Makromolekulák

I. A σ-vázas polimerek szerkezete és fizikai tulajdonságai

Pekker Sándor

MTA SZFKI
Telefon:392-2222/1845, Fax:392-2219,
Email: pekker@szfki.hu
www.szfki.hu/~pekker/indexhu.html

ELTE, 2006

Ajánlott irodalom:

1. Halász László - Zrínyi Miklós: Bevezetés a polimerfizikába, Műszaki Kiadó, Budapest, 1989.
2. Tél Tamás - Zrínyi Miklós: Bevezetés a makromolekulák fizikájába, Egyetemi jegyzet, ELTE, 1982.
3. Pierre-Gilles de Gennes: Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca and London,1979.
4. Leslie Howard Sperling: Introduction to Physical Polymer Science 2nd Ed., Wiley & Sons, New York, 1992.
5. Toshihiro Kawakatsu: Statistical Physics of Polymers, An Introduction, Springer, Berlin, 2004.
6. Michael Rubinstein – Ralph H. Colby: Polymer Physics, University Press, Oxford, 2003.

Tematika

A makromolekulák általános jellemzése
A polimerek képződése
A polimerek kémiai szerkezete
A polimerek térszerkezete: konfiguráció
A polimerek térszerkezete:konformáció
Az ideális polimergombolyag
A gumirugalmasság termodinamikai alapjai

4. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE:

KONFIGURÁCIÓ

lokális térszerkezet
a vázatomokhoz kapcsolódó csoportok egymáshoz képesti térbeli elhelyezkedése

4.1. A térszerkezet leírása

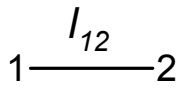
Descartes koordináták

n atom → 3n-6 belső szabadsági fok
3n-6 Descartes koordináta
kényelmetlen, nem szemléletes

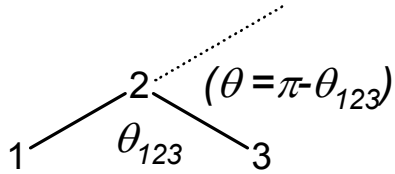
Belső koordináták

n atom → 3n-6 belső szabadsági fok
3n-6 belső koordináta
a lokális szimmetriát és kötésviszonyokat tükrözi
előállítás: a Descartes koordináták lineáris kombinációiból

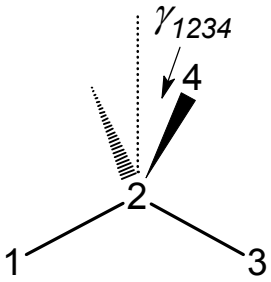
kötéshossz: $l_{12}=|\underline{r}_2-\underline{r}_1|$

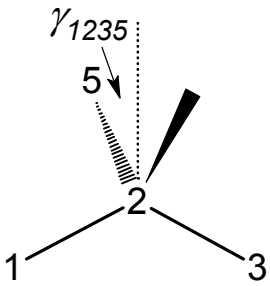


kötésszög: $\theta_{123}=\angle(2,1),(2,3)$



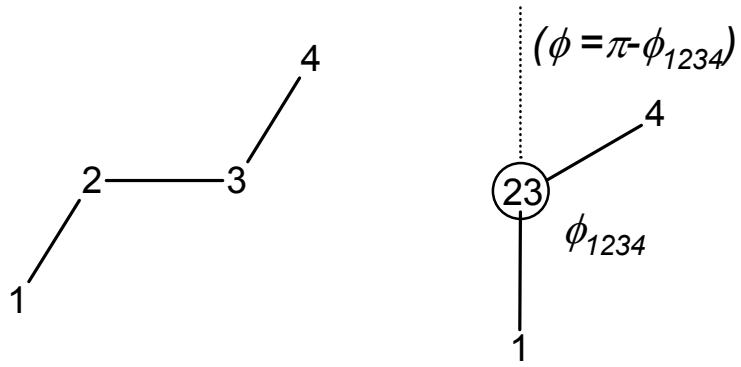
síkból való kihajlás szöge, out of plane szög: $\gamma_{1234}=\angle(2,4),(1,2,3)$





$\gamma_{1235}=-\gamma_{1234}$

torziós szög, rotációs szög, diéderes szög: φ_{1234}= <(1,2,3),(2,3,4)



4.2. Sztereoizoméria

azonos konstitúció, különböző konfiguráció

cis-trans izoméria

hármas koordinációjú (sp^2) vázatomok
π-kötések körüli gátolt rotáció

cis: φ_{1234}= 0° ***trans:*** φ_{1234}= 180°

takticitás, optikai izoméria

négyes koordinációjú (sp^3) vázatomok
feltétel: aszimmetrikus vázatomok jelenléte
tükörképi párok, enantiomerek képződnek

Vinil polimerek

minden második vázatomon van oldalcsoport
a konfiguráció a polimer képződésekor alakul ki
három tipikus konfiguráció:

izotaktikus

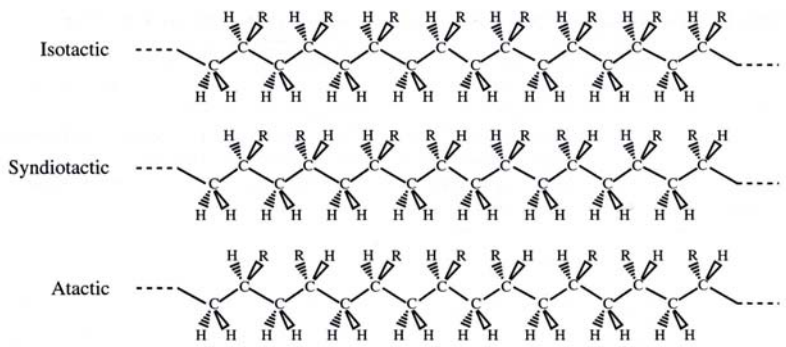
azonos oldalcsoportok a nyújtott váz síkjának azonos oldalán, $\gamma_i = \gamma_j$

szindiotaktikus

az oldalcsoportok a sík két oldalán szabályosan váltakoznak, $\gamma_{i+1} = -\gamma_i$

ataktikus

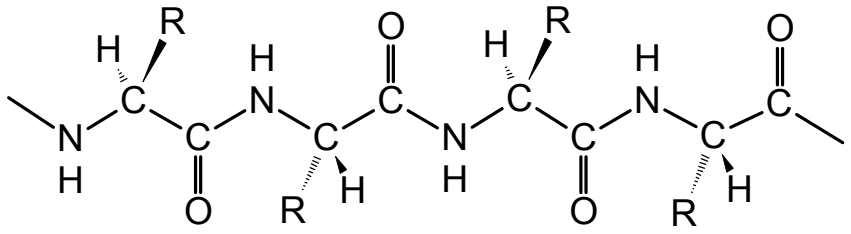
az oldalcsoportok konfigurációja szabálytalan



Tacticities of vinyl polymers, illustrated with all backbone carbons in the plane of the page and with H and R groups pointing either into or out from the page.

Fehérjék:

minden harmadik vázatomon van oldalcsoport
a monomer konfigurációja megmarad a polimerben
a természetben egyféle konfiguráció valósul meg:



AZ ISMERTEBB POLIMEREK OSZTÁLYOZÁSA A KONSTITÚCIÓ ÉS A KONFIGURÁCIÓ ALAPJÁN

Szénvázas polimerek

polietilén

polibutadién
poliacetilén
karbin

vinilpolimerek

polipropilén
polivinilklorid, PVC
poliakrilnitril
polisztirol
polivinilalkohol

egyéb szénvázas polimerek

poliizobutilén
poli(metil-metakrilát), plexi
poli(cis-1,4-izoprén), kaucsuk, természetes gumi
poli(trans-1,4-izoprén), guttapercha
poli(tetrafluor-etilén), teflon, PTFE
poli(parafenilén)
polidiacetilének

Heteroatomot is tartalmazó láncok

poliéterek: [-C_n-O-]--

poli(oxi-etilén)

poliszaharidok

keményítő
cellulóz

poliészterek: [-C_n-C(O)-O-]

poli(etilén-tereftalát), terilén

polikarbonátok: [-C_n-O-C(O)-O-]

poliamidok: [-C_n-C(O)-N(H)-

[-C(O)-N(H)-C_5-C(O)-N(H)-C_5-], Nylon-6
[-C(O)-N(H)-C_6-N(H)-C(O)-C_4-], Nylon-6,6
az alapváz mindkét esetben: [-C_6-N-C_6-N-]

polipeptidek (n=1)

fehérjék

poliuretánok: [-C_n-N(H)-C(O)-O-]

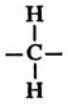
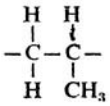
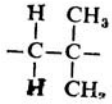
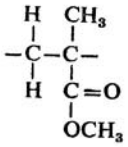
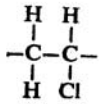
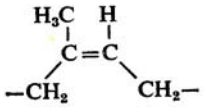
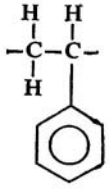
polisziloxánok: [-Si(R1)(R2)-O-

poli(dimetil-sziloxán), szilikon

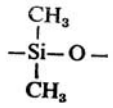
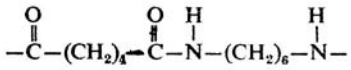
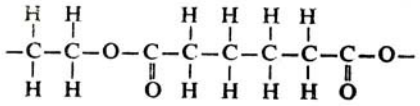
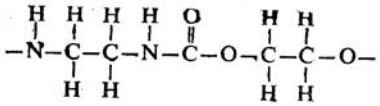
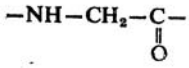
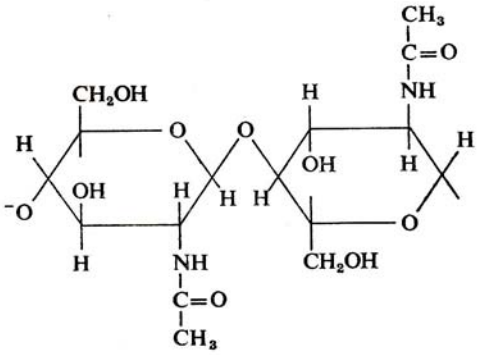
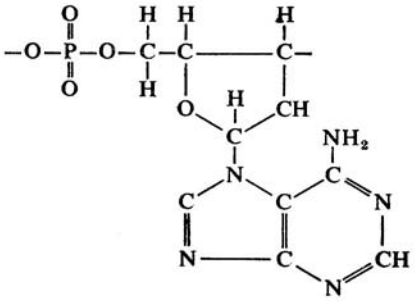
konjugált kötésűek:

polipirrol
politiofén
polianilin

2.2. táblázat. Néhány közismert polimer monomer egységének kémiai szerkezete

Monomer egység	Polimer	Elnevezés vagy ismertebb márkanév
	polietilén	polietilén
	polipropilén	polipropilén
	poliizobutilén	poliizobutilén
	poli(metil-metakrilát)	plexi
	poli(vinil-klorid)	PVC
	poli(tetrafluor-etilén)	teflon
	poli(*cisz*-1,4-izoprén)	természetes gumi
	polisztirol	polisztirol

2.2. táblázat folytatása

Monomer egység	Polimer	Elnevezés vagy ismertebb márkanév
	poli(dimetil-szilioxán)	szilikon
	poli(hexametilén-adipamid)	nylon
	poli(etilén-adipát)	poliészter
	poli(etilén-izocianát)	poliuretán
	poliglicin	poliglicin
	poli[β-(1,4)-N-acetil-D-glükozamin]	kitin
	poliadenilsav	poliadenilsav

5. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE:

KONFORMÁCIÓ

a térszerkezet változó része (idő, hőmérséklet függvényében)
térszerkezet: $\{\mathbf{L}, \mathbf{\Theta}, \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Phi}\}$

$L=\{\ldots l_i \ldots\}$, $\mathbf{\Theta}=\{\ldots \theta_i \ldots\}$, $\mathbf{\Gamma}=\{\ldots \gamma_i \ldots\}$, $\mathbf{\Phi}=\{\ldots \varphi_i \ldots\}$

konstitució és konfiguráció: $\{\mathbf{L}, \mathbf{\Theta}, \mathbf{\Gamma}, \mathbf{\Phi}_r\}$

$\mathbf{\Phi}_r$: rögzített torziós szögek, Pl: kettős kötések

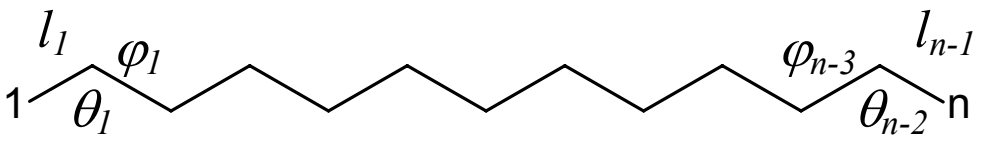
konformáció: $\{\mathbf{\Phi}_v\}$ szabadon változó torziós szögek

Pl: n atomos lineáris polimer lánc: 3n-6 belső koordináta

n-1 rögzített kötéshossz, $\mathbf{L}=\{l_1 \ldots l_{n-1}\}$

n-2 rögzített kötésszög, $\mathbf{\Theta}=\{\theta_1 \ldots \theta_{n-2}\}$

n-3 változó torziós szög, $\mathbf{\Phi}=\{\varphi_1 \ldots \varphi_{n-3}\}$

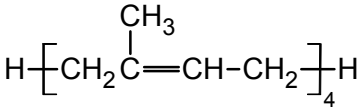


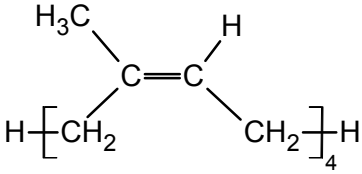
globális konformáció: $\mathbf{\Phi}$ adott értékével jellemezhető szerkezet
lokális konformáció: φ_i adott értékével jellemezhető szerkezeti részlet

Példa: A szerkezet hierarchikus felépítése, izoprén tetramer

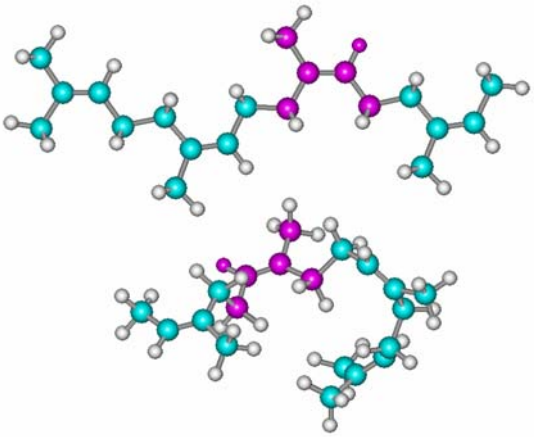
Kémiai összetétel: Konstitúció: Konfiguráció:

$C_{20}H_{34}$





Konformáció:



5.1. Konformációs analízis

hengerszimmetrikus σ-kötések:

a torziós szögek akadály nélkül változhatnának

a nemkötő kölcsönhatások miatt:

a rotáció részben gátolt

az összenergia függ a torziós szögektől

konformációs energia

az összenergia torziós szögekkel változó része:

$$E_{conf}=E_{tot}(\boldsymbol{\Phi})-E_{tot}(\boldsymbol{\Phi_0})$$

$\boldsymbol{\Phi_0}$: a globális minimumhoz tartozó konformáció

konformációs izomer, vagy konformer

a konformációs energia lokális minimumaihoz tartozó konformációk

konformációs analízis

a konformációs energia meghatározása és az egyes konformerek keresése

5.2. Polimerek konformációs analízise

több ezer atom:

kvantumkémiai módszerrel $E(\boldsymbol{\Phi})$ nem határozható meg

force field módszer, molekulamechanika

$E(\boldsymbol{\Phi})$ meghatározása empirikus párpotenciálokkal

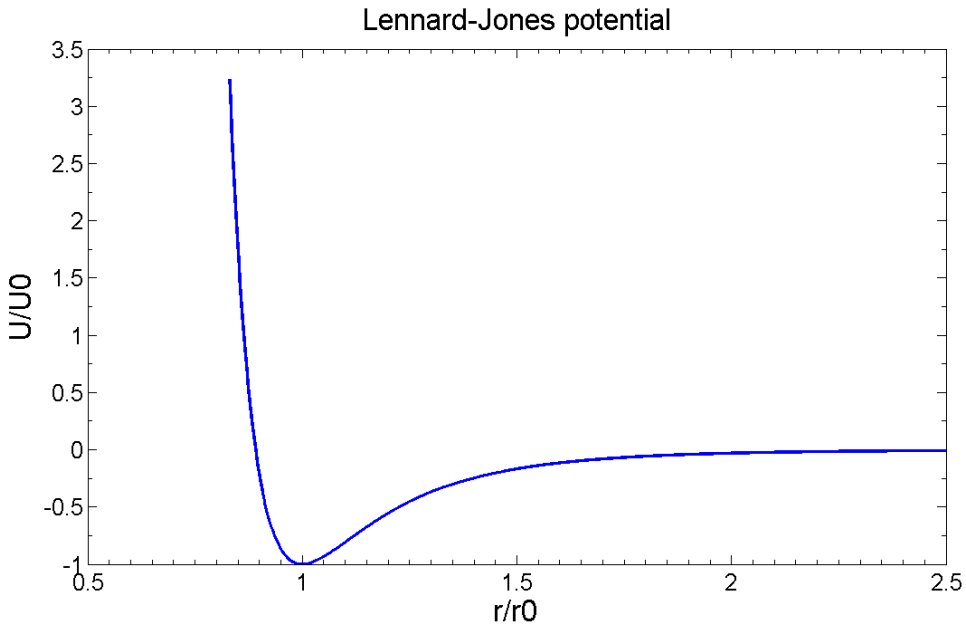
nemkötő kölcsönhatások:

elektrosztatikus

hidrogén-híd

van der Waals típusú kölcsönhatások

Lennard-Jones potenciál: $U(r)=U_0[(r/r_0)^{-12}-2(r/r_0)^{-6}]$



r_0: a nemkötő atompárok van der Waals sugarainak összege

2.3. táblázat. Néhány, molekulában kötött atom van der Waals-sugara

Atom	H	C	O	F	Cl	Br	J	CH_3^-
Sugár, nm	0,12	0,17	0,14	0,135	0,18	0,195	0,215	0,20

Nemkötő atompárok egy molekulán belül:
negyedik szomszéd, (1-5 kölcsönhatás) vagy annál távolabbi

részben nemkötő:
harmadik szomszéd, (1-4 kölcsönhatás):
Lennard-Jones potenciál leskálázva
+ torziós potenciál

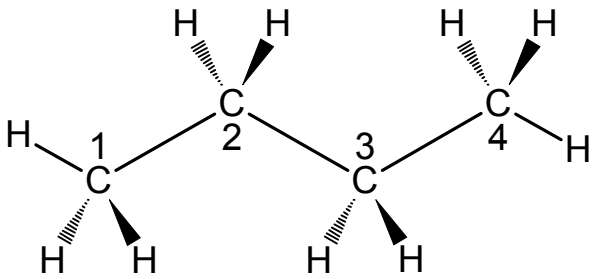
E(Φ) adott Φ esetén polimerekre is meghatározható,
de a minimumhelyek keresése több ezer dimenziós térben nem lehetséges

5.3. Modellanyagok konformációs analízise

5.3.1. Lokális konformációk vizsgálata

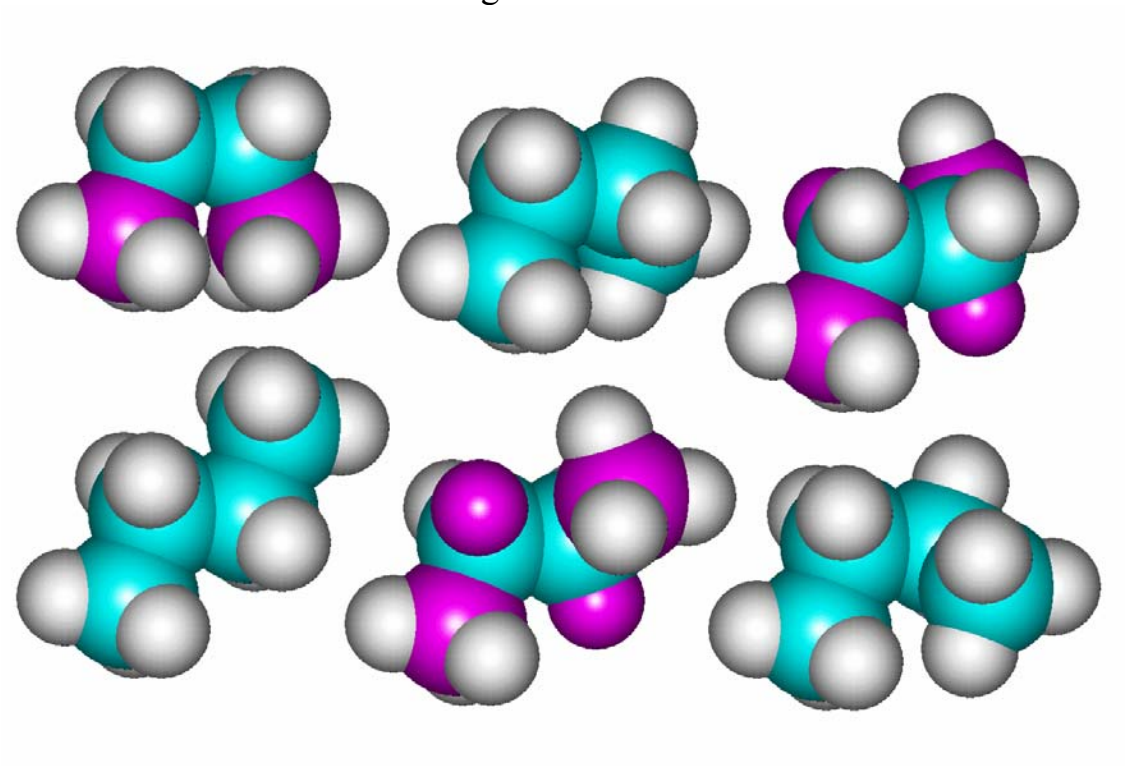
polietilén-szerű láncok
egy torziós szög:

Modell: n-bután



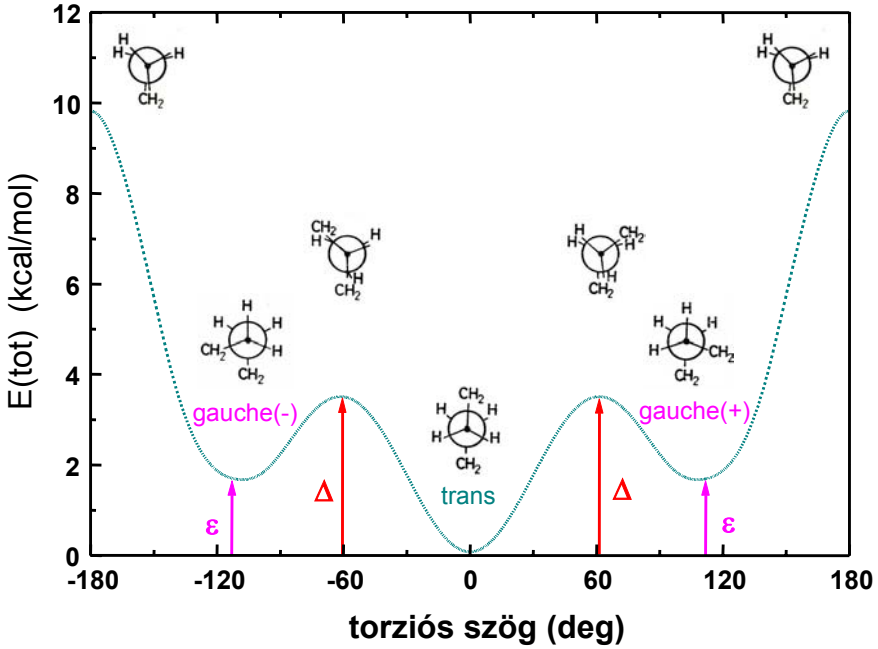
az n-bután nevezetes konformációi:

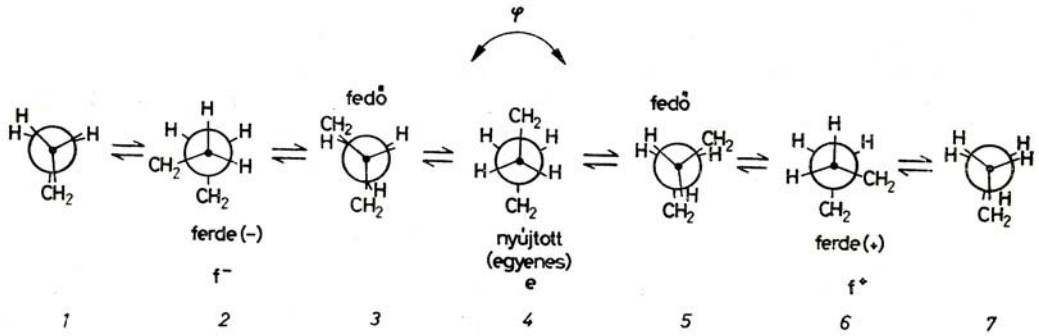
gauche$^-$

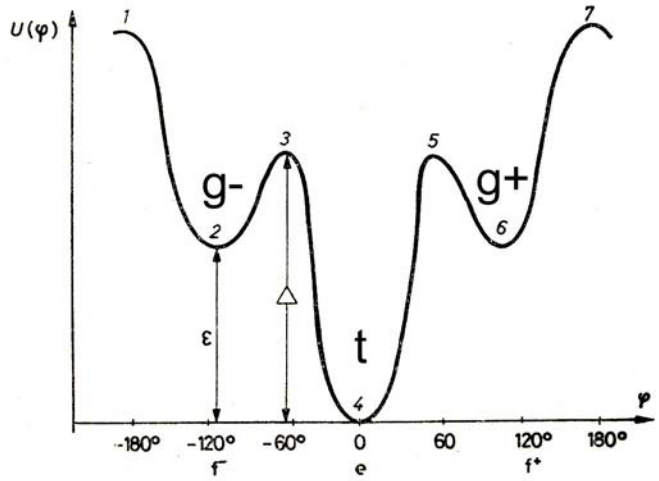


trans gauche$^+$

Az n-bután konformációs energiája







2.10. ábra. Az *n*-butánnal ekvivalens láncrész konformációs energiája a torziószög függvényében

általánosítás polietilénre
ugyanilyen lokális konformációk
hasonló energiaviszonyok

közelítések:
a) a konformációk függetlenek

$$E(\Phi) = \sum_i E(\varphi_i)$$

b) három állapotú közelítés, felt: ε/kT>1

csak a 3 konformer (t, g^+, g^-) közvetlen környezete betöltött
3 állapot, 2 nívós energiadiagram:

$$E(t)=0,\ E(g^+)=E(g^-)=\varepsilon$$

betöltés a Boltzmann-eloszlás szerint

a konformerek száma:

N vázatom, N-3 torziós szög

trans konformerek száma:

$$N_t = (N-3)\frac{1}{1+2\exp(-\varepsilon/kT)}$$

gauche konformerek száma:

$$N_{g+} = N_{g-} = (N-3)\frac{\exp(-\varepsilon/kT)}{1+2\exp(-\varepsilon/kT)}$$

a lánc konformációs energiája:

$$E = \varepsilon N_{g+} + \varepsilon N_{g-} = (N-3)\frac{2\varepsilon\exp(-\varepsilon/kT)}{1+2\exp(-\varepsilon/kT)}$$

a globális konformációk száma:

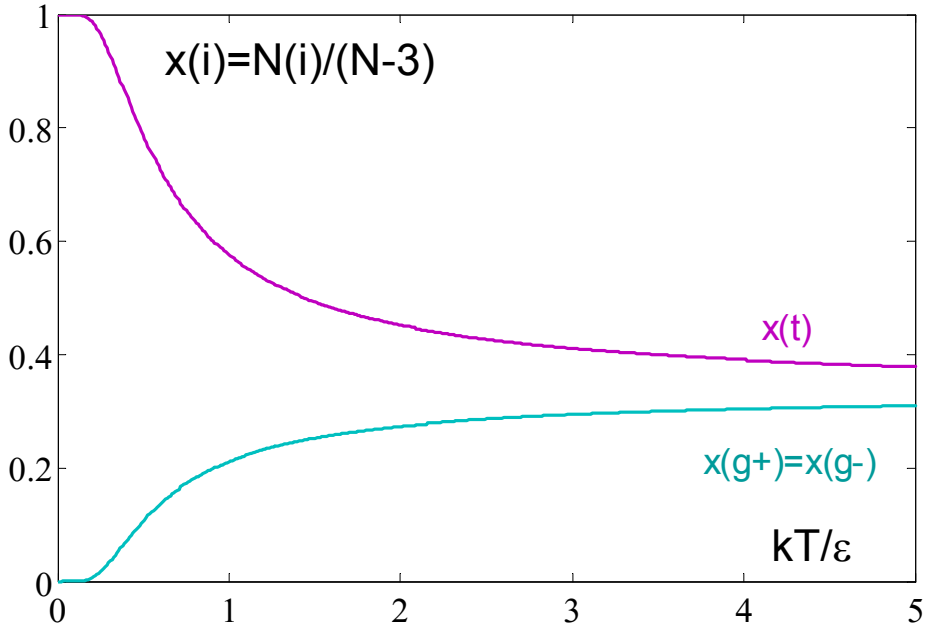
$$N_\Phi = \frac{(N-3)!}{N_t!\,N_{g+}!\,N_{g-}!}$$

$T \to \infty$, $N_t \to N_{g+}=N_{g-} \to (N-3)/3$, $N_\Phi \to 3^{N-3}$

$T \to 0$, $N_t \to (N-3)$, $N_\Phi \to 1$

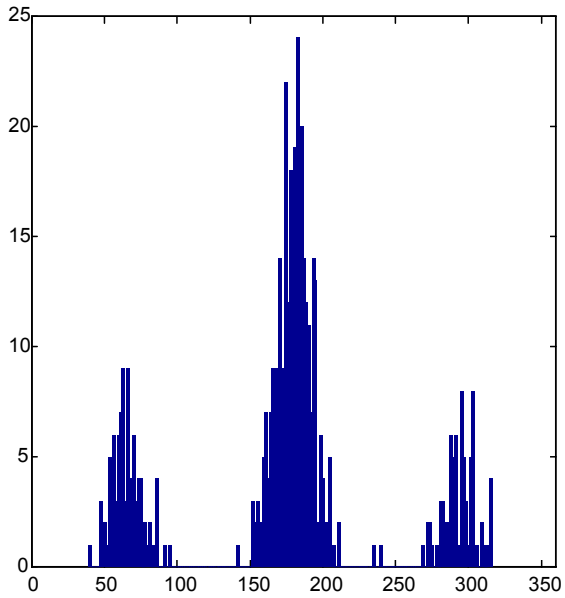
$\tau(g\to t) \sim \exp[(\Delta-\varepsilon)/kT] \to \infty$

a lokális konformerek száma:



$C_{513}H_{1028}$ polietilén gombolyag
force field molekuladinamika, relaxáció: T=350K

a konformációk eloszlása a gombolyagban:

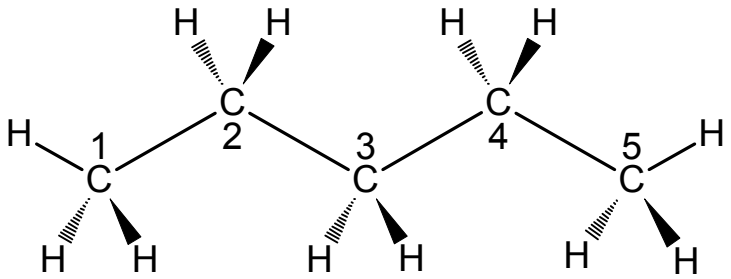


5.3.2. Kooperativitás

korreláció a szomszédos konformációk között
negyedik szomszéd (1-5) kölcsönhatások szerepe

Vázatomok kooperativitása

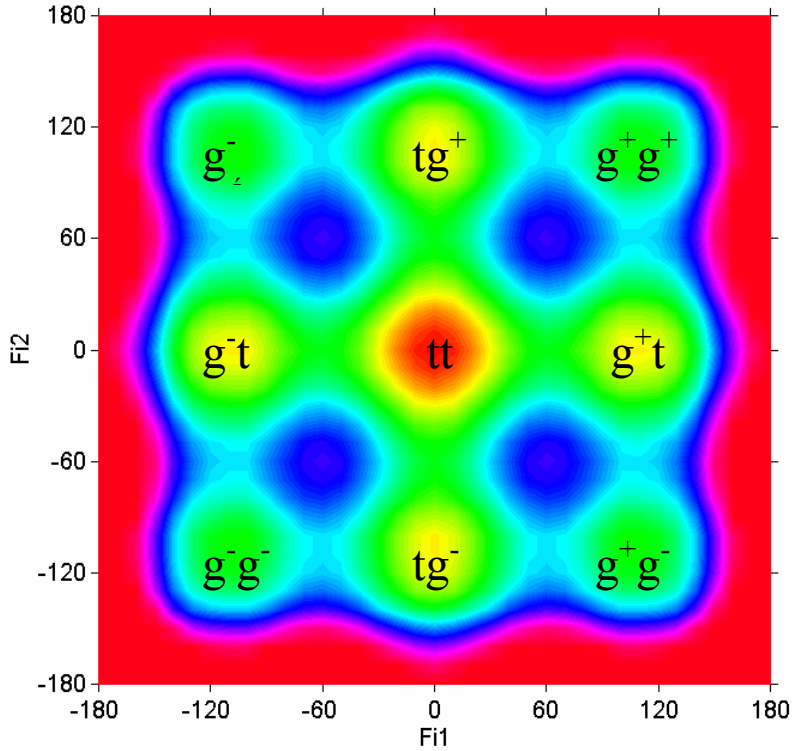
két szomszédos torziós szög vizsgálata
Modell: n-pentán



konformációs energia becslése a n-bután alapján

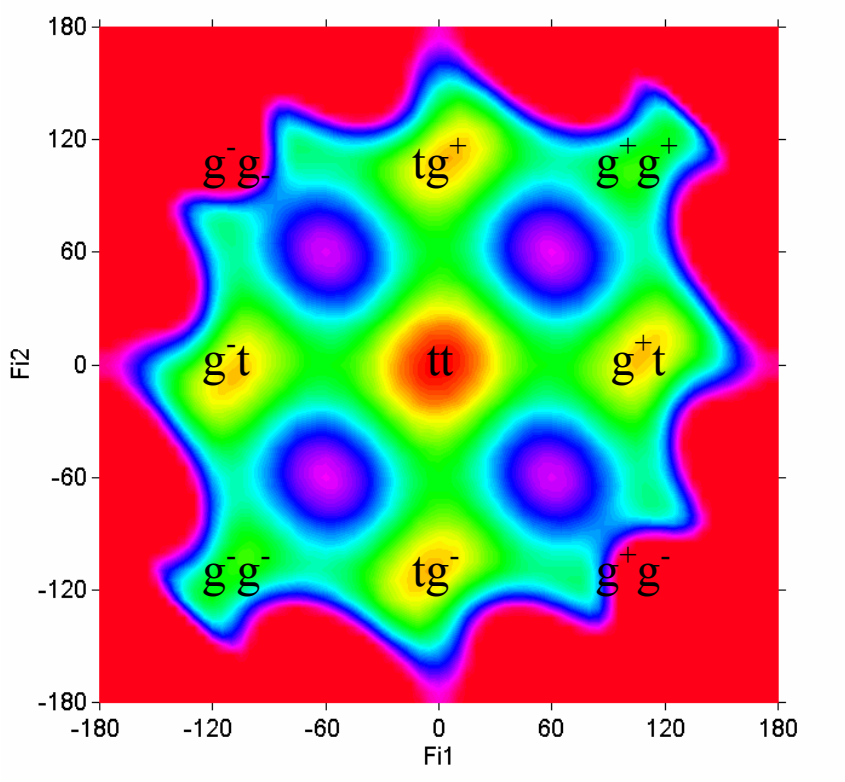
(független konformációk)

$E(\varphi_1,\varphi_2)=E(\varphi_1)+E(\varphi_2)$

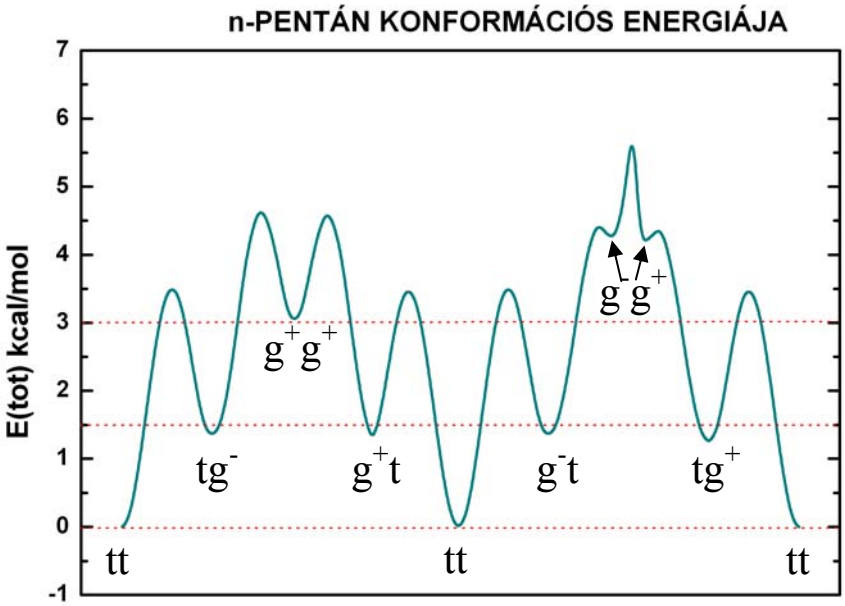


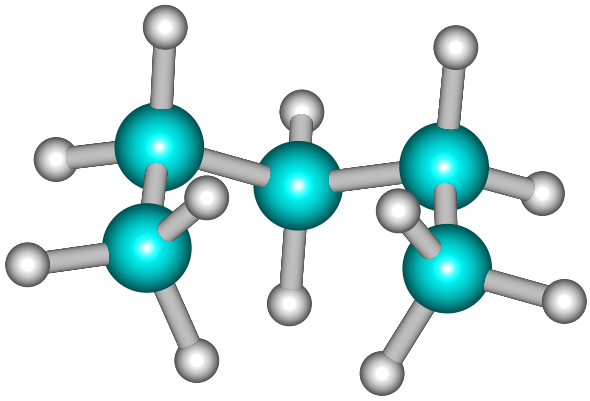
2 független n-bután egység

közvetlen számolás n-pentánra:



n-pentán





n-pentán g^+g^-

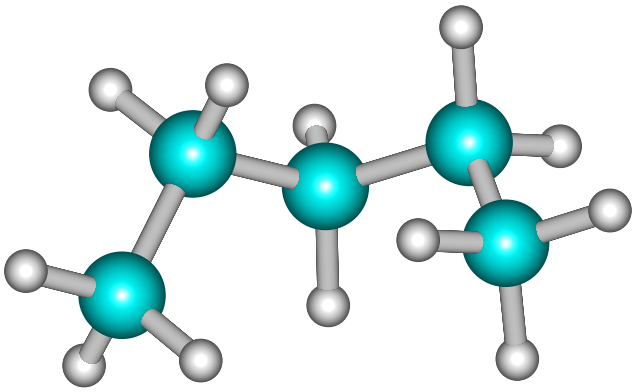
taszító 1-5 kölcsönhatás:

d(C1C5)=d(C2C4)=2.5Å

d(CC van der Waals)=3.4Å

→ nem stabil konformáció

kooperativitás, felt.: 2 szomszédos lokális konformáció



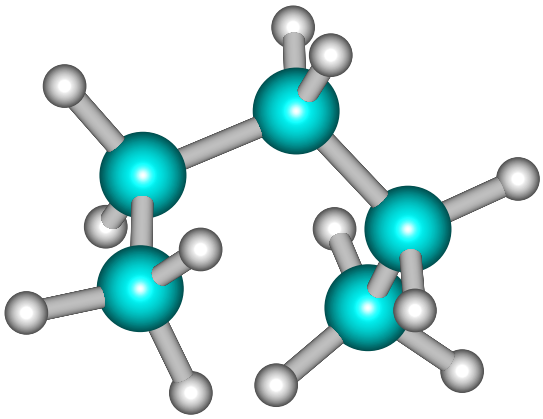
n-pentán torzult g^+g^-

torzulás hatása:

d(C1C5) megnő

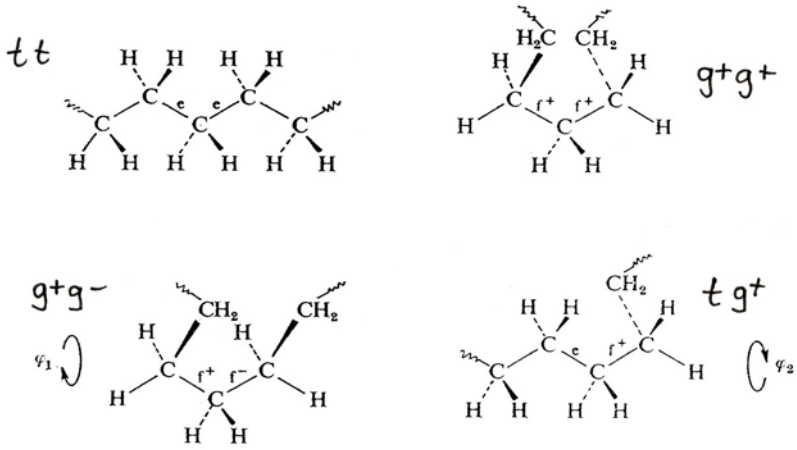
d(C2C5) vagy d(C1C4) lecsökken

→ nagyobb energiájú, de stabil konformáció

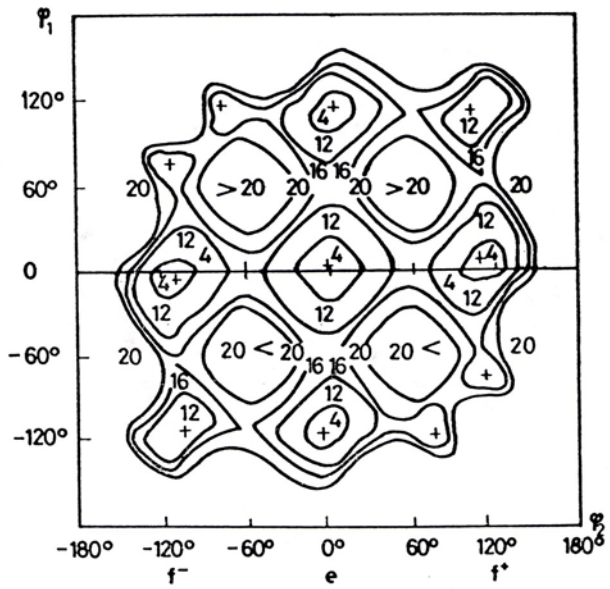


n-pentán g^+g^+

kedvező 1-5 kölcsönhatások
helix szerkezet
→ stabil konformáció

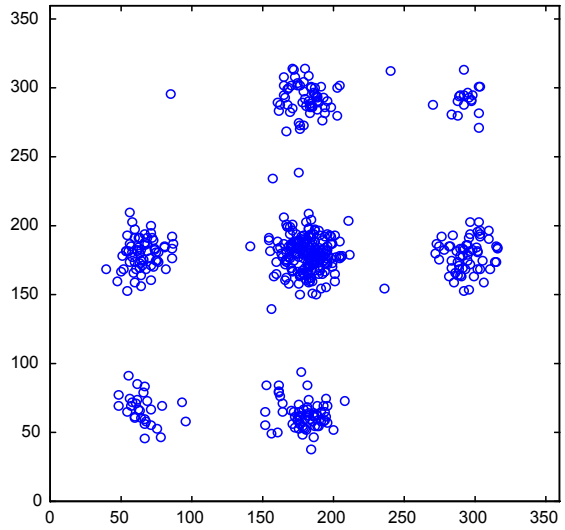


2.11. ábra. Az *n*-pentánnal ekvivalens láncrész négy különböző energiájú térszerkezete
A cikcakkos vonal a polimerlánc folytatását jelöli



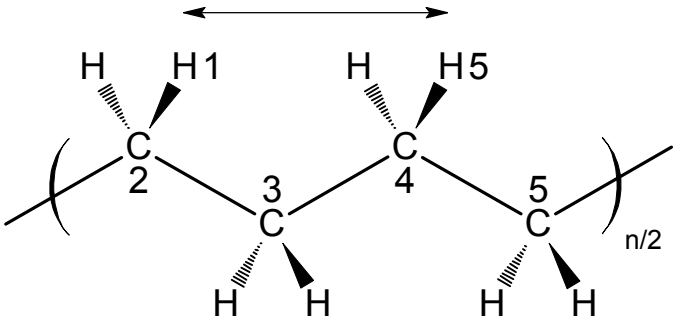
2.12. ábra. Az *n*-pentánnal ekvivalens láncrészlet konformációs energiatérképe
A szintvonalaknál levő számok a kJ/mol egységű energiaértékeket jelentik. A lokális minimumhelyeket + jelöli

A (φ_1, φ_2) konformációpárok eloszlása a $C_{513}H_{1028}$ polietilén gombolyagban:



Oldalcsoportok kooperativitása

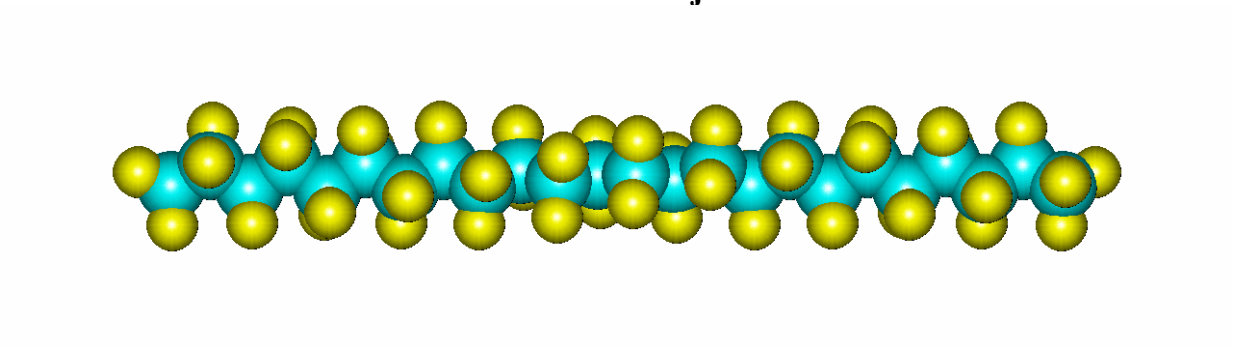
nyújtott polietilén:



d(H1H5)=d(C2C4)=2.5Å
d(HH van der Waals)=2.4Å
→ vonzó kölcsönhatás

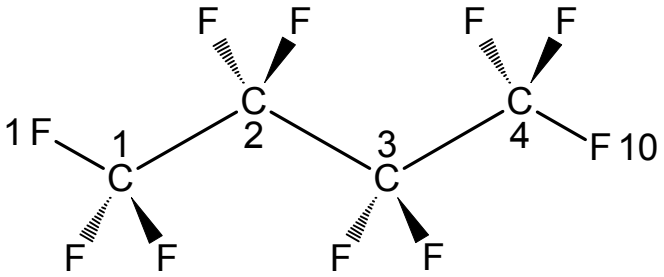
H → F csere:
politetrafluoroetilén (PTFE, teflon):
d(F1F5)=d(C2C4)=2.5Å
d(FF van der Waals)=2.7Å
→ taszító kölcsönhatás
→ a lánc elcsavarodik

A PTFE lánc stabil konformációja: 1*13/6 helix



csavarodó lánc, periodicitás: 13 vázatom

Modell: perfluorobután



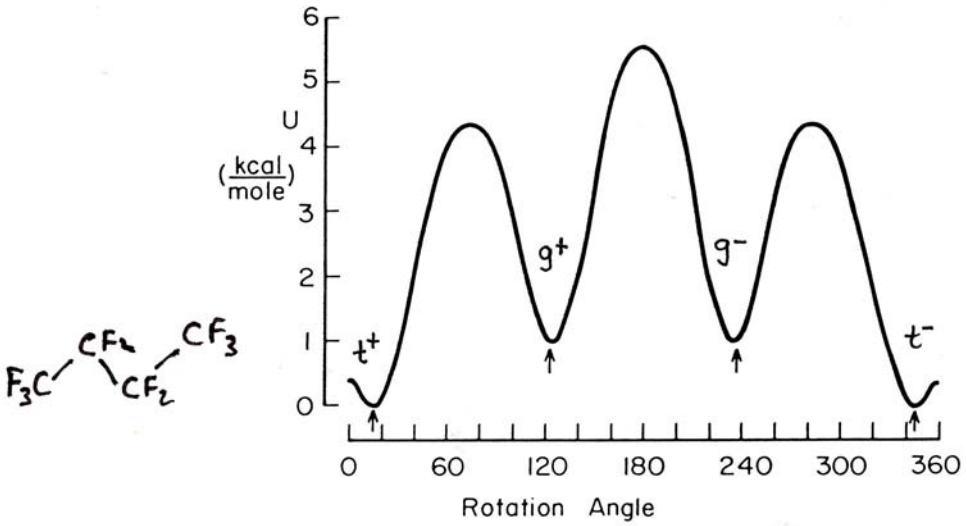


Fig. II.23 *Potential Energy of Perfluoroalkanes as a Function of the Rotation Around the C—C Bond.*
Data by Bates and Stockmayer (1968). The four rotational isomeric states are marked by arrows.

a trans konformáció felhasad:

trans$^+$, trans$^-$, $\Delta\varphi \approx \pm 14°$

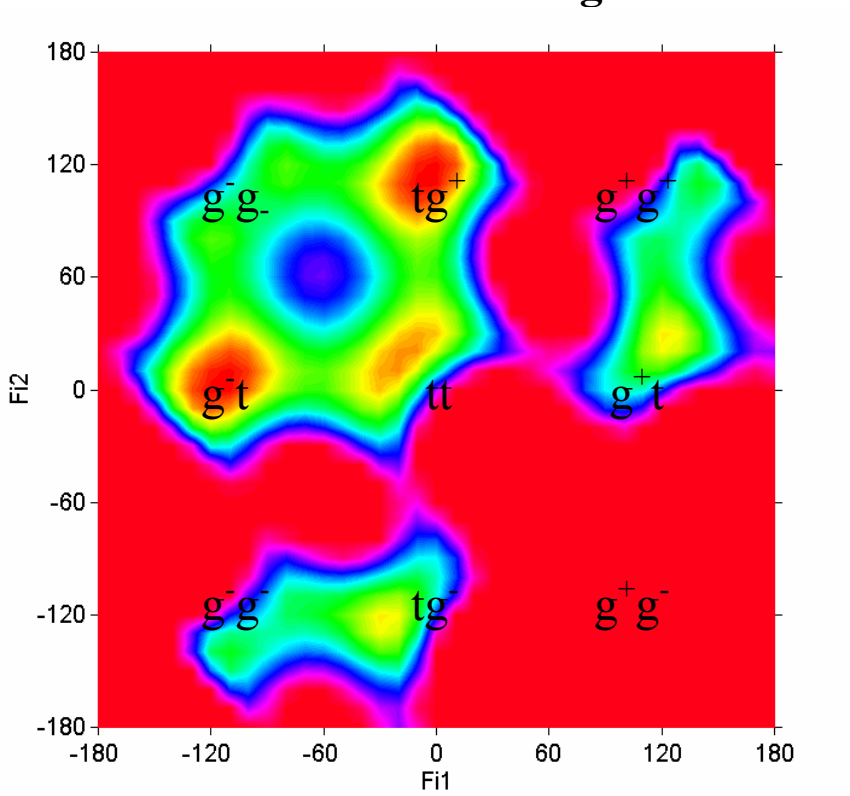
minden más X atom, vagy oldalcsoport:

nincs stabil megoldás, $(CX_2)_n$ nem létezik

Kooperativitás vinil-polimerekben:

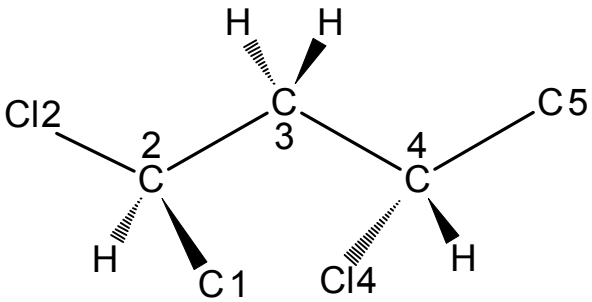
oldalcsoportok és vázatomok együttes kooperativ hatása

PVC modellek konformációs energiái

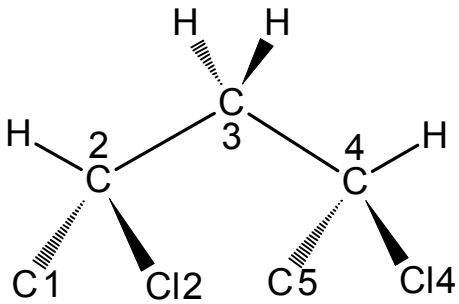


2,4-diklórpentán (izotaktikus)

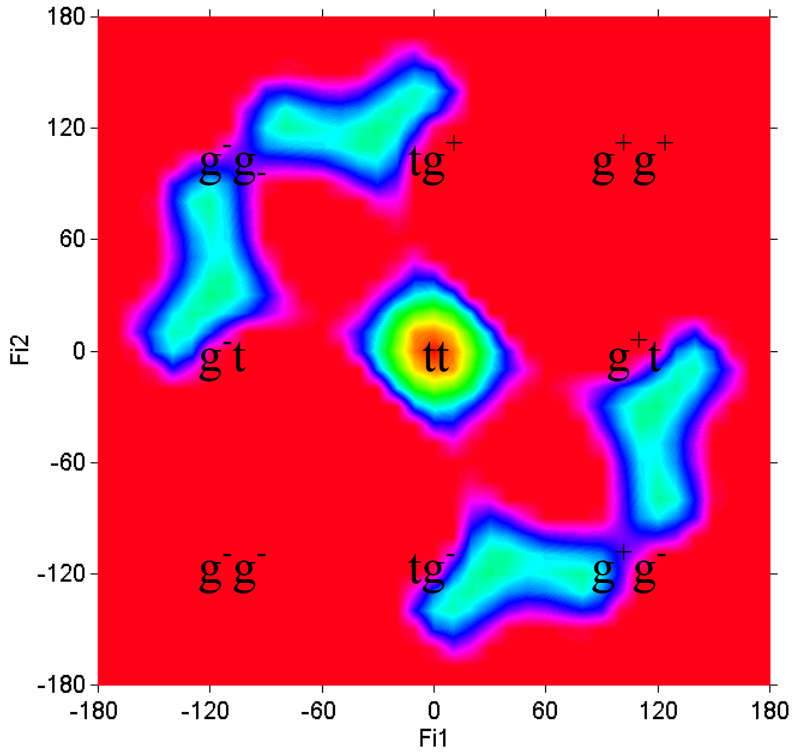
tg^+: kedvező 1-5 kölcsönhatások
→ legstabilabb konformer



g^+g^-: erősen taszító 1-5 kölcsönhatások:
d(Cl2Cl4)=d(C1C5)=2.5Å
d(CC van der Waals)=3.4Å
d(ClCl van der Waals)=3.6Å
→ nem stabil konformáció

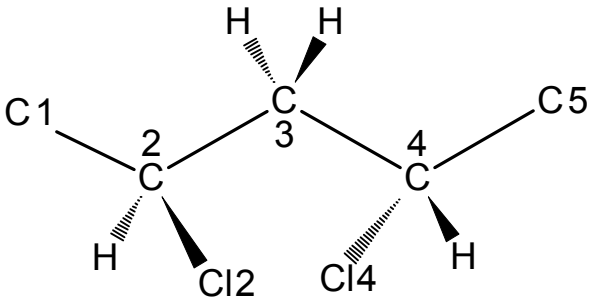


PVC modellek
konformációs energiái

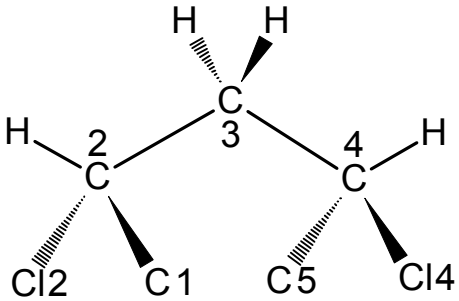


2,4-diklórpentán (szindiotaktikus)

tg^+: kedvező 1-5 kölcsönhatások
→ legstabilabb konformer



g^+g^-: erősen taszító 1-5 kölcsönhatások:
d(C1Cl4)=d(Cl2C5)=2.5Å
d(CCl van der Waals)=3.5Å
→ nem stabil konformáció



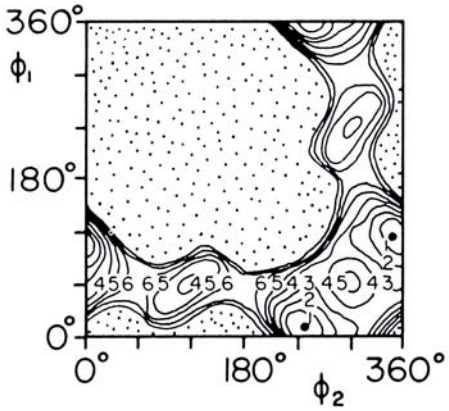


Fig. II.27 *Potential Energy (kcal/mole) of Isotactic* d *Polypropylene as a Function of Rotation Angles.*
ϕ_1, [CH_2—$CHCH_3$] and ϕ_2, [$CHCH_3$—CH_2]. According to Natta *et. al.* (1960b, 1962). Potential energy is set zero at the minima. Dotted area indicates a potential energy above 8 kcal/mole.

5.3.2. Rendezett globális konformációk: hélix- és cikcakk szerkezetek

periodikusan ismétlődő lokális konformációk:

zárt gyűrű, cikcakk, vagy hélix

mindegyik egy globális konformációnak felel meg

az $E(\varphi_i, \varphi_{i+1})$ diagramokból meghatározhatók

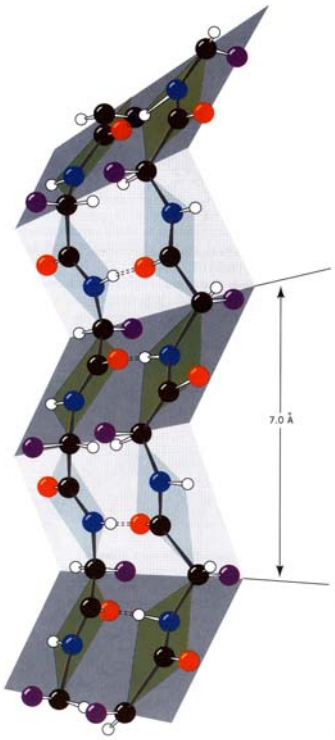


FIGURE 24.9 The β-pleated sheet or β configuration of a protein. (Figure copyrighted © by Irving Geis. From D. Voet and J. G. Voet, *Biochemistry,* 2nd ed., Wiley, New York, 1995. Used with permission.)

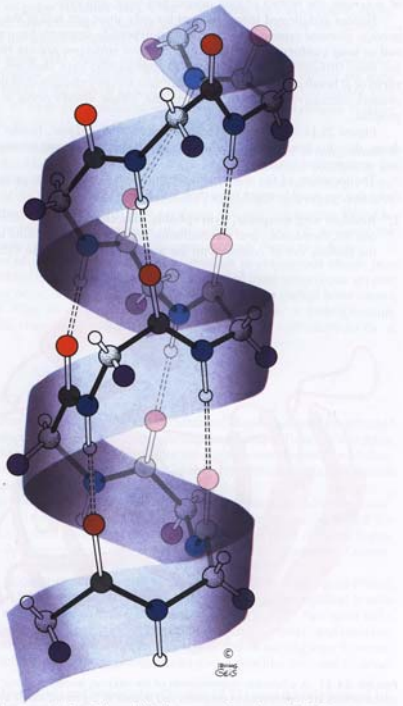
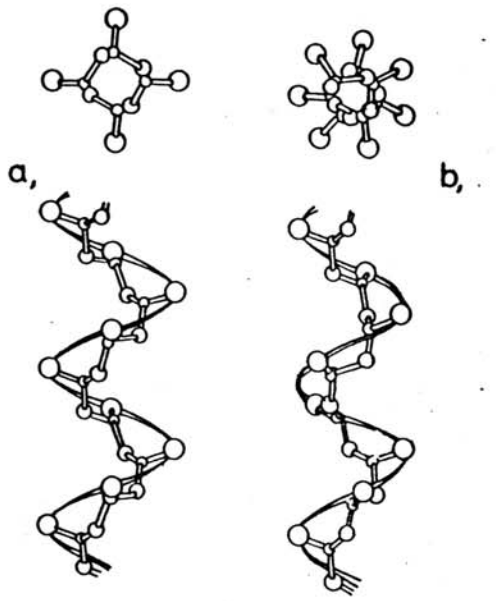
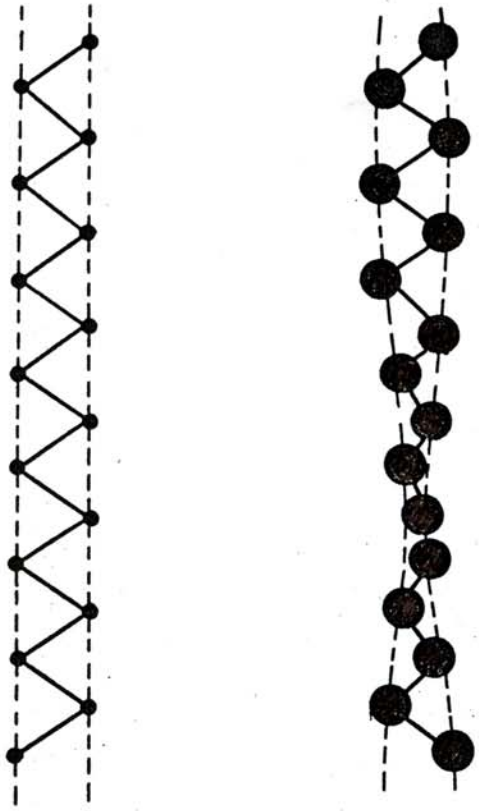


FIGURE 24.10 A representation of the α-helical structure of a polypeptide. Hydrogen bonds are denoted by dotted lines. (Figure copyrighted © by Irving Geis. From D. Voet and J. G. Voet, *Biochemistry,* 2nd ed., Wiley, New York, 1995. Used with permission.)



Az izotaktikus polipropilén kétfajta hélix szerkezete: a) menetenként négy, b) menetenként három és fél monomer



A kristályos polietilén és a TEFLON makromolekuláinak konformációi. • a CH_2, mig ● a CF_2 csoportokat jelöli

Polimer hélixek jellemzése:

az atomok koncentrikus hengerek palástján helyezkednek el
a szimmetrikusan ekvivalens atomok hélix burkológörbét írnak le
az összes hélix menetemelkedése egyforma
egyszerűsítés: csak a vázatomok helyzetét vizsgáljuk
szimmetrikusan különböző vázatomok száma: ***A***
elfordulás szöge: ω

két egymást követő, szimmetrikusan ekvivalens atom
tengelyre merőleges síkban
tengelytől mért szög

kommenzurábilis hélix:

$$p\omega=2n\pi$$

p, n, természetes számok,
az atomok helyzete a hélixen periodikusan ismétlődik
az ismétlődés periodusa: p
az ismétlődés alatt megtett fordulatok száma: n

$$\omega=2n\pi/p$$

$$p\geq n$$

az atomok a burkoló hengerbe írt p oldalú hasáb élein
helyezkednek el
ábrázolás: az elmozdulásvektor vetülete
a tengelyre merőleges síkban:
zárt p-szög, vagy csillag
jelölés: **A***p/n
ellenkező kiralitású hélix: **A***p/(p-n)

cikcakk szerkezet:
speciális hélix: p=1, 2, **A***p>1
a kristályszerkezet stabilizálja a rendezett konformációkat

Példák: polietilén: 1*2/1, cikcakk
polioximetilén: 2*1/1, cikcakk
teflon: 1*13/1, hélix
izotaktikus vinilpolimerek: 2*3/1, 2*7/2, 2*4/1, hélix
polipeptid, α-hélix: 3*18/5
polipeptid, β-redő: 3*2/1, cikcakk

5.3.3. A polimer láncok hajlékonysága, üvegesedés

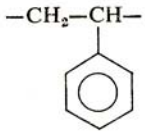
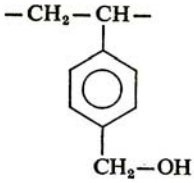
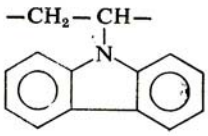
a konformációk közti energiagátak és a termikus energia viszonyától függ

$kT \ll \Delta$ merev láncok
kristályos
üvegállapotú
$kT \geq \Delta$ hajlékony láncok
gyorsan változó konformációk
Δ függ az oldalcsoportok
méretétől
egymástól való távolságától
polaritásától
Δ meghatározható az $E(\varphi_i, \varphi_{i+1})$ diagramokból
jól korrelál T_g-vel

Példák az alábbi táblázat alapján:
polaritás és méret hatása:
PE, PP, PiBu, PS
PVC, PVF, PAN
oldalcsoportok távolsága
PiBu, polidimetilsziloxán, kaucsuk
legalacsonyabb T_g: PTFE
$t^+ t^-$ felhasadás hatása

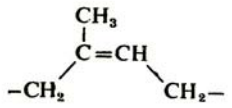
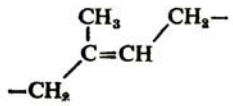
2.5. táblázat. Különböző szerkezetű polimerek T_g üvegesedési hőmérséklete

i. izotaktikus, s: szindiotaktikus, a: ataktikus

Polimer	A monomer egység konstitúciója	T_g, °C
Polietilén	$-CH_2-$	kb. −120
Polipropilén	$-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-$	−20
Poliizobutilén	$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}}H-$	kb. −70
Polisztirol		+100
Poli(*p*-vinil-benzil-alkohol)		+140
Poli(vinil-karbazol)		+150, 208
Poliakrilsav	$-CH_2-\underset{\underset{COOH}{\vert}}{CH}-$	+105
Poli(metil-akrilát)	$-CH_2-\underset{\underset{COOCH_3}{\vert}}{CH}-$	+7
Poli(etil-akrilát)	$-CH_2-\underset{\underset{COOC_2H_5}{\vert}}{CH}-$	−20

Polimer	A monomer egység konstitúciója	T_g, °C
Poli(butil-akrilát)	$-CH_2-\underset{\underset{COOC_4H_9}{\vert}}{CH}-$	−40
Poli(metil-metakrilát)	$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{COOCH_3}{\vert}}{C}}-$	+100
Poli(etil-metakrilát)	$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{\vert}}{C}}-$	+50
Poli(butil-metakrilát)	$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{COOC_4H_9}{\vert}}{C}}-$	+8
Poli(vinil-klorid) (PVC)	$-CH_2-\underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH}-$	+80
Poli(vinilidén-klorid)	$-CH_2-\overset{\overset{Cl}{\vert}}{\underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH}}-$	−17
Poli(vinil-fluorid)	$-CH_2-\underset{\underset{F}{\vert}}{CH}-$	−20
Poli(vinilidén-fluorid)	$-CH_2-\overset{\overset{F}{\vert}}{\underset{\underset{F}{\vert}}{C}}-$	−35
Poli(tetrafluor-etilén) (teflon)	$-\overset{\overset{F}{\vert}}{\underset{\underset{F}{\vert}}{C}}-\overset{\overset{F}{\vert}}{\underset{\underset{F}{\vert}}{C}}-$	−150
Polibutadién	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	−40

2.5. táblázat folytatása

Polimer	A monomer egység konstitúciója	T_g, °C
Poli(*cisz*-izoprén) (kaucsuk)		−70
Poli(*transz*-izoprén)		+70
Poli(oxi-metilén)	$-CH_2-O-$	−85
Poli(oxi-propilén)	$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-O-$	−80
Poli(dimetil-sziloxán)	$-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{Si}}}}-O-$	−120
Polietilénadipát	$\sim\!\!-(CH_2)_2-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-(CH_2)_4-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-O-$	−70
Polikaprolaktám (nylon-6)	$-NH-(CH_2)_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-$	50
Poli(vinil-alkohol)	$-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-$	85
Poliakrilnitril	$-CH_2-\underset{\displaystyle C\equiv N}{\underset{\vert}{CH}}-$	104