

Структура и характеристики эпоксидных композитов с микродисперсным цементным наполнителем

Structure and characteristics of epoxy composites with microdispersed cement filler

Д. СТАРОКАДОМСКИЙ¹, М. РЕШЕТНИК², Л. МАТВЕЕВА³

D. STAROKADOMSKY¹, M. RESHETNYK², L. MATVEEVA³

¹ Институт химии поверхности им. акад. А.А. Чуйко, НАН Украины, Киев

² Национальный научно-природоведческий музей НАН Украины, Киев

³ Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ)

¹ Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences (NAS) of Ukraine

² National Museum of Natural History at NAS of Ukraine

³ Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPBGASU)

km80@ukr.net

Исследованы структура, морфология, физико-механические характеристики, химическая стойкость наполненных микродисперсным цементным наполнителем М400 композитов на основе эпоксидиановой смолы марки Epoxy520 (аналог ЭД-20). Методами оптической и электронной микроскопии исследованы структура и морфология полученных образцов композиций. Обнаружено значительное усиление ряда характеристик: модуля упругости, повышение огне- и термостойкости, увеличение стойкости к ацетонсодержащим органическим растворителям. Обнаружен эффект «термодеструкционной закалки», проявляющийся в существенном росте прочности при температуре 250–300°C. Полученные в результате исследований данные открывают возможности получения эпоксидных пластмасс с улучшенными эксплуатационными характеристиками, в частности, с повышенной стойкостью к высоким деструктурирующим температурам.

Ключевые слова: эпоксидные наполненные композиты, микронаполнитель, портландцемент, физико-механические характеристики, термическое упрочнение, огнестойкость, химическая стойкость, набухание, термическая пластификация

The structure, morphology, physical and mechanical characteristics, and chemical stability of composites based on epoxy resin Epoxy520 filled with microdispersed cement filler M400 were studied. The structure and morphology of the obtained samples of compositions were studied using optical and electron microscopy. A significant increase in a number of characteristics was found: elastic modulus, fire and heat resistance, resistance to acetone-containing organic solvents. The effect of "thermdestructive quenching" is found, which manifests itself in a significant increase in strength at a temperature of 250-300°C. The data obtained as a result of research opens up the possibility of producing epoxy plastics with improved performance characteristics, and in particular, increased resistance to high destructive temperatures.

Keywords: epoxy filled composites, microfill, Portland cement, physical and mechanical characteristics, thermal hardening, fire resistance, chemical resistance, swelling, thermal plasticization

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-23-27

Эпоксидные композиты были и остаются наиболее востребованным видом высокопрочных пластиков, герметиков, клеев, хорошо зарекомендовавшим себя в экстремальных условиях эксплуатации. Основные сферы применения наполненных эпоксидных композитов – авиационная и космическая техника, машино- и приборостроение, строительная индустрия. Дальнейшее развитие и прогресс указанных отраслей требуют повышения и усиления основных характеристик эпоксидных материалов и связаны с использованием эффективных наполнителей, добавок, модификаторов структуры. Повышение термической стойкости и огнестойкости полимерных композитов неизменно связано с использованием минеральных наполнителей, одним из которых является цемент.

Цемент – одно из самых известных искусственных неорганических строительных вяжущих. История «дружбы» человека с цементом началась ещё до нашей эры. Первые рецептуры подобного минерального вяжущего относятся ко временам древних цивилизаций, в частности, Древнеримской Империи, использовавшей сравнительно низкопрочный по сегодняшним меркам, но в те времена вполне эффективный и долговечный «роман-цемент» [1]. Технологии его упрочнения и совершенствования развивались и наслаивались в течение веков, но только в 1824 г. был впервые оформлен патент на портландцемент, являющийся основным современным строительным вяжущим. К XX веку оформились марки цемента. В послевоен-

ный индустриальный период наиболее популярным стал цемент М300 (т.е. с прочностью 300 кгс/см²), который быстро уступил место ещё более совершенным и прочным маркам – М400, М500, М600.

Формула цемента сложна и непостоянна. Общим для всех видов цемента является содержание СаО (до 2/3 массы клинкера), SiO₂ (~20–25 мас.%), Al₂O₃ (~5 мас.%), Fe₂O₃ (~3 мас.%). Для регулирования свойств в цементе важен баланс основных минералов клинкера – алита (трехкальциевого силиката), белита (двухкальциевого силиката), целита (трехкальциевого алюмината) и четырехкальциевого алюмоферрита [1–3]. Цемент нередко добавляют в состав эпоксидных композитов для повышения жесткости и исключения ползучести под нагрузкой. Но все возможности такой модификации эпоксидной матрицы далеко не исчерпаны.

Эпоксидные составы с цементом стали известны вскоре после начала широкого производства промышленных эпоксидных смол в 50-х годах (данные составы применялись в отраслях, связанных с оборонной техникой). Регулярные научные сообщения о цементонаполненных составах встречаются в советской научной литературе в 70–80 гг. [4]. Сейчас известен ряд информативных работ, статей и диссертаций по данной теме [5–16], в том числе и наши ранее опубликованные работы [7–10]. Но основной вопрос – что же конкретно происходит, когда цемент «входит» в эпоксидную смолу, так и остаётся на сегодняшний день весьма интересным и

мало освещённым сегментом науки о пластических массах. Остаётся открытым и чисто практический вопрос – насколько сильным может быть влияние структуры цемента и, в частности, его водотверждённой (гидратированной) формы – цементного камня – на конечные свойства эпоксидных композитов.

Как известно, строительная промышленность, частные фирмы и хозяйства обладают постоянным резервом неликвидных цементных остатков. Возникает вопрос – одинаково ли они будут эффективно действовать в качестве наполнителя и оказывать влияние на свойства и прочность, например, полимербетонного наливного пола или иного компаунда. Можно предположить, что исходный (негидратированный) цемент будет склонен к захвату влаги в эпоксидной смоле, атмосфере, с формированием неких дополнительных каркасов внутри полимеризованного композита. И наоборот, можно предположить, что уже отверждённый цемент после измельчения должен представлять собой кристаллическую массу – хоть и лучше структурированную, но также более химически инертную в эпоксидной смоле. При этом, если свойства композитов в обоих случаях окажутся примерно равными, это будет иметь серьёзный практический выход. В этом случае строителям для создания высоконаполненного эпоксидного компаунда или покрытия можно будет использовать измельчённый строительный цементный мусор взамен более дорогостоящего свежего цемента.

Таким образом, данная работа носит весьма значительный практический характер, с несколькими возможностями научно-практических выводов.

Экспериментальная часть

Методы испытаний и материалы.

Образцы для испытаний были изготовлены на базе смолы Эпокси-520 (аналог ЭД-20 производства Чехии, ЕС) и ПЭПА (5:1), с 10%-м разбавлением этиловым спиртом при замесах. Отверждение композиций проводили путём смешения компонентов с цементом такой же массы (50 мас.%), без вакуумирования. Цемент марки М400 (ТМ Евроцемент, производство Украина, партия 2017 г.) использовали как в исходном, так и в гидратированном состоянии (в сухом диспергированном виде). Доотверждение образцов эпоксидных композитов проводили через 3–10 суток прогревом при 55–60°C в течение 6 часов.

Рентгеновские спектры полученных композитов показывают обычный состав цементного наполнителя – с преимущественным содержанием кальция, кремния, железа и алюминия в составе неорганической фазы (рис. 1).

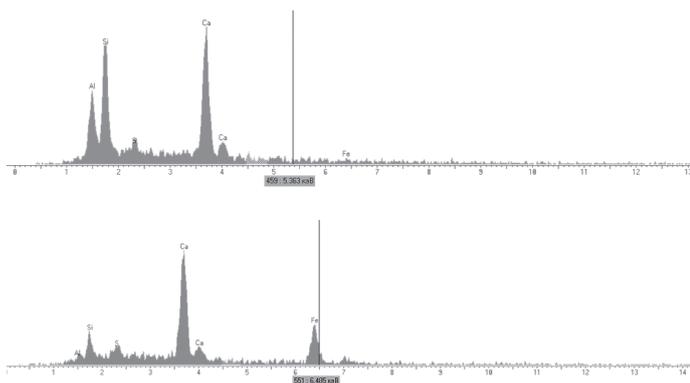


Рис. 1. Состав неорганической фазы (EDX-гау-спектры) композита с цементом.

Испытаниям на изгиб (ГОСТ 56810-2015, рис. 2А) подвергали образцы размером 12×60×2 мм на базе (расстояние между нижними опорами) в 40 мм. Их излом при изгибе осуществлялся на базе $L = 3$ см испытательной машины ДИ-1 на изгиб.

Испытаниям на сжатие (ГОСТ 4651-2014; ISO 604:2002, рис. 2В) подвергали образцы, изготовленные при 25°C и термообработанные при 55–60°C в течение 5–6 часов, в форме цилиндра диаметром 6,5 мм и высотой 10–12 мм. Испытания проводили на прессе марки LouisShopper.

Микротвёрдость (рис. 2В, рис. 3) определяли на стандартном микротвердомере с высотой и диаметром у основания стальной полусферы 3,1 мм (1/8 дюйма) с фиксацией в Ньютонах (Н) усилия погружения индентора на заданную глубину от 10 до 50 мкм.

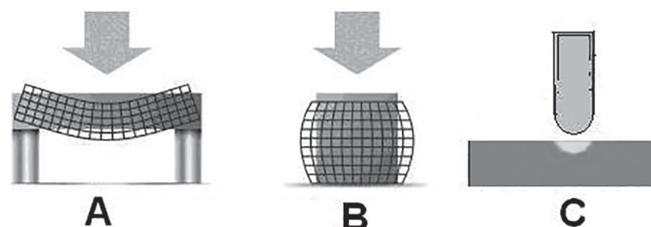


Рис. 2. Виды тестовых испытаний: А – на изгиб; Б – на сжатие; В – микротвёрдость.



Рис. 3. Используемый в работе микротвердомер.

Испытаниям на адгезионный отрыв (ГОСТ 14760-69, рис. 4) подвергали склейки металлических «грибков» диаметром 2,2 см на испытуемом композитном связующем, на установке «УММ-10 Армавир». При этом все округления, в том числе при усреднении показателей, делали в сторону большего значения величины, наименьшие 1–2 значения не учитывали.



Рис. 4. Стальные цилиндры («грибки») с адгезионным слоем композита после испытания на отрыв.

Устойчивость к истиранию композитов оценивали по разработанной собственной методике – по изменению массы образца композита после его истирания вручную наждачной бумагой Р180, 100-кратным циклеванием при диаметре циклевального пути 5 см. Стойкость к истиранию T рассчитывали по эмпирической формуле:

$$T = \frac{\rho}{X \cdot \rho_0},$$

где ρ/ρ_0 – соотношение плотностей наполненного и ненаполненного полимеров; X – показатель истирания, мг.

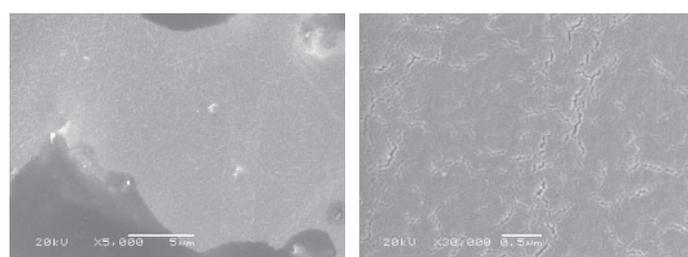
При испытаниях химической стойкости в жидкостях (ГОСТ 4650-2014, ISO 62:2008), таблетки размерами 10×10×2 мм помещали в ацетон, 35% раствор H_2O_2 и 20% раствор HNO_3 . Изменение массы фиксировали гравиметрически, в % увеличения или уменьшения массы. При этом время до перехода образца во вспененное состояние (появление пузырьков в азотной кислоте) принимали как «время жизни» образца.

Морфология и структура композитов

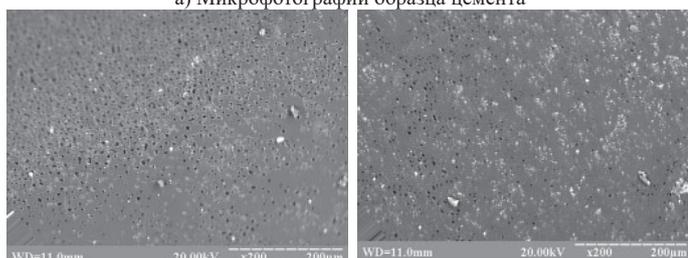
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выявила явные различия между полимерными композитами с исходным и гидратированным цементом (рис. 5 б и в). В случае использования порошка гидратированного цемента в эпоксидной матрице получается микропористая ячеистая структура с крупными (до 20 мкм) агломератами наполнителя с равномерным их распределением (образец Цо, рис. 5 б). По микрофотографии видно, что инертный гидратированный наполнитель способен хорошо распределяться в эпоксидной смоле, но не меняет характер её структуры. Вид поверхности этого композита можно сравнить с изображением «звёздного неба».

Таблица 1. Физико-механические свойства эпоксидных композитов.

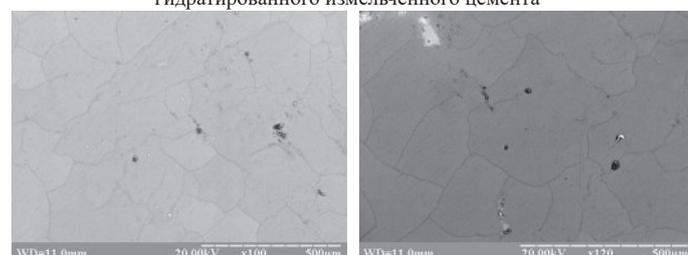
Маркировка образца	Прочность на отрыв, кгс	Прочность при изгибе, кг/мм ²	Модуль при изгибе, $E \cdot 10^4$, кгс/см ²	Истирание, мг	Прочность при сжатии, МПа	Модуль сжатия, ГПа	Микротвёрдость H (погружение 10 и 20 мкм)
Тепловая обработка 5 ч. при 55°C							
Н	160 (100%)	14,5	1,6 (100%)	8	105,4	1,35	100 и 190
Ци	220 (140%)	6,5	2,7 (169%)	10	104,2	1,40	150 и 260
Цо	190 (119%)	7,5	2,7 (169%)	8	96,4	1,46	100 и 170
Тепловая обработка 5 ч. при 55°C, затем 1 ч. при 100°C							
Н				8	105,4	1,35	
Ци				11	100,9	1,30	
Цо				11	90,4	1,20	
Тепловая обработка 5 ч. при 55°C, затем 1 ч. при 250°C							
Н				8,5	73,8	1,00	100 и 190
Ци				8	90,4	1,24	100 и 200
Цо				8	105,4	1,22	110 и 210



а) Микрофотографии образца цемента



б) Эпоксидный наполненный композит (Цо) с содержанием 50 мас.% гидратированного измельченного цемента



в) Эпоксидный наполненный композит (Ци) с содержанием 50 мас.% негидратированного цемента.

Рис. 5. Электронные микрофотографии цемента (а) и наполненных цементом эпоксидных композитов (б и в).

Исходный (негидратированный) цемент в качестве наполнителя позволяет получить совсем иной тип структуры композита (образец Ци, рис. 5 в), внешне похожий на поверхность, образующуюся при высыхании глины. В этом случае не просматривается наличие пор (они единичные), не заметно наличие агломератов, а заметны лишь границы неких структурных элементов типа доменов, образовавшихся, вероятно, вследствие значительных внутренних напряжений. Эти изображения доказывают, что негидратированный цемент в процессе полимеризации проявляет своеобразную активность, образуя плотные полимерцементные домены.

Представленная электронная микрофотография негидратированного цемента (рис. 5 а) даёт информацию о микроструктуре цементного наполнителя. По микрофотографии можно заметить способность цементного порошка кристаллизоваться (например, под действием влаги воздуха).

Оптические микрофотографии (рис. 6 а, б и в) отражают характер структуры ненаполненного и наполненных 50% мас. цементом композитов. Из рис. 6 а заметно, что эпоксидная смола не имеет каких-либо включений и структурных неоднородностей. После

введения цементного наполнителя в эпоксидной матрице заметны воздушные пузырьки (вовлеченного при перемешивании воздуха), частицы наполнителя, а в смоле появляются структурные образования: можно заметить цепочечные и дендритные кластерные образования. При этом в случае негидратированного цемента (рис. 6 а) матричное поле смолы имеет более однородную структуру, чем в случае гидратированного цемента (рис. 6 в).

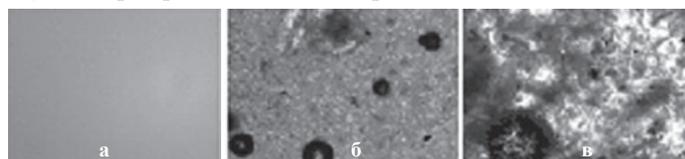


Рис. 6. Оптические микрофотографии структуры эпоксидной смолы (а) и наполненных цементом композиций (б и в) без отвердителя. а) ненаполненная эпоксидная смола; б) композиция эпоксидной смолы с 50 мас.% негидратированного цемента; в) композиция эпоксидной смолы с 50 мас.% гидратированного цемента.

Свойства композитов

В табл. 1 представлены данные физико-механических испытаний полученных цементно-эпоксидных композитов в сравнении с ненаполненным образцом (Н): образец Цо – наполнен отвержденным, т.е. гидратированным цементом 50% мас.; образец Ци – наполнен негидратированным (исходным) цементом 50% мас. В табл. 1 также представлены результаты термических испытаний полученных композитов. Из данных табл. 1 можно видеть, что ненаполненный эпоксидный полимер (Н) после мягкой термической обработки (5 час. 50–60°C) имеет более высокий показатель прочности при сжатии, чем наполненные композиции. После дополнительной термообработки 1 час при 100–110°C прочность и модуль при сжатии образца Н не меняется, в то время как наполненные образцы обнаруживают незначительное снижение этого показателя. После жесткой термообработки (250°C), прочность ненаполненного образца Н существенно падает (~ на 30%). Прочность композита Ци (с негидратированным исходным цементом) снижается незначительно (~ на 10%), а прочность композита Цо (с гидратированным цементом) возрастает. Эффект повышения характеристики замечен не только для показателя предела прочности при сжатии, но и для показателя микротвёрдости (табл. 1).

Следует отметить, что эти данные согласуются с ранее нами полученными данными испытаний эпоксидных композитов, наполненных микро-наножелезным наполнителем [17], а также с наполнителями SiC и TiN [8, 10]. Полученный эффект мы назвали «термической закалкой» (или «высокотемпературным упрочнением») эпоксидных композитов. От эффекта, известного как «отжиг» (прогрев при сравнительно мягких температурах, т.е. менее 100°C), он отличается более высоким значением температуры – близким к порогу деструкции эпоксидных полимеров. В данном случае температура обработки материала составляет 250–300°C, что является весьма критичным для эпоксидных полимеров.

Анализируя данные табл. 2, можно заметить эффекты как термической пластификации, так и – в ряде случаев – термического

ужесточения композитов. Ненаполненный полимер (Н) без жёсткой термообработки обладает довольно высокой пластичностью, позволяющей погружать индентор на 50–60 мкм и даже более, с соответственным усилением нагрузки. Этим свойством не обладают наполненные цементом композиты, что вполне ожидаемо – минеральный цементный наполнитель в таком количестве (50% мас.) действует как усилитель твердости в относительно мягкой полимерной матрице. Более того, наполненные композиты становятся хрупкими (особенно в случае неотверждённого цемента), разрушаясь при вдавливании индентора на глубину 30 мкм и более (табл. 2).

Таблица 2. Показатели микротвёрдости образцов при различном погружении индентора (от 10 до 60 мкм).

Термическая обработка	Микротвёрдость при разных режимах погружения индентора, Н					
	10	20	30	40	50	60
55°C						
H ₁	100	190	250	300	400	450
H ₂	100	180	230	300	T	
Цн ₁	150	260	T			
Цн ₂	150	270	T			
Цо	100	170	T			
250°C						
H ₁	100	200	300	T(400)*		
H ₂	100	190	230	T		
Цн	100	200	320	420	T	
Цо	110	210	300	350	T	

Знаком * отмечены случаи, когда деструкция наблюдалась в половине взятых для измерения однотипных образцов данной серии.

После жёсткой термообработки (250°C) ненаполненный эпоксидный полимер темнеет и становится хрупким, это также заметно по показателю микротвёрдости: при погружении индентора на 40 мкм образец разрушается (табл. 2). В то же время наполненные композиты в этих условиях лишь приобретают дополнительную твердость (табл. 2), демонстрируя эффект термического упрочнения. Таким образом, наполнение эпоксидного полимера цементным наполнителем придаёт эпоксидному полимеру дополнительные, не характерные для него свойства повышенной температурной устойчивости, т.е. температурная граница термической деструкции композита значительно отодвигается, что очень важно в ряде ответственных прикладных задач индустрии, например, ремонтах теплового оборудования, трубопроводов и др. Также эти результаты могут быть полезны при создании новых композиционных материалов с повышенной термической устойчивостью на основе эпоксидных смол.

Стойкость в химически агрессивных средах

Известно, что в ацетоне и ацетонсодержащих растворителях эпоксидные полимеры крайне неустойчивы [4, 6–8, 17]. Смесь ацетон:этилацетат (1:1) нами была выбрана как модельная среда с возможностью получения быстрого (за 3–10 суток) результата испытаний. Известно, что данная смесь довольно широко применяется на практике для обезжиривания и очистки различных поверхностей.

Таблица 3. Химическая стойкость образцов в смеси ацетон:этилацетат (изменение массы, %).

Выдержка, час/сут.	Наименование образцов	
	H ₁	Ци
0,5 час	3,7	1,0
2 час	3,7	1,0
7 час	4,6	1,0
1	6,5	1,0
5	8,3	1,5
9	9,3	3,0
14	12,0	3,0
75	35,2	6,1
	Образец распался	Сохранил целостность

Из данных табл. 3 видно, что композит с наполнителем – негидратированным цементом (Ци) проявляет заметную стойкость в смеси ацетон:этилацетат. При этом, если ненаполненный образец (термообработанный при 55°C) уже в первые часы набухает и увеличивает массу почти на 4%, а после 1 суток – на 6–7%, то цементно-наполненный образец увеличивает свою массу, соответственно, лишь на 1%.

В дальнейшем ненаполненный образец ещё больше набухает и после двух месяцев экспозиции распадается, тогда как образец Ци набухает максимально на 6% и не распадается после двух месяцев выдержки в смеси растворителей (табл. 3).

Стойкость в азотной кислоте, как и следовало ожидать, у цементно-наполненных эпоксидных композитов заметно ниже, чем у ненаполненного образца, при этом особенно низкая кислотная стойкость обнаружена при наполнении гидратированным цементом (образец Цо, табл. 4), что вполне объяснимо, учитывая щелочную природу отвержденного цементного камня.

Таблица 4. Химическая стойкость образцов в азотной кислоте: HNO₃ 25% (изменение массы, %).

Выдержка, час/сут.	Наименование образцов		
	H ₁	Ци	Цо
2 час	0,4	1,1	4,4
5 час	1,7	2,7	7,4
1	0,9	3,8	15,5
4	1,3	6,5	26,6
11	2,6	9,9	38,0
18	0,4	12,2	44,1
25	2,6	14,1	46,1
34	3,5	16,0	48,1
90	7,0	22,1	42,8

Таблица 5. Огнестойкость композитов (при воздействии открытого огня).

Показатель	Наименование образцов		
	H	Ци	Цо
Период индукции горения, сек (время до начала возгорания)	1,5	4	4
Характер возгорания	разгорается	затухает	затухает

Данные испытаний на огнестойкость образцов представлены в табл. 5. Из данных табл. 5 следует, что наполненные цементом композиты обладают существенно более высокой огнестойкостью. Время начала возгорания наполненных образцов увеличивается почти втрое, при этом индукционный период возгорания составляет 4 сек.

Кроме того, наполненный материал приобретает новое свойство – самозатухание, в отличие от ненаполненного эпоксидного полимера, который считается пожароопасным. Наполненный цементно-эпоксидный композит не способен разгораться после устранения источника огня.

Таким образом, в результате проведенных исследований и сравнений установленных при этом характеристик наполненных различным по химическому составу цементом эпоксидных композитов можно сделать следующие выводы.

Выводы

1. Введение цементного мелкодисперсного наполнителя в эпоксидную смолу позволяет получать тёмноокрашенные седиментационно устойчивые и хорошо формуемые массы, отверждаемые в обычном режиме. Морфологически композиции представляют собой агрегативную смесь с собственными структурами наполнителя и редкими включениями пузырьков воздуха.

2. В отвержденном состоянии у наполненных свежим и гидратированным цементом эпоксидных композитов имеются различия в микроструктуре. Исходный (неотверждённый) цемент позволяет получить плотную непористую массу, разделённую на доменоподобные структуры размерами 100×500 мкм, тогда как отверждённый (гидратированный) цемент в полимерной матрице образует зернистые ячеистые структуры, что характерно для инертных микронаполнителей.

3. Во всех случаях использования мелкодисперсного цементного наполнителя установлен заметный (на 25–70%) прирост адгезии при отрыве, увеличение микротвёрдости и модуля при изгибе. Введение цементного наполнителя даёт увеличение модуля (при сжатии и изгибе), стойкости к истиранию, практически сохраняет исходный показатель прочности при сжатии для композитов, прошедших мягкую (55°C) термическую обработку.

4. Характер цементных наполнителей существенно сказывается на изменении модуля упругости эпоксидного композита. Так, у композитов, наполненных исходным (негидратированным) цементом, модуль при изгибе возрастает в 1,6–3,0 раза, тогда как у композита с гидратированным цементным наполнителем этот показатель увеличивается в 1,5 раза. Модуль при сжатии увеличивается незначительно (на 5–15%), при этом он выше у композитов с гидратированным цементом.

5. Наполненные цементом эпоксидные композиты теряют пластичность, материал при действии нагрузки ведет себя как упруго-хрупкое вещество. При этом вид цементного наполнителя не влияет на характер разрушения образцов при сжатии, образцы в обоих случаях разрушаются хрупко. Характер предварительной обработки наполнителя не меняет его влияния на пластично-хрупкое поведение при разрушении сжатия.

6. Введение цементных мелкодисперсных наполнителей позволяет повысить стойкость эпоксидных композитов к ацетонсодержащим органическим растворителям (смеси ацетон-этилацетат), стойкость в кислой среде (25%-й азотной кислоте) при этом значительно снижается.

7. Усиливающее действие цемента на эпоксидную матрицу становится особенно заметным после температурной обработки композиций при предельно высоких температурах. В результате термической обработки композитов при 250°C в течение часа прочность при сжатии композитов с негидратированным цементом почти не изменяется, а с гидратированным цементом – возрастает, в то же время, ненаполненный эпоксидный полимер заметно (~30%) теряет свою прочность.

8. У наполненных цементом образцов после прогрева при 250°C заметно повышается стойкость к истиранию, тогда как у ненаполненного образца стойкость к истиранию снижается. Огнестойкость наполненных цементом эпоксидных полимеров значительно повышается.

Обнаруженный нами эффект мы назвали термическим упрочнением цементно-наполненных эпоксидных композитов, он позволяет реализовать резервы увеличения термической устойчивости эпоксидных материалов путем их наполнения цементными наполнителями.

В результате проведенных исследований были получены убедительные данные о том, что наполнение эпоксидных полимеров цементным наполнителем, как негидратированным, так и гидратированным, весьма эффективно и может быть полезно при решении некоторых задач по повышению огнестойкости и термической устойчивости, усилению физико-механических свойств и приданию новых, не свойственных характеристик эпоксидным композитам.

Результаты исследований могут быть востребованы в ряде случаев решения прикладных задач по ремонту, герметизации, защите изделий и конструкций, а также при создании и разработке новых конструкционно-защитных материалов.

Литература

- Бетон. \ Военная энциклопедия (в 18 т) // Под ред. В.Ф. Новицкого и др. – С.Пб. Типограф.товар-ва Д.Сытина, 1911–1915.
- Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Специальные бетоны. М.: Инфраинженерия. 2012. – 978-5-9729-0046-6.
- Воронков А.Г., Ярцев В.П. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие. Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов. 2006. 92 с.
- Д. Старокадомский. Длинный век эпоксидки. // Наука и Жизнь. 2018. №1. С. 66–71.
- А. Петрова, Э. Кондрашов, Ю. Коротков. Склеивание инструмента и оснастки в машиностроении. М.: Машиностроение. 1985. 184 с.
- P. Lukowski. Studies on the Microstructure of Epoxy-Cement Composites. // Archives of Civil Engineering. 2016. Vol.LXII. Iss.2. P. 101–113.
- Старокадомский Д.Л. Физико-механические свойства и микро-/наноструктура эпоксидных композитов, наполненных гипсом, мелом и цементом. // Композиты и Наноструктуры. 2018. №1. С. 39–51.
- Старокадомский Д.Л. Возможности создания огнестойких, термоупрочняемых и термопластифицируемых при 250°C эпоксидно-композитных пластмасс с мелкодисперсиями SiC, TiN и цемента. // Пластические Массы. – 2019. – №5-6. – с. 40–43.
- Старокадомский Д.Л. Композиты эпоксиполимера с гипсом, цементом и мелом: оценка физико-механических свойств, химической стойкости и микроструктуры. // Вестник Украинского Материаловедческого Общества. 2015. Т. 1 (8). С. 84–99.
- Starokadomsky D. On Strengthening of Epoxy-Composites by Filling with Microdispersions of SiC, TiN, and Cement. // Chapter 4 in book “Composite Materials Engineering Modeling and Technology” – Editors: A.V.Vakhrushev, A.K.Haghi. – Apple Academic Press, New York, 2019. P. 49–60.
- Саматадзе А.И. Формирование структуры и комплекса свойств полимерных композиционных материалов, получаемых из эмульсий на основе термореактивных олигомеров. // Дисс...к. хим.н. спец-сть. 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов. М. ИНХС РАН. 2011. С. 39–51.
- Djouani F., Connan C., Delamar M, Chehimi M.M., Benzarti K. Cement paste-epoxy adhesive interactions. Construction & Building Materials. 2011. V.25. P. 411–423.
- C.A. Anagnostopoulos, M.Tsiatis. Experimental data on the properties of polymer-modified cement grouts using epoxy and acrylic resin emulsions. // Data in Brief. 2016. V.9.P. 463–469.
- A.F. Baldissera et al. Epoxy-modified Portland cement: effect of the resin hardener on the chemical degradation by carbon dioxide // Energy Procedia. 2017. 114. P. 5256–5265.
- M. Amer, R. Bhutta. Effects of polymer-cement ratio and accelerated curing on flexural behavior of hardener-free epoxy-modified mortar panels. Material Structures. 2010. V.43. P. 429–439.
- Y.K. Jo, J. Do. Hardening properties of Epoxy-Modified Cement Composites without hardener. // Polymer & Polymer Composites. 2016. V.24. No.3. P. 195–202.
- D.L. Starokadomskii. Epoxy composites with 10 and 50 wt% micronanoiron: strength, microstructure, and chemical and thermal resistance. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. V.90 (8). P. 1337–1345.
- Охрименко Л. Термохимстойкие полимеры. Конспект лекций. Л.: Химия. 1976. 33 с.