

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.030

# 聚烯烃高值化改性及其应用研究进展

郭红军

(陕西广播电视大学,西安 710068)

**摘要:** 综述了聚烯烃材料的高值化改性方法以及改性聚烯烃材料在导电、介电、透光、发光等领域中的应用。通过物理或化学方法在聚烯烃中引入碳材料是制备导电聚烯烃的主要手段,通常能有效降低聚烯烃的电阻率;通过共聚和共混的方法,也可以改变聚烯烃的介电性能或赋予其离子传导性能,从而应用到电容器或锂电池中。通过共聚的方法改变聚烯烃材料的结晶性能,能够制备出具有高透光性环烯烃共聚物材料;若在聚烯烃主链或侧链中引入共轭结构,还能赋予其优异的发光性能,从而应用到光电等领域中。

**关键词:** 聚烯烃;高值化;聚烯烃改性;电性能;光性能

**中图分类号:** TQ32    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0158-05

## Research Progress in High Value Modification of Polyolefins and Their Application

Guo Hongjun

(Shaanxi Radio and TV University, Xi'an 710068, China)

**Abstract :** The high-value modification methods of polyolefin materials and the applications of modified polyolefin materials in the fields of conductivity, dielectric, light transmission and luminescence were reviewed. The introduction of carbon materials into polyolefins by physical or chemical methods was the main method to prepare conductive polyolefins, which can effectively reduce the resistivity of polyolefins. Copolymerization and blending methods can also change the dielectric properties of polyolefins or afford polyolefins with ionic conductivity, which can be applied in capacitors or lithium batteries. Polyolefin copolymers with high transmittance can be prepared by copolymerizing polyolefin materials. If the conjugate structure was introduced into the main or side chains of polyolefins, it can also give them excellent luminescent properties, which can be applied in the fields of optoelectronics.

**Keywords :** polyolefin ; high value ; polyolefin modification ; electrical properties ; optical property

当今时代是一个高分子学科高速发展的时代,越来越多的高分子材料被应用到电、光等领域中,用于制备高端器件。聚烯烃依然是产量最大和生产成本最低的高分子材料,而大多聚烯烃材料却未实现高值化的应用<sup>[1-5]</sup>。

为了响应高分子材料高值化应用研究,基于聚烯烃低成本和高产量的特性,诸多国内外研究学者将研究重点转移到聚烯烃的高值化改性上,从而实现聚烯烃材料的功能化,使之具有电学、光学、高强、阻燃、抗菌等特性,成功应用到电、光、医学、建筑等领域<sup>[6-10]</sup>。例如,聚丙烯材料多孔膜可以用作锂离子电池隔膜<sup>[11-12]</sup>;烯烃离聚体可以用于制备燃料电池的离子交换膜<sup>[13-14]</sup>;高性能环烯烃共聚物可用来代

替聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯制备光学器件<sup>[15]</sup>;含有螯合结构和共轭结构的聚烯烃则具有荧光特性,可用于环境和水体的检测<sup>[16]</sup>。

如若聚烯烃的高值化应用,需对聚烯烃材料进行改性,从而赋予其特殊的性能。通常情况下,聚烯烃的改性可通过化学反应法和物理掺杂法进行<sup>[17-20]</sup>。这两种方法各有其优点,其中化学反应法所制备的改性聚烯烃均一性良好,而物理掺杂法的制备过程简单、易于操作。因此,在聚烯烃改性实施过程中可以根据材料的性能、用途等因素进行筛选,从而利用合适的方法进行改性。笔者主要综述了近年来在导电、介电、透光和发光几个领域中有关改性聚烯烃材料制备

通讯作者:郭红军,硕士研究生,讲师,主要研究方向为高分子材料 E-mail:liyayan19666@163.com

收稿日期:2019-06-27

引用格式:郭红军.聚烯烃高值化改性及其应用研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(9):158-162.

Guo Hongjun. Research progress in high value modification of polyolefins and their application[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 158-162.

及性能研究的相关报道。

## 1 聚烯烃改性及在电学领域中的应用

材料最主要的电学性能包括导电性能和介电性能两种。通常聚烯烃材料是一种绝缘材料,导电性能较差,然而通过适当的改性可以有效降低聚烯烃材料的电阻率,有效降低材料表面的电荷积累;另一方面,聚烯烃材料优异的绝缘性能使其可以用作介电材料,而且通过对聚烯烃进行改性,赋予其离子传导性能,还可以用于制备电池隔膜。

### 1.1 聚烯烃导电材料

除聚乙烯外,常见的聚烯烃材料中不具有共轭结构,通常不具备导电的特性,因此若需要将聚烯烃用作导电材料,需要通过化学或物理方法在聚烯烃中引入可以导电的基团或组分,从而赋予其导电性能。

张伟等<sup>[21]</sup>利用物理掺杂法制备了一种聚烯烃弹性体/碳纳米管复合材料,并在其中添加了10%的马来酸酐接枝聚烯烃弹性体,以改善聚烯烃弹性体和碳纳米管的相容性。实验结果表明,当碳纳米管质量分数为1%时,所制备的聚烯烃弹性体/碳纳米管复合材料中碳纳米管分散均匀,且与聚烯烃弹性体相比,复合材料的表面电阻率明显降低,约为 $3.6 \times 10^{13} \Omega$ 。另外,张伟等<sup>[22]</sup>还系统地研究了碳纳米管用量对聚烯烃弹性体/碳纳米管复合材料导电性能和力学性能的影响。结果表明,随着碳纳米管用量的增加,所得聚烯烃弹性体/碳纳米管复合材料的力学强度逐渐提高,表面电阻率逐渐降低,当碳纳米管的质量分数由0%增加到7%时,相应地聚烯烃弹性体/碳纳米管复合材料的拉伸强度由8.7 MPa提高到12.1 MPa,表面电阻率由 $1.27 \times 10^{14} \Omega$ 降低至 $4.26 \times 10^4 \Omega$ 。结果表明,在聚烯烃弹性体中添加碳纳米管可以有效改善聚烯烃的导电性能,质量分数为7%的碳纳米管可以使其表面电阻率降低约10个数量级。刘广永等<sup>[23]</sup>以炭黑和碳纳米管为填料,分别制备了聚烯烃弹性体/炭黑二元共混材料以及聚烯烃弹性体/炭黑/碳纳米管三元共混材料。当炭黑的质量分数由10%提高至50%时,相应的聚烯烃弹性体/炭黑复合材料的拉伸强度由10 MPa提高至21 MPa,表面电阻率由 $1.27 \times 10^{13} \Omega$ 降低至 $4.26 \times 10^3 \Omega$ ;而当炭黑质量分数为40%时,在复合材料中进一步添加1%~5%的碳纳米管后,相应的聚烯烃弹性体/炭黑/碳纳米管复合材料的拉伸强度可高达21.0~27.0 MPa,而复合材料的表面电阻率最低为1260  $\Omega$ 。

以上研究充分说明,在聚烯烃材料中掺杂碳材料是一种较为有效的降低其表面电阻率的方法。添加不同比例,不同类型的碳材料均可将其表面电阻率降低至 $10^3 \sim 10^4 \Omega$

内,使相应的改性聚烯烃材料具有优异的抗静电性能,从而应用到电子设备、精密仪器的元件制造中。

### 1.2 聚烯烃介电和电池材料

介电材料也是材料电学性能的重要性能之一,是指材料储存电能的能力,最常见的介电元件是电容器。与导电性能不同,介电材料在很大程度上取决于材料的绝缘性能,使得电流不能通过材料,从而实现器件在电场作用下产生电荷重新排布的现象。聚烯烃一般具有较为优异的绝缘性能,王慧<sup>[24]</sup>仅将低密度聚乙烯(PE-LD)LL3910AA(体积电阻率为 $2.10 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 和线型低密度聚乙烯(PE-LLD)2220H(体积电阻率为 $3.33 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ )以质量比为25/75的比例进行共混,制备出了介电性能得到改善的聚烯烃材料,相应共混物的体积电阻率提高至 $4.01 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是由于两种聚乙烯在共混之后,界面处产生大量陷阱,可以有效阻碍载流子迁移。另外,两种聚乙烯分子链间发生缠结,使得分子链排布更加有序,材料内部缺陷减少,使得材料更不易发生老化,相应击穿电场强度也得到了有效提高,与PE-LD LL3910AA和PE-LLD 2220H相比约提高了17%。

若要进一步优化聚烯烃的介电性能,还需要通过物理或化学方法对其组分和结构进行调节,例如,张文龙等<sup>[25]</sup>在PE-LD基体中添加了粒径为56~76 nm的纳米氧化镁,并在PE-LD/纳米氧化镁复合材料中添加了0%~9%的聚乙烯醇。当纳米氧化镁为2%,聚乙烯醇质量分数为9%时,相应的复合材料在40 kV/mm的电场下极化0.5 min,复合材料的阳极和阴极均发生很少的电荷注入,且随极化时间延长至10 min,阴极和阳极的电荷数也未发生明显变化。与未改性的PE-LD相比,所制备的改性PE-LD的抑制空间电荷积累的能力得到提升。这主要是由于,在聚乙烯醇和纳米氧化镁的共同作用下,复合材料内部产生陷阱能级,有利于减少材料内部的电荷聚集,从而实现了空间电荷抑制。聚丁烯的介电常数较低,仅为4.1。为了有效提高聚丁烯的介电常数,丁琦<sup>[26]</sup>在聚丁烯中添加了聚苯胺和碳纳米管。实验结果表明,当聚苯胺的质量分数为5%时,相应聚丁烯薄膜的介电常数约为147.18;而当碳纳米管的质量分数为6%时,相应聚丁烯薄膜的介电常数约为15.874。这是由于具有导电性能的聚苯胺和碳纳米管的加入,到时聚丁烯薄膜内部产生大量的微电容,从有效提高了聚丁烯储存电能的能力。

除了作为介电材料外,聚烯烃优异的绝缘性能还可以将其应用到锂电池隔膜。目前,较为常见的改性聚烯烃锂电池隔膜材料主要是利用无机涂覆和辐射交联等方法进行制备的。例如,杨保全<sup>[27]</sup>以聚锂-4-苯乙烯为粘结剂,在双向拉伸聚乙烯薄膜两侧涂覆了粒径为200 nm的纳米氧化铝

涂层。改性的聚乙烯薄膜的孔隙率较高,且随着聚锂-4-苯乙烯和纳米氧化铝用量的提升,聚乙烯薄膜的离子电导率由  $2.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  提高至  $8.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。将改性的聚乙烯薄膜用作锂电池隔膜,相应的锂电池器件的放电容量可达  $141.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,且在 200 个充放电循环后,其放电容量仍可保持在  $124.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。王娟<sup>[28]</sup>利用直接共聚法在开环易位型聚降冰片烯中引入了咪唑基团,相应共聚物在  $50^\circ\text{C}$  和  $-4^\circ\text{C}$  出现了两个玻璃化转变,且材料的热分解温度高达  $400^\circ\text{C}$ 。由于咪唑基团的引入,赋予了聚降冰片烯传导离子的能力,其电导率高达  $7.44 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ ,可用作锂离子电池隔膜材料。

以上报道表明,聚烯烃材料优异的绝缘性能使其可以用到介电、绝缘等各个领域,且通过自身共混或与其它有机、无机材料共混,可以有效对其介电性能进行调控,从而实现在电容器、锂电池等器件中的应用。

## 2 聚烯烃改性及在光学领域中的应用

材料的光学性能主要包括透光性能和发光性能。如环烯烃共聚物通常具有优异的光学性能,可以用来替代聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等材料,还可以用于制备光盘等数据存储光学元件;另一方面,具有发光性能的聚烯烃材料可以根据其发光颜色、时间用于进行环境监测、反应过程监测、产品防伪等各个领域。

### 2.1 聚烯烃透光材料

环烯烃共聚物是一种光学性能优异的聚烯烃材料,具有较高的透光率和较低的双折射系数,是一种可用于替代聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯的材料,不仅可用在包装等方面,还广泛应用于制备光学元件。常见的环烯烃共聚物材料可通过乙烯与环烯烃加成共聚制备,或通过环烯烃开环易位聚合及后续氢化反应制备。前者所制备的环烯烃共聚物材料的力学性能较差,尤其是将玻璃化转变温度提高  $150^\circ\text{C}$  以上时,材料会表现出明显的脆性;而后者所制备的环烯烃共聚物虽具有较为优异的力学性能,但其玻璃化转变温度通常较低。因此无论是利用加成聚合,还是利用开环易位聚合制备环烯烃共聚物,均需要对材料的结构或组分进行调控,实现材料的改性和高值化应用。

Miao Hong 等<sup>[29]</sup>制备了一种大位阻的环烯烃单体,并将其与乙烯进行加成共聚,制备出了一种新型的环烯烃共聚物材料。这种环烯烃共聚物主链中引入了大位阻基团,其位阻效应有效提高了其耐热性和力学性能。与乙烯/降冰片烯(最典型的环烯烃共聚物)共聚物相比, Miao Hong 等所制备的环烯烃共聚物的玻璃化转变温度和力学性能均得到改善。当环烯烃单体的物质的量为 30.4% 时,相应环

烯烃共聚物的玻璃化转变温度便可达到  $207^\circ\text{C}$ ,拉伸强度可达  $70 \text{ MPa}$ ,断裂伸长率可达 8%;而乙烯/降冰片烯共聚物(降冰片烯物质的量为 46.5%)的玻璃化转变温度仅为  $126^\circ\text{C}$ ,拉伸强度为  $58 \text{ MPa}$ ,断裂伸长率仅为 2.8%。Yang Jixing 等<sup>[30-31]</sup>随后催化了这一大位阻环烯烃单体的开环易位聚合,通过与环辛烯及 5-己基-2-降冰片烯共聚,制备了新型的开环易位聚合型环烯烃共聚物。当利用大位阻环烯烃单体与环辛烯进行共聚时, Yang Jixing 等制备出了一系列大位阻环烯烃单元物质的量为 40%~100% 的环烯烃共聚物,通过对其耐热性能和力学性能进行测试发现,所得环烯烃共聚物的玻璃化转变温度最高可达  $220^\circ\text{C}$ ,拉伸强度和拉伸弹性模量可达  $32.9 \text{ MPa}$  和  $1.94 \text{ GPa}$ ,断裂伸长率可达 2.9%,且可见光区透光率一般处于 90% 以上。当利用大位阻环烯烃单体与 5-己基-2-降冰片烯进行共聚时, Yang Jixing 等所制备的环烯烃共聚物的玻璃化转变温度最高可达  $223.6^\circ\text{C}$ ,拉伸强度和拉伸弹性模量可达  $53.2 \text{ MPa}$  和  $1.94 \text{ GPa}$ ,断裂伸长率可达 4.9%。M. Shiotsuki 等<sup>[32]</sup>在环辛烯单体中引入了大位阻的取代基,并制备出了取代的环辛烯单体的开环易位聚合产物,通过进一步氢化反应,成功得到了新型的环烯烃共聚物。M. Shiotsuki 等所制备的环烯烃共聚物单体的玻璃化转变温度高达  $135^\circ\text{C}$ ,可见光区透光率为 80%~90%,折射率为 1.60~1.61,色散系数为 29~32,应力光学系数为  $1.071 \times 10^{15} \sim 1.739 \times 10^{15} \text{ Pa}$ 。

以上相关报道说明,通过改变环烯烃共聚物的分子链结构,可以对其力学性能和耐热性能进行有效的改善。在环烯烃共聚物主链中引入大位阻基团后,通常可以将其玻璃化转变温度提高至  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  以上,同时仍保有优异的力学性能和光学性能。对环烯烃共聚物的改性是保证其高温应用性能的有效手段,是保证其实现高值化应用的先决条件。

### 2.2 聚烯烃发光材料

材料的发光性能主要包括光致发光、电致发光等性能。最常见的光致发光性能便是材料的荧光和磷光性能,材料在特殊频率光的激发下产生激子,激子回到基态后散发出相同频率或不同频率的光,而且不同结构的材料激发波长和发射波长各不相同,因此具有荧光或磷光性能的改性聚烯烃可以应用于防伪、监测等领域;电致发光则是将电能转化为光能,最常见的器件为有机小分子发光二极管(OLED)和聚合物发光二极管(PLED)。

聚烯烃材料中通常不含有共轭结构,一般不具有荧光或磷光效应。为了制备出具有荧光或磷光特性的聚烯烃材料,通常需要通过化学方法向其分子链主链或侧链中引入具有荧光或磷光效应的化学基团,或是通过物理方法将具有

荧光或磷光效应材料与它共混。例如,郭江平<sup>[33]</sup>利用乙烯与己烯基-N-乙酰基-L-酪氨酸乙酯共聚,成功制备出了一系列烯基-N-乙酰基-L-酪氨酸乙酯含量不同的功能化乙烯共聚物。当烯基-N-乙酰基-L-酪氨酸乙酯物质的量为0.63%~2.37%时,相应的乙烯共聚物表现出了明显的荧光特性,在波长为304.0 nm处出现了发射荧光响应,此发射波长与烯基-N-乙酰基-L-酪氨酸乙酯的发射波长相同。另外,实验结果表明,随着功能化乙烯共聚物中烯基-N-乙酰基-L-酪氨酸乙酯含量的增加,波长为304.0 nm的发射光强度也逐渐升高。多种金属离子对酪氨酸的荧光效应具有淬灭作用,因此郭江平所制备的乙烯/己烯基-N-乙酰基-L-酪氨酸乙酯共聚物可用于检测水体中的重金属含量,是一种具有环境和水体监测作用的功能化聚烯烃材料。Zhang Deguang等<sup>[34]</sup>利用一种非茂钪催化剂催化了丙烯与蒽基取代的 $\alpha$ -烯烃共聚,成功制备出了一系列侧链含有蒽基的功能化等同聚丙烯材料。这种功能化等同聚丙烯材料具有明显的荧光特性,在波长为341 nm,361 nm和381 nm的激发光照射下,该材料可以发射出波长为401 nm,418 nm和444 nm的荧光。Zhang Deguang等<sup>[34]</sup>研究发现,若对该具有荧光效应的等同聚丙烯进行进一步改性的化,该材料的荧光现象可用于检测进一步功能化改性进程。例如,当聚合物侧链中蒽基与马来酰亚胺进行加成后,在45 min内材料的荧光效应消失,说明材料功能化转化完全。符艳彬<sup>[35]</sup>制备了一系列的含有3,6-二取代咪唑三聚体的降冰片烯衍生物,并制备出了玻璃化转变温度高于200℃的荧光聚合物聚烯烃材料。结果表明,当3,6-二取代咪唑中取代基不同时,材料的荧光发射波长和荧光量子产率也各不相同。符艳彬共制备4种含有3,6-二取代咪唑三聚体的聚降冰片烯材料,分别为含有非取代咪唑三聚体的聚降冰片烯P1以及咪唑三聚体中取代基分别为醛基、五氟苯基、二氟基乙烯基的P2、P3和P4。这4种聚合物的荧光发射波长分别为418,489,515,594 nm,荧光颜色分别为蓝紫色、蓝绿色、绿色和橙黄色。其中当取代基为二氟基乙烯基时,荧光量子产率最高,大约为0.42;另外三种的荧光量子产率均在0.02左右。另外,符艳彬还将所合成3,6-二取代咪唑三聚体连接到1,6-庚二炔上,并通过易位环化聚合制备出了主链为聚乙炔的荧光聚合物PA1,PA2和PA3,其中PA1,PA2和PA3中咪唑三聚体的取代基分别为醛基、五氟苯基、二氟基乙烯基。当聚合物主链为聚乙炔时,相比具有类似结构的聚降冰片烯材料,PA1、PA2和PA3的荧光发射波长发生了红移,荧光颜色分别为蓝绿色、绿色和红色。这类荧光聚合物的HOMO能级较高,接近ITO电势;而LUMO能级较低,接近阴极电势,有望应用

到太阳能电池中。

以上研究结果说明,虽然传统聚烯烃材料不具备荧光或磷光等发光性能,但通过一定的改性手段,在聚烯烃材料中引入具有发光性能的基团,对聚烯烃材料的组成、结构等进行调控,能够有效制备出具有发光性能的聚烯烃材料,应用到光电等新领域中,实现其高值化的应用。

### 3 结语

通过化学或物理方法可以赋予聚烯烃材料一定的功能性,从而实现聚烯烃的高值化改性。在聚烯烃材料中引入碳纳米管等碳材料,能够有效降低聚烯烃的电阻率,从而制备出具有导电性能的聚烯烃材料;而通过化学手段在聚烯烃侧链中引入离子基团或与氧化镁等纳米粒子复合,能够改变聚烯烃材料的介电性能,使之应用到电容器或电池中。与环烯烃共聚,能够制备出无定型的环境烯烃共聚物,具有较高的透光性,而且提高取代基的位阻还能有效提高其耐热性能;另外,通过化学手段在聚烯烃侧链中引入咪唑等共轭结构,能够制备出具有荧光性能的聚烯烃,实现在光、电等领域的高值化应用。

### 参考文献

- [1] 张玉柱. 中国高新技术企业, 2017(4):44-45.  
Zhang Yuzhu. China High-tech Enterprise, 2017(4):44-45.
- [2] 洪柳婷,等. 高分子通报, 2017(6):59-67.  
Hong Liuting, et al. Polymer Bulletin, 2017(6):59-67.
- [3] 胡言丽. 科技创新与应用, 2017(10):41-41.  
Hu Yanli. Innovation and Application of Science and Technology, 2017(10):41-41.
- [4] 刘刚,等. 粘接, 2017(1):23-27.  
Liu Gang, et al. Adhesion, 2017(1):23-27.
- [5] 任晓兵,等. 弹性体, 2017(4):59-64.  
Ren Xiaobing, et al. Elastomer, 2017(4):59-64.
- [6] 马晓燕,等. 化工新型材料, 2001, 29(8):26-28.  
Ma Xiaoyan, et al. New Chemical Materials, 2001, 29(8):26-28.
- [7] 瞿保钧,等. 功能高分子学报, 2002, 15(3):361-367.  
Qu Baojun, et al. Journal of Functional Polymer, 2002, 15(3):361-367.
- [8] 赵鸥,等. 塑料, 2005, 34(2):78-83.  
Zhao Ou, et al. Plastics, 2005, 34(2):78-83.
- [9] 许祥. 两亲分子的设计在抗静电聚烯烃材料与防水抗菌纸中的应用[D]. 上海:华东理工大学, 2012.  
Xu Xiang. Application of amphiphilic molecular design in antistatic polyolefin materials and waterproof antimicrobial paper[D]. Shanghai:East China University of Technology, 2012.
- [10] 高艳玲,等. 食品科学, 2010, 31(2):102-105.  
Gao Yanling, et al. Food Science, 2010, 31(2):102-105.

- [11] 王振华,等. 化工学报,2018,69(1):282-294.  
Wang Zhenhua, et al. Journal of Chemical Engineering, 2018, 69 (1):282-294.
- [12] 洪柳婷,等. 高分子通报,2017(6):59-67.  
Hong Liuting, et al. Polymer Bulletin, 2017(6):59-67.
- [13] 蒋雄. 环氧功能化聚降冰片烯及其制备杂化碱性阴离子交换膜的研究 [D]. 南昌:南昌大学,2017.  
Jiang Xiong. Study on epoxy functionalized polynorbornene and its preparation of hybrid alkaline anion exchange membrane[D]. Nanchang:Nanchang University, 2017.
- [14] 朱宏宇. 基于季铵化加成型聚降冰片烯及其纳米二氧化硅复合阴离子交换膜的制备与性能 [D]. 南昌:南昌大学,2015.  
Zhu Hongyu. Preparation and properties of polynorbornene and nano-silica composite anion exchange membranes based on quaternary ammonium addition method[D]. Nanchang:Nanchang University, 2015.
- [15] 霍平. 基于环烯烃及其衍生物聚合的新型三维立体结构  $\alpha$ -二亚胺镍、钯配合物的合成及催化性能研究 [D]. 南昌:南昌大学, 2014.  
Huo Ping. Synthesis and catalytic properties of novel three-dimensional nickel and palladium complexes of  $\alpha$ -diimide based on the polymerization of cycloolefins and their derivatives[D]. Nanchang:Nanchang University, 2014.
- [16] 石玲. 含偶氮功能基团的降冰片烯衍生物的合成及加成聚合 [D]. 南昌:南昌大学,2010.  
Shi Ling. Synthesis and addition polymerization of norbornene derivatives containing azo functional groups[D]. Nanchang:Nanchang University, 2010.
- [17] 籍军,等. 合成树脂及塑料,2005,22(3):67-70.  
Ji Jun, et al. China Synthetic Resins and Plastics, 2005, 22(3): 67-70.
- [18] 赵秀琴,等. 化工新型材料,2013,41(4):159-161.  
Zhao Xiuqin, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(4):159-161.
- [19] 于方波. 石墨烯与聚烯烃的复合方法及其对聚烯烃改性效果的研究 [D]. 厦门:华侨大学,2016.  
Yu Fangbo. Compound method of graphene and polyolefin and its modification effect on polyolefin[D]. Xiamen:Overseas Chinese University, 2016.
- [20] 宋彩霞,等. 上海塑料,2012(2):9-13.  
Song Caixia, et al. Shanghai Plastics, 2012(2): 9-13.
- [21] 张伟,等. 特种橡胶制品,2017,38(2):38-42.  
Zhang Wei, et al. Special Rubber Products, 2017, 38(2):38-42.
- [22] 张伟,等. 弹性体,2017,27(2):43-46.  
Zhang Wei, et al. Elastomer, 2017, 27(2):43-46.
- [23] 刘广永,等. 合成树脂及塑料,2017,34(5):20-23.  
Liu Guangyong, et al. China Synthetic Resins and Plastics, 2017, 34(5):20-23.
- [24] 王慧. 聚烯烃类复合绝缘材料的介电性能研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2014.  
Wang Hui. Dielectric properties of polyolefin composite insulating materials[D]. Harbin:Harbin University of Technology, 2014.
- [25] 张文龙,等. 高分子材料科学与工程,2013,29(8):117-120.  
Zhang Wenlong, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(8):117-120.
- [26] 丁琦. 共混改性聚丁烯-1膜的制备及介电性能研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.  
Ding Qi. Preparation and dielectric properties of blended modified polybutylene-1 films[D]. Harbin:Harbin University of Technology, 2017.
- [27] 杨保全. 合成材料老化与应用,2018,47(1):68-72.  
Yang Baoquan. Aging and Application of Synthetic Materials, 2018, 47(1):68-72.
- [28] 王娟. 开环易位型咪唑离子液体功能化降冰片烯嵌段共聚物及其锂电电解质膜的制备与性能研究 [D]. 南昌:南昌大学,2015.  
Wang Juan. Preparation and properties of functionalized norbornene block copolymers and their lithium electrolyte membranes based on open-loop translocation imidazole ionic liquids[D]. Nanchang:Nanchang University, 2015.
- [29] Miao Hong, et al. Macromolecules, 2012, 45(13):5397-5402.
- [30] Yang Jixing, et al. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2015, 52(22):3240-3249.
- [31] Yang Jixing, et al. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2014, 52(18):2654-2661.
- [32] Shiotsuki M, et al. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2014, 52(10):1392-1400.
- [33] 郭江平. 新型含氟 [N, Si, N, P] 金属催化剂催化乙烯/乙烯基氨基酸酯共聚合的研究 [D]. 北京:北京化工大学,2014.  
Guo Jiangping. Study on copolymerization of ethylene/vinyl amino acids catalyzed by new metal catalysts containing fluorine [N, Si, N, P][D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [34] Zhang Deguang, et al. Macromolecules, 2017, 50(6):2276-2283.
- [35] 符艳彬. 侧链三唑聚烯烃与聚乙炔衍生物的合成、表征与性能研究 [D]. 上海:华东师范大学,2015.  
Fu Yanbin. Synthesis, characterization and properties of side-chain triazole polyolefins and polyacetylene derivatives[D]. Shanghai:East China Normal University, 2015.