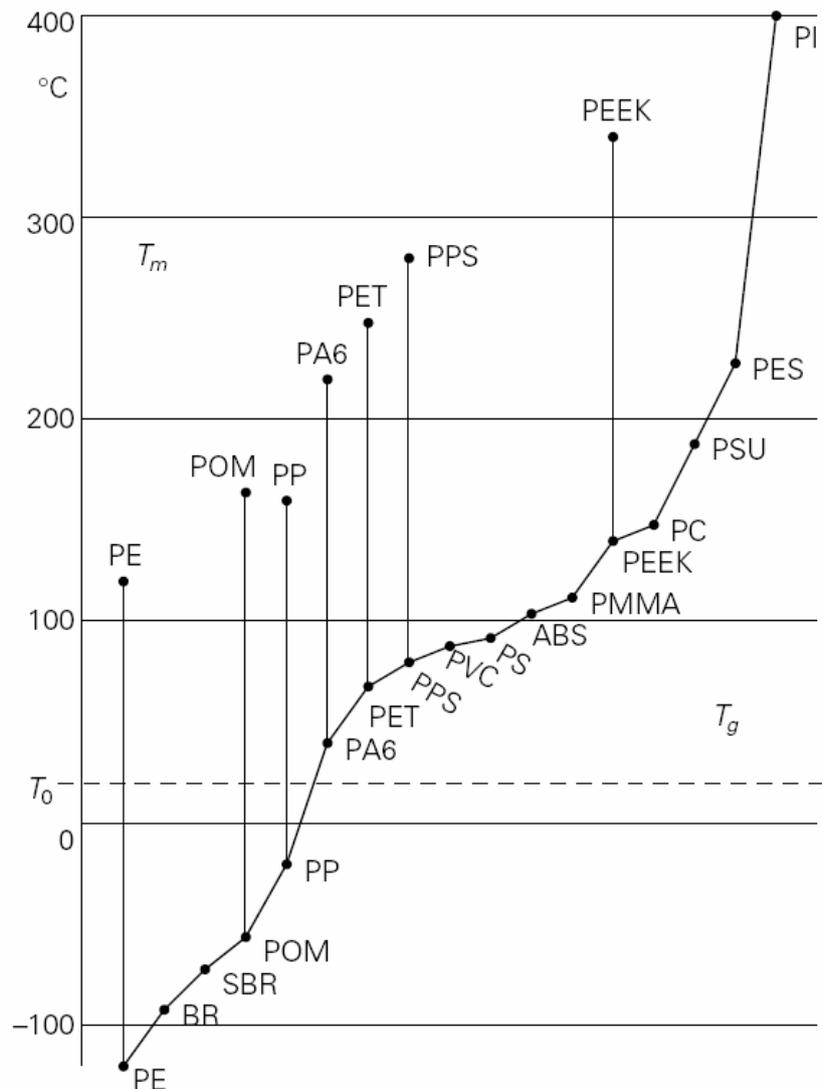
PEEK: poliéter-éter
cetona

PC: policarbonato

PSU: polisulfona

PES: poliéter sulfona

PI: poliimida



A temp. ambiente (T_0):

- BR y SBR: típicas gomas
- PE y PP: termoplásticos semi-cristalinos cuerosos
- PVC, PS, ABS, PMMA: termoplásticos amorfos
- PA6, PET, PPS: termoplásticos semi-cristalinos con gran resistencia a la alta temperatura sin deformarse.
- PI: se degrada antes de poder ablandarse.

Interpretación de la T_g

T_g : temperatura por debajo de la cual se hacen imposibles las grandes rotaciones segmentales laterales, permaneciendo sólo las vibraciones de los átomos individuales alrededor de puntos fijos.

En cambio, a $T > T_g$ el material se expande más rápidamente, aumenta el “volumen libre”, se ablanda y quedan permitidas las grandes rotaciones de segmentos de cadena en los huecos del material.

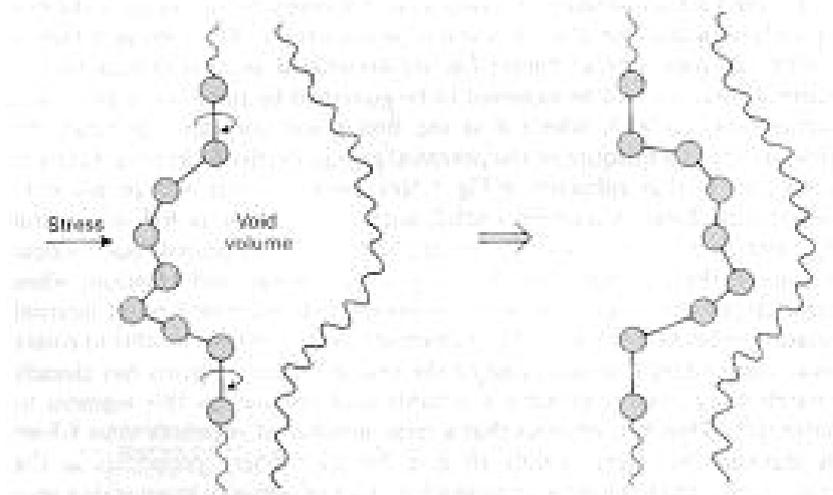
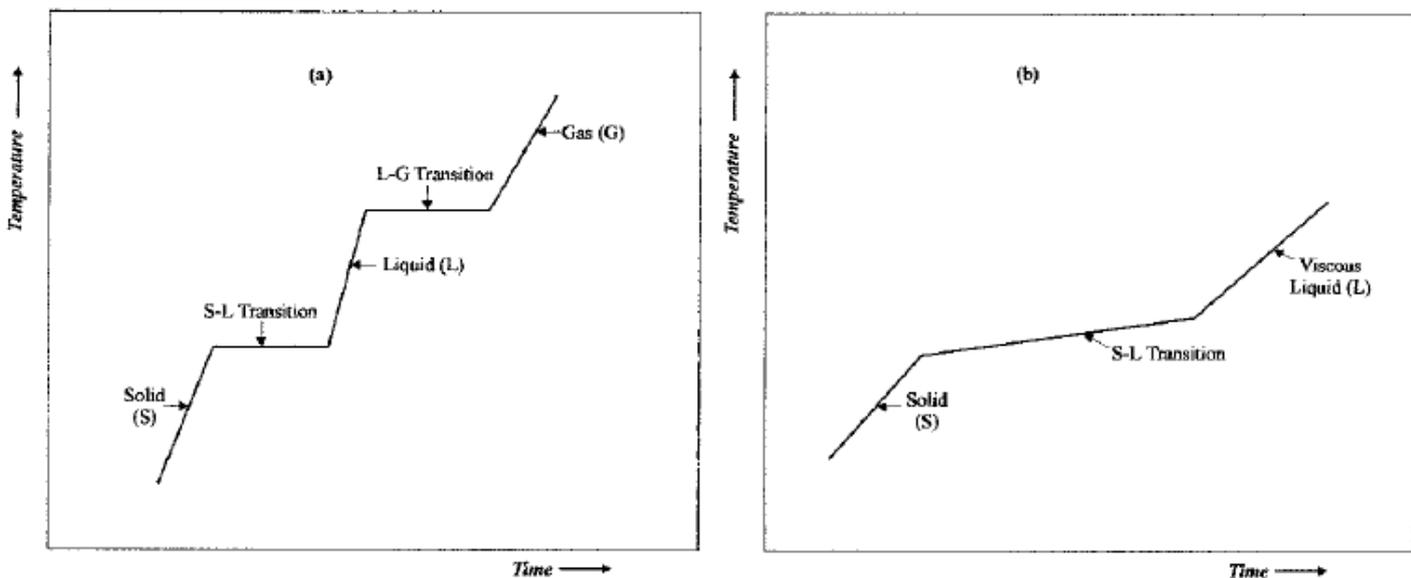


Fig. 3-6. Simple representation of the segmental rotation of a polymer chain (only backbone atoms and bonds shown) into an adjacent void volume under the influence of applied stress, when internal rotation takes place only about two bonds (hooped arrows).

Cambios de Estado

Respuestas temporales típicas ante aportes de calor a: (a) sustancias de baja masa molar; y b) polímeros



Con aporte de calor, los polímeros no se pueden volatilizar al estado gaseoso porque se degradan antes.

Por sus altas masas molares, los polímeros son como sólidos a temperatura ambiente, pero se ablandan a mayores temperaturas. Además, si no están entrecruzados, entonces pueden incluso fluir como líquidos viscosos a altas temperaturas.

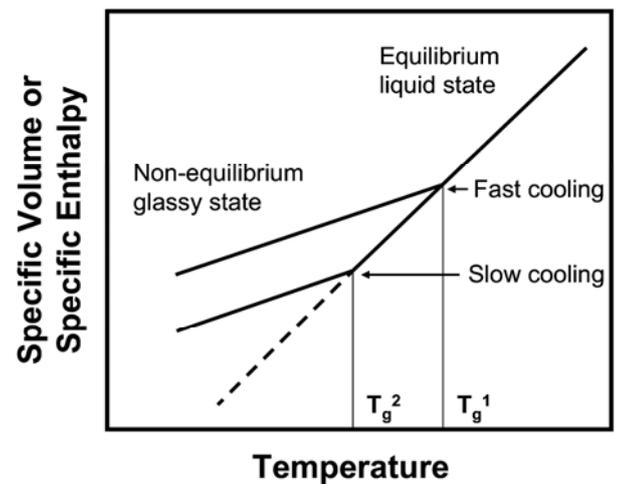
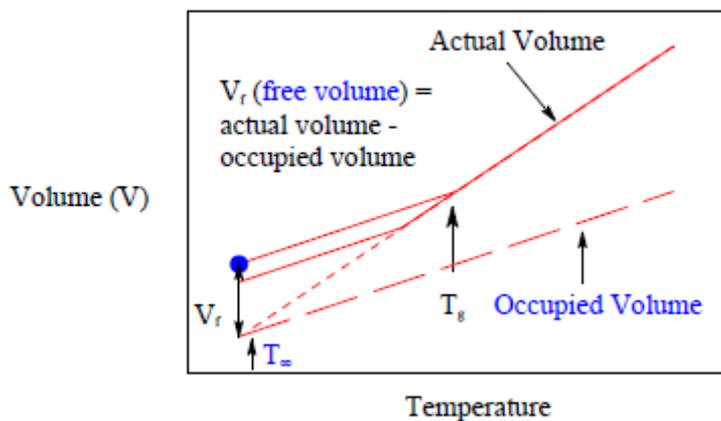
Los polímeros homogéneos amorfos se ablandan rápidamente en un rango de T que abarca aproximadamente aproximadamente 20 °C. La T intermedia representativa de dicho rango es la Temperatura de Transición Vítrea o T_g .

Los polímeros semi-cristalinos poseen una segunda T de ablandamiento: la T_m o Temperatura de Fusión de los cristales.

Excepción: si la T_g es muy alta, entonces puede ocurrir que el material se degrade antes de ablandarse.

Volumen Específico y Cambios de Estado

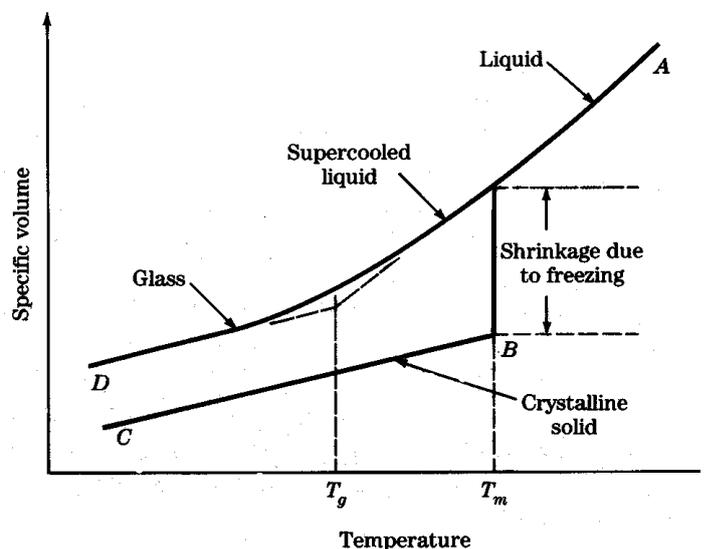
- Polímero amorfo: sólo exhibe T_g



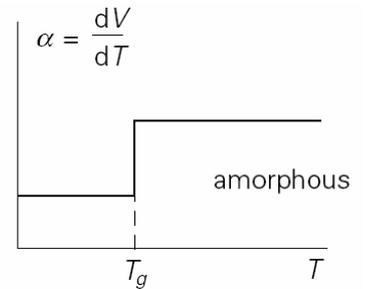
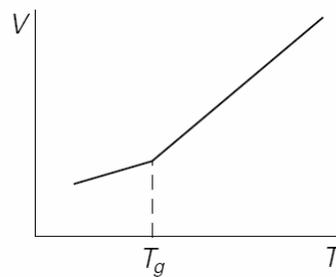
- Polímero semicristalino

Exhibe 2 transiciones:

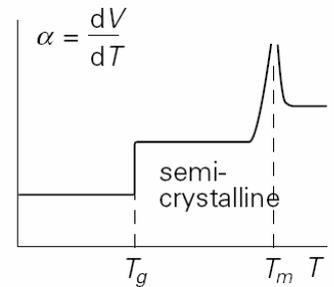
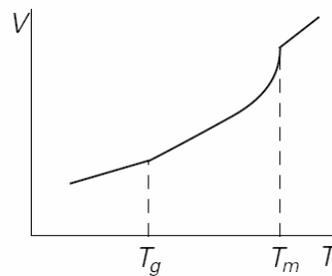
- vidrio-goma (la fracción amorfa), y
- cristal-líquido (la fracción cristalina).



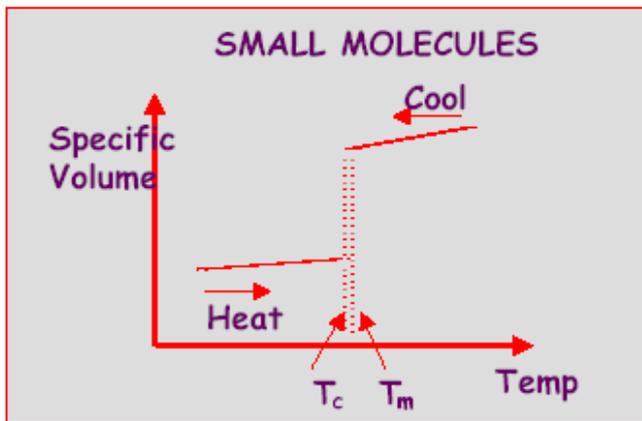
El coef. de expansión térmica sufre un salto escalón a $T \approx T_g$ por el más rápido incremento del volumen libre. También, sufre un salto la capacidad calorífica.



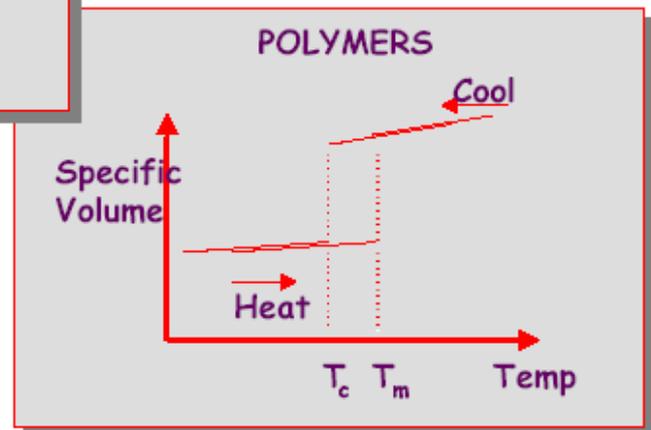
El coef. de expansión térmica muestra un pico en $T \approx T_g$, cuando se funden los cristales.



En sust. simples de bajo M: la T_m (temp. de fusión calentando) prácticamente coincide con la T_c (temp. de cristalización, enfriando). Ese pequeño sobreenfriamiento aumenta mucho en los polímeros, generándose un ciclo de histéresis térmica que depende de las vel. de enfriamiento/calentamiento.



WHAT IS UNDERCOOLING ?



Factores que afectan a la Tg

Las fuerzas intermoleculares se oponen a la agitación térmica, que induce movimientos de vibración, traslación y rotación.

La degradación ocurre cuando las energías vibracionales superan a las uniones químicas ente los átomos.

A $T < T_g$, los átomos pueden sólo vibrar en posiciones fijas.

A $T \approx T_g$, comienzan los movimientos cooperativos entre átomos adyacentes, los cuales propician las rotaciones y traslaciones de grandes tramos de la cadena (entre 20 y 30 átomos de C). Estos movimientos absorben energía, lo que explica la mayor tenacidad del material a $T > T_g$.

A $T < T_g$, las cadenas se rigidizan porque tienden a su configuración de mínima energía, y el volumen libre entre cadenas disminuye.

A $T \approx T_g$, los movimientos de cadenas enteras están impedidas por los entreveramientos.

En el estado gomoso a $T > T_g$, se produce un enorme aumento en el número de conformaciones moleculares posibles.

Cuando $T \gg T_g$, aumenta mucho el vol. libre, el número de configuraciones y el resbalamiento molecular. Comienza el flujo y la elasticidad desaparece.

En T_g ocurren importantes movimientos cooperativos entre moléculas distintas. Por ello, T_g se ve influenciado por factores como:

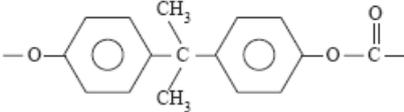
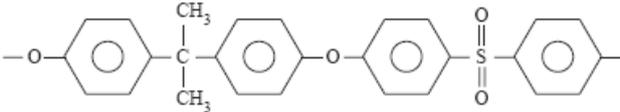
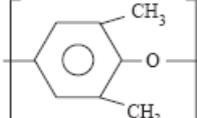
- flexibilidad o rigidez molecular
- impedimentos estéricos y polaridad
- factores geométricos (simetría, isomería diénica)
- fuerzas atractivas intermoleculares,
- distribución de secuencias en copolímeros
- peso molecular,
- ramas
- entrecruzamiento molecular
- cristalinidad
- plastificación.

1) Flexibilidad de cadena

Las cadenas más flexibles exhiben más configuraciones, y esto genera una disminución en T_g .

a) *Disminución de flexibilidad por un mayor impedimento estérico en la cadena principal*

Table 4.1 Effect of Chain Flexibility on T_g

Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-120
Polydimethylsiloxane	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	-123
Polycarbonate		150
Polysulfone		190
Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)		220

b) *Disminución de flexibilidad por un mayor impedimento estérico introducido por cadenas laterales duras*

Table 4.2 Enhancement of T_g by Steric Hindrance

Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-120
Polypropylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	-10
Polystyrene	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	100
Poly(α -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$	192
Poly(<i>o</i> -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)-$	119
Poly(<i>m</i> -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)-$	72
Poly(α -vinyl naphthalene)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)-$	135
Poly(vinyl carbazole)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})-$	208

c) *Aumento de flexibilidad introducido por cadenas laterales flexibles*

Table 4.3 *Decrease of T_g with Increasing Flexibility of Side Chains for Polymethacrylate Series*

Generalized Formula	R	T_g (°C)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	methyl	105
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	ethyl	65
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	<i>n</i> -propyl	35
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	<i>n</i> -butyl	21
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	<i>n</i> -hexyl	-5
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	<i>n</i> -octyl	-20
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	<i>n</i> -dodecyl	-65

2) Factores geométricos

a) *Simetría molecular*

Las moléculas simétricas presentan menores T_g s que las asimétricas equivalentes, a pesar del aumento de los grupos laterales. Dicho aumento está más que contrarrestado por el desarrollo de una estructura más abierta que otorga más flexibilidad a la cadena principal.

Table 4.4 *Effect of Symmetry of T_g*

Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
Polypropylene	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-10
Polyisobutylene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-70
Poly(vinyl chloride)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	87
Poly(vinylidene chloride)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	-17

Table 4.7 Effect of Polarity on the T_g of Some Acrylic Polymers

Polymer	Repeat Value	$T_g(^{\circ}\text{C})$
Polymethylacrylate	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3
Poly(acrylic acid)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	106
Poly(zinc acrylate)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \quad \text{O---} \\ \vdots \quad \quad \vdots \\ \text{Zn}^{++} \\ \vdots \quad \quad \vdots \\ \text{---O} \quad \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array}$	>400

4) Copolimerización

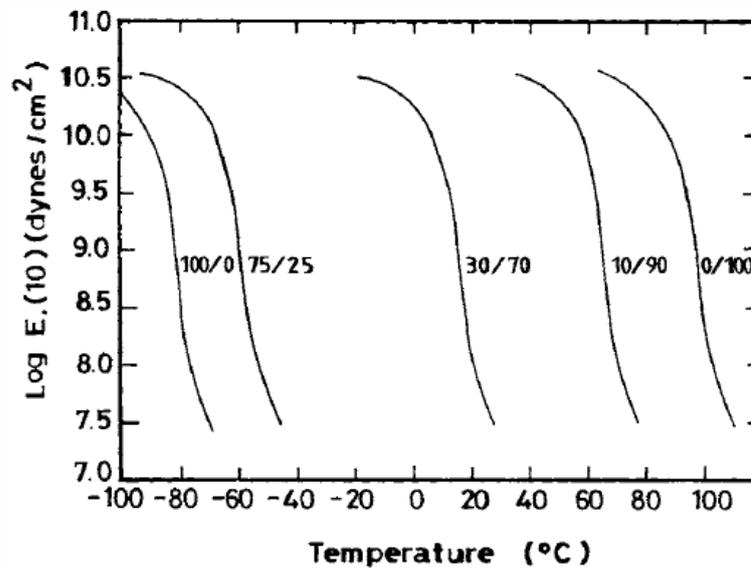


Figure 4.4 E_r vs. fraction ratios of butadiene-styrene copolymers. (From Tobolsky, A.V., *Properties and Structure of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1960. With permission of Dorothy Tobolsky.)

a) *Sistemas isomorfos (copolímeros homogéneos o mezclas de polímeros compatibles)*

En este caso: $T_g = \phi_1 T_{g1} + \phi_2 T_{g2}$ (curva 1 en Fig. 4.5)
 $\phi_i =$ fracción volumétrica

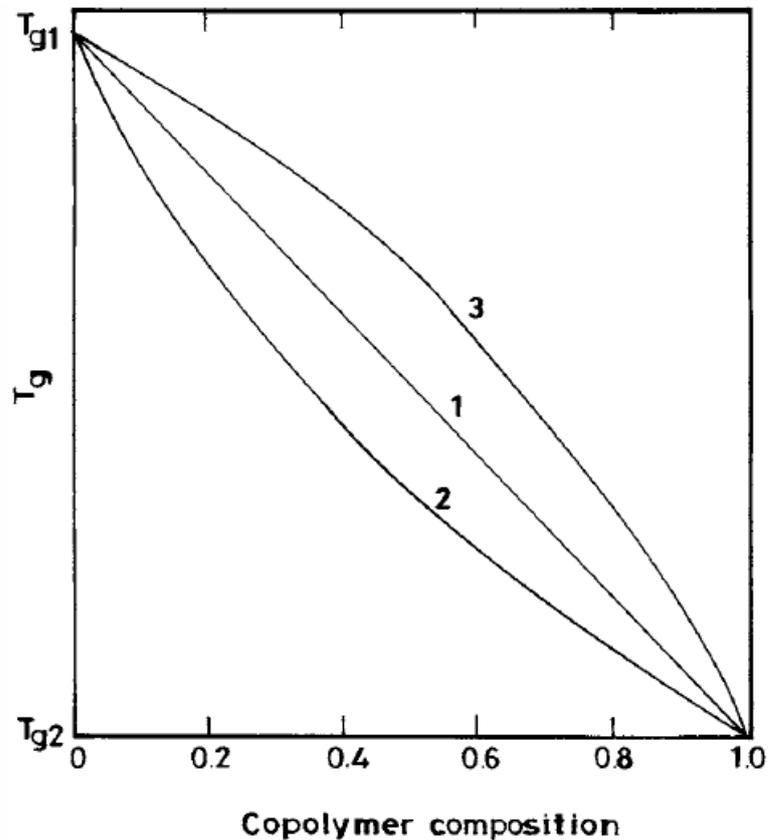


Figure 4.5 Variation in glass transition temperature with copolymer composition (schematic).

b) *Sistemas no isomorfos*

En este caso, son distintos los volúmenes específicos de los homopolímeros, y entonces interesa la distribución de secuencias del polímero resultante.

a₁) Aleatorio o alternante (composición homogénea)

El desorden introducido en las cadenas, reduce la T_g con respecto al caso isomorfo (curva 2 en Fig. 4.5). En este caso:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}}$$

con $\omega_i =$ fracción molar

Ejs: MMA-AN, S-MMA, AN-acilamida

a₂) En Bloques o de Injerto (copolímeros incompatibles)

Ocurre separación de fases con 2 Tg's:

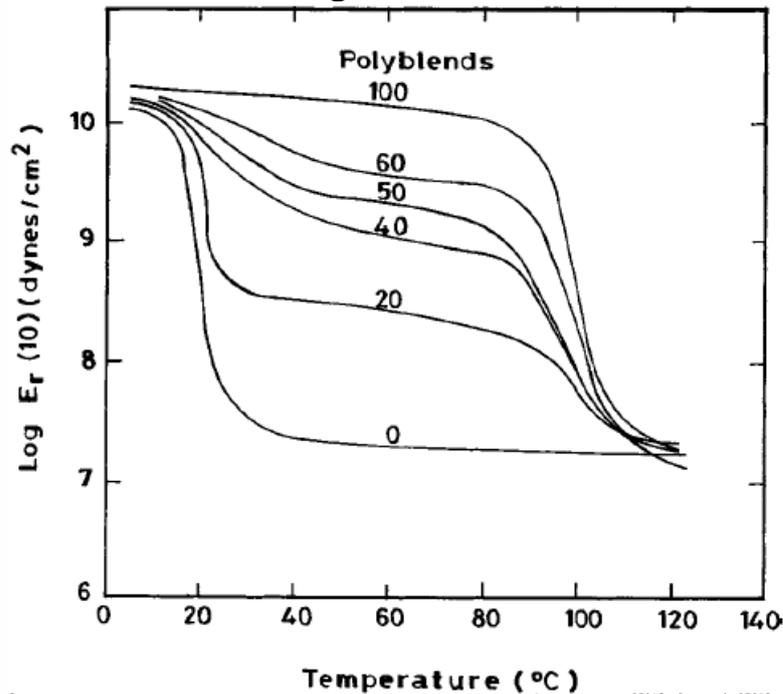


Figure 4.6 $E_r(10)$ vs. temperature for polyblends of polystyrene and a 30/70 butadiene-styrene copolymer. Numbers on the curves are the weight percent of polystyrene in the blend. (From Tobolsky, A.V., *Properties and Structure of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1960. With permission of Dorothy Tobolsky.)

5) Pesos Moleculares

Los extremos de cadena incrementan el volumen libre, resultando:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{k}{\bar{M}_n}$$

6) Entrecruzamiento y Ramas

Con entrecruzamientos suaves como en las gomas vulcanizadas, Tg del entrecruzado aumenta muy poco con respecto a la Tg del material sin entrecruzar.

En cambio, en sistemas altamente entrecruzados como las resinas fenólicas, la Tg se hace virtualmente ∞ (los movimientos segmentales se tornan imposibles).

7) Cristalinidad

Los microcristales rigidizan la estructura de la fase amorfa. Por eso, Tg aumenta con el grado de cristalinidad.

Los factores que afectan a T_g como flexibilidad molecular, fuerzas intermoleculares, grupos sustituyentes, etc., también afectan a T_m , y existe una proporcionalidad entre ambas temperaturas (en °K):

$$\frac{T_g}{T_m} = \frac{1}{2} \quad (\text{polímeros simétricos})$$

$$\frac{T_g}{T_m} = \frac{2}{3} \quad (\text{polímeros asimétricos})$$

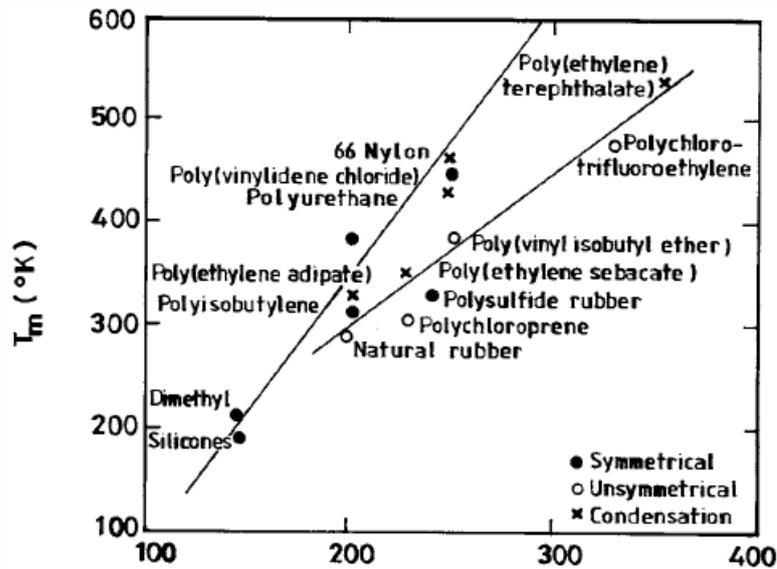


Figure 4.9 Relation between T_m and T_g for various polymers. (From Bayer, R.F., *J. Appl. Phys.*, 25, 585, 1954. With permission.)

El efecto de la regularidad estructural es mayor sobre T_m que sobre T_g . Por esto, la relación T_g/T_m es menor (0,5) para las cadenas simétricas.

7) Plastificación

- PVC puro y con hasta 40% de dietil hexil succinato:

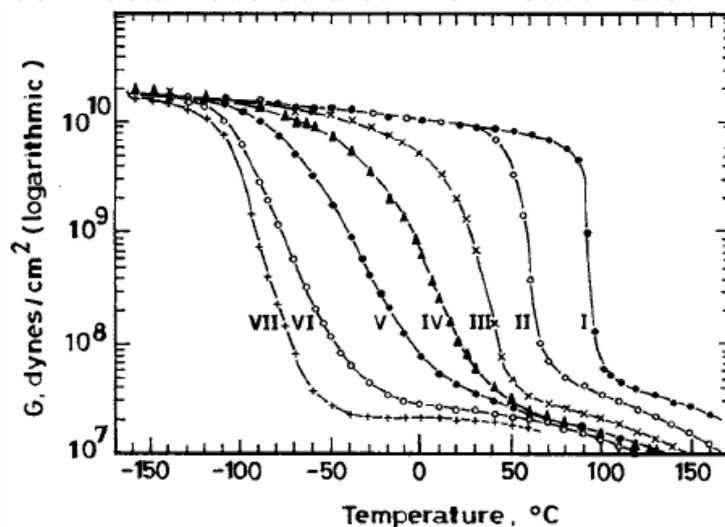


Figure 4.7 Shear modulus, G vs. temperature, measured for a time scale of approximately 1 s, poly(vinyl chloride) plasticized with diethylhexyl succinate. I, 100% monomer; II, 91%; III, 79%; IV, 70.5%; V, 60.7%; VI, 51.8%; VII, 40.8%. (From Schneider, K. and Wolf, K., *Kolloid Z.*, 127, 65, 1952.)

Factores que afectan a la T_m

T_m es una transición termodinámica de 1er orden, caracterizada por discontinuidades en propiedades termodinámicas como la capacidad calorífica, el volumen específico, el índice de refracción y la transparencia.

Para moléculas de baja M , en el equilibrio entre el estado cristalino y el líquido, se puede escribir:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

ΔH_m : cambio de entalpía durante el proceso de fundido, o diferencia entre las energías de cohesión en los estados cristalino y líquido.

ΔS_m : cambio de entropía durante de fundido, o diferencia en el orden entre ambos estados.

En una primera aproximación, estas ecuaciones pueden extenderse a las cadenas poliméricas de la siguiente manera:

ΔH_m : es una medida de la diferencia en las fuerzas intermoleculares

ΔS_m : es una medida de la diferencia en el número de configuraciones de la cadena disuelta con respecto al número de configuraciones en el cristal.

2) Efecto de la flexibilidad molecular (que aumenta ΔS_m)

Polymer	Repeat Unit	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	135
Polypropylene	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	165
Polyethylene oxide	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	66
Poly(propylene oxide)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$	75
Poly(ethylene adipate)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	50
Poly(ethylene terephthalate)	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	265
Poly (diphenyl-4,4 diethylene carboxylate)	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	355
Polycarbonate	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	270
Poly(<i>p</i> -xylene)	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	380
Polystyrene (isotactic)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	240
Poly(<i>o</i> -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)}{\text{CH}}-$	>360
Poly(<i>m</i> -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)}{\text{CH}}-$	215