



**VALORISATION DES AMAS DE  
SERPENTINITE PAR NANOTECHNOLOGIE.  
PARTIE II - OBTENTION DE COMPOSITES  
POLYMERIQUES HYBRIDES♦**

**Andrei Sarbu<sup>1\*</sup>, Victor Fruth<sup>2</sup>, Horia Iovu<sup>3</sup>, Sorina Garea<sup>3</sup>,  
Liana Vladutiu<sup>4</sup>, Mihai Branzei<sup>4</sup>, Stefania Motoc<sup>5</sup>, Luminita Mara<sup>6</sup>,  
Liliana Sarbu<sup>1</sup>, Mariana Beda<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Institut National de Recherche - Développement pour Chimie et  
Pétrochimie- ICECHIM Bucarest, Département des Polymères, Spl.  
Independentei nr. 202, sector 6 Bucarest, Roumanie*

*<sup>2</sup>Institut de Chimie Physique de l'Académie Roumaine « Ilie Murgulescu »,  
Spl. Independentei nr. 202, sector 6, Bucarest, Roumanie*

*<sup>3</sup>Université « Politehnica » Bucarest, Faculté de Chimie Appliquée et de  
Science des Matériaux. Spl. Independentei nr. 313, sector 6  
Bucarest, Roumanie*

*<sup>4</sup>Université « Politehnica » Bucarest, Faculté de Science des Matériaux,  
Spl. Independentei nr. 313, sector 6, Bucarest, Roumanie*

*<sup>5</sup>Institut de Recherche pour Métallurgie - ICEM Bucarest, Str. Mehadia  
nr.39, sector 6 Bucarest, Roumanie*

*<sup>6</sup>Institut National de Recherche - Développement pour Métaux Non  
Ferreux et Rares- IMNR Bucarest, B-dul Biruinței nr. 102,  
com. Pantelimon, jud. Ilfov, Roumanie*

\*Correspondance: [andr.sarbu@gmail.com](mailto:andr.sarbu@gmail.com)

**Abstract:** In the Romanian natural reservation “Portile de Fier”, by the Danube, there are various dumps, which contain mostly serpentinite (magnesium silicate). The dump serpentinite has few utilisations. A solution for the valorisation of this ore could be the transformation in porous silica, which can serve as raw material for the production of hybrid polymeric inorganic-organic composites.

The work presents, first, an advanced structural analyse of the silica, obtained by the attack of the serpentinite with inorganic acids. At the beginning of the study, differential thermal analyse (DTA) and combined thermogravimetry (TG/DTG) of the silica in the range 20-1000 °C was performed. The first method showed an endothermic effect at about 58 °C, which was confirmed also by the second method, which revealed a weight loss at the same temperature (58 °C). This asserts the elimination at this temperature of volatile substances, especially water. The abatement of the water boiling temperature is a first evidence for the existence of pores in silica. The BET method assessed a considerable specific surface, ranging between 200- 270 m<sup>2</sup>/g. The silica structure was additionally examined by X rays diffraction (XRD), finding its preponderantly amorphous character.

The porous silica was used as matrix for the radical polymerisation of acrylonitrile, initiated with azoisobutyronitrile (AIBN). A study, concerning the influence of the kind of inorganic acid used in the attack of the serpentinite on the polymer hybrid inorganic-organic nano composite characteristics, was achieved. FTIR and DSC evidenced the formation of hybrid composites. The optic microscopy attested finally the pores extinguishment by filling with polyacrylonitrile.

Also a study concerning the influence of the reaction time on the proprieties of the polyacrylonitrile was performed.

The polymer composites went trough a cyclisation process, heating at 250-300 °C, and then went trough a graphitisation process at temperature about 500 °C. Hereby, an intimate mixture between the silica and carbon was obtained, which was used for the silicon nitride generation. For that, the graphitized composite was heated in nitrogen atmosphere to temperatures between 1400 and 1500 °C. The silicon nitride is a ceramic material well known for its very high physico- mechanical, electrical and thermal characteristics that render it useful in different applications.

**Keywords:** *serpentinite, hybrid nanocomposites, polymer composite, silicon nitride*

## INTRODUCTION

En principe, pour la production des hybrides d'un polymère organique avec un oxyde anorganique on peut envisager les suivantes 4 méthodes [1] :

- Le polymère et le composé anorganique se forment simultanément, par exemple par un processus sol-gel [2,3] ;
- Le polymère se forme par polymérisation directe dans les pores d'un matériel inorganique, déjà synthétisé [4 - 6] ;
- Le composé anorganique se forme dans le polymère par un processus sol-gel [7 - 9] ;
- Les deux composants sont préparés séparément et réagissent entre eux ou forment un réseau hybride par des réactions interpénétrantes [10 - 12].

Les composés anorganiques les plus utilisés pour la production des hybrides polymères organiques - anorganiques sont la silice [13,14], les silicates mésoporeux [15], et les zéolites [16]. Très intéressants, spécialement pour leur application comme précurseurs pour l'obtention du nitrure de silicium sont les hybrides polymériques à base de sépiolite [17-19]. Dans ce dernier cas, les composites hybrides de polyacrylonitrile sont chauffés en deux étapes jusqu'à 500 °C, pour transformer le carbopolymère en carbone et le mélange de silicate de magnésium et carbone est finalement chauffé à 1300 - 1400 °C en atmosphère d'azote pour former la nitrure de silicium [20-22].

Le but de l'article a été d'étudier la possibilité d'utilisation de la silice, résultée par l'attaque acide du serpentinite, pour l'obtention des composites hybrides polymériques à base d'acrylonitrile, comme variante alternative de fabrication de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et en même temps comme une nouvelle utilisation du serpentinite des amas de Dubova. On a opté pour la préparation des hybrides par la polymérisation directe de l'acrylonitrile dans les pores de la silice.

## **MATERIAUX ET METHODES**

On a utilisé les suivantes matières premières :

- silice, obtenue par l'attaque acide du serpentinite (avec des acides anorganiques :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,8 M,  $\text{HCl}$  6 M et  $\text{HNO}_3$  4,4 M). Les caractéristiques seront discutées plus loin, dans l'article présent ;
- acrylonitrile (AN) : Merck, 99 %, fraîchement distillé par rectification à la pression atmosphérique (intervalle de distillation 77-78 °C) ;
- azoisobutyrodinitrile (AIBN), Merck, 98 %, recristallisé de méthanol, séché au vacuum et maintenu à 20 °C, jusqu'à l'usage.

Les échantillons de silice obtenues par l'attaque acide du serpentinite (R1-R6 avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et R7- R14 avec  $\text{HCl}$ ) ont été analysés par analyse thermo différentielle et par thermogravimétrie combinée (ATD - respectivement TG/DTG - appareil Shimadzu DTG-TA-5), calorimétrie différentielle (DSC - appareil Linseis, en régime dynamique), diffraction des rayons X (XRD - appareil Dron 2,0, radiation  $\text{CuK}\alpha 1\&2$ ), spectroscopie en infrarouge à transformation Fourier (FTIR - appareil Shimadzu 8900), microscopie optique (appareil Amplival Pol U, Carl Zeiss - Jena) et BET (appareil conçu selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller)

Les polymérisations ont été effectuées dans des fioles de verre de 50 mL, étranglées à la partie supérieure. Dans chaque fiole on a introduit la silice et une solution 0,5 % AIBN en acrylonitrile et on les a fermées à l'aide de courts tubes de caoutchouc serrés par des brides Hoffmann. Les fioles ont été laissées à la température de la chambre (20 °C) pendant 24 heures, pour que l'acrylonitrile pénètre dans les pores de la silice. Puis on a

purgé chaque fiole 15 min avec azote, pour l'élimination de l'oxygène. Les fioles, ont été introduites dans une baigne thermostaté à la température de travail, ou ils sont restée sans agitation toute la durée de polymérisation.

Les polymérisations se sont déroulées dans les suivantes conditions :

- durée d'imbibition : 24 heures ;
- rapport acrylonitrile /silice : 2/1 (volume/masse) ;
- concentration d'initiateur : 0,5 % (rapporté au monomère);
- température de polymérisation : 65 °C.

On a effectué plusieurs polymérisations à une durée d'imbibition de 24 heures et à des différentes durées de polymérisation (Tableau 1).

***Tableau 1. Polymérisations à une durée d'imbibition de 24 heures et à des durées de polymérisation différentes***

Code donné au composite polymérique	Echantillon de silice utilisé		Durée de polymérisation, heures
	Code	Acide utilisé lors de l'attaque de la serpentine	
P4	R4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5
P6	R6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19
P8	R8	HCl	20
P10	R10	HCl	21
P3	R3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22
P14	R14	HCl	24

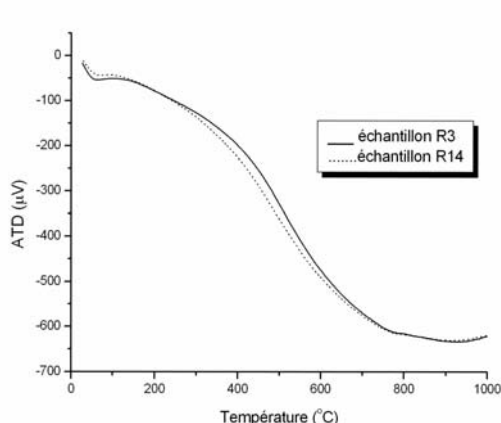
Après la polymérisation, les fioles de verre ont été cassées pour pouvoir extraire le composite. Les composites polymériques ont été analysées par DSC et FTIR.

Un composite polymères a été chauffé 1 heure à 250 °C et 2 heures à 500 °C, en air, dans un four, et puis on l'a introduit dans un four à résistance de graphite, type Tammann, ou on a chauffé en courant d'azote, à une température entre 1480 – 1540 °C. Le diagramme de traitement thermique a été court, après 3 heures du moment du départ, le four atteignant la température maximale, laquelle a été maintenue pendant 15 min. Après l'arrêt du chauffage le courant d'azote a été maintenu jusqu'au moment où la température est arrivée à 500 °C. Le produit obtenu a été analysé par XRD.

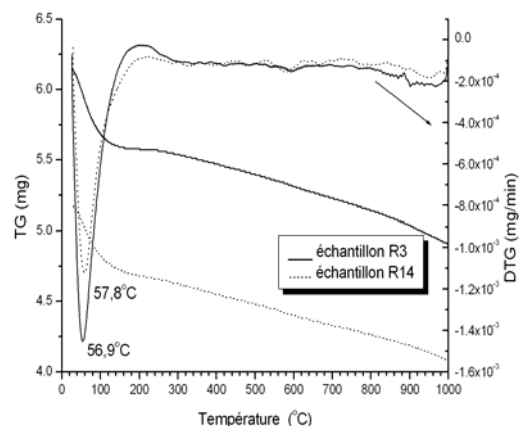
## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### Caractérisation de la silice

Deux échantillons de silice préparés par l'attaque de la serpentine avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,8 M (R3) et HCl 6 M (R14) ont été analysés par ATD et TG/DTG. Les courbes enregistrées sont présentées sur les Figures 1 et 2. De la Figure 1 on peut observer que l'allure des courbes est similaire pour les deux échantillons et qu'il y a un effet endothermique situé au dessous de 100 °C (57,8 °C pour l'échantillon R3 et 56,9 °C pour l'échantillon R14). Ces effets sont corrélés avec les minimas des courbes DTG observés sur la Figure 2 et peuvent être attribués à l'élimination des composés volatiles, essentiellement de l'eau. Les pertes de masse dans cet intervalle de température sont de 6,60 % pour R3 et 8,05 pour R14.



**Figure 1.** ADT des échantillons de silice R3 ( $H_2SO_4$ ) et R14 (HCl) à une vitesse de chauffage de  $10^\circ C/min$ , en air



**Figure 2.** TG/DTG des échantillons de silice R3 ( $H_2SO_4$ ) et R14 (HCl) à une vitesse de chauffage de  $10^\circ C/min$ , en air

L'abatement important de la température d'ébullition de l'eau est une preuve évidente de l'existence des pores très fins dans la structure des échantillons de silice. La perte totale de masse, dans l'intervalle 20 - 1000  $^\circ C$  est de 14,8 % pour R 3 et 19,4 % pour R14. Cette perte de masse est échelonnée sur tout l'intervalle de température, et à cause des changements de pente des courbes TG, les éliminations cumulatives peuvent être attribuées à plusieurs substances : eau adsorbée, eau de cristallisation et autres composés.

La méthode BET a été utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques de trois échantillons de silice préparés avec  $H_2SO_4$  (R2, R3 et R4) et autres trois préparés avec HCl (R8, R10 et R14). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.

**Tableau 2.** Surfaces spécifiques des échantillons de silice préparés par l'attaque de la serpentine avec  $H_2SO_4$  et HCl

Echantillon	R2	R3	R4	R8	R10	R14
Acide d'attaque	$H_2SO_4$	$H_2SO_4$	$H_2SO_4$	HCl	HCl	HCl
Surface spécifique, ( $m^2/g$ )	194	198	190	264	270	247

Du Tableau 3 on peut remarquer que les surfaces spécifiques sont importantes et très reproductibles pour les échantillons préparés dans les mêmes conditions (R2, R3 et R4, respectivement R8, R10 et R14). Les silices préparées avec HCl ont des surfaces spécifiques plus grandes. En corrélant ces résultats avec les résultats de l'analyse XRD, lesquelles ont démontrées que les échantillons ont un grand pourcentage de structure amorphe (70-75%), on peut dire que par l'attaque acide de la serpentine avec  $H_2SO_4$  et HCl on obtient de la silice amorphe poreuse.

### Nanocomposites polymériques hybrides anorganiques - organiques

Pour identifier l'effet de l'acide utilisé sur les propriétés des nanocomposites on a travaillé avec plusieurs échantillons de silice, préparés par l'attaque de  $H_2SO_4$  (P3, P4 et P6) ou de HCl (P8, P10 et P14). La durée d'imbibition avec AN a été de 24 heures et

les durées de réactions différentes (présentées dans le Tableau 1). Dans tous les cas on a obtenu des solides ayant la forme de la fiole, avec une couche blanche de polyacrylonitrile à la surface, ayant, au milieu, une tache jaune-vert. La tache jaune-vert, montre la présence des impuretés dans la silice, et la couche de polymère semble montrer que le rapport monomère/silice a été trop grand. Sous la couche blanche de polyacrylonitrile, on a obtenu un solide qui a un aspect hétérogène : à l'extérieur, vers les parois de la fiole une couche gris-blanc, moins dure et au centre une demie sphère gris-noire, très dure.

La durée de réaction et l'acide utilisé pour l'obtention de la silice n'ont pas d'influence sur l'aspect des composites. Quand même, on a remarqué qu'à une durée de réaction au dessous de 20 heures il y a une odeur d'acrylonitrile quand on casse la fiole, ce que veut dire que la conversion du monomère n'est pas total, à ces durées.

Les composites ont été analysés par FTIR en comparaison avec les silices initiales. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.

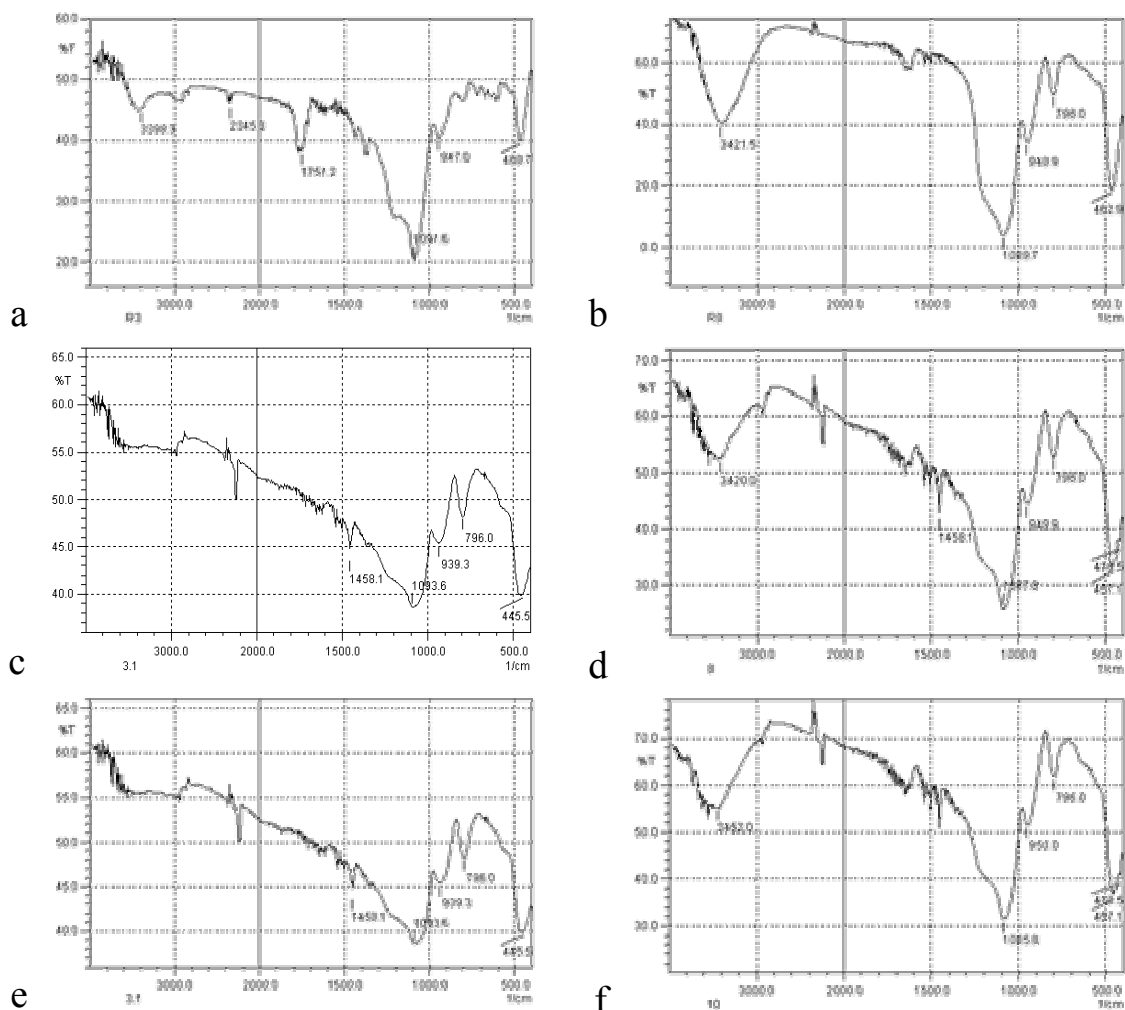
Si on compare les spectres FTIR **a** avec **c** et **b** avec **d**, on voit le changement qui c'est produit à cause de la polymérisation. Très importante c'est l'apparition de la ligne d'environ  $2200\text{ cm}^{-1}$ , qui manque dans les silices initiales. Cette ligne c'est la ligne caractéristique pour le groupement CN. Ça c'est une preuve nette de la formation des composites hybrides anorganique-organiques. Si on compare le spectre **c** avec le spectre **f** on observe qu'il n'y a aucune différence entre la couche extérieur et le milieu du composite, donc la différence de composition est probablement pas grande.

Si on compare le spectre **c** avec **d**, on remarque qu'il y a une différence : bien que les lignes des spectres sont les mêmes les valeurs des absorptions sont différentes. L'explication pourrait être les structures des silices initiales, car même entre les spectres **a** et **b** il y a des différences assez importantes. Le spectre **f** et **d** sont presque pareilles, ce qui montre qu'il y a une assez bonne reproductibilité entre les réaction P8 et P10.

La caractérisation des composites polymères a continué par l'analyse DSC. Dans la Figure 4 on présente les courbes DSC pour une silice obtenue par l'attaque avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (R3) et pour les deux parties du composite obtenu: P3 intérieur et P3 extérieur.

Si on compare les courbes DSC (enregistrées entre 20 et  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) pour la silice initiale (**a**), avec les autres deux (**b** et **c**) on voit un changement net d'aspect, ce qui souligne de nouveau la formation d'un composite. En même temps si on compare les courbes DSC **b** et **c** on observe une différence très claire : la couche extérieure (**c**) présente un endotherme entre 230 et  $290\text{ }^\circ\text{C}$ , avec le maximum à  $270\text{ }^\circ\text{C}$ , tandis que l'intérieur (**b**) commence l'endotherme à  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Si on remarque que la silice initiale (**a**) commence le même processus à  $290\text{ }^\circ\text{C}$  on peut tirer la conclusion que le milieu (gris-noir) est plus proche de la silice que l'extérieur (gris-blanc). Donc probablement l'acrylonitrile pénètre mal à l'intérieur de la poudre de silice. L'absence d'une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) soutient l'idée qu'on obtient des nanocomposites polymériques, puisque, dans ce cas, la faible mobilité du polymère à l'intérieur des pores très fins, empêche la détermination du  $T_g$  [23].

Une dernière preuve sur la formation des composites polymères a été apportée par la microscopie optique. Sur la figure 5 sont présentées des images au microscope optique de la silice initiale (échantillon R3) et du composite obtenu du même échantillon.

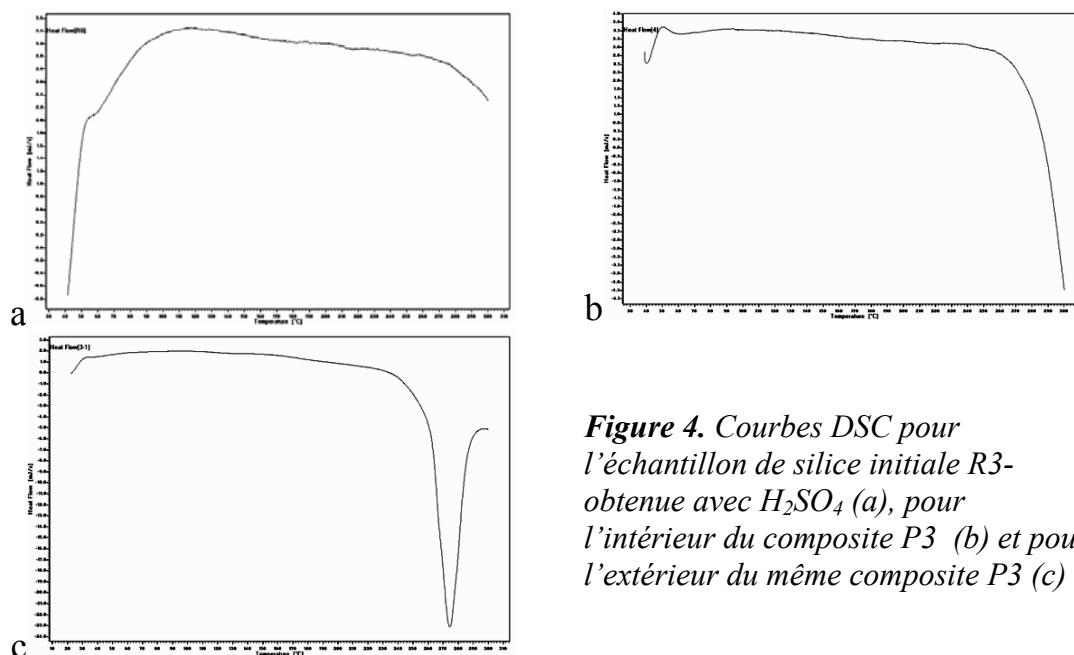


**Figure 3.** Les spectres FTIR pour Silice R3- préparée avec  $H_2SO_4$  (a), Silice R8- préparée avec HCl (b), Composite P3- extérieur (c), Composite P8- mélange de la couche extérieure et du milieu (d), Composite P3- intérieur (e), Composite P10- mélange de la couche extérieure et du milieu (f)

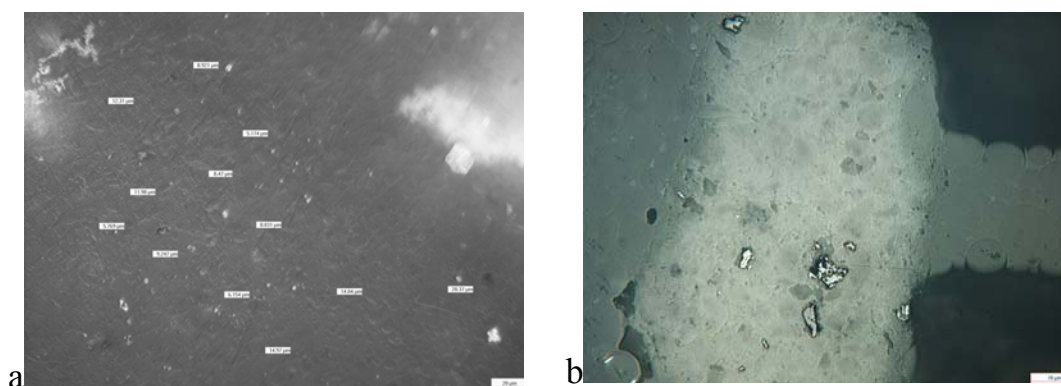
Sur la Figure 5 on peut remarquer la grande porosité de la silice initiale, laquelle contient des pores grands et petits. Après la polymérisation les pores sont remplis avec du polymère.

Le composite polymère P8 a été transformé en  $Si_3N_4$ , dans les conditions présentées au matériaux et méthodes. Le produit a été analysé par XRD. La diffractogramme XRD est présentée sur la Figure 6.

Comme on voit de la Figure 6, sur la diffractogramme XRD sont présentes les pics de diffraction caractéristiques à la forme  $\beta$  et amorphe de  $Si_3N_4$ . Ça signifie que le serpentinite des amas de Dubova peut être valorisé par la voie des nanocomposites hybrides anorganique- organique vers l'obtention d'une céramique structurale.



**Figure 4.** Courbes DSC pour l'échantillon de silice initiale R3- obtenue avec  $H_2SO_4$  (a), pour l'intérieur du composite P3 (b) et pour l'extérieur du même composite P3 (c)



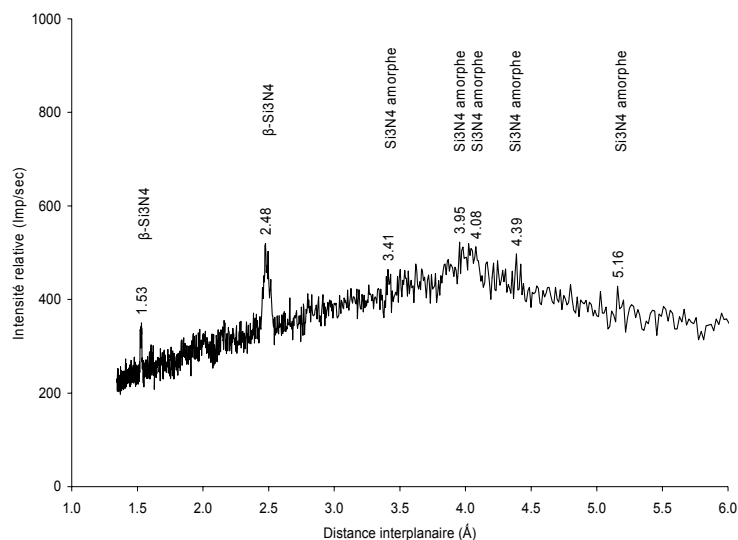
**Figure 5.** Image au microscope optique de la silice initiale -R3 (a) et du composite P3, obtenue de la silice R3 (b).

## CONCLUSIONS

L'attaque acide de la serpentine des amas de Dubova a conduit à l'obtention d'un gel de silice, lequel, après le séchage, c'est transformé en poudre. Les analyses par DSC, TG/DTG, BET et XRD ont démontrées, que les échantillons de silices obtenues dans des conditions identiques sont très reproductibles. On obtient une silice amorphe, poreuse. Une grande partie des pores sont très fins.

Par FTIR, DSC et microscopie optique, on a démontré que la polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile, imbibé dans cette silice, conduit à l'obtention des nanocomposites polymériques hybrides anorganique- organiques. Les composites hybrides peuvent servir comme précurseurs pour l'obtention de la nitrure de silicium.





**Figure 6.** Diffractogramme XRD du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenue du composite polymère P8

On a trouvé ainsi une nouvelle voie de valorisation de la serpentine des amas de Dubova, ce qui peut aider à l'écologisation du parc naturel « Portile de Fier », de Roumanie.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Gräser A., Kationische Wirt-Gast-Polymerisation in Y-Zeolithen und MCM-41: Technische Universität Chemnitz Fakultät Naturwissenschaften, *Disertation*, **2000**
2. Ogoshi, T; Chujo, Y., Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method, *Comp. Interfaces*, **2005**, 11, (8-9), 539-566
3. Kim KM, Ogoshi T, Chujo Y.: Controlled polymer hybrids with ladderlike polyphenylsilsesquioxane as a template via the sol-gel reaction of phenyltrimethoxysilane. *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* **2005**, 43 (2), 473-478.
4. Spange S., Gräser A., Huwe A., Kremer F, Tintemann C, Behrens, P., Cationic Host-Guest Polymerization of *N*-Vinylcarbazole and Vinyl Ethers in MCM-41, MCM-48, and Nanoporous Glasses, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7 (17), 3722 – 3728
5. A. Matsumoto, T. Kitajima, K. Tsutsumi, Adsorption characteristics and polymerization of pyrrole on Y-zeolites, *Langmuir*, **1999**, 15 (22), 7626-7631
6. Moller, K., Bein, T. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2950-2963
7. Mann S., Burkett S.L., Davis S.A., Fowler C.E., Mendelson N.H., Sims S.D., Walsh D., Whilton N.T., Sol-gel synthesis of organized matter, *Chem. Mater.*, **1997**, 9 (11), 2300-2310.
8. Adachi K, Tamaki R, Chujo Y. Synthesis of organic-inorganic polymer hybrids from ammonium-propyl-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77 (11), 2115-2119,
9. K. A. Carrado, L. Xu, In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, (5), 1440-1445.

10. Pu Z., Mark J.E., Beaucage G., Some attempts to force poly(dimethylsiloxane) chains through zeolite cavities to improve elastomer reinforcement. *Rubber Chem. Tech.*, **1999**, 72, 138-151.
11. Reichert P., Kressler J., Thomann R., Mülhaupt R., Stöppelmann G., Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12, *Acta Polym.*, **1998**, 49 (2-3), 116-123.
12. C. Buttersack, H. Rudolph, J. Mahrholz, K. Buchholz, High specific interaction of polymers with hydrophobic zeolites, *Langmuir*, **1996**, 12 (13), 3101-3106.
13. E. Yilmaz, O. Ramström, P. Möller, D. Sanchez, K. Mosbach: A facile method for preparing molecularly imprinted polymer spheres using spherical silica templates, *J. Mat. Chem.*, **2002**, 12(5), 1577 – 1581
14. T. Ogoshi, Y. Chujo, Synthesis of anionic polymer–silica hybrids by controlling pH in an aqueous solution, *J. Mat. Chem.*, **2005**, 15(2), 315 – 322
15. T. Opstal, K. Melis and F. Verpoort, Atom Transfer Radical Polymerisation with an Immobilised [RuCl<sub>2</sub>(p-cymene)]<sub>2</sub> Dimer, *Catalysis Letters* , **2001**, 74 (3-4) , 155 - 159
16. H. L. Frisch, J. M. West, C. G. Göltner, G. S. Attard, Pseudo-IPNS and IPNS of two porous silicas and polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 34, 1823-1826.
17. R. Fernández-Saavedra, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Templated Synthesis of Carbon Nanofibers from Polyacrylonitrile Using Sepiolite, *Adv. Funct. Mat.* **2004**, 14 (1), 77– 82
18. Kurt A.O., Nanosized fine particles and fibres as reinforcing materials synthesised from sepiolite, *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, **2004**, Edited by. S. Guceri; Y.G. Gogotsi, ve V. Kuznetsov. Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 169, ISBN: 1-4020-2549-1, Chapter 4.5 Composites, s.443-449, Dordrecht - Netherlands
19. Kurt A.O., Davies T.J., Pressureless sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders obtained from carbothermally reduced sepiolite, *J. Mat. Sci. Lett.*, **2001**, 20 (11), 1067-1070,
20. Kurt A.O., Davies T.J, Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using sepiolite and various sources of carbon, *J. Mat. Sci.*, **2001**, 36 (24), 5895-5901,
21. Kurt A.O., Davies T.J, Formation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via pyrolysis of Turkish sepiolite *Proceedings of II. National Powder Metallurgy Conference with International Participation (II. Ulusal Toz Metallurjisi Konferansı Bildiri Kitabı)*, **1999**, 155-163, ODTÜ, Ankara, Turkey.
22. Kurt, A.O., Davies, T.J. Sepiolite-PAN intercalation used as Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> forming precursor, *J. Mat. Sci.*, **2001**, 36 (2), 957-962.
23. Enzel P., Bein T., Inclusion of polyaniline filaments in zeolite molecular-sieves *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6270-6272.