

УДК 541.64:547.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ
ОТВЕРЖДЕНИЕ ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ
ПОРОШКООБРАЗНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, И ИХ ВЛИЯНИЯ
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОТВЕРЖДЕННЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов

Свойства наполненных полимеров в значительной степени определяются строением полимера в слоях, граничащих с частицами наполнителя. Показано [1–5], что в сфере действия адсорбционных сил понижается сегментальная подвижность макромолекул, благодаря чему возрастает свободный объем и снижается плотность полимера в пограничных слоях. В то же время известно, что плотность низкомолекулярных жидкостей в пограничных слоях возрастает [6, 7]. В силу избирательного характера адсорбционного взаимодействия состав многокомпонентной жидкости у поверхности наполнителя отличается от состава жидкой фазы в объеме [8, 9]. В ряде случаев отмечено катализитическое или ингибиторное влияние состава поверхности наполнителя на реакции, происходящие в пограничных слоях. Все эти процессы проявляются на различных стадиях создания наполненных реактопластов и их отверждения, когда многокомпонентная дисперсионная среда превращается из низкомолекулярной жидкости в полимер сетчатого строения. В этот период происходит организация адсорбционного слоя из компонентов жидкой фазы, ее отвержение и образование новых контактов между сетчатым полимером и частицами наполнителя. Каждый процесс развивается во времени, а скорость достижения равновесного состояния на каждом этапе зависит от многих факторов. Процессы могут протекать одновременно, искакая друг друга и изменения свойства отверженного реактопласта.

На примере реактопластов из диглицидных эфиров, отверждаемых диаминами в присутствии кварца или стекла, в работе сделана попытка проследить, в какой мере могут изменяться свойства отверженного реактопласта от условий, создаваемых на каждой стадии его изготовления.

Результаты и их обсуждение

Релаксация объема диглицидных эфиров в присутствии наполнителя. Для выявления характера взаимодействия диглицидных эфиров с наполнителями и структуры адсорбционных слоев в зависимости от жесткости молекул жидкой фазы, ее вязкости и поверхностной энергии твердой фазы были выбраны диглицидные эфиры этиленгликоля (ДЭГ) и дифенилолпропана (ДФП), эпоксидная смола ЭД-5 и продукт взаимодействия ДЭГ с 10 вес. ч. метафенилендиамина (МФДА) — форполимер, вязкость которого соответствует вязкости ЭД-5 и ДФП (155 ± 3 пузз при 25°). Наполнителями служили кварц и алюмобороシリкатное стекло с удельной поверхностью частиц $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Плотность кварца и стекла при 20° , определенная пикнометрически в этиловом спирте, толуоле и глицерине, обладающих различным поверхностным натяжением и, следовательно, различной способностью смачивать поверхность наполнителей, соответственно равна 2,6425 и $2,5800 \text{ г}/\text{см}^3$, независимо от смачивающей способности используемых жидкостей.

Коэффициенты объемного термического расширения для кварца и стекла равны $30 \cdot 10^{-6}$ и $36 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ соответственно [10].

Во всех случаях в жидкую fazу вводили 50 вес.% наполнителя, который смешивали со смолой на воздухе и затем вакуумировали до исчезновения пузырьков воздуха. Измерения проводили после 24 час. выдержки. Коэффициенты преломления наполненных композиций определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22, плот-

ности на конечных стадиях — пикнометрически, с точностью $\pm 0,05\%$. Коэффициенты объемного термического расширения рассчитывали по результатам пикнометрического определения плотностей при 20 и 120° .

При расчете собственного объема молекул V_m и коэффициента упаковки K_m использовали соотношения

$$V_m = N_A \cdot \Sigma \Delta V_i \quad (1)$$

$$K_m = \frac{N_A \cdot \Sigma \Delta V_i}{M/\rho}, \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро, ΔV_i — инкремент объемов атомов и групп, входящих в состав молекул вещества. $\Sigma \Delta V_i$ рассчитывали с использованием данных работы [11]. Зная коэффициент упаковки, определяли долю свободного объема: $f = 1 - K_m$.

Изменение во времени плотности полимера в присутствии наполнителя устанавливали гидростатическим взвешиванием в лавсановых пакетах по методике, описанной в [12]. Гидростатической жидкостью служило вакуумное масло ВМ-1, плотность которого при 20° $0,8868$ и при 120° — $0,8635 \text{ г/см}^3$. Изменение веса пакетов, происходящее в результате уменьшения объема смолы при адсорбции ее наполнителем, начинали регистрировать, спустя 10 — 15 мин. после введения наполнителя.

Определив пикнометрически плотность наполненной массы в равновесном состоянии, устанавливали по кривым, отражающим изменение веса во времени, временнную зависимость плотности. Плотность жидкой фазы ρ_t , находящейся в смеси с наполнителем, для любого момента времени определяли по формуле

$$\rho_t = \rho - \frac{(Q_{\max} - Q_t) \cdot \rho_{\infty}}{(1 - \varphi_n) \cdot P}, \quad (3)$$

где ρ — равновесная плотность смолы, рассчитанная по правилу аддитивности из результатов пикнометрического определения плотности смеси; ρ_{∞} — плотность масла ВМ-1; Q_t и Q_{\max} — вес образца в масле в текущий момент времени t и в равновесном состоянии соответственно; φ_n — весовое содержание наполнителя в смеси; P — вес смеси в воздушной среде. Поскольку Q_t и Q_{\max} включают вес пакета и воздушных пузырьков в смеси, то разница $(Q_{\max} - Q_t)$ зависит только от изменения объема смолы, обусловленного взаимодействием ее с наполнителем.

Измерения плотности эпоксидных смол в присутствии наполнителей показали, что в определенных условиях они могут быть ниже, чем соответствующие значения плотности ненаполненных смол. Причиной этого явления могут быть либо неполная смачиваемость поверхности частиц наполнителя смолой, либо переход смолы в результате введения наполнителя в неравновесное состояние, сопровождающееся повышением свободного объема.

Однако в пределах точности измерений степень смачиваемости частиц наполнителя не зависит от величины поверхностного натяжения жидкостей. В связи с этим мы предположили, что измеряемое в ряде случаев уменьшение плотности смолы после введения наполнителей определяется ее переходом в неравновесное состояние.

Большая доля свободного объема и более высокий коэффициент термического расширения ДЭГ ($0,3610$ и $719 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$) по сравнению с ДФП ($0,3079$ и $575 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$) указывают на меньшую жесткость и большую подвижность молекул первого вещества [13]. В то же время плотность ДФП в смеси с кварцем практически не меняется, а плотность ДЭГ в таком же сочетании повышается на $5,0\%$. При 120° плотность ДФП в присутствии кварца возрастает на $1,5\%$, плотность ДЭГ — на $8,4\%$. Понижение коэффициента объемного расширения, обусловленное присутствием кварца (до $424 \cdot 10^{-6}$ в случае ДЭГ и до $435 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$ в случае ДФП), указывает на уменьшение свободного объема жидкой фазы. Следовательно, ДЭГ уже при 20° , а ДФП при более высокой температуре создают у поверхности кварца адсорбированный слой более высокой плотности, чем в объеме фазы, причем вещество с молекулами большей жесткости создает адсорбированный слой с меньшей относительной плотностью. Еще меньше изменяется плотность жидкости в присутствии кварца с нарастанием ее вязкости. Плотность ЭД-5, так же как и ДФП при 20° , остается практически неизменной — $1,1654 \text{ г/см}^3$. Только после замены кварца стеклом, поверхностная энергия которого значительно выше, наблюдается повышение плотности жидкой фазы уже при 20° до $1,1695 \text{ г/см}^3$.

На рис. 1 представлено изменение плотности исследуемых смесей во времени при 20 и 120°.

При 20° (рис. 1, а) ДФП и ЭД-5 длительное время имеют меньшую плотность, чем те же жидкости, не содержащие наполнителя. Это говорит о том, что с момента введения наполнителя жидкая фаза долгое время остается в неравновесном и притом в разрыхленном состоянии. Малая

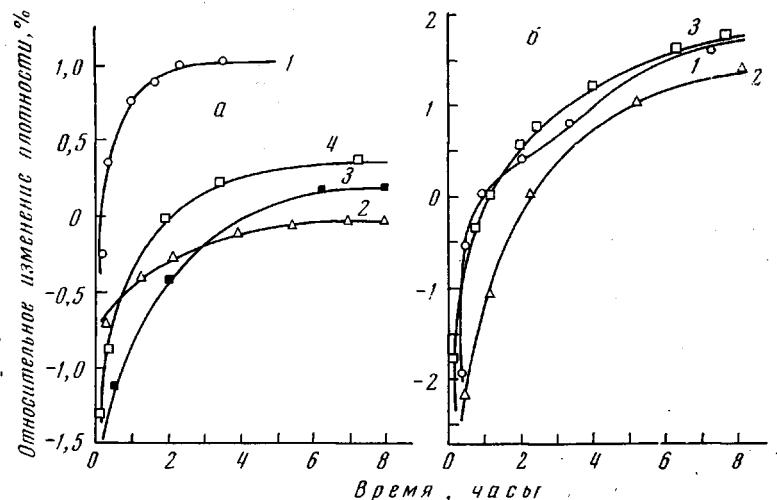


Рис. 1. Зависимость относительного изменения плотности композиций от времени при 20 (а) и 120° (б) для форполимера ДЭГ — кварца (1); ДФП — кварц (2); ЭД-5 — кварц (3) и ЭД-5 — стекло (4)

жесткость молекул ДЭГ и его форполимера сохраняется и в присутствии кварца, поэтому они скорее достигают равновесного состояния в адсорбционных слоях.

Поскольку изменение плотности жидкой фазы в смеси с наполнителем не сопровождается изменением коэффициента преломления (1,5100 в случае ДЭГ и 1,5720 в случае ДФП) и, следовательно, концентрации молекул около поверхности наполнителя [14], то остается предположить, что при 20° увеличение плотности вызвано уменьшением свободного объема и толщины адсорбционного слоя. По-видимому, этим объясняется и уменьшение коэффициента термического расширения жидкой фазы в присутствии наполнителя.

При 120° (рис. 1, б) возрастает «разрыхленность» структуры жидкой фазы с введением наполнителя и удлиняется период достижения равновесного состояния, причем в случае ДЭГ и его форполимера этот период оказывается значительно большим, чем для ДФП или ЭД-5. Указанная особенность может быть связана с наличием реакций полимеризации по эпоксидным группам, тормозящей процесс восстановления плотности ДЭГ или его форполимера.

Изменение плотности диглицидных эфиров при их отверждении в присутствии наполнителя. Принимая во внимание длительное время достижения равновесной структуры жидкой фазы у поверхности наполнителя, можно ожидать, что в процессе отверждения будут зафиксированы различные состояния жидкой фазы, определяемые соотношением скоростей отверждения и достижения равновесной плотности. Диглицид или его форполимер смешивали с наполнителем, в смесь сразу вводили метафенилендиамин (МФДА), композицию разливали в виде пленки толщиной 1–2 мм по поверхности фторопласта, в течение 20 мин. удаляли из пленки воздушные пузырьки, выдерживая ее в вакууме, и затем отверждали. Процесс отверждения проводили по режиму I («мягкому») –

24 часа при 20° (стадия А), затем 4 часа при 120° (стадия Б) – и режиму II («жесткому») – 4 часа при 120°.

Тождественность степени отверждения, достигаемого при различных условиях, подтверждалась общим количеством выделяемого тепла, измеряемого калориметрически в изотермических условиях на установке, ана-

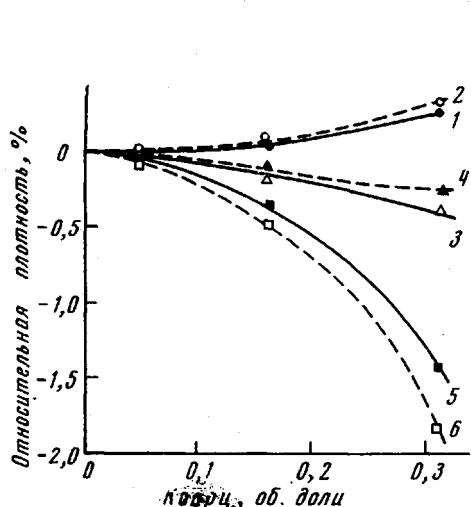


Рис. 2. Зависимость относительной плотности связующего от объемного содержания кварца в композиции для форполимера ДЭГ, отверженного эквимольным количеством МФДА по режиму I (1); то же, режим II (2); ДФП, отверженного эквимольным количеством МФДА по режиму I (3); то же, режим II (4); ДФП, отверженного 12 вес. ч. МФДА по режиму I (5) и то же, режим II (6)

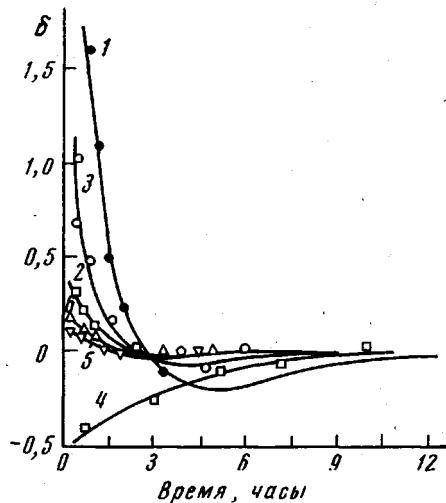


Рис. 3. Временные зависимости относительной скорости увеличения плотности (δ) ДФП, отверженного до стадии А (1) и Б (2) режима I и II (3) и форполимера ДЭГ, отверженного до стадии А (4) и Б (5) режима I и II (6). находящихся в композиции с 31 об. ч. кварца при отверждении эквимольными количествами МФДА

логичной описанной в работе [15]. Плотность отверженных масс устанавливали пикнометрически в среде толуола, после чего, исходя из условия аддитивности, рассчитывали плотность связующего.

Плотность форполимера ДЭГ, отверженного в присутствии кварца, постепенно возрастает с увеличением содержания наполнителя. Плотность отверженного ДФП в тех же условиях падает.

На рис. 2 показано относительное изменение плотности связующего в зависимости от количества кварца.

Если количество отвердителя эквивалентно числу эпоксигрупп, то изменение плотности с увеличением содержания наполнителя в смеси почти не зависит от принятых режимов отверждения. При малом количестве отвердителя плотность резко изменяется с увеличением наполнителя и резче сказывается режим отверждения.

Определив гидростатическим взвешиванием плотность связующего, отверждаемого эквивалентным количеством МФДА в присутствии 0,31 об. доли кварца на различных стадиях отверждения, и графически проанализировав зависимость плотности от времени, была выявлена зависимость скорости увеличения плотности от времени $v = \Delta\rho / \Delta t$ и относительное значение скорости увеличения плотностей $\delta = (v - v_0) / v_0$, где v_0 и v – абсолютные скорости увеличения плотности при отверждении без наполнителя и в его присутствии, соответственно (рис. 3). Согласно полученным данным, скорость изменения плотности связующего у поверхности наполнителя отличается от скорости изменения его плотности в объеме (особенно в первые часы). Наибольшая разница наблюдается

во время выдерживания массы при 20°. Скорость изменения плотности ДФП в процессе отверждения в присутствии наполнителя выше скорости изменения плотности фортолимера ДЭГ несмотря на то, что начальная их вязкость одинакова. При отверждении по «мягкому» режиму адсорбционный слой успевает приблизиться к равновесному состоянию. В случае «жесткого» режима связующее из ДФП еще находится в «разрыхленном» состоянии, и процесс отверждения фиксирует его на этой стадии. Связующее из фортолимера ДЭГ в условиях «мягкого» режима успевает выйти из стадии «разрыхленного» состояния слоев у поверхности наполнителя, и его плотность в отверженном состоянии соответствует плотности того же связующего, отверженного без наполнителя.

Из сопоставления количества тепла, выделяемого в процессе реакции ДФП с МФДА без наполнителя и в присутствии кварца (рис. 4), видно, что в последнем случае количество тепла больше. По-видимому, часть эпоксигрупп вступает в реакцию с силиконовыми группами на поверхности частиц кварца, чем и вызвано указанное отклонение.

Изменение свойств эпоксидных связующих, отверженных в присутствии кварца. Для оценки степени изменения свойств эпоксидных смол, отличающихся различной жесткостью сетки и отверженных в присутствии кварца, были приготовлены смеси из ДФП и из фортолимера ДЭГ с эквивалентным количеством МФДА и различным содержанием кварца. Образцы отверждали по «жесткому» режиму. Расчет объемных модулей сжатия K , модулей Юнга и коэффициентов расширения ниже a_g и выше (a_L) температуры стеклования T_c для связующего, находящегося в контакте с наполнителем, проводили по следующим уравнениям [16]:

$$K = \frac{\sqrt{[K_n(1+2ac) - K_k(c+2a)]^2 + 8a(1-c)^2 \cdot K_n K_k} - [K_n(1+2ac) - K_k(c-2a)]}{4a \cdot (1-c)}$$

$$E = 3K \cdot (1-2\mu)$$

$$\alpha_g = \alpha_n + (\alpha_k - \alpha_n) \cdot \frac{3K_n \cdot K + 4G \cdot [(1-c) \cdot K + c \cdot K_n]}{(1-c) \cdot (3K_n + 4G) \cdot K}$$

где K_n , K_k , G — модули объемного сжатия наполнителя и композиции и модуль упругости при сдвиге связующего соответственно, c — объемная доля наполнителя в композиции; μ — коэффициент Пуассона связующего; $a = (1-2\mu)/(1+\mu)$; α_n , α_k — коэффициенты объемного термического расширения наполнителя и композиции. Для оценки величины свободного объема в связующем использовали константу Симхи — Бойера [17]

$$k = (a_L - a_g) T_c$$

Энергию межмолекулярного взаимодействия оценивали по величине внутреннего давления: $P_i = 0,0234 a_g \cdot T / \beta_r$ (кал/см³), где β_r — изотермическая сжимаемость (1/атм), величина, обратная объемному модулю сжатия K . Результаты приведены в таблице.

Как следует из таблицы, величина константы Симхи — Бойера для фортолимера ДЭГ, отверженного МФДА, ниже, чем для ДФП, отверженного тем же отвердителем. В то же время плотность связующего ДЭГ + МФДА на 5% выше. Следовательно, менее жесткие молекулы ДЭГ успевают в выбранных условиях отверждения создать более плотноупакованный слой на поверхности частиц кварца. С повышением степени наполнения связующего из ДФП модуль упругости его резко возрастает, в то время как модуль упругости связующего из ДЭГ понижается (рис. 5).

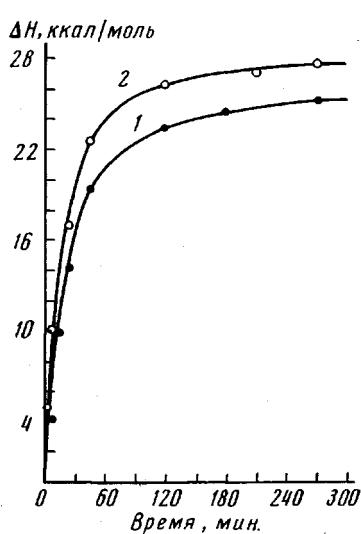


Рис. 4

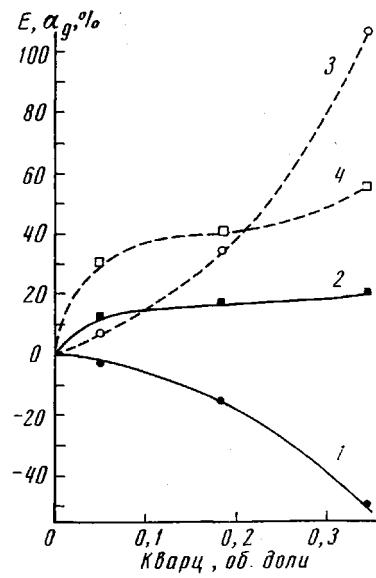


Рис. 5

Рис. 4. Временная зависимость теплоты реакции отверждения ΔH , связующего ДФП, ненаполненного (1) и находящегося в композиции с 50% кварца по весу (2), при эквимольном соотношении МФДА и при использовании для отверждения режима II

Рис. 5. Зависимость относительных значений модуля упругости (E) (1, 3) и коэффициента объемного термического расширения α_g ниже температуры стеклования (2, 4) для связующих от объемного содержания кварца. Связующие на основе ДЭГ (1, 2) и ДФП (3, 4), отверженные эквимольным количеством МФДА по режиму II

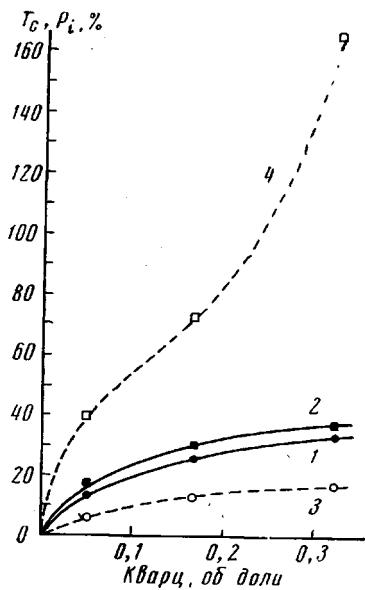


Рис. 6

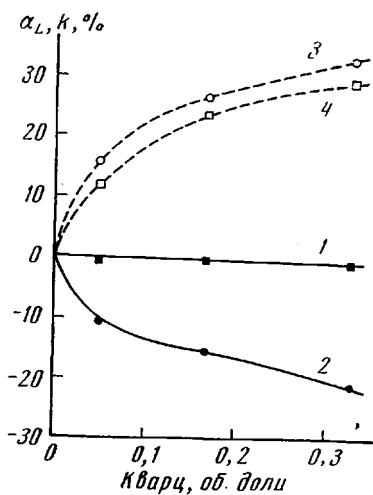


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость относительного изменения T_c (1, 3) и внутреннего давления (P_i) (2—4) для связующих от объемного содержания кварца. Связующие на основе ДЭГ (1, 2) и ДФП (3, 4), отверженные эквимольным количеством МФДА по режиму II

Рис. 7. Зависимость относительного изменения a_L (1—3) и k (2—4) от объемного содержания кварца. Обозначения кривых см. на рис. 6.

Свойства связующих, отверженных в присутствии кварца

Связующие	Кварц, об.ч.	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²		Коэффициент Пуассона		Модуль объемного сжатия $K \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	Коэффициент объемного термического расширения $\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹				Темпера- тура стекло- вания T_c , °К	Константа Симхи — Бойера для свя- зующих, k	Внутреннее давление для связующих P_i , кал/см ³				
		компози- ции	связую- щих	компози- ции	связую- щих		ниже T_c	выше T_c	компози- ции	связую- щих							
Форполимер ДЭГ + МФДА	0	1,35	1,35	0,364	0,364	1,65	260	260	496	496	322,0	0,076	30,0				
	0,05	1,55	1,32	0,363	0,374	1,75	272	289	474	496	328,5	0,068	35,0				
	0,172	2,05	1,14	0,360	0,400	1,90	246	303	414	494	335,0	0,064	39,0				
	0,328	2,50	0,673	0,352	0,440	1,87	211	314	341	492	338,0	0,060	41,0				
ДФП + МФДА	0	2,00	2,00	0,350	0,350	2,22	110	110	376	376	335,0	0,089	16,7				
	0,05	2,55	2,14	0,340	0,348	2,33	136	144	417	437	338,4	0,099	23,2				
	0,160	3,90	2,69	0,308	0,335	2,71	125	154	404	475	343,0	0,110	28,7				
	0,310	5,70	4,15	0,277	0,325	3,62	111	165	352	498	345,8	0,115	44,6				

Такое необычное поведение связующего при условии более плотной его упаковки в поверхностном слое, возможно, вызвано реакцией полимеризации по эпоксигруппам, инициируемой силенольными группами на поверхности кварца [18], которая сопровождается образованием более редкой сетки связующего около поверхности наполнителя по сравнению с объемом.

Во всех случаях наблюдается возрастание внутреннего давления связующих при увеличении содержания кварца в композициях (рис. 6). В случае использования связующего ДЭГ с повышением концентрации наполнителя наблюдается более интенсивный по сравнению с ДФП рост T_c при менее сильном увеличении внутреннего давления. Возможно, это связано с тем, что T_c «редкосетчатого» в адсорбционном слое связующего ДЭГ в большей степени, чем ДФП, определяется степенью ограничения подвижности молекулярной сетки около поверхности наполнителя.

При всех концентрациях кварца коэффициент объемного термического расширения отверженного ДЭГ в стеклообразном состоянии выше, чем для отверженного ДФП (таблица).

Доля свободного объема при температуре стеклования в связующем из ДЭГ уменьшается с повышением концентрации кварца, в результате чего коэффициент объемного термического расширения выше температуры стеклования несколько уменьшается (рис. 7). В случае связующего из ДФП доля свободного объема с наполнением увеличивается, что приводит к росту α_L [15].

Выходы

1. При взаимодействии диглицидных эфиров этиленгликоля (ДЭГ) и дифенилпропана (ДФП) с кварцем и стеклом сначала наблюдается уменьшение плотности жидкой фазы, а затем ее увеличение. Чем меньше жесткость молекул жидкой фазы, тем больше скорость восстановления плотности. В равновесном состоянии около поверхности кварца и стекла создается адсорбционный слой с более высокой плотностью, чем в объеме жидкой фазы. Степень уплотнения на твердой поверхности тем больше, чем меньше жесткость молекул и вязкость вещества и выше температура.

2. Плотность диглицидных эфиров, отверженных в присутствии наполнителя, зависит от жесткости молекул и соотношения скоростей релаксационного восстановления плотности неотверженного связующего и нарастания вязкости при отверждении, тормозящего восстановление плотности.

3. При отверждении ДФП около поверхности кварца фиксируется структура более рыхлая, чем в объеме, а энергетическое взаимодействие и ограничение подвижности молекул около поверхности кварца приводят к росту неравновесности и жесткости молекулярной сетки, температуры стеклования, доли свободного объема и коэффициентов объемного термического расширения выше и ниже температуры стеклования. При отверждении форполимера ДЭГ около поверхности кварца образуется менее сплошная и более плотноупакованная полимерная сетка по сравнению с объемом. Это обусловливает уменьшение модуля упругости, доли свободного объема при температуре стеклования и меньше, чем для ДФП, изменение коэффициента термического расширения при увеличении концентрации кварца. Эффект изменения температуры стеклования для связующего ДЭГ при увеличении концентрации кварца выражен более ярко, чем для ДФП.

Поступила в редакцию
5 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. В. П. Соломко, Л. С. Семко, Механика полимеров, 1967, 517.
3. И. А. Усков, В. И. Суровцев, Механика полимеров, 1967, 854.
4. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., AII, 237, 1969.
5. А. М. Пойманов, Е. Б. Тростянская, Е. Ф. Носов, А. Р. Бельник, Механика полимеров, 1970, 54.
6. D. Ewing, C. Sprigway, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4635, 1930.
7. А. В. Раковский, Т. В. Полянский, Ж. физ. химии, 2, 151, 1931.
8. А. М. Пойманов, Диссертация, 1965.
9. П. Г. Баевский, Диссертация, 1968.
10. Дж. Кэй, Т. Лэби, Таблица физических и химических постоянных, Изд-во иностр. лит., 1962.
11. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., AII, 494, 1970.
12. Л. И. Зотов, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1969, № 9, 68.
13. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
14. R. R. Stromberg, D. J. Tutas, E. Passaglia, J. Phys. Chem., 69, 3955, 1965.
15. C. H. Klute, W. Vichmann, J. Appl. Polymer Sci., 5, 86, 1961.
16. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, А. Р. Бельник, Механика полимеров, 1969, 1018.
17. R. Simha, R. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
18. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, G. Kakogawa, Makromolek. Chem., 31, 25, 1959.

STUDY OF THE PROCESSES ACCOMPANYING THE CURING OF DIGLYCIDYL ETHERS IN THE PRESENCE OF POWDERED FILLERS AND THIER EFFECT ON THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF CURED BINDERS

E. B. Trostyanskaya, A. M. Poimakov, E. F. Nosov

Summary

The interaction of diglycidyl ethers (DE) with powdered quartz and glass has been studied. It has been found that upon contact of DE or their prepolymers with fillers, the liquid phase initially undergoes loosening, followed subsequently by relaxation restoration of density. In the equilibrium state an adsorption layer is formed near the quartz or glass surface, which has a higher density than that in the liquid phase bulk, the densification of the liquid phase being the greater, the lower is the temperature and the less the stiffness and viscosity of the substance. In the course of curing of filled DE or their prepolymers, liquid phase states with different degree of equilibrium are observed, determined by the ratio of the curing rate to the establishment of the equilibrium state. This fact is responsible for the dependence of the physico-mechanical properties of DE cured to an equal degree and in the presence of filler on the type and amount of filler, and also on the curing conditions.