PHÁT TRIỀN COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ POLYMER DẪN KẾT HỢP VỚI NANO SILICA ỨNG DỤNG TRONG LỚP PHỦ BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CHO THÉP CACBON

Đến tòa soạn 10-03/2021

Nguyễn Thị Thơm, Đinh Thị Mai Thanh, Phạm Thị Năm, Nguyễn Thu Phương Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam Đinh Thị Mai Thanh

Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Lại Thị Hoan

Trường Đại học Giao thông vận tải

SUMMARY

DECELOPMENT OF NANOCOMPOSITE BASED ON CONDUCTING POLYMER COMBINED NANO SILICA APPLIED IN CORROSION PROTECTION COATING FOR CARBON STEEL

Over the past few decades, nanotechnology has made great breakthroughs for a variety of applications including applications in corrosion protection coatings for materials. In this study, we present a simple technique to synthesize nanocomposite based on polypyrrole and nano-additive SiO2. A corrosion inhibitor of sodium dodecyl sulfate (DoS) added to the composite to improve corrosion resistance performance of the material. Spherical nanoparticles of SiO₂ with sizes in the range 250-500 nm were obtained by in stitu method. The presence of the dodecyl sulfate anion did not change the morphology of the synthesized composite. The electrochemical properties of these materials show that the presence of the SiO₂-PPy-DoS composite improved the protect ability for cacbon steel.

Keywords: Silica-polypyrrole nanocompozite (SiO₂/PPy), silica-polypyrrole-dodecyl sulfate (SiO₂/PPy-DoS), epoxy coating.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu nanocompozit có rất nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau trong đó có bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Có nhiều phương pháp bảo vệ chống ăn mòn, nhưng phương pháp đơn giản, giá thành rẻ và dễ thi công là sử dụng lớp phủ bảo vệ hữu cơ. Cromat là pigment ức chế ăn mòn có hiệu quả cao trong lớp phủ hữu cơ, tuy nhiên cromat có độc tính cao, gây ung thư, vì vậy các nhà nghiên cứu đã tìm kiếm các vật liệu có khả năng bảo vệ chống ăn mòn mà không độc hại để thay thế nó [1-3].

Khả năng ức chế ăn mòn và bảo vệ kim loại

của các polyme dẫn cũng nhận được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu với vai trò là phụ gia ức chế ăn mòn trong lớp phủ hữu cơ. Hai loại polyme dẫn phổ biến được sử dụng rộng rãi trong bảo vệ chống ăn mòn cho sắt/thép là polypyrrol (PPy) và polyanilin (PANi) [4, 5]. So với PANi, PPy dẫn điện tốt trong cả môi trường axit cũng như môi trường trung tính, do đó có khả năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau như thiết bị lưu trữ năng lượng, cảm biến sinh học, vật liệu quang điện, lớp phủ chống ăn mòn [6]. Ngoài ra so với polyanilin, việc tổng hợp màng PPy trên nền kim loại ít khó khăn hơn nhờ pyrol có thế oxy hóa thấp và PPy có khả năng ổn định tốt hơn [7]. Chính vì vậy, PPy đã và đang được nghiên cứu rộng rãi cho những ứng dụng trong lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn.

Tuy nhiên, PPy có khả năng phân tán thấp, chính vì vậy việc kết hợp với các phụ gia nano, tạo nanocompozit được quan tâm nghiên cứu. Hạt nano silica (SiO₂) có diện tích bề mặt lớn, dễ phân án, sử dụng nano silica còn giúp nanocompozit có khả năng chịu được va đập; độ giãn nở cao; khả năng cách âm tốt; tính chịu ma sát - mài mòn; độ nén, độ uốn dẻo và độ kéo đứt cao; tăng khả năng chống ăn mòn [8-10].

Ngoài ra, khi xuất hiện ăn mòn, PPy có khả năng trao đổi anion, chính vì vậy các ion đối pha tạp trong polyme cũng đóng vai trò quyết định tới khả năng bảo vệ chống ăn mòn. Anion với kích thước nhỏ, độ linh độ cao, sẽ dễ dàng được giải phóng khỏi mạng polyme. Trong khi anion với kích thước lớn hơn, có thể làm giảm độ dài cầu liên kết, dẫn tới tăng độ dẫn và khả năng hòa tan [11-14].

Trong bài báo này, nanocompozit silica/polypyrol (SiO₂/PPy) và silica/polypyroldodecyl sulfate (SiO₂/PPy-DoS) được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp tại chỗ in situ. Tính chất đặc trưng của các vật liệu SiO₂, PPy và nanocompozit đã được phân tích bằng phương pháp FT-IR, SEM và EDX.

2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, vật tư

Các dụng cụ thiết bị sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: bộ sinh hàn, buret, pipet, cốc thủy tinh, bình nón, bình định mức, ống đong, ống hút, quả bóp, cân phân tích (độ chính xác 0.1 mg), máy khuấy từ gia nhiệt, máy li tâm, tủ sấy, máy đo pH, giấy pH, máy tạo màng sơn ly tâm, và mẫu thép ($10 \times 5 \times 0.2$ cm) (thành phần chứa 0,35% C; 0,65% Mn; 0,25% Si; 0,035% P và 98,715% Fe).

Các thiết bị sử dụng để phân tích các tính chất đặc trưng của vật liệu bao gồm: thiết bị đo FT-IR (Nicolet IS10), thiết bị phân tích hình thái học bề mặt SEM (Hitachi S-4800), thiết bị xác định hàm lượng của các nguyên tố trong nanocompozit (Oxford 51-ADD0007) và thiết bị nghiên cứu các tính chất điện hóa (Biologic VSP-300, Pháp).

2.2. Hóa chất

Pyrrole (Merck, 97 %), tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98 %, Hàn Quốc), axit clohydric (HCl, 36.5 %), sắt (III) clorua (FeCl₃.6H₂O, 98 %), natri dodecyl sulfate ($C_{12}H_{25}NaO_4S$, 99%), axeton (C_3H_6O , 99.5 %) và metanol (CH4O, 99.5 %) là các hóa chất tinh khiết của hãng Xilong, Trung Quốc; Epoxy bisphenol A (Epotec YD011-X75) và Polyamide (307D-60) là hóa chất tinh khiết của hãng Kukdo Chemical Co., Hàn Quốc.

2.3. Tổng hợp nano silica

Chuẩn bị môi trường dung dịch có pH=1 bằng HCl đặc và nước cất. Nhỏ từ từ dung dịch TEOS vào dung dịch HCl có pH=1, khuấy liên tục bằng máy khuấy từ trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Dung dịch sau đó được gia nhiệt 80° C trong 24 giờ. Gel được lọc, rửa bằng nước cất đến pH = 7. Tiếp tục sấy chân không ở 80° C đến khi thu được silica ở dạng tinh thể. Nghiền tinh thể silica thành bột mịn, thu được silica dạng nano.

2.4. Tổng hợp nanocompozit silica/polypyrol Nanocompozit silica-polypyrol (SiO₂/Ppy) được tổng hợp theo sơ đồ dẫn trên hình 2.1. Đầu tiên 5 mmol SiO₂ được phân tán trong 40 ml nước; sử dụng sóng siêu âm trong 30 phút. 1 mmol pyrol được phân tán trong 20 ml H₂O, sau đó được thêm từ từ vào hỗn hợp chứa silica ở trên; khuấy với tốc độ 400 vòng/phút trong 1 giờ. Tiếp tục nhỏ dung dịch chứa 0,05 mol FeCl₃.6H₂O được hòa tan trong 40 ml H₂O; khuấy với tốc độ 400 vòng/phút trong 24 giờ thu được hỗn hợp có màu đen. Hỗn hợp thu được đem lọc lấy kết tủa và tiếp tục lọc rửa kết tủa bằng nước cất 5 lần và hỗn hợp metanol/axeton 1 lần để loại bỏ các chất dư hoặc sản phẩm phụ sau phản ứng. Sản phẩm được sấy ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ; nghiền bằng cối mã não; ta thu được nanocompozit silica-polypyrol dạng bột mịn màu đen.

2.5. Tổng hợp nanocompozit silica/polypyrol/dodecyl sulfate

Nanocompozit silica-polypyrol/dodecyl sulfate

 $(SiO_2/Ppy-DoS)$ được tổng hợp tương tự như đối với nanocompozit SiO_2/PPy theo sơ đồ dẫn trên hình 2.2.



Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp nanocompozit silica/polypyrrol/dodecyl sulfate

2.6. Chế tạo lớp phủ epoxy

Trong nghiên cứu này, nanocompozit trên cơ sở nano silica đã được thêm vào lớp phủ epoxy để nghiên cứu khả năng bảo vệ, chống ăn mòn cho nền thép cacbon CT3 có kích thước $15\times10\times0.2$ cm. Thành phần của thép CT3 như sau: C (0,35%), Mn (0,65%), Si (0,25%), P (0,035%) và Fe (98,715%).

Mẫu thép CT3 được làm sạch dầu mõ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước cất, etanol; sấy khô, đánh số kí hiệu bằng dụng cụ đánh số chuyên dụng. Loại bỏ rỉ sắt trên mẫu thép bằng máy mài, đánh bóng và là phẳng bằng giấy giáp có độ mịn (600, 800 và 1200), rửa sạch bằng nước cất; sử dụng đánh siêu âm trong 10 phút. Sau đó các mẫu thép được rửa lại bằng cồn tuyệt đối và để khô ở nhiệt độ phòng.

Phân tán bột nanocompozit SiO₂/PPy và SiO₂/Ppy-DoS (5 %) vào epoxy với dung môi xylen bằng khuấy từ. Màng epoxy chứa

nanocompozit SiO₂/PPy và SiO₂/Ppy-DoS được phủ lên mẫu thép bằng máy Spincoating với tốc độ 1000 vòng/phút để màng khô ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Chiều dày màng sau khi khô khoảng 25 \pm 2 µm (đo bằng máy Minitest 600 Erichen).

2.7. Các phương pháp phân tích

Các nhóm chức đặc trưng trong phân tử của SiO₂, PPy, SiO₂/PPy and SiO₂/Ppy-DoS được phân tích bằng phương pháp FTIR sử dụng kĩ thuật ép viên trên thiết bị Nicolet IS10 trong khoảng số sóng 400-4000 cm⁻¹. Hình thái học bề mặt của SiO₂/PPy và SiO₂/Ppy-DoS nanocompozit được quan sát trên thiết bị SEM Hitachi S-4800. Phương pháp EDX được sử dụng để xác định hàm lượng của các nguyên tố trong nanocompozit trên thiết bị Oxford (51-ADD0007). Độ bám dính của màng với nền được đo theo tiêu chuẩn ASTM D4541 sử dụng PosiTest Pull-Off (DeFelsko). Kết quả độ bám dính là giá trị trung bình của 5 lần đo.

Khả năng bảo vệ, chống ăn mòn của màng epoxy chứa SiO₂/PPy hoặc SiO₂/Ppy-DoS cho nền thép CT3 khi chúng được ngâm trong dung dịch NaCl 3% được đánh giá thông qua giá trị điện thế mạch hở (open circuit potential - E_{OCP}) và phương pháp tổng trở điện hóa (electrochemical impedance spectroscopy -EIS). Một hệ điện hóa chứa 3 điện cực: điện cực làm việc là tấm thép CT3 được phủ epoxy vói diện tích làm việc 10 cm²; điện cực đối Pt và điện cực so sánh calomel bão hòa (SCE). Đo tổng trở được thực hiện trong khoảng tần số 100 kHz-0,01 Hz từ E_{OCP} với tín hiệu điện thế hình sin ± 10 mV.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. Đặc trưng của vật liệu

Hình 3.1 thể hiện phố FTIR của SiO₂, PPy, SiO₂/PPy và SiO₂/PPy-DoS tổng hợp được. Các pic đặc trưng cho các nhóm chức trong silica xuất hiện rõ trên phổ IR. Pic rộng ở vùng 3200-3800 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm – OH và nước trong mẫu. Pic tại 1648 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của H₂O. Pic hấp phụ mạnh tại 1080 cm⁻¹ và 464 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động bất đối xứng và dao động biến dạng của liên kết Si-O-Si. Pic tại 957 cm⁻¹ và 787 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng Si-OH của nanosilica [15, 16].



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của SiO₂ (a), PPy (b), SiO₂/PPy (c) và SiO₂/PPy/DoS (d)

Đối với PPy, trong vùng dao động từ 3700 -2800 cm⁻¹ tập trung dao động hóa trị của các nhóm N-H, C-H thơm và -OH, phổ tù là do ảnh hưởng của nước có trong mẫu và xuất hiện ở phổ của tất cả các mẫu. Trong vùng dao động từ 1800 - 1500 cm⁻¹, tập trung các dao động hóa trị của liên kết đôi C=C thơm và dao động biến dạng của nhóm N-H. Các pic tương đối mạnh và có sự chồng chéo tại tần số 1530 cm⁻¹. Dao động hóa trị của nhóm C-N tại 1450 cm⁻¹ và 1405 cm⁻¹, nhóm =C-H tại 1050 cm⁻¹, phù hợp với các công bố khoa học khác. Vùng dao động dưới 1000 cm⁻¹, có nhiều phổ với cường đô trung bình, đó là vùng đặc trưng cho dao đông biến dang của C-H của vòng pyrol. Ngoài ra còn thể hiện dao động của C-H thơm có 2H liền kề [17-21].

Trên phổ IR của nanocompozit SiO_2/PPy đều quan sát thấy các pic đặc trưng cho SiO_2 (~471, 794 và 1080 cm⁻¹) và PPy (~1530,

(a) <u>Гµт</u> 1450, 1405 và 1050 cm⁻¹). Các pic đặc trưng đều có sự dịch chuyển nhẹ. Điều này có thể được giải thích do cation ${}^{+}NH_2$ hình thành trong chuỗi PPy bởi sự proton hóa và sự hình thành liên kết giữa PPy và silica thông qua liên kết -OH. Kết quả này cho thấy PPy đã hấp phụ lên bề măt silica [17].

Đối với compozit chứa anion dodecylsulfat, pic tại 1527 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C-C và tại 1435 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C-N. Ngoài ra, liên kết S=O và Si-O-Si được xác định lần lượt tại số sóng 1170 và 1080 cm⁻¹. Trong natri dodecylsulfat tinh khiết, pic đặc trưng cho liên kết S=O được xác định tại 1176 cm⁻¹, sự dịch chuyển nhẹ của liên kết này trong phân tử compozit được giải thích dựa trên sự liên kết của PPy và anion dodecyl sulfat.

Hình thái học của SiO₂, PPy, SiO₂/PPy và SiO₂/PPy-DoS được chỉ ra trên hình 3.2. Ảnh SEM trên hình 3.2a cho thấy nanosilica có dạng hình cầu, kích thước hạt khá đồng đều, khoảng 100-150 nm và các hạt có sự có co cụm nhẹ. PPy tổng hợp được có dạng hình tấm (hình 3.2b). Nanocompozit SiO₂/PPy và SiO₂/PPy-DoS tổng hợp được đều có hình dang cầu tương tư như hình sang của silica. Tuy nhiên, đường kính của các hat nanocompozit đều lớn hơn so với hạt nano silica. Điều này có thể được giải thích do phân tử monome pyrol hấp phụ trên bề mặt silica bị polyme hóa dưới sư có mặt của tác nhân oxi hóa FeCl₃, làm tăng kích thước hat.



Hình 3.2. Ảnh SEM của SiO₂ (a), PPy (b), SiO₂/PPy (c) và SiO₂/PPy-DoS (d)

3.2. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thép cacbon

Điện thế mạch hở

Hình 3.3 thể hiện sự biến đổi điện thế mạch hở theo thời gian của thép cacbon phủ màng epoxy không chứa và chứa 10% nancompozit SiO₂/PPy và SiO₂/PPy-DoS theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%.

Đối với mẫu thép cacbon được phủ màng epoxy, tại thời điểm ban đầu, giá trị điện thế đạt -0,4 V_{SCE} . Kết quả này cho thấy khả năng bảo vệ che chắn tốt của màng. Tuy nhiên, giá trị điện thế giảm dần theo thời gian về phía âm, điều này được giải thích do sự khuếch tán của ion clorua qua màng, tấn công vào bề mặt thép. Sau 36 giờ ngâm, giá trị điện thế giảm còn -0,651 V_{SCE} .



Hình 3.3. Sự biến đổi điện thế mạch hở theo thời gian của thép cacbon phủ màng epoxy (a), SiO₂/PPy-Epoxy (b) và SiO₂/PPy-DoS-Epoxy (c) trong dung dịch NaCl 3%

Giá trị điện thế mạch hở của màng SiO₂/PPy-Epoxy và SiO₂/PPy-DoS-Epoxy ở mọi thời điểm ngâm đều dương hơn so với màng epoxy. Điện thế mạch hở của màng SiO₂/PPy-DoS-Epoxy có cùng xu hướng thăng giáng nhẹ trong quá trình ngâm. Sau 2 đến 5 giờ ngâm đầu tiên, giá trị điện thế giảm mạnh do sự tấn công của ion xâm thực, làm suy giảm khả năng bảo vệ che chấn của lớp phủ. Sau đó, điện thế được duy trì gần như không đồi, điện thế vẫn nằm trong vùng thụ động. Khi các ion như clorua tấn công vào nền thếp, gây ăn mòn, PPy bị oxi hóa, cung cấp điện tích, hình thành màng bảo vệ lấp kín các khuyết tật, bảo vệ cho nền thép. Đồng thời các anion đối được giải phóng, hình thành phức với ion sắt tạo lớp bảo vệ kép cho nền. Kết quả cho thấy lớp phủ có tác dụng che chắn tốt và hạn chế sự di chuyển của tác nhân ăn mòn vào nền thép. Sau đó, thế của thép phủ chứa SiO₂/PPy-DoS tiếp tục giảm tới giá trị -0,29 V_{SCE} sau 36 giờ ngâm. Kết quả này cho thấy sự có mặt của anion đối DoS làm tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho nền thép. Cơ chế bảo vệ nền thép của vật liệu màng epoxy chứa SiO₂/PPy-Epoxy và SiO₂/PPy-DoS-Epoxy đã được đề xuất và thể hiện trên hình 3.4 và 3.5.



Hình 3.4. Cơ chế bảo vệ thép của màng SiO₂/PPy-Epoxy đã được đề xuất





Giản đồ Bode của thép được phủ màng epoxy và epoxy chứa 10% SiO₂/Ppy và SiO₂/Ppy-DoS ngâm trong dung dịch NaCl 3% sau 2 giờ được thể hiện trong hình 3.6. Trong vùng tần số thấp từ 0,01Hz đến 1Hz, giá trị tổng trở của mẫu thép được phủ bởi SiO₂/Ppy-epoxy có giá trị cao hơn khoảng 8 lần so với thép chỉ được phủ màng epoxy. Tại tần số 100 mHz, giá trị tổng trở của SiO₂/Ppy-DoS-epoxy đạt $1,51\times10^7$ Ω .cm⁻², cao hơn nhiều so với mẫu SiO₂/Ppyepoxy ($2,28\times10^6 \Omega$.cm⁻²). Tổng trở tại vùng tần số này đặc trưng cho quá trình ăn mòn tại mặt phân cách của lớp phủ và nền thép, giá trị tổng trở cao khẳng định sự có mặt của anion đối cải thiện khả năng bảo vệ của lớp phủ epoxy đối với thép trong dung dịch NaCl 3%. Ngoài ra, từ tần số khoảng 10Hz, đường tổng trở của các mẫu SiO₂/Ppy-DoS-epoxy có dạng đường tuyến tính, khẳng định khả năng che chắn tốt của lớp phủ.



Hình 3.6. Giản đồ tổng trở điện hóa dạng Bode của vật liệu màng epoxy có và không chứa nanocompozit sau 2 giờ ngâm

4. KÉT LUÂN

Đã tổng hợp thành công nanocompozit SiO₂/PPy và SiO₂/PPy-DoS. Các kết quả phân tích đặc trưng tính chất khẳng định sự có mặt của anion đối DoS trong phân tử nanocompozit SiO₂/PPy. Đồng thời phân tích kính hiển vi điện tử quét cho thấy anion đối không làm ảnh hưởng tới hình thái của nanocompozit SiO₂/PPy. Kết quả đo điện hóa cho thấy anion đối DoS đã cải thiện đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thép cacbon của lớp phủ epoxy, mở ra triển vọng ứng dụng trong lớp phủ epoxy bảo vệ chống ăn mòn cho các cấu kiện thép.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ

kinh phí từ VAST (Mã số: TDVLTT.01/21-23) và đề tài Khoa học và Công nghệ trường Đại học Giao thông vận tải, mã số: T2020–CB–008.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Feynman.R.P, There is plenty of room at the bottom in Minituarization. 1960: Rienhold, New York.

 Dung, N.T., Nghiên cứu tổng hợp điện hóa màng polypyrrole trực tiếp trên nền thép tráng kẽm. Tạp chí khoa học và công nghệ, 43, (2005), 54-59.

3. Trịnh Anh Trúc, L.K.A., Nguyễn Thị Lê Hiền, Tô Thị Xuân Hằng, Lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn trên cơ sở epoxy với sự có mặt của polyindol lai tạp axit indol-3butyric. Tạp chí hóa học **45**, (2007), 542-547.

4. Lidong Wang, D.M., P Paga, D Zhang, M G Norton, D N McIlroy, High yield synthesis and lithography of silica-based nanospring mats. Nanotechnology, **17**(11), (2006), 298-303.

5. Nutr, J., The chemistry of silica and its potential health benefits. Health Aging, **11**(2), (2007), 94-97.

6. N., R.R., Filled Polymer Composites. 2003, Shrewsbury, UK: Rapra Technology.

7. Katz H. S., M.J.V., Handbook of Filler for Plastics - Chapter 9, Synthetic silica. 1987, New York, USA: Van Nostrand Reinhold Company.

8. W.G. Schmidt, K.S., Pyrrole (C4H4NH) and polypyrrole functionalized silicon surfaces calculated from first principles. Surface Review and Letters, **10**(2), (2003), 221-226.

9. H. Shirakawa, E.J.L., A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *(CH)x*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, (1977), 578-580.

10. Qilin Cheng, V.P., Anezka Lengalova, Chunzhong Li, Tomas Belza, Petr Saha, Electrorheological properties of new mesoporous material with conducting polypyrrole in mesoporous silica. Microporous and Mesoporous Materials, **94(1-3)**, (2006), 194-199.

11. Lee J. Y., S.K.T., Kim S. Y., Kim Y. C., Kim D. Y., Kim C. Y, Synthesis and characterization of soluble polypyrrole. Synthetic Metals, **84**, (1997), 137-140.

12. Wu T-M., C.H.-L., Lin Y-W., Synthesis and characterization of conductive polypyrrole with improved conductivity and processability. Polymer International, **58**, (2009), 1065-1070.

13. Shen Y., W.M., In situ doping polymerization of pyrrole with sulfonic acid as a dopant. Synthetic Metals, **96**, (1998), 127-132.

14. Oh E. J., J.K.S., Suh J. S., Kim H., Kim K. H., Yo C. H., Joo J, UV-Vis./NIR and transport studies of chemically synthesized soluble polypyrrole. Synthetic Matals, **84**, (1997), 147-149.

15. Chruściel J., Ś.L., Synthesis of nano silica by the sol-gel method and its activity toward polymers. Materials Science, **21**(4), (2003), 461-469.

16. KR, M., The chemistry of silica and its potential health benefits. Journal of Nutrition,

health & aging, 11(2), (2007), 94-97.

17. Qilin Cheng, V.P., Chunzhong Li, Anezka Lengalova, Ying He, Petr Saha, Synthesis and characterization of new mesoporous material with conducting polypyrrole confined in mesoporous silica. Materials Chemistry and Physics, **98**, (2006), 504-508.

18. T. Wang, W.L., J. Tian, X. Shao, D. Sun, Structure Characterization and Conductive Performance of Polypyrrol-Molybdenum Disulfide Intercalation Materials. Polymer Composites, **25**(1), (2004), 111-115.

19. Eisazadeh, H., Studying the Characteristics of Polypyrrole and its Composites. World Journal of Chemistry, **2**(2), (2007), 67-74.

20. M. Omastova, M.T., J. Kovarova, J. Stejskal, Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. Synthetic Metals, **138**, (2003), 447-451.

21. B. Li, X.W., G. Wu, Y. Zhang, X. Lv, G. Gu, Synthesis of Fe_3O_4 /polypyrrole/polyaniline nancomposites by in-situ method and their electromagnetic absorbing properties. Journal of Saudi Chemical Society, **21** (4), (2017), 466-472.