复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0086-07

气液相聚合制备蒙脱土/聚吡咯的结构特征及其导电性能

吴洪远，李 光*，高敬伟，杨胜林，金俊弘

（东华大学 纤维材料改性国家重点实验室，上海 201620）

摘 要： 以 $FeCl_3$ 为氧化剂，与钠基蒙脱土(MMT)以不同比例进行离子交换后所得悬浮液与吡咯(Py)单体进行气液相聚合，制备出蒙脱土/聚吡咯(MMT/PPy)复合材料。XRD、FTIR 和 SEM 分析表明，Py 单体在 MMT 的片层间发生了聚合反应，MMT 的层间距随 PPy 含量增加不断变大。MMT/PPy 复合材料呈现出 MMT 和 PPy 的红外特征吸收峰，但某些吸收峰出现蓝移。SEM 观察显示 MMT/PPy 呈片状形态特征。当其中的 MMT 去除后，PPy 仍为片状结构，与纯 PPy 的球粒形貌不同。电导率测试表明，MMT/PPy 复合材料的电导率随 PPy 含量增加而提高，至 40.9 wt% PPy 含量时，MMT/PPy 的电导率已达到 PPy 的电导率水平(10^{-1} S/cm)，含 54.3 wt% PPy 的 MMT/PPy 电导率甚至略高于 PPy。

关键词： 聚吡咯；蒙脱土；纳米复合材料；插层；气液相聚合

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Template synthesis flake like polypyrrole and montmorillonite/polypyrrole composites by vapor-liquor phase polymerization

WU Hongyuan, LI Guang*, GAO Jinwei, YANG Shenglin, JIN Junhong

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: A serial montmorillonite (MMT)/polypyrrole (PPy) composites (MMT/PPy) were prepared by vapor-liquor phase polymerization of pyrrole vapor with Fe^{3+} impregnated MMT suspension. It was found that the polymerization of pyrrole took place within the silicate layers of MMT. XRD of MMT/PPy composites showed that the basal spacing of MMT layers increased with increasing the PPy content. FTIR of MMT/PPy exhibited both characteristic adsorption peaks of MMT and PPy, while some peaks appeared blue shift. The obtained MMT/PPy displayed flake like morphology. Even after etching of MMT from MMT/PPy by HF, the resultant PPy still displayed a flake-like morphology, which was very different from the inherent globular PPy obtained by the same method. The conductivity of MMT/PPy became higher with increment of the PPy content. When the PPy content reached 40.9 wt%, the composite possessed almost the same conductivity as PPy. Furthermore, the composite containing 54.3 wt% PPy even showed a higher conductivity than PPy. This phenomenon might be attributed to the special morphology of the PPy in composite, which was caused by in situ polymerization within a confined space of MMT layers.

Keywords: polypyrrole; montmorillonite; nano composite; intercalation; vapor-liquor phase polymerization

聚吡咯具有电导率高、环境稳定性好、易于合成等特点，是导电高分子材料研究的热点之一。国内外已有很多有关 PPy 在传感器[1]、二次电池[2]、电磁屏蔽[3]、金属防腐[4]等领域的文献报道。近年来 PPy/纳米无机复合材料的制备也已受到重视，如氧化石墨(GO)/PPy[5]，SiO_2/PPy[6]，V_2O_5/PPy[7]，FeOCl/PPy[8]等。

在众多的无机材料中，蒙脱土是应用较为广泛的一种。它由 2 层硅氧四面体片夹 1 层 Al—O 八面体片配合而成。当八面体内的 Al^{3+} 被 Mg^{2+}、四面体内 Si^{4+} 被 Al^{3+} 同晶置换时使得片层带有负电荷，层间的可交换阳离子对此起到电荷平衡作用。

收稿日期： 2008-09-23；**收修改稿日期：** 2008-12-08
基金项目： 高等学校学科创新引智计划(111-2-04)；上海市重点学科建设项目(B603)
通讯作者： 李 光，博士，教授，主要从事化纤及高分子材料的功能化研究 E-mail: lig@dhu.edu.cn

通过离子交换引入具有反应活性的阳离子或氧化剂后，可以在这些片层间引发单体发生原位聚合反应，从而制备出黏土/导电聚合物复合材料(CPCC)[9-12]。

蒸气气相聚合(VPP)因使用溶剂少、反应控制简便、产物结构均匀常用于制备 PPy 薄膜[13-14]，并且在纤维[15-16]和泡沫材料[17]等方面也制备出了多种类型的导电复合材料。然而黏土/导电聚合物纳米复合材料的气相制备却鲜有报道。本文中利用 Py 在真空条件下产生蒸气，与含有氧化剂 $FeCl_3$ 的蒙脱土前驱体悬浮液进行气液相聚合，制备出具有良好导电性能的复合材料。

1 实 验

1.1 实验原料

吡咯(Py)：化学纯，国药集团化学试剂有限公司，减压蒸馏后 0℃保存备用；蒙脱土(MMT)：钠基，阳离子交换量(CEC)为 90 mmol/100 g，浙江丰虹黏土化工有限公司；氯化高铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；无水乙醇(C_2H_5OH)：分析纯，上海政创实业有限公司；氢氟酸(HF)：分析纯，浓度 40%，上海信科化学试剂有限公司。

1.2 MMT/PPy 纳米复合材料的制备

取 1.000 g MMT，加入 40 mL 去离子水，升温至 60℃，搅拌分散 1 h。根据文献 $FeCl_3$ 与 Py 单体之间的优化比例是 2.3∶1(mol/mol)[18]，按照该比例称取一定量的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 加入 20 mL 去离子水，配制成均匀的溶液后倒入已经分散的 MMT 悬浮液中，保持 60℃，搅拌 4 h。将经过离子交换的 MMT 悬浮液冷却后转入体系温度为 0℃的真空干燥器底部。用培养皿称取一定量的 Py(Py 的用量参见表 1)，迅速转入真空干燥器隔板上部，合上盖子后抽真空至 0.08～0.09 MPa 后保持真空，0℃下搅拌反应 6 h。反应过程中悬浮液迅速由黄褐色变为灰绿色，并逐渐变黑。反应结束后的悬浮液用 100 mL无水乙醇洗涤后抽滤，再用 1 L 去离子水洗涤抽滤 3 次，滤液最终呈中性。洗涤后产物在 60℃下真空干燥 12 h。研磨后过 150 目筛(0.1 mm)，保存。

产物记为 MMT/PPy x，x 表示蒙脱土/聚吡咯纳米复合材料中 PPy 理论质量分数，具体数值参见表 1。

1.3 MMT/PPy 纳米复合材料的蚀刻

取 0.3 g MMT/PPy 53，加入 30 mL 浓度为 40%的 HF，磁力搅拌 6 h，反复抽滤水洗至滤液呈中性，洗涤后产物在 60℃下真空干燥 12 h，研磨后保存。产物记为 MMT/PPy 53E。

1.4 测试与表征

元素分析采用 Elementar Vario EL Ⅲ测量。电导率采用 BD-86A 型四探针电导率测试仪在室温下进行测量，测量前将 MMT/PPy 粉末试样在 30 MPa下冷压成直径为 15 mm 圆片，测试变温条件下的电导率时将试样放在控温加热台上，在大气环境中进行。X 射线粉末衍射采用 Rigaku D/max 2550 PC 型 X 射线衍射仪测量，扫描角度为 3°～70°。红外光谱采用 Nicolet NEXUS-670 进行测量，试样用 KBr 压片法制样，扫描范围 4000～400 cm^{-1}。采用 JEOL 的 JSM-5600LV 型扫描电镜观察试样表面形貌，观测前试样表面经过喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 元素分析(EA)

一般认为 Py 的氧化聚合反应过程如图 1 所示，在 PPy 大分子链上，每 3～4 个吡咯单元上带有一个正电荷，进而带有一个 Cl^- 作为对离子使总体电荷平衡[11, 18-19]。

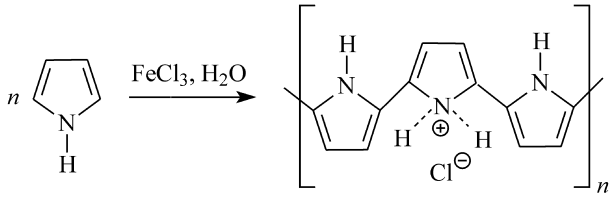


图 1 Py 单体氧化聚合制备 PPy 反应过程示意图

Fig. 1 Scheme of oxidative polymerization of polypyrrole

根据本实验制得的纯 PPy 中各元素含量推断所合成的 PPy 基本上是每 3 个吡咯单元带有一个 Cl^-。据此可以计算出掺杂态 PPy 在复合材料 MMT/PPy 中的理论含量(质量含量，下同)，如表 1 所示。

根据元素分析实际测出的各试样中 N 元素含量与同样条件下合成的纯 PPy 中的 N 元素含量，即可计算出 MMT/PPy 复合材料中 PPy 的实际含量。从表 1 可以看出，PPy 的投料理论含量与按元素分析计算出的含量基本接近。

表 1　MMT/PPy 中 PPy 的含量

Table 1　PPy content in MMT/PPy composites

Sample	Py/g	Composition/%[a]			PPy content/%	
		C	H	N	the.[b]	cal.[c]
MMT/PPy 6	0.058	3.67	1.65	0.96	6.27	5.71
MMT/PPy 9	0.088	5.16	1.56	1.38	9.23	8.23
MMT/PPy 13	0.132	7.65	1.54	2.09	13.18	12.40
MMT/PPy 19	0.200	12.30	1.66	3.76	18.75	22.34
MMT/PPy 27	0.324	16.05	1.78	4.60	27.15	27.37
MMT/PPy 41	0.612	23.73	2.24	6.87	41.31	40.85
MMT/PPy 53	0.971	31.57	2.64	9.13	52.79	54.30
MMT/PPy 53E	—	52.08	3.69	14.80	—	87.99
PPy	1.000	57.96	4.03	16.82	100.00	—

a—Chemical composition of MMT/PPy composites determined by EA; b—Theoretical PPy mass fraction calculated from the mechanism as Fig. 1 showed; c—Calculated PPy content from N content in the composite to the theoretical N content (16.82%) in PPy.

2.2　红外分析(FTIR)

纯 PPy、MMT 以及 MMT/PPy 的 FTIR 图谱如图 2 所示。其中 1547 cm^{-1}处的吸收峰是吡咯环的 C—C 伸缩振动峰[20]，1451 cm^{-1}处是吡咯环的 C—N 伸缩振动峰，1302 cm^{-1}处是吡咯环的 C—N 面内形变峰，1172 cm^{-1}处是吡咯环的呼吸(Breathing)振动峰，966 cm^{-1}处是吡咯环的 C—C 面外形变振动峰；MMT 的特征峰为：930～1150 cm^{-1}处强吸收带对应 Si—O 伸缩振动峰[21]，519 cm^{-1}和 468 cm^{-1}处为 Si—O—Al 和 Si—O—Si 伸缩振动峰。可以看出，MMT/PPy 试样既表现出了 PPy 的特征吸收峰，也表现出了 MMT 的特征峰。

值得注意的是：与纯 PPy 在 1302 cm^{-1}处的吡咯环 C—N 面内形变峰相比，不同 MMT 含量的复合材料出现了明显的蓝移；1172 cm^{-1}处吡咯环的特征峰的相对强度明显减弱；而 1094 cm^{-1}处 MMT 的特征吸收峰的相对强度随 MMT 含量增加明显增强。前已述及，MMT 层间存在可交换的阳离子(Na^+)，而 PPy 大分子链上带有平衡离子 Cl^-，Na^+和 Cl^-属于较活泼的离子，在反应过程中容易成为自由离子离开原来的位置，这样带负电荷的 MMT 与带正电荷的 PPy 彼此结合形成较稳定的结构是完全可能的。对 MMT/PPy 的 XPS 分析也表明，带正电荷的 PPy 链参与了 MMT 层间的离子交换反应[10]。

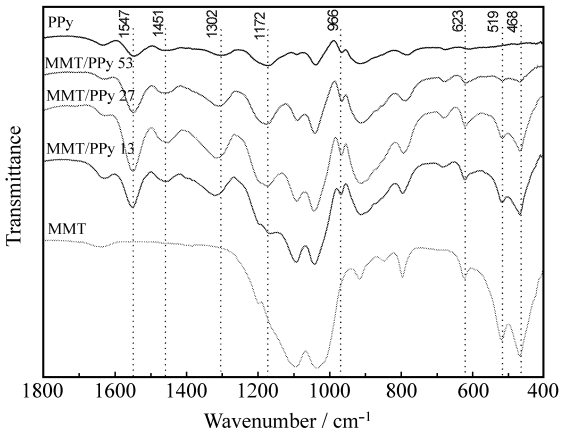


图 2　PPy、MMT 和 MMT/PPy 的 FTIR 图谱

($FeCl_3$: Py=2.3，0.08～0.09 MPa，0℃，6 h)

Fig. 2　FTIR spectrums of PPy, MMT and MMT/PPy composites

($FeCl_3$: Py=2.3，0.08～0.09 MPa，0℃，6 h)

2.3　X 射线衍射分析(XRD)

纯 PPy、MMT 以及 MMT/PPy 的 XRD 图谱分析如图 3 所示。纯 PPy 在 20°～30°范围内显示出“馒头”衍射峰，这与常规合成的 PPy[2, 7]相似，即都属于无定形结构。而 MMT 则表现出一系列尖锐的衍射峰[22-23]，这一方面是由于天然蒙脱土中含有少量的石英等杂质，另一方面是由于 MMT 单元片层相互堆叠形成的不规则团簇形状[23]，而团簇进一步团聚形成的聚集体颗粒大小不一所致。当 MMT 层间阳离子为单层水合 Na^+离子时(即钠基蒙脱土)，层间距会由无水时的 0.96 nm 增加到 1.27 nm左右[24-26]，图 3 中 $2\theta=6.98°$处的[001]衍射峰对应于 MMT 的片层结构。

从图 3 还可以看出，随着 MMT/PPy 中 PPy 含量的增加，复合材料的[001]衍射峰向小角度移动，这意味着 MMT 的层间距随 PPy 含量增加呈现出规律性的增大。反应前，MMT 的原始层间距(d_{001})为 1.27 nm，MMT/PPy 6、13、27、41、53 的层间距分别为 1.56 nm、1.56 nm、1.77 nm、1.83 nm、1.85 nm。可见 PPy 含量较低(5.7 wt%)时，Py 就能够进入 MMT 片层间，在预先分散的 Fe^{3+}处发生原位聚合反应，层间距增加了 0.6 nm，这表明所生成的 PPy 分子链中吡咯环垂直于 MMT 片层表面[8, 24]。这与前述 PPy 与 MMT 之间存在离子间相互作用是一致的，当吡咯环垂直于 MMT 平面时，PPy 上的 NH_2^+更容易碰到 MMT 片层上

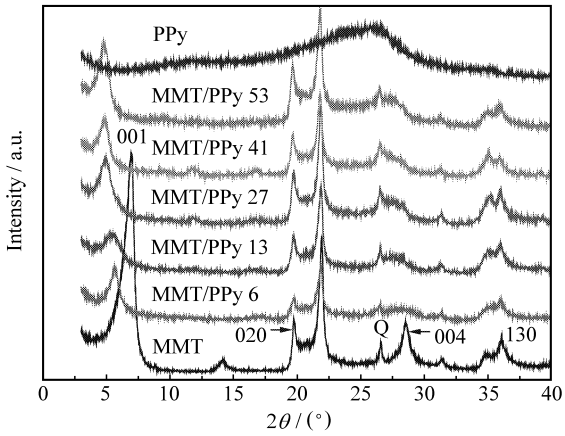


图 3 PPy、MMT 和 MMT/PPy 的 XRD 图谱(Q：石英)

Fig. 3 XRD patterns of PPy, MMT and MMT/PPy composites (Q: Quartz)

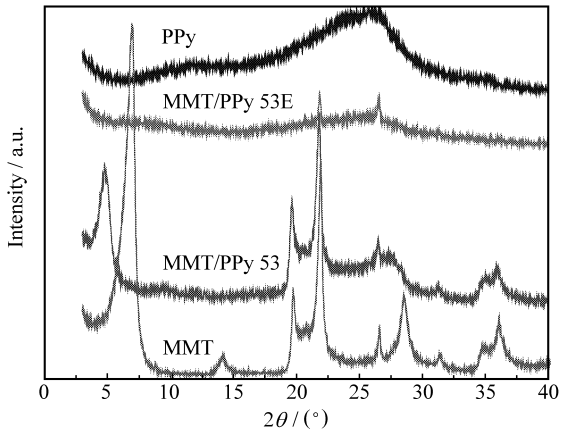


图 4 PPy、MMT/PPy 53E、MMT/PPy 53、MMT 的 XRD 图谱(MMT/PPy 53E 的蚀刻条件：40% HF，6 h)

Fig. 4 XRD patterns of PPy, MMT/PPy 53E, MMT/PPy 53, MMT (Etching condition for MMT/PPy 53E: 40% HF, 6 h)

的负离子。还可以看出 MMT 的层间距在 PPy 含量在 12.4 wt%～27.4 wt%之间迅速增大，这也很容易理解为层间的 PPy 优先形成单层排列，在高 PPy 含量时，PPy 在 MMT 片层间再形成第 2 层排列。Mravčáková 等[25]在水中或者十二烷基苯磺酸水溶液中制备 MMT/PPy 复合材料时也观测到了类似的结果。

图 4 反应的是 MMT/PPy 53 在 HF 蚀刻前后的 XRD 图谱变化以及与纯 PPy 和纯 MMT 的 XRD 图谱比较。可见经 HF 蚀刻后，虽然 MMT/PPy 53 的[001]主衍射峰和一些特征峰消失，但在 20°～30°范围内仍保留两处较弱的 MMT 衍射峰，这表明 HF 蚀刻后，在 MMT/PPy 中仍存在一些低维有序结构的 MMT 部分。前面的元素分析也显示，经 HF 蚀刻后的 MMT/PPy 53E 中的 N 元素含量仍然比纯 PPy 低，说明仍残留部分 MMT。据此，推断部分 MMT 与 PPy 存在较强的分子间相互作用，致使这部分 MMT 难以完全蚀刻掉。

2.4 扫描电镜分析(SEM)

图 5 显示的是 PPy、MMT 以及 MMT/PPy 在同一放大倍率下的扫描电镜照片。由图 5(a)可见，气液相合成的 PPy 具有与常规液-液相合成产物相似的球状粒子形貌[16,18]，这些粒径 400～600 nm 的球状粒子相互堆叠。Xu L B 等[27]在以全氟辛烷磺酸四乙胺为掺杂剂电化学合成超憎水性多孔 PPy 膜时亦有类似的结构。

图 5(b)显示纯 MMT 相互团聚成块状，但仍有部分不规则形状薄片暴露在团块外部。Omastová[11]在制备聚丙烯/黏土/聚吡咯纳米复合材料时所用的 Kunipia MMT 亦有类似的形貌。这些薄片的边长在 0.5～2 μm 之间，厚度在 50 nm 以下(如图 5(b)中箭头所指)。

图 5(c)、5(d)、5(e)、5(f)显示的是 MMT/PPy 复合材料的形貌。可以看出，随着 PPy 含量增加，复合材料的形貌发生了很大的变化。从图 5(c)可以看出，当 PPy 含量较低时(5.7 wt%)，复合材料基本保持了 MMT 原有的团块结构，但暴露出来的薄片有所增多；PPy 含量进一步增加至 27.4 wt%时，MMT 团块结构变得疏松，暴露出来的薄片更多(图 5(d)中箭头所指)；当 PPy 含量增加到 40.9 wt%时，MMT 基体原先形貌基本消失，取而代之的是“蝴蝶面”型交错排列的薄片结构；当 PPy 含量进一步增加到 54.3 wt%时，MMT 结构变得更加疏松，出现更多交错排列的片状结构，薄片边缘呈粗糙的锯齿状。这与 Boukerma 等[10]报道的 MMT/PPy 复合材料中的 PPy 呈补丁状分布在 MMT 表面的形貌明显不同。值得一提的是，在 MMT 存在下，复合材料中始终没有观察到球粒状的结构形貌。

为了进一步观测在 MMT 存在下所形成的 PPy 的形态，将 MMT/PPy 中 MMT 蚀刻后再经 SEM 观测，如图 6 所示。可以看出，除去 MMT 后，仍然未见球粒状 PPy，所得 PPy 基本呈片层结构，在有些区域(图 6(b)中箭头所指)甚至可见片层的叠加面。这说明在 MMT 存在下，Py 分子进入 MMT 层间后，在受限的二维空间聚合生长，生成了具有

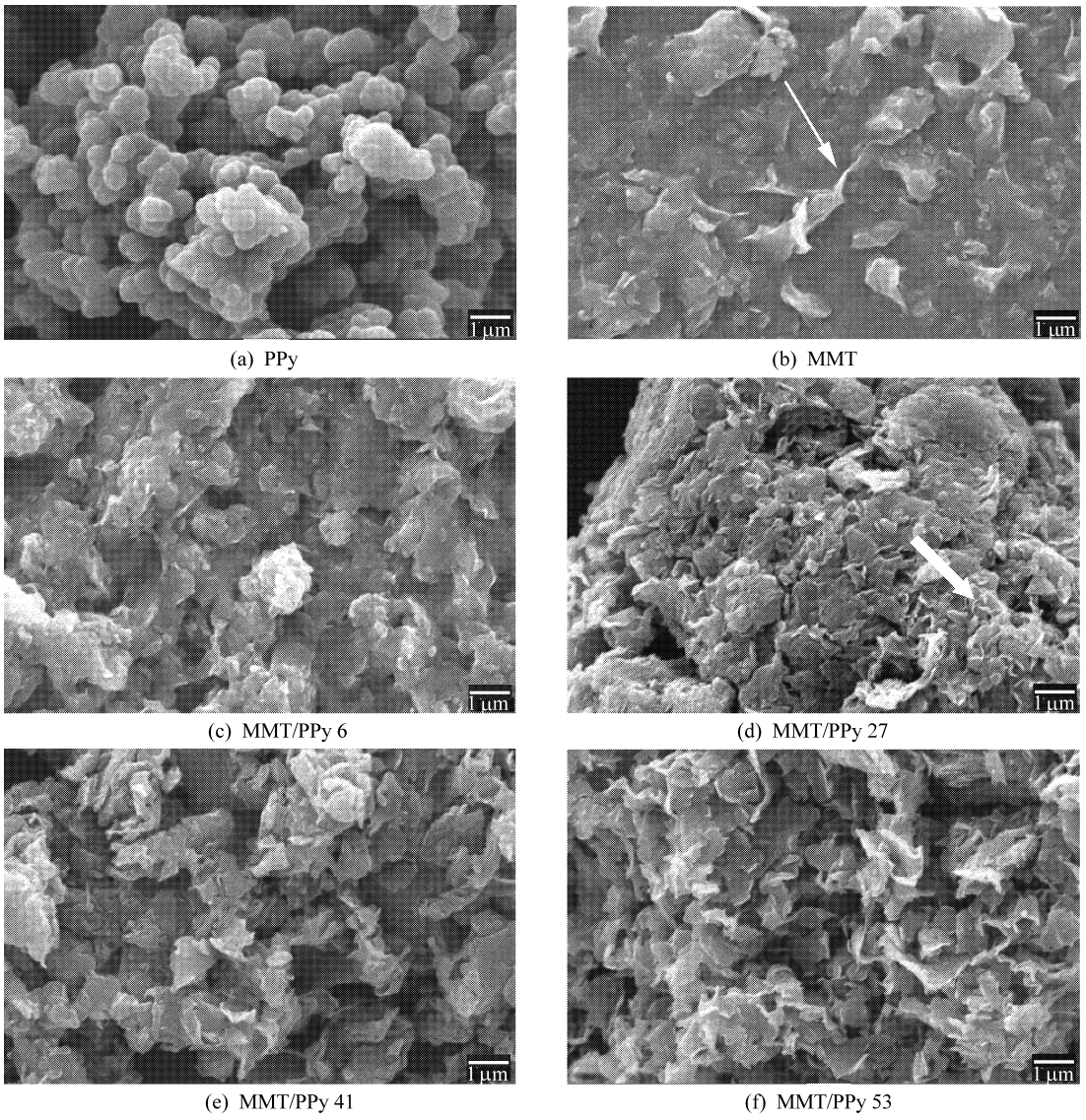


图 5　PPy、MMT 和 MMT/PPy 的 SEM 照片

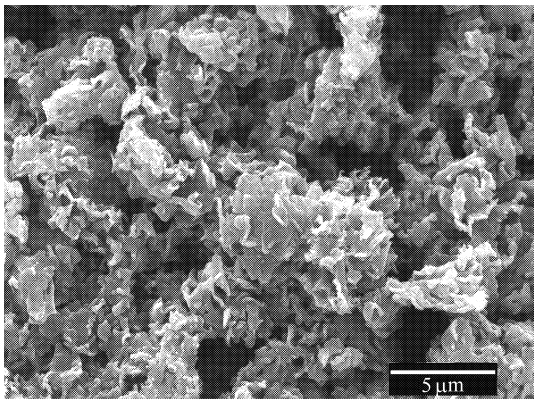
Fig. 5　SEM images of PPy, MMT, MMT/PPy composites

片状结构的 PPy，即使当 MMT 蚀刻掉后，这种片状 PPy 仍能保持而不会团聚形成球粒结构。另外，采用气液相聚合，反应体系中 Py 单体相对于氧化剂处于非饱和状态，进而反应速率受到控制，这也是获得 PPy 片状结构的另一因素。因为在相同条件下把 Py 单体直接加入 MMT 悬浮液后聚合，所得产物的形貌并非完全呈片状。由此可见，利用 MMT 作为模板，采用气液相进行 Py 聚合，即可改变所得 PPy 的形貌。

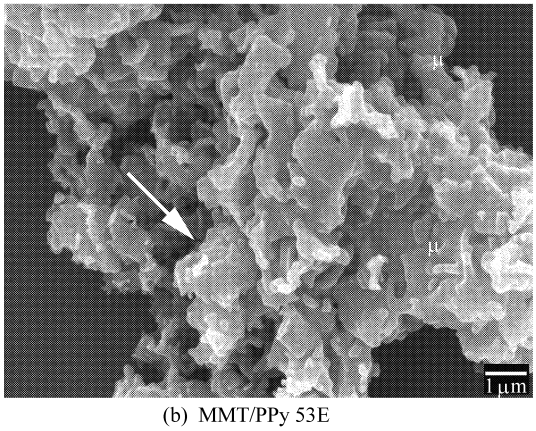
2.5　电导率

由于层间存在可交换离子（如水合 Na^+）以及水分子，一般认为纯 MMT 并非真正意义上的绝缘体。目前报道的纯 MMT 电导率一般在 10^{-6} 附近[11, 28]或者更低。事实上，MMT/PPy 2 的电导率仅为 2.2×10^{-6} S/cm，接近所报道的 MMT 电导率。以聚吡咯的实测计算含量为横坐标、电导率为纵坐标，MMT/PPy 的电导率随 PPy 含量的变化如图 7 所示。

从图 7 可以看出，复合材料 MMT/PPy 的电导率随着其中 PPy 含量的增加而提高，其中 PPy 含量在 12.4 wt%以下时提高最快（约 4 个数量级），之后幅度明显减小，表明 MMT/PPy 导电复合材料的电导率临界阈值基本为 10%，这与 Boukerma 等[10]制备的蒙脱土/聚吡咯复合材料的 13.3%临界



(a) MMT/PPy 53E



(b) MMT/PPy 53E

图 6 MMT/PPy 53E 的 SEM 照片
(MMT/PPy 53E 的蚀刻条件：40% HF，6 h)
Fig. 6 SEM images of MMT/PPy 53E
(Etching condition for MMT/PPy 53E: 40% HF, 6 h)

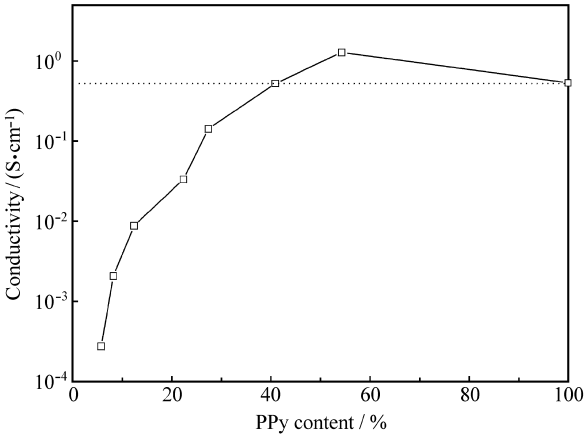


图 7 MMT/PPy 中 PPy 含量与电导率关系
Fig. 7 Relationship between PPy content and conductivity of MMT/PPy composites

阈值比较接近。

从图 7 还可以看出：当 PPy 含量达到 27.4 wt%时，MMT/PPy 的电导率已经与纯 PPy 电导率(0.53 S/cm)处于同一数量级；PPy 含量为 40.9 wt%时已达到纯 PPy 的电导率水平，这与 Omastová 等[29]以 $FeCl_3$ 为氧化剂制备的 SiC/PPy 复合材料在 PPy 含量为 35 wt%时出现的电导率曲线平台类似。但在本研究中有趣的是当 PPy 含量进一步增加至 54.3 wt%时，MMT/PPy 的电导率达到 1.28 S/cm，竟然超过了纯 PPy 的电导率(而同样 PPy 含量下通过共混制备的复合材料电导率仅为 6.35×10^{-5} S/cm)。对这一现象的报道和解释并不多见，这可能是由于 PPy 插层进入 MMT 后原位聚合生成的 PPy 具有片状结构，它不同于球粒状 PPy 的形貌所致。另外在同样制样条件下，片状结构容易被压实得到更加致密的结构。可以期待，由此制备出的 MMT/PPy 复合材料作为导电组分添加到聚合物基体中时将更容易分散，片状 PPy 结构的有序度应高于球粒状 PPy，可望获得较高的电导率。这也是上面观察到 MMT/PPy 53 的电导率高于本体 PPy 的原因所在。

3 结 论

以 $FeCl_3$ 为氧化剂、水为反应介质，在 MMT 存在下，采用气液相反应制备了 MMT/PPy。

(1) PPy 在 MMT 层间发生了原位聚合，使 MMT 层间距增大。

(2) 制成的 MMT/PPy 具有片状结构，即使 MMT 去除后，片状 PPy 仍得以保持，它不同于相同条件下合成本体 PPy 的球粒状结构。

(3) MMT/PPy 的电导率随着 PPy 含量的增加而提高，当 PPy 含量达到 54.3 wt%时，复合材料的电导率达到 1.28 S/cm，略高于相同条件下制备的本体 PPy 的电导率。

致 谢 感谢李兰老师在红外测试、王文强老师在 SEM 测试中给出的分析意见。

参考文献：

[1] Berdichevsky Y, Lo Y-H. Polypyrrole nanowire actuators [J]. Adv Mater, 2006, 18(1): 122-125.

[2] 谢海明，韩明娟，于海英，等. 聚吡咯的合成与新型双离子电池性能研究 [J]. 高等学校化学学报，2007，28(1)：109-112. Xie Haiming, Han Mingjuan, Yu Haiying, et al. Synthesis of polypyrrole and electrochemical performance of dual-ion battery [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(1): 109-112.

[3] Truong V-T, Riddell S Z, Muscat R F. Polypyrrole base microwave absorbers [J]. J Mater Sci, 1998, 33(20): 4971-4976.

[4] Armelin E, Pla R, Liesa F, et al. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint [J]. Corros Sci, 2008, 50(3): 721-728.

[5] Han Y Q, Lu Y. Preparation and characterization of graphite oxide/polypyrrole composites [J]. Carbon, 2007, 45(12): 2394-2399.

[6] Yao T J, Lin Q, Zhang K, et al. Preparation of SiO_2 @ polystyrene @ polypyrrole sandwich composites and hollow polypyrrole capsules with movable SiO_2 spheres inside [J]. J Colloid Interf Sci, 2007, 315(2): 434-438.

[7] 安颢瑗，任　丽，王立新，等. 五氧化二钒/聚吡咯的制备及其电化学性能 [J]. 复合材料学报，2006，23(5)：58-62.
An Haoyuan, Ren Li, Wang Lixin, et al. Preparation of V_2O_5/PPy composites and their electrochemical performance [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(5): 58-62.

[8] Kanatzidis M G, Tonge L M, Marks T J. In situ intercalative polymerization of pyrrole in FeOCl: A new class of layered, conducting polymer-inorganic hybrid materials [J]. J Am Chem Soc, 1987, 109(12): 3797-3799.

[9] Faguy P W, Lucas R A, Ma W L. An FT-IR-ATR spectroscopic study of the spontaneous polymerization of pyrrole in iron-exchanged montmorillonite [J]. Colloid Surface A, 1995, 105(1): 105-112.

[10] Boukerma K, Piquemal J Y, Chehimi M M, et al. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites [J]. Polymer, 2006, 47(2): 569-576.

[11] Omastová M, Mravčáková M, Chodák I, et al. Conductive polypropylene/clay/polypyrrole nanocomposites [J]. Polym Eng Sci, 2006, 46(8): 1069-1078.

[12] Mravčáková M, Boukerma K, Omastová M, et al. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites: The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties [J]. Mater Sci Eng C, 2006, 26(2/3): 306-313.

[13] Khedkar S P, Radhakrishnan S. Application of dip-coating process for depositing conducting polypyrrole films [J]. Thin Solid Films, 1997, 303(1/2): 167-172.

[14] Kim J, Sohn D, Sung Y Y, et al. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization [J]. Synth Met, 2003, 132(3): 309-313.

[15] Acqua L D, Tonin C, Varesano A, et al. Vapor phase polymerization of pyrrole on cellulose-based textile substrates [J]. Synth Met, 2006, 156(5/6): 379-386.

[16] Kaynak A, Najar S S, Foitzik R C. Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole [J]. Synth Met, 2008, 158(1/2): 1-5.

[17] Wang Y B, Sotzing G A, Weiss R A. Preparation of conductive polypyrrole/polyurethane composite foams by in situ polymerization of pyrrole [J]. Chem Mater, 2008, 20(7): 2574-2582.

[18] Armes S P. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (Ⅲ) chloride in aqueous solution [J]. Synth Met, 1987, 20(3): 365-371.

[19] 江建明，戚慰先，仲蕾兰，等. 化学氧化聚吡咯的结构及导电性的研究 [J]. 高分子材料科学与工程，1991，9(5)：94-98.
Jiang Jianming, Qi Weixian, Zhong Leilan, et al. The study on structures and conductivity of chemically oxidized polypyrrole [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1991, 9(5): 94-98.

[20] Omastová M, Trchová M, Pointeck J, et al. Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate [J]. Synth Met, 2004, 143(2): 153-161.

[21] Cole K C. Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites [J]. Macromolecules, 2008, 41(3): 834-843.

[22] Manjanna J, Kozaki T, Kozai N, et al. A new method for Fe(Ⅱ)-montmorillonite preparation using Fe(Ⅱ)-nitrilotriacetate complex [J]. J Nucl Sci Technol, 2007, 44(7): 929-932.

[23] Pacula A, Bielańska E, Gawel A, et al. Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment [J]. Appl Clay Sci, 2006, 32(1/2): 64-72.

[24] Mehrotra V, Giannelis E P. Nanometer scale multilayers of electroactive polymers: Intercalation of polypyrrole in mica-type silicates [J]. Solid State Ionics, 1995, 51(1/2): 115-122.

[25] Mravčáková M, Omastová M, Olejníková K, et al. The preparation and properties of sodium and organomodified-montmorillonite/polypyrrole composites: A comparative study [J]. Synth Met, 2007, 157(8/9): 347-357.

[26] Bae W J, Kim K H, Jo W H, et al. Fully exfoliated nanocomposite from polypyrrole graft copolymer/clay [J]. Polymer, 2005, 46(23): 10085-10091.

[27] Xu L B, Chen W, Mulchandani A, et al. Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(37): 6009-6012.

[28] Ranaweera A U, Bandara H M N, Rajapakse R M G. Electronically conducting montmorillonite-Cu_2S and montmorillonite-Cu_2S-polypyrrole nanocomposites [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(25): 7203-7209.

[29] Omastová M, Boukerma K, Chehimi M M, et al. Novel silicon carbide/polypyrrole composites: Preparation and physicochemical properties [J]. Mater Res Bull, 2005, 40(5): 749-765.