

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ПОЛИАКРИЛАТОВ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ

© 1999 г. Е. Г. Кипарисова, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 29.04.98 г.

Принята в печать 08.07.98 г.

По данным калориметрических измерений получены энталпии сгорания ΔH_c° , энталпии ΔH_f° , энтропии ΔS_f° , функции Гиббса ΔG_f° образования и логарифмы термодинамических констант $\lg K_f^\circ$ реакций образования из простых веществ ряда полиакрилатов и полиметакрилатов в расчете на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев для 298.15 К при стандартном давлении. Для некоторых групп полиакрилатов и полиметакрилатов выявлена зависимость ряда термохимических характеристик от состава и структуры повторяющихся мономерных звеньев.

ВВЕДЕНИЕ

Полиакрилаты и полиметакрилаты обладают большим разнообразием полезных свойств и в этой связи они находят широкое практическое применение в авиационной и автомобильной промышленности [1], лазерной технологии и приборостроении [2], медицине и других областях техники. Несмотря на это, в литературе мало данных о термохимических характеристиках указанных полимеров.

Цель настоящей работы – сбор, обработка, анализ и обобщение термохимических характеристик полиакриловой и полиметакриловой кислот и их производных: эфиров, амидов, нитрилов, цианатов и других; выявление закономерностей изменения термохимических характеристик в зависимости от состава и структуры повторяющихся мономерных звеньев, оценка значений термохимических характеристик еще не изученных полимеров на основе выявленных зависимостей термохимических характеристик от состава и структуры повторяющихся мономерных звеньев.

В результате работы получены термохимические характеристики при 298.15 К и стандартном давлении следующих полимеров: полиакриловой кислоты (I), полиметакриловой кислоты (II), полиметакрилоилксибензойной кислоты (III), полиметилакрилата (IV), полиметилметакрилата (V), поли-*n*-бутилметакрилата (VI), поли-*n*-дайтеробутил-

метакрилата (VII), полиэтил- α -цианакрилата (VIII), поли-1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата (IX), полиаллил- α -цианакрилата (X), полиаллилоксиэтил- α -цианакрилата (XI), поли-*n*-децил- α -цианакрилата (XII), полиакриламида (XIII), полиметакриламида (XIV), полиакрилонитрила (XV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученных образцов полимеров представлены в табл. 1. Полимеры получали по методикам, опубликованным в работах [3–15]. По данным РСА (использовали в основном прибор ДРОН-3), все они аморфны. Результаты элементного анализа полимеров, как правило, в пределах 0.5 мас. % соответствуют формулному составу повторяющихся мономерных звеньев. В табл. 1 приведены данные о вязкости и ММ исследуемых полимеров.

Энергии сгорания полимеров измеряли на усовершенствованном калориметре В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа. Конструкция калориметра и методика работы опубликованы в работах [16, 17]. Использовали также литературные данные по энталпиям сгорания полимеров. Отметим, что авторы работы [3] измеряли энергию сгорания в бомбовом калориметре при 20°C, используя тер-

Таблица 1. Характеристики изученных образцов полимеров

Полимер	Повторяющееся звено		Элементный анализ (расчет/эксперимент)				$M_n \times 10^{-5}$, $M_n \times 10^{-5}$, $M_w \times 10^{-5}$, [η], дл/г	Литература
	брутто-формула	M	C, %	H, %	O, %	N, %		
I	$C_3H_4O_2$	72.065	—	—	—	—	$M_n = 2.7$	[3]
II	$C_4H_6O_2$	86.092	—	—	—	—	$M_n = 2.2$ $M_n = 5.6$	[3] [4]
III	$C_{11}H_{10}O_4$	206.20	$\frac{64.07}{62.41}$	$\frac{4.89}{5.23}$	$\frac{31.04}{32.23}$	—	$M_n = 3$	[5]
IV	$C_4H_6O_2$	86.092	—	—	—	—	$M_n = 2.01$ $M_n = 1.6$	[3] [6, 7]
V	$C_5H_8O_2$	100.114	—	—	—	—	$M_n = 0.46$ $M_n = 1.6$	[3] [8]
VI	$C_8H_{14}O_2$	142.200	$\frac{67.57}{67.14}$	$\frac{9.92}{10.82}$	$\frac{22.50}{23.72}$	—	$M_w = 5.25$ $M_n = 1.55$	[9] [9]
VII	$C_8D_{14}O_2$	156.284	$\frac{61.49}{62.24}$	$\frac{18.04}{17.25}$	$\frac{20.51}{20.51}$	—	$M_w = 2.46$ $M_n = 0.34$	[9] [9]
VIII	$C_6H_7O_2N$	125.127	$\frac{57.59}{57.69}$	$\frac{5.67}{5.71}$	$\frac{25.58}{25.49}$	$\frac{11.19}{11.11}$	$[\eta] = 0.32$	[10]
IX	$C_7H_5F_4O_2N$	211.117	$\frac{39.82}{39.31}$	$\frac{2.39}{2.16}$	$\frac{35.99(F)}{35.47}$	$\frac{6.63}{6.80}$	$[\eta] = 0.43$	[11]
X	$C_7H_7O_2N$	137.138	$\frac{61.31}{60.64}$	$\frac{5.14}{5.39}$	$\frac{23.34}{24.34}$	$\frac{10.21}{9.63}$	$[\eta] = 0.16$	[12]
XI	$C_9H_{11}O_3N$	181.191	$\frac{59.66}{60.09}$	$\frac{6.12}{5.91}$	$\frac{26.49}{26.22}$	$\frac{7.73}{7.78}$	$[\eta] = 0.24$	[13]
XII	$C_{14}H_{23}O_2N$	237.340	$\frac{70.85}{71.19}$	$\frac{9.76}{9.35}$	$\frac{13.49}{13.89}$	$\frac{5.90}{5.57}$	$[\eta] = 0.43$	[14]
XIII	C_3H_5ON	71.079	—	—	—	—	$M_n = 1.15$	[3]
XIV	C_4H_7ON	85.106	—	—	—	—	—	[6]
XV	C_3H_3N	53.064	—	—	—	—	$M_n = 0.53$ $M_n = 1.4$	[3] [15]

мометр Бекмана. При обработке этих данных на-
ми сделаны необходимые поправки [17].

В опытах по сжиганию полимеров III, VI–XII в
качестве вспомогательного вещества использо-
вали бензойную кислоту. Для каждого полимера

проводили 7–9 сожжений. Анализ газообразных
продуктов сгорания в них показал, что количество
 CO_2 практически полностью соответствует фор-
мульному составу сжигаемых полимеров. При
расчете мольной энергии сгорания полимера в ус-
ловиях калориметрической бомбы ΔU_c вносили

Таблица 2. Энталпии сгорания и термодинамические параметры образования ряда полиакрилатов и полиметакрилатов при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа в расчете на 1 моль повторяющегося звена полимеров

Полимер	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$, Дж/моль К	$-\Delta G_f^\circ$, кДж/моль	$\lg K_f^\circ$
	кДж/моль				
I (c)	1389.9 ± 1.8	362.3 ± 1.8	362.2 ± 1.5	254.3 ± 2.2	44.55
II (c)	1790.9 ± 2.2	640.6 ± 2.2	504.1 ± 3.9	490.3 ± 3.4	85.89
III (c)	5017.3 ± 3.1	854 ± 3	651 ± 2	660 ± 3.6	115.61
IV (в.э)	2003.8 ± 2.0	928.9 ± 2.0	973.6 ± 4.1	638.6 ± 3.2	111.86
V (c)	2656.3 ± 2.1	454.6 ± 2.1	610.8 ± 5.2	272.5 ± 3.9	47.73
VI (в.э)	4669.8 ± 2.5	479.1 ± 2.5	924.1 ± 0.8	203.6 ± 3.3	34.67
VII (в.э)	4653.9 ± 3.3	567.8 ± 3.3	956.4 ± 1.0	282.6 ± 4.3	49.50
VIII (c)	3079.0 ± 1.0	282.4 ± 1.0	596.1 ± 0.9	104.7 ± 1.3	18.34
IX (c)	—	—	778.7 ± 2.4	—	—
X (c)	3557.3 ± 2.1	197.7 ± 2.1	567.5 ± 1.5	28.5 ± 2.5	4.992
XI (c)	4696.5 ± 0.8	417.1 ± 0.8	871.2 ± 1.3	157.4 ± 1.2	27.57
XII (в.э)	8311.5 ± 1.8	484.7 ± 1.8	1418.3 ± 3.1	61.8 ± 2.7	10.83
XIII (c)	1549.0 ± 1.8	346.1 ± 1.8	(923)	(71)	(12.4)
XIV (c)	(2002)	(573)	559.8 ± 1.0	(403)	(70.6)
XV (c)	1635.2 ± 1.3	259.9 ± 1.3	234.7 ± 0.7	189.9 ± 1.5	33.27

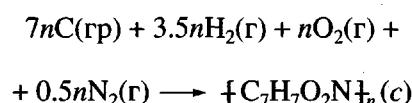
обычные термохимические поправки на сгорание вспомогательного вещества, хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, образование раствора HNO_3 . По значениям ΔU_c вычисляли мольную энергию сгорания полимера при стандартном давлении ΔU_c° , а затем энталпию сгорания ΔH_c° . Методика расчетов аналогична методике, описанной нами в работе [16].

Энталпии сгорания соединений I, II, IV, V, XIII и XV получены по данным об энергиях сгорания этих соединений, опубликованным в работе [3]. Кроме того, авторы этой работы проводили измерения при 293 К. Нами предпринята попытка пересчета полученных значений ΔH_c° при 293 К к значениям при 298.15 К. Однако конкретные расчеты по формуле Кирхгоффа показали, что различие значений ΔH_c° при двух указанных температурах на ~1 порядок меньше погрешнос-

тей экспериментальных измерений; по этой причине приняли, что ΔH_c° при 293 К равна ΔH_c° при 298.15 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов термохимических параметров полиакрилатов и полиметакрилатов приведены в табл. 2. Энталпии сгорания ΔH_c° вычислены по значениям энергий сгорания полимеров ΔU_c° при стандартном давлении, которые в свою очередь рассчитаны по экспериментально измеренным энергиям сгорания ΔU_c . Данные табл. 2 относятся к реакциям, аналогичным приведенной в качестве примера реакции образования полиэтил- α -цианакрилата



В уравнении реакции в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр – углерод в форме графита, г – газообразный, с – стеклообразный.

По значениям ΔH_c° , энталпиям образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа [18] вычислили энталпии образования соединений I–VIII, X–XIII, XV. Методика расчета описана в работе [17].

По абсолютным значениям энтропий изученных полимеров при $T = 298.15$ К и стандартном давлении [4–10, 12–15], а также энтропиям углерода в форме графита, газообразных водорода, кислорода и азота вычислили энтропии образования ΔS_f° полимеров для тех же физических условий. ΔS_f° полимера I рассчитана по данным об абсолютной энтропии соединения I, вычисленной в соответствии с третьим началом термодинамики, исходя из температурной зависимости теплоемкости в области 5–340 К, полученной недавно в лаборатории авторов. Функции Гиббса образования ΔG_f° полимеров определена по значениям ΔH_f° и ΔS_f° для них по формуле

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - 298.15 \Delta S_f^\circ \quad (1)$$

Логарифмы термодинамических констант равновесия реакций образования полимеров из простых веществ вычислили по значениям ΔG_f° по уравнению

$$\lg K_f^\circ = -\Delta G_f^\circ / 2.303 R 298.15 \quad (2)$$

Авторы работ [3, 7] опубликовали значения ΔH_c° для соединения IV – соответственно -2014.5 ± 2.2 и -1992.8 ± 1.7 кДж/моль. В обеих публикациях не приведен результат анализа газообразных продуктов горения. Анализ приведенных результатов по сжиганию не дает основания для предпочтения какого-либо одного из приведенных значений ΔH_c° . В этой связи в расчетах термохимических параметров образования соединения IV мы использовали среднеарифметическое значение ΔH_c° из работ [3] и [7].

Для полимера V опубликовано несколько значений ΔH_c° : -2624.4 ± 26.2 кДж/моль [19], -2668.1 ± 1.7 [21], -2605.3 ± 2.1 [20] и -2644.5 ± 2.5 [3]. Кроме того, мы рассчитали для него $\Delta H_c^\circ = -2682.0 \pm 1.2$ кДж/моль, исходя из экспериментально полученных энталпий полимеризации метилметакрилата в массе при 300 К [22] и стандартной энталпии сгорания его [23] по уравнению

$$\Delta H_n^\circ = \Delta H_c^\circ(M) - \Delta H_c^\circ(\Pi),$$

где ΔH_n° , $\Delta H_c^\circ(M)$, $\Delta H_c^\circ(\Pi)$ – энталпии полимеризации, сгорания мономера и полимера. Видно, что приведенные значения ΔH_c° лежат в пределах $-2605.3 \dots -2682.0$ кДж/моль и различия их в несколько раз превышают погрешности приведенных величин. Проанализировав данные экспериментов, мы пришли к выводу, что достаточно надежными можно считать значения ΔH_c° , полученные в работах [3, 21]. Правда, различие значений ΔH_c° в них составляет 24 кДж/моль, что в ~ 10 раз превышает погрешности измерений расчетов. Поскольку трудно указать причины, по которым можно было бы отдать предпочтение одному из приведенных значений величины, мы также приняли среднеарифметическое значение этих двух величин как правильное $\Delta H_c^\circ = -2656.3 \pm 2.1$ кДж/моль и использовали его в последующих расчетах энталпии и функции Гиббса образования соединения V (табл. 2).

Для полимера III ΔH_c° рассчитана по энталпиям полимеризации и сгорания метакрилоксибензойной кислоты [5]. Энталпию сгорания соединения XIV оценили, используя значения ΔH_c° для соединения XIII и вклад в ΔH_c° , связанный с заменой атома водорода в полимере XIII на CH_2 -группу в полимере XIV, приравняв его к разности ΔH_c° соединений IV и V. ΔH_f° рассчитали по закону Гесса, энтропию образования ΔS_f° для полимера XIII оценили аналогично тому, как это сделали для ΔH_c° : по значению ΔS_f° полимера XIV с учетом вклада группы CH_2 в ΔS_f° , рассчитанного по разности ΔS_f° для соединений IV и V. ΔG_f° и $\lg K_f^\circ$ полимера XIV вычислили по формулам (1) и (2).

Таблица 3. Термохимические характеристики ряда полиакрилатов и полиметакрилатов в аморфном состоянии, рассчитанные по уравнениям (3)–(14) для $T = 298.15$ К и стандартного давления

Полимер	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$, Дж/моль К	$-\Delta G_f^\circ$, кДж/моль
	кДж/моль			
Полиэтилакрилат	2658	954	1076	633
Полипропилакрилат	3312	980	1179	628
Полибутилакрилат	3966	1005	1282	622
Полиметил- α -цианакрилат	2425	282	493	110
Полипропил- α -цианакрилат	3733	308	699	99
Полибутил- α -цианакрилат	4387	334	802	94
Полиамил- α -цианакрилат	5041	360	905	89
Полигексил- α -цианакрилат	5695	385	1008	83
Полигептил- α -цианакрилат	6349	411	1110	78
Полиоктил- α -цианакрилат	7003	437	1213	72
Полинонил- α -цианакрилат	7657	462	1316	67
Полиэтилметакрилат	3328	463	715	250
Полипропилметакрилат	3999	471	820	227

Далее, по данным табл. 2 получены зависимости термохимических характеристик изученных поли- α -цианакрилатов от числа атомов углерода n в эфирных группах повторяющихся мономерных звеньев соответствующих макромолекул при $T = 298.15$ К и стандартном давлении. Если предположить, что группа CH_2 , на которую отличаются друг от друга повторяющиеся мономерные звенья соседних поли- α -цианакрилатов, вносит аддитивный вклад в соответствующие свойства, то для термохимических характеристик поли- α -цианакрилатов в аморфном состоянии, исходя из данных табл. 2, имеем

$$\Delta H_c^\circ = -1770.8 - 654.1n \quad (3)$$

$$\Delta H_f^\circ = -231.8 - 25.3n \quad (4)$$

$$\Delta S_f^\circ = -390.5 - 102.8n \quad (5)$$

$$\Delta G_f^\circ = -115.5 + 5.4n, \quad (6)$$

где ΔH_c° , ΔH_f° , ΔG_f° – в кДж/моль, ΔS_f° – в Дж/моль К.

Если верно то же предположение и для полиметакрилатов, то по данным табл. 2 для них по аналогии с предыдущим получим

$$\Delta H_c^\circ = -1985.1 - 671.2n \quad (7)$$

$$\Delta H_f^\circ = -446.4 - 8.2n \quad (8)$$

$$\Delta S_f^\circ = -506.4 - 104.4n \quad (9)$$

$$\Delta G_f^\circ = -295.4 + 22.9n \quad (10)$$

Предположив также, что вклад группы CH_2 , находящейся в алкильном радикале эфирной группы, в соответствующие свойства у полиакрилатов такой же, как у CH_2 -группы полицианакрилатов и, используя значения термохимических параметров образования полиметилакрилата, мы получили уравнения для полиакрилатов в аморфном состоянии

$$\Delta H_c^\circ = -1349.7 - 654.1n \quad (11)$$

$$\Delta H_f^\circ = -903.6 - 25.3n \quad (12)$$

$$\Delta S_f^\circ = -870.8 - 102.8n \quad (13)$$

$$\Delta G_f^\circ = -644.0 + 5.4n \quad (14)$$

В табл. 3 представлены термохимические параметры образования некоторых полиакрилатов, поли- α -цианакрилатов и полиметакрилатов, вычисленные по уравнениям (3)–(14).

Погрешности приведенных значений приблизительно те же, что и для полученных по экспериментальным данным: $\Delta H_c^\circ = 0.07\%$, $\Delta H_f^\circ = 0.5$, $-\Delta S_f^\circ = 0.4$, $\Delta G_f^\circ = 2.0\%$.

В заключение отметим, что повторяющиеся мономерные звенья полимеров II и I отличаются друг от друга по составу на группу CH_2 , которой соответствует вклад в ΔH_c° , равный 401 кДж/моль (разность ΔH_c° (II) – ΔH_c° (I)); различие соединений V и IV по составу такое же, но соответствующий вклад существенно больше 652.5 кДж/моль, хотя в обоих случаях группы CH_2 находятся в составе метильного радикала при атоме углерода, входящем в скелет макромолекулы. Однако рассмотренные полимеры относятся к разным классам – поликислотам и полизэфиром соответственно. Таким образом, вклад группы CH_2 в термохимические характеристики у поликислот существенно меньше, чем у полизэфиров.

Вклад в ΔH_c° в расчете на группу CH_2 , находящуюся в алкильном радикале эфирной группы, составляет 671.3 кДж/моль, что несколько больше, чем в предыдущем случае. Из рассмотренного следует, что вклад группы CH_2 в то или иное свойство, в частности в ΔH_c° , существенно зависит от класса рассматриваемого соединения, а также от положения ее в структуре повторяющихся мономерных звеньев полимеров. Не сомневаясь в правильности определения ΔH_c° для рассмотренных соединений, все же кажется, что различие вкладов группы CH_2 в ΔH_c° II–I, V–IV, VI–IV слишком велико. В этой связи напрашивается вывод о том, что значение ΔH_c° соединения II, возможно, несколько занижено и, по-видимому, должно быть проверено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 2.
2. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1966.

3. Girdhar H.L., Peerzada G.M., Handoo D. // Fuel. 1985. V. 64. № 7. P. 1011.
4. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В., Медентьева Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1699.
5. Лебедев Б.В., Лебедев Н.К., Кипарисова Е.Г., Есаян Е.К., Голова Л.К., Америк Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 909.
6. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1967. Вып. 2. С. 36.
7. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Селиванов В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 1. С. 24.
8. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1971. Вып. 1. С. 8.
9. Лебедев Б.В., Кулагин Т.Г., Смирнова Н.Н., Кипарисова Е.Г., Новоселова Н.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 581.
10. Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 614.
11. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Новоселова Н.В., Сенченя Н.Г., Магер К.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1466.
12. Кипарисова Е.Г., Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Гусева Т.И., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 615.
13. Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Гусева Т.И., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2602.
14. Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Сенченя Н.Г., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 13.
15. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Мартыненко Л.Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1640.
16. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
17. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Ч. 2.
18. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–5.
19. Krekeler K., Klimke P.M. // Kauststoffe. 1965. В. 55. № 9. С. 758.
20. Лебедева Н.Д., Масалитинова Т.Н., Олейникова Т.П., Гутнер Н.М., Вилесова М.С., Айзенштадт Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2037.
21. Рабинович И.Б., Павлинов Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 416.
22. Dainton F.S., Ivin K.J., Walmsley A.G. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. № 12. P. 1784.
23. Сталь Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.

Thermochemical Parameters of a Series of Poly(acrylates) and Poly(methacrylates)**E. G. Kiparisova and B. V. Lebedev***Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia*

Abstract—Using calorimetry data, the enthalpies of combustion ΔH_c° ; the thermodynamic functions of formation ΔH_f° , ΔS_f° , and the Gibbs function ΔG_f° ; and the logarithms of thermodynamic equilibrium constants $\lg K_f^\circ$ for the reactions of polymer formation from simple substances per mol of the repeating monomer unit were calculated for a series of poly(acrylates) and poly(methacrylates). It was shown that, for some groups of poly(acrylates) and poly(methacrylates), the thermochemical characteristics depend on the composition and structure of the repeating monomer units.