

Г. Р. Хабрат (асп.), К. Г. Карапетян (д.т.н., проф.), Ю. И. Пузин (д.х.н., проф.)

**СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНА**

Санкт-Петербургский горный университет,
кафедра химических технологий и переработки энергоносителей
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д.2; e-mail: khabrat2022@gmail.com

G. R. Khabrat, K. G. Karapetyan, Yu. I. Puzin

**PROPERTIES OF FERROCENE-CONTAINING
POLYBUTADIENE-BASED POLYMER COMPOSITIONS**

St. Petersburg Mining University
2, 21st Line, 199106, St. Petersburg, Russia; e-mail: khabrat2022@gmail.com

С целью создания эффективного катализатора горения методами смешения и совместной полимеризации получены композиционные материалы на основе гидроксированного форполимера бутадиена и добавок – ферроцена и поли(винилферроцена). Проведена оценка состава и строения полученных полимерных композитов методами гель-проникающей хроматографии и ИК-Фурье-спектроскопии. Показано, что введение ферроцена приводит к существенному увеличению доли средних молекулярных масс полимера и снижению содержания «легких» фракций. Обнаружено, что температура разложения композитов с включением ферроцена снижается, что расширяет возможности их использования как высокоэнергетических композитов.

Ключевые слова: винилферроцен; катализатор горения; перхлорат аммония; ферроцен; энергетический композит.

Горючие композиционные материалы (ГКМ) с низким дымовыделением и высокой скоростью горения находят применение в разных областях промышленности, науки и техники. Основным направлением их совершенствования является повышение скорости горения путем оптимизации их состава.

Как правило, ГКМ содержат около 70–75 % окислителя, 20–25 % металлического компонента и 2–10 % катализатора горения^{1,2}. Они смешиваются с полимерным связующим, затем смесь формуется и полимеризуется с образованием трехмерной эластомерной сетки. Для этих целей часто применяют полибутадиен с концевыми гидроксильными группами³.

В качестве металлической составляющей изучались металлосодержащие наноматериалы^{4,5}, оксиды, хелатные соединения и ферроценсодержащие

In order to create an effective combustion catalyst, composite materials based on hydroxylated butadiene prepolymer and additives – ferrocene and poly(vinylferrocene) – were obtained by mixing and co-polymerization methods. The composition and structure of the resulting polymer composites were assessed using gel permeation chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy. It has been shown that the introduction of ferrocene leads to a significant increase in the proportion of average molecular weights of the polymer and a decrease in the content of «light» fractions. It was found that the decomposition temperature of composites containing ferrocene decreases, which expands the possibilities of their use as high-energy composites.

Key words: ammonium perchlorate; combustion catalyst; energy composite; ferrocene; vinylferrocene.

полимеры⁶. Композиты на основе соединений меди или железа обладают способностью значительно увеличивать скорость горения. Одними из наиболее часто используемых катализаторов благодаря их равномерному распределению и высокой эффективности, являются соединения ферроцена⁷. Показано, что ферроценовые катализаторы и их производные увеличивают скорость горения до 20%.

Работы по использованию самого ферроцена показали его высокую активность как катализатора горения⁸, но его значительная летучесть приводила к сокращению срока хранения и снижению механических и пластических свойств композита⁹. Поэтому основные усилия были сосредоточены на получении новых соединений ферроцена, в том числе олигомерных и полимерных. В таком случае представляется возможным включение ферроцена как катализатора в состав полимерного

Дата поступления 15.01.24

связующего ¹⁰. Однако для обеспечения высокой эффективности горения композитов необходимо обеспечить оптимальное распределение как фрагментов ферроцена, так и полимера в целом. Нужно учитывать также возможные пластифицирующие свойства такой добавки.

В данной работе представлены результаты работ по получению полимерных композиций на основе полибутадиена, содержащего концевые группы, с участием ферроцена, винилферроцена, а также исследованию некоторых их свойств.

Материалы и методы исследования

Исходные вещества

В качестве полимерного связующего использовали смолу промышленного гидроксильированного полибутадиена (НТРВ) с молекулярной массой 6400 ± 500 .

В качестве инициатора применяли пероксид бензоила (ПБ), который дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре.

Ферроцен (ФЦ) марки «х. ч.» перед применением очищали возгонкой. Винилферроцен (ВФЦ) использовали торговый с содержанием вещества 99.0%, $T_{пл}$ 51°C. Оксид цинка брали реактивный марки «х. ч.». Перхлорат аммония (АП) использовали промышленный, марки «х. ч.» с содержанием основного вещества 99%.

Методика получения композиций

Навеску 0.0465 г ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) пероксида бензоила (ПБ) растворяли в бензоле, добавляли 3 г смолы НТРВ и вносили расчетное количество винилферроцена (табл. 1). Для гомогенизации смесь нагревали при перемешивании до 75 °C ^{11, 12}. Полученный раствор продували газообразным азотом в течение суток, затем высаживали в метанол, промывали несколько раз метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Готовили несколько образцов, состав которых представлен в табл. 1.

Образцы для испытаний готовили смешением по следующей рецептуре (табл. 2). Для сравнения готовили образцы с оксидом цинка и ферроценом как катализаторами горения.

Полученные образцы характеризовали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, данных термо-

гравиметрического анализа и гель-проникающей хроматографии.

Таблица 1

Состав исходной смеси для синтеза полимерного катализатора

№ обр.	Компоненты смеси, г		
	Пероксид бензоила	Винилферроцен	Смола НТРВ
1	---	0.064	3
2	0.0465	0.064	3
3	0.0465	0.100	3

Таблица 2

Состав смеси для испытаний

№ обр.	Компоненты смеси, % мас.				
	НТРВ	АП	ZnO	НТРВ/ВФЦ	ФЦ
4	10	90	---	---	---
5	10	88	2	---	---
6	10	88	---	---	2
7	10	88	---	2	---

Использовали прибор FT-IR-100 производства компании Perkin Elmer, США.

Гель-хроматографию проводили на приборе фирмы «Waters Alliance GPC/V 2000», оснащенном четырьмя колонками, заполненными стирогелем фирмы «Waters» с размерами пор 103–106, температура разделения 30 °C, элюент – тетрагидрофуран, скорость элюирования 0.5 мл/мин.

Термогравиметрические исследования вели на приборе SDT Q600 производства TA Instruments, USA. Скорость роста температуры 0.5 °C/мин.

Результаты и их обсуждение

Исследование состава образцов, содержащих ферроцен как в самостоятельном, так и связанном виде (ферроцен содержащий полимер), показало, что практически все полосы поглощения в ИК-Фурье спектрах образцов сохраняются (рис. 1, табл. 3). Дополнительные полосы поглощения, связанные с присутствием ферроцена или его фрагментов, в спектре не отмечаются, вследствие, видимо, их невысокого содержания и наложения на сигналы других групп.

Результаты гель-хроматографического анализа образцов полимеров №4 и №6, показывают (рис. 2), что введение винилферроцена как в качестве добавки, так и в качестве сомономеров приводит к существенному увеличению средних молекулярных масс

Таблица 3

Характеристики ИК спектров полученных образцов

№	Характеристика		Волновое число, см ⁻¹				
			Образец			Литературные данные	
	Группа	Колебания	2	1	НТРВ	[11]	[12]
1	ОН	валентные	3570	3561	3540	3300-3400	3268-3347
2	C=C <i>цис</i>	валентные	728	730	735	≈700	716-821
3	C=C <i>транс</i>	валентные	968	968	970	≈970	857-968
4	Винил	валентные	1645	1644	1640	1600-1660	1640
5	C-H насыщ	валентные	3010	3010	2990	-	2926-2990
6	CH ₃	деформационные	1410	1410	1400	-	1425-1450

полимера, причем практически исчезают относительно «небольшие» молекулы сополимера, а вклад более «тяжелых», наоборот, растет^{13, 14}.

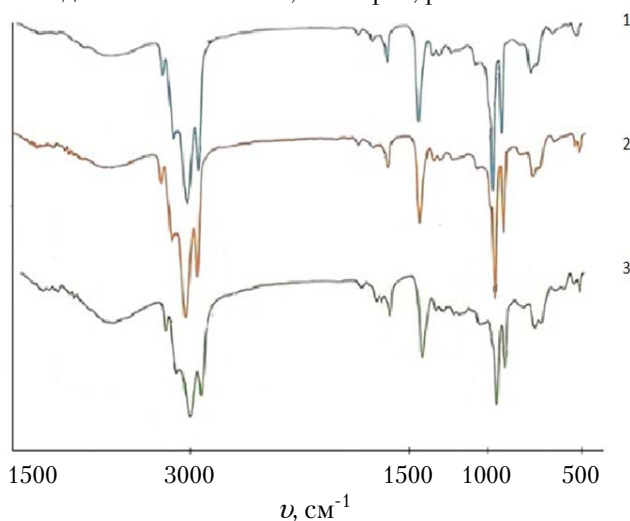


Рис. 1. ИК-Фурье спектры пленочных образцов из хлороформа: 1 – исходного полибутадиена; 2 – образца 1; 3 – образца 2. Номера и состав образцов соответствуют табл. 1

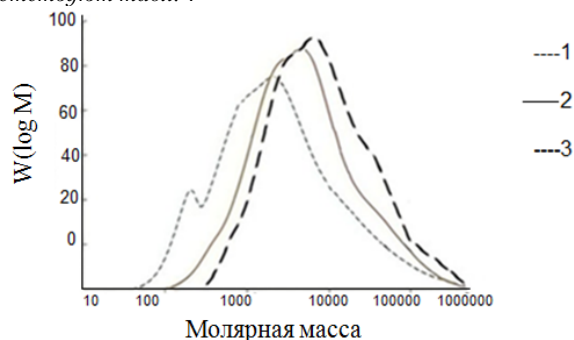


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение образцов полимеров: 1 – №4; 2 – №6; 3 – №7. Номера и состав образцов соответствуют табл. 2

Этот вывод подтверждается значениями молекулярных масс получаемых полимеров (табл. 4). Важно, что, наряду с увеличением молекулярных масс растет и полидисперсность полимеров.

Влияние ферроцена на величину молекулярных масс образующихся полимеров, в частности, ПММА, полученного методом полимеризации в массе, было исследовано ранее¹³. Было показано, что наряду со значительным ускорением процесса полимеризации молекулярная масса не только не уменьшается, но и заметно растет¹⁵. Видимо, это связано с формированием иницирующей системы ферроцен–пероксид бензоила, при иницировании с помощью которой процесс протекает не только по свободно-радикальному, но и по комплексно-радикальному механизму^{16, 17}. При этом происходит взаимодействие ферроцена не только с пероксидом, но и с радикалом роста. В результате протекания совокупности реакций в системе формируются и ведут процесс полимеризации

сразу несколько реакционных центров радикальной природы, приводящих к появлению нескольких экстремумов на кривой молекулярно-массового распределения (рис. 2). Возможность формирования различных «связанных» радикалов подтверждается и квантово-химическими расчетами^{18, 19}. Так называемая «кинетическая неоднородность» реакционных центров при блочной полимеризации в присутствии некоторых металлоценов отмечалась ранее²⁰.

Таблица 4

Среднечисленная (M_N) и среднемассовая (M_W) молекулярные массы, полидисперсность (PDI) полимеров

№ обр.	M_N	M_W	PDI
4	6588	13979	2.24
6	5919	17528	2.92
7	7502	22431	2.99

Номера образцов соответствуют рецептуре в табл. 2

Таким образом, при введении ферроцена и винилферроцена в полимеризуемую композицию происходит формирование нескольких активных центров, ведущих полимеризацию, что и приводит, с одной стороны, к росту молекулярных масс, а с другой стороны – к повышенной полимодальности кривой ММР.

Исследование термических свойств полученных образцов показало, что образец исходной смолы НТРВ разрушается при более высокой температуре, чем образцы, содержащие ферроцен (рис. 3).

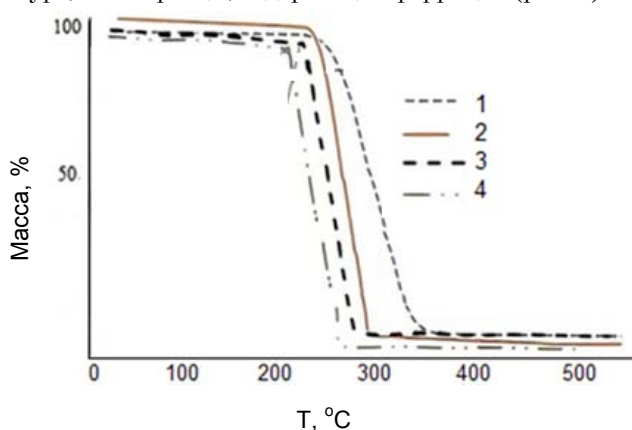


Рис. 3. Термогравиметрические TGA зависимости для образцов: 1 – НТРВ; 2 – НТРВ с оксидом цинка; 3 – ферроцен; 4 – поливинилферроцен

Видно, что наибольшей является температура начала разложения полимерной композиции, не содержащей ферроцен, составляющая 270 °С. Применение в качестве катализатора горения оксида цинка снижает ее до 260 °С, а ферроцена – до 255 °С. Наибольшее снижение температуры начала разложения (до 240 °С) наблюдается для композиции, включающей поливинилферроцен. При этом скорость потери массы сохраняется высокой^{21, 22}. Такое снижение термической стабильности для

данной смеси имеет положительное значение, поскольку увеличивает возможности ее использования среди числа высокоэнергетических композиций, предназначенных для сжигания^{20, 21}. С другой стороны, снижение термостабильности не является в данном случае критичным, так как составляет всего 30 °С и не сказывается на эксплуатационных характеристиках композита²³.

Литература

1. Gao J.M., Wang L., Yu H.J., Xiao A.G., Ding W.B. Recent research progress in burning rate catalysts // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2011. – V.36, №5. – Pp.404-409.
2. Patent USA №3386869. Solid composite propellants containing burning rate catalysts / Joseph G., Klaubert E.C., John S.R. // Оpubл. в 1968.
3. Cho B.S., Noh S.T. Thermal properties of polyurethane binder with 2-(ferrocenylpropyl) dimethylsilane-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – V.121, №6. – Pp.3560-3568.
4. Pang W., Li Y., DeLuca L.T., Liang D., Qin Z., Liu X., Xu H., Fan X. Effect of metal nano-powders on the performance of solid rocket propellants: a review // *Nanomaterials*. – 2021. – V.11, №10. – P.2749.
5. Elbasuney S., Yehia M. Ferric oxide colloid: a novel nano-catalyst for solid propellants // *J. Inorganic and Organometallic polymers and materials*. – 2020. – V.30, №3. – Pp.706-713.
6. Gao J., Wang L., Tai Y.L., Wang J., Huo J., Amin A.M., Yu H., Ding W. Study on poly(ferrocenylsilane) and its promotive effect to decomposition of ammonium perchlorate // *J. Propulsion and Power*. – 2011. – V.27, №5. – Pp.1143-1145.
7. Amin B.U., Yu H., Wang L., Fahad S., Nazir A., Haq F., Mahmood S., Uddin M.A., Shen D., Liang R. Synthesis and anti-migration studies of ferrocene-based amides as burning rate catalysts. // *J. Inorganic and organometallic polymers and materials*. – 2021. – V.31, №6. – Pp.2511-2520.
8. Zhang M., Zhao F., Wang Y., Chen X., Pei Q., Xu H., Hao H., Yang Y., Li H. Evaluation of graphene-ferrocene nanocomposite as multifunctional combustion catalyst in AP-HTPB propellant // *Fuel*. – 2021. – V.302. – P.121229.
9. Григорьев Г.С., Салищев М.В., Сенчина Н.П., О применимости способа электромагнитного мониторинга гидроразрыва пласта // *Записки Горного института*. – 2021. – Т.250. – С.492-500.
10. Николаев А.К., Заринова Н.А. Обоснование аналитических зависимостей для гидравлического расчета транспорта высоковязких нефтей // *Записки Горного института*. – 2021. – Т.252. – С.885-895.
11. Vilar W.D., Menezes S.M., Akcelrud L. Characterization of hydroxyl-terminated poly butadiene // *Polymer Bulletin*. – 1994. – V. 33, №5. – Pp. 563-570.
12. Zhou Q., Jie S., Li B.G. Preparation of hydroxyl-terminated polybutadiene with high *cis*-1,4-content // *Industrial engineering chemistry research*. – 2014. – V.53. – Pp.17884-17893.
13. Габдулхаков Р.Р., Рудко В.А., Поваров В.Г., Уголков В.Л., Пягай И.Н., Смышляева К.И. Технология получения нефтяного игольчатого кокса при переработке декантоя с использованием полистирола

Таким образом, поливинилферроцен и смеси на его основе могут выступать в качестве компонентов высокоэнергетических композиций, причем полимер является более эффективной добавкой. Термостабильность композиций несколько снижается, что положительно сказывается на процессе горения такой смеси^{24, 25}.

References

1. Gao J.M., Wang L., Yu H.J., Xiao A.G., Ding W.B. [Recent research progress in burning rate catalysts]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, vol.36, no.5, pp.404-409.
2. Joseph G., Klaubert E.C., John S.R. [Solid composite propellants containing burning rate catalysts]. Patent USA no.3386869, 1968.
3. Cho B.S., Noh S.T. [Thermal properties of polyurethane binder with 2-(ferrocenylpropyl) dimethylsilane-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol.121, no.6, pp.3560-3568.
4. Pang W., Li Y., DeLuca L.T., Liang D., Qin Z., Liu X., Xu H., Fan X. [Effect of metal nano-powders on the performance of solid rocket propellants: a review]. *Nanomaterials*, 2021, vol.11, no.10, p.2749.
5. Elbasuney S., Yehia M. [Ferric oxide colloid: a novel nano-catalyst for solid propellants]. *J. Inorganic and Organometallic polymers and materials*, 2020, vol.30, no.3, pp.706-713.
6. Gao J., Wang L., Tai Y.L., Wang J., Huo J., Amin A.M., Yu H., Ding W. [Study on poly(ferrocenylsilane) and its promotive effect to decomposition of ammonium perchlorate]. *J. Propulsion and Power*, 2011, vol.27, no.5, pp.1143-1145.
7. Amin B.U., Yu H., Wang L., Fahad S., Nazir A., Haq F., Mahmood S., Uddin M.A., Shen D., Liang R. [Synthesis and anti-migration studies of ferrocene-based amides as burning rate catalysts]. *J. Inorg. and organomet. polymers and mater.*, 2021, vol.31, no.6, pp.2511-2520.
8. Zhang M., Zhao F., Wang Y., Chen X., Pei Q., Xu H., Hao H., Yang Y., Li H. [Evaluation of graphene-ferrocene nanocomposite as multifunctional combustion catalyst in AP-HTPB propellant]. *Fuel*, 2021, vol.302, p.121229.
9. Grigoriev G.S., Salishchev M.V., Senchina N.P. *O primenimosti sposoba elektromagnitnogo monitoringa gidrоразрыва пласта* [On the applicability of the method of electromagnetic monitoring of hydraulic fracturing]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2021, vol.250, pp.492-500.
10. Nikolaev A.K., Zaripova N.A. *Obosnovaniye analiticheskikh zavisimostey dlya gidravlicheskogo rascheta transporta vysokovязkikh neftey* [Justification of analytical dependencies for hydraulic calculation of transport of high-viscosity oils]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2021, vol.252, pp.885-895.
11. Vilar W.D., Menezes S.M., Akcelrud L. [Characterization of hydroxyl-terminated poly butadiene]. *Polymer Bulletin*, 1994, vol. 33, no.5, pp. 563-570.
12. Zhou Q., Jie S., Li B.G. [Preparation of hydroxyl-terminated polybutadiene with high *cis*-1,4-content]. *Industrial engineering chemistry research*, 2014, vol.53, pp.17884-17893.
13. Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Povarov V.G., Ugol'kov V.L., Pyagai I.N., Smyshlyaeva K.I. *Tekhnologiya polucheniya neftyanogo igol'chatogo koksa pri pererabot-*

в качестве полимерной мезогенной добавки // АКС Омега. – 2021. – Т.6, №30. – С.19995-20005.

14. Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Ионов И.А., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. Влияние добавок ферроцена на молекулярную массу и термостойкость полиметилметакрилата // Высокомолек. соедин. Сер.Б. – 2000. – Т.42, №9. – С.1569-1573.
15. Исламова Р.М., Садыкова Г.Р., Пузин Ю.И., Спирихин Л.В., Крайкин В.А., Монаков Ю.Б. Влияние трехкомпонентной иницирующей системы ферроцен-цирконоцендихлорид-пероксид бензоила на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата // Высокомолек. соедин. Сер. Б. – 2008. – Т.50, №5. – С.938-944.
16. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Shiyan D.A., Takhautdinova A.V., Kolesov S.V., Khursan S.L. Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2018. – V.50. – Pp.742-756.
17. Двойников М.В., Кучин В.Н., Минцаев М.Ш. Разработка вязкоупругих систем и технологии изоляции водоносных горизонтов с аномальными пластовыми давлениями при бурении нефтегазовых скважин // Записки Горного института. – 2021. – Т.247. – С.57-65.
18. Агинец Р.В., Фирстов А.А. Совершенствование метода оценки изгибных напряжений в стенке подземного трубопровода // Записки Горного института. – 2022. – Т.257. – С.744-754.
19. Saravanakumar D., Sengottuvelan N., Narayanan V., Kandaswamy M., Varghese T.L. Burning-rate enhancement of a high-energy rocket composite solid propellant based on ferrocene-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene binder // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – V.119, №5. – Pp.2517-2524.
20. Yungmeister D.A., Yacheykin A.I. Rational design justification of the tunnel boring shield executive body for the conditions of the mines of Saint Petersburg Metrostroy // *Journal of Mining Institute*. – 2021. – V.249. – Pp.441-448.
21. Ketova Y.A., Bai B., Khizhnyak G.P., Gladkikh Y.A., Galkin S.V. Testing of preformed particles polymer gel technology on core filtration models to limit water inflows // *Journal of Mining Institute*. – 2020. – V.241. – P.91.
22. Stetukha V.A., Zheleznyak I.I. Methodology for calculating the stability of the polymer operating string in permafrost // *Journal of Mining Institute*. – 2020. – V.241. – P.22.
23. Toib R.R., Zagrivnyi F.A., Mvansa L.R. Results of the study of physical and mechanical properties of polymer-cement compositions with low content of dispersion medium // *Journal of Mining Institute*. – 2003. – V.155, №1. – Pp.36-38.
24. Абрамов В.Я., Алексеев А. И., Бадалянц Х. А. Комплексная переработка нефелин-апатитового сырья. – М.: Металлургия, 1990. – 392 с.
25. Остроушко А.А., Шуберт Л.И., Журавлева Э. и др. Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов ABO_3 (где $A=La, Sr, Ag$; $B=Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V$) // ЖПХ. – 2000. – Т.73, №8. – С.112.
14. Kraikin V.A., Ionova I.A., Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Monakov Yu.B. [The effect of ferrocene additives on the molecular mass and thermal stability of PMMA]. *Polymer Science, Series A*, 2000, vol.42, no.9, pp.1042-1045.
15. Islamova R.M., Sadykova G.R., Puzin Yu.I., Spirikhin L.V., Kraikin V.A., Monakov Yu.B. [Effect of a three-component initiation system ferrocene-zirconocene dichloride-benzoyl peroxide on the free-radical polymerization of methyl methacrylate]. *Polymer Science, Series B*, 2008, vol.50, no.5-6, pp.128-133.
16. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Shiyan D.A., Takhautdinova A.V., Kolesov S.V., Khursan S.L. [Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2018, vol.50, pp.742-756.
17. Dvoynikov M.V., Kuchin V.N., Mintsaeve M.Sh. *Razrabotka vyazkoupругikh sistem i tekhnologii izolyatsii vodonosnykh gorizontov s anomal'nymi plastovymi davleniyami pri burenii neftegazovykh skvazhin* [Development of viscoelastic systems and technology for isolating aquifers with abnormal formation pressures when drilling oil and gas wells]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2021, vol.247, pp.57-65.
18. Aginey R.V., Firstov A.A. *Sovershenstvovaniye metoda otsenki izgibnykh napryazheniy v stenke podzemnogo truboprovoda* [Improving the method for assessing bending stresses in the wall of an underground pipeline]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2022, vol.257, pp.744-754.
19. Saravanakumar D., Sengottuvelan N., Narayanan V., Kandaswamy M., Varghese T.L. [Burning-rate enhancement of a high-energy rocket composite solid propellant based on ferrocene-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene binder]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol.119, no.5, pp.2517-2524.
20. Yungmeister D.A., Yacheykin A.I. [Rational design justification of the tunnel boring shield executive body for the conditions of the mines of Saint Petersburg Metrostroy]. *Journal of Mining Institute*, 2021, vol.249, pp.441-448.
21. Ketova Y.A., Bai B., Khizhnyak G.P., Gladkikh Y.A., Galkin S.V. [Testing of preformed particles polymer gel technology on core filtration models to limit water inflows]. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol.241, P.91.
22. Stetukha V.A., Zheleznyak I.I. [Methodology for calculating the stability of the polymer operating string in permafrost]. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol.241, p.22.
23. Toib R.R., Zagrivnyi F.A., Mvansa L.R. [Results of the study of physical and mechanical properties of polymer-cement compositions with low content of dispersion medium]. *Journal of Mining Institute*, 2003, vol.155, no.1, pp.36-38.
24. Abramov V.Ya., Alekseev A.I., Badalians H.A. *Kompleksnaya pererabotka nefelin-apatitovogo syr'ya* [Complex processing of nepheline-apatite raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 392 p.
25. Ostroushko A.A., Shubert E., Zhuravleva L.I. Synthesis and physicochemical and catalytic properties of perovskites ABO_{3+Y} ($A = La, Sr, Ag$; $B = Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V$). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, vol.73, no.8, pp.1383-1392.