

УДК 541.64:536.7:547.1'128

**ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА
В ОБЛАСТИ 0—350° К**

Лебедев Б. В., Мухина Н. Н., Кулагина Т. Г.

В вакуумном адиабатическом калориметре измерена теплоемкость C_p° полидиметилсилоксана (ПДС) в области 8—332° К с точностью 0,2%. Определены значения T_c , $T_{\text{пл}}^\circ$, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$. Рассчитаны функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ аморфного и кристаллического (к) ПДС для области 0—350° К. Оценены значения $S^\circ(0)$ и $S_{\text{жид}}^\circ$ стеклообразного (с) полимера, а также $H_c^\circ(0) - H_c^\circ(0)$. Определены энталпии полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D_3) и октаметилциклотрасилоксана (D_4) в мас- се в высокомолекулярный ПДС при 298° К. Рассчитаны ΔH_n° , ΔS_n° и ΔG_n° процессов полимеризации D_3 и D_4 для области 0—350° К. Термодинамическая разрешенность полимеризации D_4 обусловлена возрастанием энтропии в этом процессе.

Исследование термодинамических свойств полидиметилсилоксана (ПДС) и термодинамических критериев реакции его получения путем полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D_3) и октаметилциклотетрасилоксана (D_4) в широкой области температур представляет интерес для технологии синтеза и переработки этого полимера, а также в связи с исследованием процессов твердофазной полимеризации органоцикlosилианов [1, 2]. Ряд термодинамических свойств ПДС изучен в работах [3, 4]. Опубликованы результаты калориметрических определений энталпии полимеризации D_3 и D_4 в ацетоновом растворе [5] и D_3 в массе [1, 6].

Исследованные образцы. В работе использовали ПДС и D_4 . Образец ПДС готовили из промышленного полимера, который очищали путем переосаждения из толуольного раствора этиловым спиртом и высушивали до постоянного веса в вакууме при обычной температуре. Элементный анализ образца показал соответствие его состава формуле повторяющегося звена полимера. Найдено, %: С 31,97; Н 8,24; Si 37,39; О 22,40; вычислено, %: С 32,40; Н 8,16; Si 37,88; О 21,58. Средневязкостную молекулярную массу ($M_v \sim 6 \cdot 10^5$) определяли по вязкости бензольных растворов ПДС. Степень кристалличности $\alpha = 67\%$ находили по нашим калориметрическим данным об увеличении теплоемкости при расстекловывании аморфной части ПДС исследованного образца $\Delta C_p^\circ(\alpha) = 10,0 \text{ Дж}^\circ/\text{К}\cdot\text{моль}$ и полностью аморфного полимера $\Delta C_p^\circ(\alpha=0) = 30,3 \text{ Дж}^\circ/\text{К}\cdot\text{моль}$ при температуре T_c по уравнению в [7]

$$\alpha = 100[1 - \Delta C_p^\circ(\alpha) / \Delta C_p^\circ(\alpha=0)] \quad (1)$$

Образец D_4 приготовлен А. Г. Кузнецовой. По данным ГЖХ, содержание примесей в нем было ~0,5%.

Аппаратура и методика. Для измерения теплоемкости C_p° ПДС, температур и энталпий его физических переходов использовали адиабатический вакуумный калориметр с автоматической системой регулирования адиабатичности условий измерения. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [8]. Надежность его работы проверяли посредством измерения C_p° ряда эталонных веществ. Использованные нами аппаратура и методика позволили измерять C_p° твердых и жидких веществ с точностью 0,2%. Энталпию растворения ПДС и D_4 в ацетоне измеряли в изотермическом калориметре, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в [9].

Теплоемкость. Теплоемкость ПДС (рис. 1) измерена в области 8—332° К с точностью 0,2%. Масса изученного образца $7,7740 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, теп-

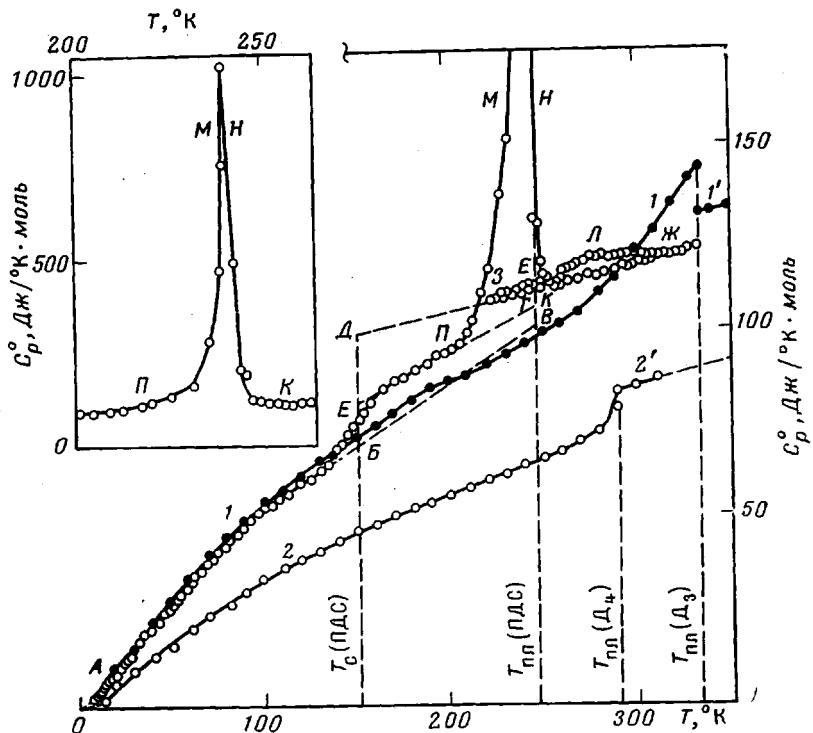


Рис. 1. Теплоемкость ПДС кристаллического ($AB\bar{B}$), стеклообразного ($\bar{A}\bar{B}$), высокозластичного ($\bar{A}\bar{E}$), жидкого ($E\bar{J}$), 67%-ной кристалличности ($ABEG$), кажущаяся теплоемкость в интервале плавления ($PMHK$) (в меньшем масштабе приведена слева), смеси жидкости и кристаллов (~3%) ($K\bar{L}\bar{J}$); теплоемкость D_3 [21]: кристаллического (1), жидкого (1'); теплоемкость D_4 [22]: кристаллического (2), жидкого (2'). Для всех веществ приведены C_p° в расчете на одно силоксановое звено

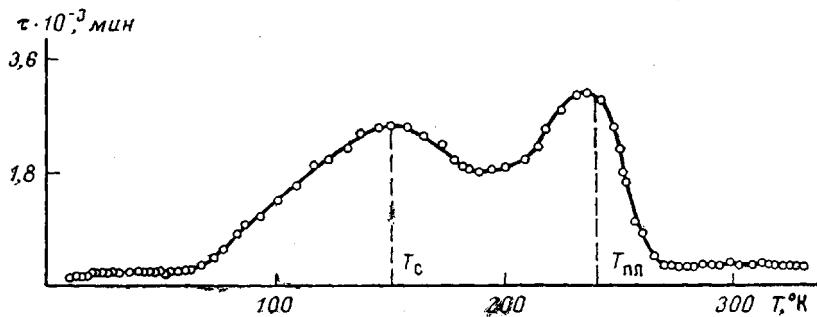


Рис. 2. Время установления теплового равновесия в калориметре с веществом после выключения нагрева

лоемкость ее составляла ~75% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 27 сериях измерений получено 127 экспериментальных точек C_p° . Усреднение C_p° проводили графически. Разброс экспериментальных значений C_p° около усредняющей кривой $C_p^\circ=f(T)$ был в основном в пределах 0,2%, причем 80% точек лежат непосредственно на кривой $C_p^\circ=f(T)$.

Перед началом измерений калориметр с веществом охлаждали жидким азотом или гелием, при этом всякий раз ПДС переохлаждался приблизительно на 30° ниже температуры плавления $T_{пп}=246 \pm 1$ К, а затем самоизвольно частично кристаллизовался. При последующем нагревании полимера в процессе измерения C_p° расстекловывание аморфной части об-

разца начиналось при $\sim 130^\circ\text{K}$, хотя связанное с ним резкое увеличение C_p° наблюдалось в интервале $142\text{--}160^\circ\text{K}$. Разрыв кривой $C_p^\circ=f(T)$ в интервале $205\text{--}265^\circ\text{K}$ обусловлен плавлением кристаллической части полимера. При $T > T_{\text{пл}}$ кривую C_p° ПДС описывалась кривыми $KЛЖ$ и $KЖ$ (рис. 1). Кривую $KЛЖ$ получали всякий раз, когда C_p° ПДС измеряли сразу после плавления его. Если расплав подвергали отжигу, то получали кривую $KЖ$. Полагаем, что $KЖ$ описывает C_p° жидкого ПДС, а $KЛЖ$ — кажущуюся теплоемкость смеси жидкости и кристаллов. Наличие кристаллов ПДС в его расплаве при $T > T_{\text{пл}}$, по-видимому, можно объяснить перегревом кристаллов — явлением, наблюдавшимся и для других полимеров [10]. Коли-

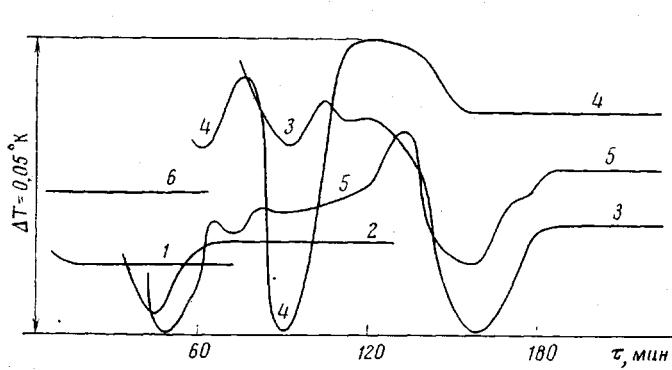


Рис. 3

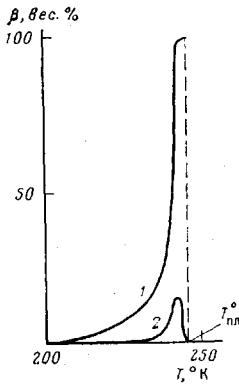


Рис. 4

Рис. 3. Самопроизвольный дрейф температуры калориметра с веществом в процессе установления теплового равновесия: 1 — 30°K , 2 — 80°K , 3 — 110°K , 4 — 180°K , 5 — 240°K , 6 — 300°K

Рис. 4. Зависимость доли расплава кристаллической части образца ПДС 67%-ной кристалличности от температуры (1) и распределения кристаллов по их $T_{\text{пл}}$ (2)

чество кристаллов в смеси ($\sim 3\%$) оценено по теплоте, пошедшей на их плавление, найденной путем интегрирования $C_p^\circ=f(T)$ по кривым $KЛЖ$ и $KЖ$. Особенностью ПДС является его высокая молекулярная подвижность при низких температурах [11]. При измерении C_p° это свойство ПДС проявилось, в частности, в том, что после выключения нагрева калориметра с веществом в области $60\text{--}270^\circ\text{K}$ время наступления теплового равновесия τ в системе (калориметр с веществом) было необычно большим (рис. 2), хотя в качестве теплообменного газа, как обычно, при измерении C_p° полимеров [8] использовали гелий, которым наполняли предварительно вакуумированный калориметр с веществом до давления $\sim 2,5\text{ kPa}$ при $\sim 300^\circ\text{K}$. В течение времени τ наблюдали сложную зависимость самопроизвольного изменения температуры ΔT системы, находящейся в адиабатических условиях. Наиболее характерные графики $\Delta T-\tau$ приведены на рис. 3. При $T < 60^\circ\text{K}$ и $T > 270^\circ\text{K}$ τ и $\Delta T-\tau$ (кривые 1 и 6, рис. 3) были обычными для полимеров при $T < T_c$ и $T > T_{\text{пл}}$.

Термодинамика плавления. Для определения $T_{\text{пл}}$ исследованного образца и термодинамически равновесной температуры плавления ПДС $T_{\text{пл}}^\circ$ измерили ряд равновесных температур плавления T_F в зависимости от доли расплава F .

F	0,44	0,54	0,63	0,95
$T_F, ^\circ\text{K}$	233	237	239	244

По зависимости T_F-F^{-1} нашли $T_{\text{пл}}=246^\circ\text{K}$ и $T_{\text{пл}}^\circ=253^\circ\text{K}$ при $F^{-1}=1$ и $F^{-1}=0$ соответственно.

Энталпию плавления ПДС (табл. 1) измеряли методом непрерывного ввода теплоты [12].

Таблица 1

Результаты опытов по определению энталпии плавления ПДС

Опыт, №	Условия кристаллизации и плавления полимера	$\alpha, \%$	$\Delta H_{пл}^{\circ}(\alpha)$	$\Delta H_{пл}^{\circ}(a=100\%)$
			кДж/моль^{-1}	
1	Кристаллизовали при непрерывном охлаждении расплава от 320 до 170°К со скоростью $v=3 \cdot 10^{-3}$ град/сек; при плавлении полимер нагревали от 170 до 320°К; $v=0,7$ град/сек	69	3,232	4,684
2	Кристаллизовали при непрерывном охлаждении расплава от 320 до 170°К, $v=0,1$ град/сек; при плавлении полимер нагревали от 170 до 320°К; $v=0,7$ град/сек.	67	2,980	4,448
3	Кристаллизовали так же, как в опыте 2; при плавлении нагревали импульсным методом в процессе измерения кажущейся теплоемкости в интервале плавления	67	3,010	4,493
Среднее			$4,54 \pm 0,12$	

Таблица 2

Термодинамические функции ПДС

$T, ^{\circ}\text{К}$	$C_p^{\circ}, \text{Дж}/^{\circ}\text{К}\cdot\text{моль}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \text{кДж/моль}$	$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0), \text{Дж}/^{\circ}\text{К}\cdot\text{моль}$	$-(G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)), \text{кДж/моль}$
Кристаллическое состояние				
5	0,4072	0,0005	0,1222	0,0001
10	2,790	0,0076	1,018	0,0025
15	5,830	0,0291	2,714	0,0116
20	8,800	0,0659	4,809	0,0303
25	11,80	0,1174	7,092	0,0599
30	14,91	0,1842	9,519	0,1014
40	21,05	0,3640	14,65	0,2221
50	26,95	0,6042	19,99	0,3952
100	53,10	2,641	47,19	2,078
150	69,80	5,710	71,84	5,066
200	87,15	9,630	94,28	9,225
Жидкое состояние				
273,15	114,7	21,63	144,4	17,82
298,15	117,8	24,54	154,6	21,56
350	124,6	30,82	174,0	30,09
Стеклообразное состояние				
151	70,12	5,780	72,31	5,138
Высокоэластичное состояние				
151	100,4	5,780	72,31	5,138
200	105,9	10,83	101,3	9,420
246	111,5	15,83	123,6	14,82

Перед началом каждого опыта по плавлению ПДС измеряли C_p° и определяли значение $\Delta C_p^{\circ}(\alpha)$ при T_c , необходимые для расчета α по уравнению (1). Пересчет $\Delta H_{пл}^{\circ}(\alpha)$ к значениям $\Delta H_{пл}^{\circ}(\alpha=100)=100 \cdot \Delta H_{пл}^{\circ}(\alpha)/\alpha$. Энтропия плавления рассчитана при условии изотермичности плавления ПДС $\Delta S_{пл}^{\circ}=18,6 \pm 0,6 \text{ Дж}/^{\circ}\text{К}\cdot\text{моль}$.

Интересно отметить, что $\Delta H_{пл}^{\circ}$ и $\Delta S_{пл}^{\circ}$ ПДС близки к соответствующим значениям для натурального каучука: 4,39 кДж/моль и 14,6 Дж/ $^{\circ}\text{К}\cdot\text{моль}$ [13].

На рис. 4 представлены результаты калориметрического исследования процесса плавления ПДС 67%-ной кристалличности. Количество кристал-

лов β , расплавившихся в интервале $200^\circ\text{K} - T$, рассчитывали по формуле $\beta = 100 \cdot \Delta H_{\text{пл}}^\circ / \Delta H_{\text{пл}}^\circ$ ($\alpha = 67$), где $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ — количество теплоты, пошедшее на плавление кристаллов в рассматриваемом интервале температуры, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ рассчитывали графически по кривым ПМНК и ПГК (рис. 1). Около 70% кристаллов плавилось в сравнительно узком интервале температур (240 — 244°K). Кривая 2 показывает распределение кристаллов ПДС по их $T_{\text{пл}}$.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций ПДС в аморфном и кристаллическом состояниях (табл. 2) мы использовали допущения, аналогичные опубликованным нами для полипентенамира [14]. Теплоемкость ПДС 67%-ной кристалличности экстраполировали от 8 до 0°K по функции Дебая

$$C_p^\circ = 6,947 \cdot D(69/T), \quad (2)$$

где численные параметры подобраны так, что уравнение (2) описывает экспериментальные значения C_p° полимера с точностью 0,25% в интервале 8 — 15°K .

Расчеты $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ выполнены численным интегрированием по соответствующим зависимостям $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ по методу Симпсона на ЭВМ. Величина $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ вычислена по уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Термодинамические параметры стеклования. Расстекловывание ПДС происходило в интервале 130 — 160°K . $T_c = 151 \pm 1^\circ\text{K}$ найдена методом [15] по температурной зависимости энтропии. Энтропия ПДС в стеклообразном состоянии при 0°K $S^\circ(0) = 8,9 \pm 0,5 \text{ Дж}^\circ\text{K} \cdot \text{моль}$ и разность нулевых энталпий стеклообразного и кристаллического полимера $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = 2,7 \pm 0,1 \text{ кДж/моль}$ вычислены по уравнениям (3) и (4) и данным табл. 2

$$S^\circ(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}} (C_{p,k}^\circ - C_{p,a}^\circ) d \ln T + \Delta S_{\text{пл}}^\circ \quad (3)$$

$$H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}} (C_{p,k}^\circ - C_{p,a}^\circ) dT + \Delta H_{\text{пл}}^\circ, \quad (4)$$

где $C_{p,k}^\circ$ и $C_{p,a}^\circ$ — температурная зависимость теплоемкости ПДС в кристаллическом и аморфном состояниях (рис. 1). Энтропия смешения $S_{\text{см}}^\circ$ в кристаллическом и аморфном ПДС, обусловленная наличием молекул разной длины, из-за высокой средней степени полимеризации ($\bar{P}_n = 8 \cdot 10^3$) близка к нулю [16].

Из энтропийной диаграммы ПДС, построенной по энтропиям различных физических состояний полимера, нашли $T_2 = 120 \pm 1^\circ\text{K}$, аналогично тому, как это делали в [17]. Согласно [18], T_2 — гипотетическая температура, при которой конфигурационная энтропия $S_{\text{конф}}^\circ$ полимера в стеклообразном состоянии равна нулю. В работе [19] предложена формула для расчета $S_{\text{конф}}^\circ$

$$S_{\text{конф}}^\circ = \int_{T_2}^{T_c} \Delta C_p^\circ (\alpha=0) d \ln T \quad (5)$$

Подставив в выражение (5) соответствующее значение для ПДС, получили $S_{\text{конф}}^\circ = 7,0 \text{ Дж}^\circ\text{K} \cdot \text{моль}$ — значение, близкое к $S^\circ(0)$ ПДС.

В работе [20] показано, что для стеклюющих веществ $T_c/T_2 = 1,29 \pm 0,13$. Это соотношение справедливо и для ПДС: $T_c/T_2 = 151^\circ\text{K}/120^\circ\text{K} = 1,26$.

Таблица 3

Термодинамические параметры процесса полимеризации D_3 и D_4

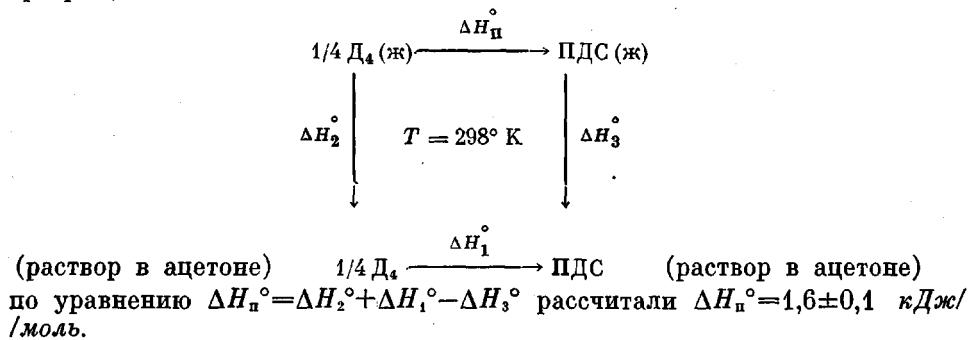
$T, ^\circ\text{K}$	Физическое состояние мономера и полимера *	$-\Delta H^\circ_{\text{п}},$ кДж/моль	$\Delta S^\circ_{\text{п}},$ $\text{Дж/}^\circ\text{К}\cdot\text{моль}$	$-\Delta G^\circ_{\text{п}},$ кДж/моль
$1/3 D_3 \rightarrow \text{ПДС}^{**}$				
0	к; к	6,4	0	6,4
0	к; с	3,7	8,86	8,9
100	к; к	6,5	-1,13	6,4
100	к; с	3,8	7,71	4,6
200	к; к	6,6	-2,33	6,2
200	к; в.э	2,8	13,5	5,5
298,15	к; ж	0,93 ***	17,0	5,1
350	ж; ж	7,8 ***	-1,01	8,2
$1/4 D_4 \rightarrow \text{ПДС}$				
0	к; к	5,53	0	5,53
0	к; с	2,78	8,860	2,78
100	к; к	4,50	18,55	6,36
100	к; с	1,8	2,740	4,54
200	к; к	2,1	31,28	8,36
200	к; в.э	-1,8	47,1	7,62
290	к; ж	-5,23	61,2	12,5
298,15	ж; ж	-1,6	48,6	12,9
350	ж; ж	-3,35	47,5	13,3

* к — кристаллический, с — стеклообразный, в.э — высоковязкий, ж — жидкий.

** ПДС — повторяющееся звено полимера $-(\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2)-$.

*** Данные работ [1, 6].

Термодинамика синтеза ПДС. В табл. 3 приведены термодинамические параметры полимеризации D_3 и D_4 (все расчеты выполнены на моль силюксановых звеньев). Энталпии процессов I — $1/3 D_3(\text{ж}) \rightarrow \text{ПДС}(\text{ж})$ и II — $1/4 D_4$ (раствор в ацетоне) $\rightarrow \text{ПДС}$ (раствор в ацетоне) измерены калориметрически: для I получено $\Delta H^\circ_{\text{п}} = -7,8 \pm 0,13 \text{ кДж/моль}$ при 350°K [1, 6]; для II $\Delta H^\circ_{\text{п}} = 3,3 \pm 0,16 \text{ кДж/моль}$ при 298°K [5]. Для расчета $\Delta H^\circ_{\text{пII}}$ в массе мы измерили энталпию растворения D_4 и ПДС в ацетоне при той же температуре, причем массы растворенного вещества и растворителя относились как 1 : 4, так же как в [5]. Получили $\Delta H^\circ_{\text{п}}(D_4) = 8,87 \pm 0,02 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta H^\circ_{\text{п}}(\text{ПДС}) = 0,54 \pm 0,01 \text{ кДж/моль}$. Далее из цикла превращений



Для ряда других температур $\Delta H^\circ_{\text{пII}}$ процессов I и II вычисляли по формуле Кирхгоффа по данным табл. 2 и температурной зависимости тепломассы D_3 [21] и D_4 [22], измеренной калориметрически для области 12 – 350°K .

Энтропии полимеризации рассматриваемых процессов найдены по абсолютным энтропиям соответствующих реагентов. Свободная энергия вычислена по значениям $\Delta H^\circ_{\text{пII}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{пII}}$ — по уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Превращение D_3 и D_4 в ПДС термодинамически разрешено во всей исследованной области температур: ΔG_p° процессов I и II < 0 . Полимеризация D_4 происходит с увеличением энтропии; энタルпия процесса в зависимости от физических состояний мономера и полимера принимает как положительные, так и отрицательные значения, так что уменьшение энергии Гиббса обусловлено главным образом энтропийным фактором ($T\Delta S_p^\circ$). При полимеризации D_3 , наоборот, $\Delta H_p^\circ < 0$, а ΔS_p° в зависимости от физических состояний реагентов принимает или положительные, или отрицательные значения, увеличивая или уменьшая $|\Delta G_p^\circ|$.

По данным табл. 3 вычисляли свободную энергию процесса $1/4D_4(\text{ж}) \rightarrow 1/3D_3(\text{ж})$ при 350°K и $P = 101,325 \text{ кПа}$; $\Delta G^\circ = -5,1 \text{ кДж/моль}$.

Авторы благодарны В. Я. Литягову за участие в измерениях C_p ПДС.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
9 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Ю. К. Годовский, В. С. Свищунов, В. С. Папков, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 234, 1326, 1977.
2. Г. М. Трофимова, И. М. Баркалов, Докл. АН СССР, 101, 882, 1965.
3. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., A11, 1195, 1969.
4. В. А. Турдакин, В. В. Тарасов, А. К. Мальцев, Ж. физ. химии, 50, 1980, 1976.
5. Ю. А. Южелевский, В. В. Соколов, Л. В. Тагиева, Е. Г. Котон, Высокомолек. соед., B13, 95, 1971.
6. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, В. С. Свищунов, Высокомолек. соед., B11, 837, 1973.
7. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 127.
8. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
9. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Н. К. Лебедев, В. Г. Цветков, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., A19, 513, 1977.
10. B. Wunderlich, J. Thermal. Analys., 5, 117, 1973.
11. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Силоксановая связь, «Наука», 1976, стр. 49.
12. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников, Высокомолек. соед., A18, 2444, 1976.
13. Б. Вундерлик, Физика макромолекул, «Мир», 1976, стр. 447.
14. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., B18, 416, 1976.
15. S. Alford, M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4774, 1955.
16. I. Guizow, Z. phys. Chem., 221, 153, 1963.
17. B. V. Lebedev, J. B. Rabinovich, A. A. Eustropov, J. Chem. Thermodynam., 9, 101, 1977.
18. J. H. Gibbs, E. A. Dimarzio, J. Chem. Phys., 28, 373, 1958.
19. G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
20. A. B. Bestul, S. S. Chang, J. Chem. Phys., 40, 3731, 1964.
21. А. М. Кулиев, О. И. Джабаров, К. А. Карапарли, А. Г. Кузнецова, Ж. физ. химии, 51, 1564, 1977.
22. С. А. Мехтиев, К. А. Карапарли, О. И. Джабаров, Ж. физ. химии, 49, 259, 1975.

THERMODYNAMICS OF POLYDIMETHYLSILOXANE IN THE RANGE 0–350 °K

Lebedev B. V., Mukhina N. N., Kulagina T. G.

Summary

The heat capacity of polydimethylsiloxane (PDS) in the range 8–332° K was measured in a vacuum adiabatic calorimeter to within 0.2%. The values of T_g , T_{melt} , ΔH_{melt} were determined. The functions $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ of amorphous and crystalline PDS for the range 0–350° K were calculated. The values of $S^\circ(0)$ and S°_{cont} for a glassy polymer were estimated as well as those of $H_g^\circ(0) - H_c^\circ(0)$. The enthalpies of polymerization in bulk of hexamethylcyclotrisiloxane (D_3) and octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) to high-molecular PDS at 298° K were found. The values of ΔH_p° , ΔS_p° and ΔG_p° of the polymerization process of D_3 and D_4 in the range 0–350° K were calculated. The thermodynamic allowedness of polymerization of D_4 is due to increase of entropy in this process.