

液晶聚合物在工程塑料领域的研究进展

余巧玲^{1,2*}, 王万卷^{1,2}, 潘永红^{1,2}, 容 腾^{1,2}, 刘志健^{1,2}, 徐运祺^{1,2}, 魏远芳^{1,2}
(1. 国家高分子工程材料及制品质量监督检验中心(广州), 广东 广州 510110;
2. 广州质量监督检测研究院, 广东 广州 510110)

摘要: 主要从合成方法、分子设计、改性研究3个方向对液晶聚合物进行阐述, 综述了液晶聚合物在工程塑料领域的研究进展, 并展望了液晶聚合物的发展方向。

关键词: 液晶聚合物; 工程塑料; 合成方法; 分子设计; 改性研究

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0019-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.005

Research progress of liquid crystal polymer in the engineering plastics field

YU Qiao-ling^{1,2*}, WANG Wan-juan^{1,2}, PAN Yong-hong^{1,2}, RONG Teng^{1,2}, LIU Zhi-jian^{1,2},
XU Yun-qi^{1,2}, WEI Yuan-fang^{1,2}

(1. National Center for Quality Supervision and Testing of Polymer Materials and Products, Guangzhou 510110, China; 2. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)

Abstract: The research progress of liquid crystal polymers in the field of engineering plastics is reviewed from the aspects of synthesis methods, molecular design and modification. The development directions of liquid crystal polymer in the future are analyzed as well.

Key words: liquid crystal polymer; engineering plastics; synthesis method; molecular design; modification

液晶聚合物(liquid crystal polymer, LCP)是一种介于晶体和液体之间的中间相态聚合物, 分子排列具有一维或者二维的有序性。作为工程塑料使用的LCP, 与其他有机高分子材料相比, 表现出独特的分子结构和耐热性能, 具有良好的各向异性^[1]。LCP具有耐高温、耐辐射、耐化学药品腐蚀、线膨胀系数小、高强度、高刚性、电绝缘性等特点, 这些性能使得LCP能够作为工程塑料, 广泛应用于电子电器、航空航天、光纤通讯、汽车工业、机械制造和化学工业等领域^[1-2]。

1 LCP 的分类

随着LCP的发展, 所拥有的品种不断增加^[1-2]。LCP的分类如表1。

热致性LCP是在玻璃化转变温度以上或者熔体中形成, 可进行挤出、拉伸、注塑等^[3], 多为芳香族聚酯; 溶致性LCP是在溶液中形成, 可以纺丝生产薄膜^[3], 芳纶为典型代表。由于热致性LCP具有良好的加工性能, 使得其比溶致性LCP的应用更加广泛, 得到更多研究人员的关注。

表1 LCP 的分类

分类方法	类别
按液晶分子结构特征分类	(1) 主链型: 聚酰胺类、聚酯类、聚醚类、聚咪唑、聚噻唑等 (2) 侧链型: 聚异氰酸酯类、聚偶氮类、聚二甲基硅氧烷类、聚丙烯酸酯类等 (3) 复合型: 多元共聚酯、甲壳型等
按液晶生成条件分类	(1) 热致 LCP (TLCP) (2) 溶致 LCP (LLCP)
按液晶分子排列方式分类	(1) 近晶型 (2) 向列型 (3) 胆甾型

热致性LCP的典型代表是聚酯LCP。聚酯LCP按照负载热变形温度可分为3类^[1,3]: ① I型。负载热变形温度 > 300℃, 通过刚性单体共聚或者在刚性单体中导入一部分扭接成分实现, 典型代表产品是 Xydar, 由对羟基苯甲酸、4,4'-二羟基联二苯、苯二酸组成。② II型。负载热变形温度在 240 ~ 270℃, 最主要的特点是在结构中引入萘环, 典型代表产品是 Vectra, 由对羟基苯甲酸、2-二羟基-6-萘

收稿日期: 2016-03-12; 修回日期: 2016-09-16

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2013QK288)

作者简介: 余巧玲(1986-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为高分子建材产品的检测和表征方法, 通讯联系人, 020-82022365, 2081511832@qq.com。

甲酸组成。③Ⅲ型。负载热变形温度 $< 240^{\circ}\text{C}$ ，在结构中大量使用了脂肪族链，典型代表产品是 Rodrum，由对羟基苯甲酸和聚对苯二甲酸乙二醇酯组成。

2 LCP 的研究进展

LCP 在美国、日本等先进国家的研究、开发、生产已经很成熟，而我国的 LCP 的发展较先进国家还存在很大的差距，没有拥有具备一定竞争力的产品^[3]。研究人员一直致力于通过各种化学或者物理的手段来降低 LCP 的成本，降低制件的各向异性，改善加工性能、平衡耐热性和机械性能。

2.1 合成方法研究

LCP 的合成方法主要是均聚、共聚。

(1) 均聚

均聚指由一种有机单体进行的聚合物。由于均聚法所得到的产品性能明显弱于共聚法，应用受到限制，只在 LCP 的发展初期得到关注^[4]。

(2) 共聚

共聚即在聚合物链中引入体积不等的聚合单元，减小分子结构的规整性，减低分子间的作用力，使得聚合物的熔点降低到分解温度以下。主链型 LCP 常采用缩聚法来合成。缩聚法主要有溶液缩聚法、熔融缩聚法，其分类如图 1 所示。

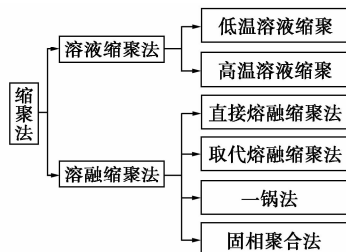


图 1 缩聚法的分类图

夏英等^[4]通过溶液缩聚法将以苯二酚、复合二元酰氯、4-羟基萘偶氮对苯磺酸钠聚合，成功将离子基团引入到 LCP 中，制得的液晶离聚物为向列型，具有良好的热稳定性和较宽的液晶态温度。Lukasz 等^[5]缩聚合成了 2 种新型 LCP，P2 与 P3，分别含有偶氮苯与亚胺链，P2 为近晶相 LCP，而 P3 在不同的温度呈现不同的液晶态，使得其液晶相更加宽。王江伟^[6]通过固相聚合法制备含磷液晶聚芳酯，研究了固相聚合法对 LCP 的性能影响，结果显示，固相聚合法使 LCP 的分子质量增大，聚合度增大，晶相结构发生改变，晶型转变为正交晶系。

侧链型 LCP、甲壳型 LCP 的制备常通过自由基聚合来实现。自由基聚合是一种在自由基的引发下使高分子链不断增长的聚合反应，包括链引发、链增长、链终止 3 个阶段。李乌云塔娜等^[7]以偶氮二异丁腈为引发剂，将 6 种含薄荷基的甲基丙烯酸酯类手

(上接第 18 页)

[19] 杜庆波,蔡红,朱军,等. 水热法制备 Fe_2O_3 微纳米材料及其磁性研究[J]. 硅酸盐通报,2015,34(11):3287-3291.

[20] Liu Y, Wang Y, Zhou S, *et al.* Synthesis of high saturation magnetization superparamagnetic Fe_3O_4 hollow microspheres for swift chromium removal [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9):4913-4920.

[21] 胡小兵. Fe_3O_4 @ SiO_2 核壳结构磁性纳米颗粒的制备研究[J]. 应用化工,2016,45(2):387-389.

[22] 艾珂,徐建梅,董金,等. 热分解法制备磁性介孔铁钴氧化物[J]. 功能材料,2015,46(6):6143-6147.

[23] Vuthichai E, Yusuke K J. Synthesis and characterization of core-shell type Fe_3O_4 nanoparticles in poly (organosilsequioxane) [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2009, 332(2):389-393.

[24] Shuai P, Meng H, Yong O, *et al.* Nanoporous magnetic cellulose-chitosan composite microspheres: Preparation, characterization, and application for $\text{Cu}(\text{II})$ Adsorption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(6):2106-2113.

[25] Eken A E, Ozenbas M. Characterization of nanostructured magnetite thin films produced by sol-gel processing [J]. *Journal of Sol-Gel*

Science and Technology, 2009, 50(3):321-327.

[26] 李文文,李梦蕊,赵广超. 磁性竹基炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 Cu^{2+} 的吸附机理研究[J]. 环境科学学报,2014,34(4):938-943.

[27] Fan L, Luo C, Li X, *et al.* Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215/216(10):272-279.

[28] 舒小铭,徐灿灿,刘锐,等. 纳米 Ni/Fe 用于去除染料生产废水二级生物处理出水中 AOX 和色度的研究[J]. 环境科学,2016, 37(2):655-661.

[29] Liu Q C, Dai J M, Zi Z F, *et al.* Preparation, characterization and application in electromagnetic wave adsorption of core-shell C/ Fe_3O_4 nanocomposites [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 239/240/241/242:1725-1730.

[30] Huang Y F, Wang Y F, Yan X P. Amine-functionalized magnetic nanoparticles for rapid capture and removal of bacterial pathogens [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20):7908-7913.

[31] 鲍晓磊,强志民,贲伟伟,等. 磁性纳米复合材料 CoFeM48 对水中磺胺类抗生素的吸附去除研究[J]. 环境科学学报,2013,33(2):401-407. ■

性液晶单体以自由基聚合的方式得到6种LCP,发现柔性间隔基数与分子质量的增加,使得LCP的比旋光度降低。Ryohei等^[8]以2,2-偶氮二异丁腈为引发剂,将含有不同亚甲基和聚乙烯醇的液晶单体与引发剂一起溶解在DMF中通过自由基聚合成偶氮功能化的LCP,研究了一维光子晶体的关断性能,得出分子取向影响反射强度的可逆变化,强烈依赖于以丙烯酸酯为主链、偶氮苯为侧链的PMAzXAc中亚甲基间隔的数目。Chen等^[9]运用自由基聚合成功制备了一系列的聚{2,5-二[4-碱氧联苯]氧羰基}-苯乙烯},它是含有2个联苯的对称结构的甲壳型LCP,由于结构的特殊性,使其更容易呈近晶A相,并且分子链长度的变化,可以使分子形状在棒状与带状之间转变。在传统自由基聚合的基础上,又研发出了原子转移自由基聚合的新颖方法^[10-11]。陈建芳等^[10]以双官能团大分子引发剂PS(Br)₂为引发剂,采用原子转移自由基聚合结合化学修饰法合成了一系列的星形杂臂甲壳型LCP,发现LCP的液晶性与刚性链的长度相关,只有刚性链段聚合到一定的分子质量才具备LCP特性。梁小朝等^[11]通过原子转移自由基聚合法合成了一系列的聚[2,5-二(4'-烷氧基联苯氧羰基)苯乙烯],此系列长侧基甲壳型LCP结构上的差异主要是尾链上的烷氧基长度不同,都能形成稳定的近晶A相结构,具有良好的热稳定性。

2.2 分子设计研究

分子设计是指根据经验与理论用计算机设计出具有指定功能或性能分子,通过大量的实验数据建立起数据库,在分子、电子水平上结合现代的理论方法设计新的分子。计算机应用的日益强大,为分子设计提供了便利的条件,利用计算机对分子结构进行解析的智能化方法引起了广泛的重视。

LCP的分子设计通常选用可以熔融成型加工的聚合物,必须遵守的原则是保持适当刚性和分子间力^[1]。通过分子设计,开发出综合性能更加优异的LCP,研究思路是调整共聚单体以及取代基研究分子链组成、结构与性能之间的关联,找出定性或定量关系。Alexandra等^[12]合成了3种不同的聚苯乙烯与偶氮苯LCP,3种LCP的共晶相各异,利用紫外分光光度计和红外研究了偶氮苯分子的异构化反应,结果表明,异构化反应没有使偶氮苯从聚合物共晶相中分离。陈盛^[13]通过分子结构设计,合成了聚2,5-二[(4-烷氧基)苯氧羰基]苯乙烯,聚2,5-二[(4-烷氧基)苯氧羰基]苯氧羰基]苯乙烯,聚2,5-二

[(4-Y-烷氧基)苯氧羰基]苯乙烯,聚2,5-二[(4'-烷氧基)联苯氧羰基]苯乙烯4种长度、连接方式、拓扑结构都不同的甲壳型LCP,研究结果显示,微小结构的变化都会很大程度上改变甲壳型LCP的相重入行为。颜娇娇^[14]设计合成了一系列离子LCP,其以甲壳型液晶高分子为半刚性主链,在主链中引入不同长度(4、8、12、16)的烷基间隔基,侧链为含有咪唑盐离子的离子液晶基元。合成的LCP均有良好的热稳定性,形成稳定的近晶A相结构,微相结构的有序度随着烷烃尾链的增长而增加。Xiong等^[15]设计了一种接枝侧链LCP,以聚二茂铁硅烷为主链,聚{6-(4'-丁基苯基4"-苯甲酰)丙烯酸乙酯}为侧链,通过原子转移自由基聚合制备而成。同时通过传统的自由基聚合方法制得线性LCP,聚{6-(4'-丁基苯基4"-苯甲酰)丙烯酸乙酯},比较研究了它们的液晶相行为,发现具有刷子结构的LCP比线性LCP的液晶取向更难。

2.3 改性研究

LCP的优点有目共睹,然而它依旧存在生产成本高、生产工艺难控制、各向异性显著、冲击强度低、力学性能差等缺点,对LCP进行改性,成为了研究的重点。

(1) 开发新的廉价单体

廉价单体的开发,可以很大程度地降低成本,扩大生产规模。用于制备LCP最早使用的单体是羟基苯甲酸,特别是对羟基苯甲酸几乎成为了合成芳香族聚酯LCP的代表性单体。已经成功开发使用的单体如聚对苯二甲酸乙二醇酯、2-二羟基-6-萘甲酸、4,4'-二羟基联二苯、联苯二酚、聚酰胺、对氨基苯酚等^[1-2]。Andrew等^[16]制备并研究了侧链LCP聚甲基丙烯酸酯的9种同源系列的向行为,它们的柔性烷基链的长度为3~11个亚甲基单元,所有合成的聚合物都表现出液晶行为,从结果中发现主链上的甲基数目影响它的液晶性能。谢龙伟等^[17]合成了6-(4-乙氧基)苯甲酰氧基-6-(4-(4-(4-十一烯酰氧基)苯甲酰氧基)苯基)苯基氧羰基戊酰氧基六氢-[3,2-b]咪喃酯和丙烯酸胆甾醇酯2种手性基元液晶单体,并按照不同比例与含氢聚硅氧烷接枝共聚,合成一系列侧链LCP,通过表征显示,所得LCP的介晶区间较宽,热稳定性良好,并且有光的选择性反射现象。Hyo等^[18]通过自由基聚合法制备了一系列的含多面体低聚倍半硅氧烷基团的聚(甲基丙烯酸甲酯),研究了液晶取向行为,其垂直液晶取向具有约90°预倾角,显示良好的光电

特性。

(2) 共聚改性

共聚改性,即将 LCP 与其他的聚合物加以合理之配比,然后运用物理或化学的方法聚合,使材料的各项性能得到提高。共聚改性常用的是嵌段及接枝改性,可以在分子链上引入弯折结构、扭结结构、不对称结构,可以让液晶段与非液晶段同时存在。Martinez-Felipe 等^[19]采用自由基聚合法制备了 10-MeOAzB/AMPS,对近晶向行为进行了研究,结果显示,磺酸基团在液晶区域的增多会影响稳定性,驱使相分离的发生。Alfonso 等^[20]也将磺酸基团作为非液晶基团接入 LCP 聚合物主链,高浓度的磺酸基团可使液晶消失,聚合物变成无定型,赋予了系统潜在的质子电导率,为通过控制酸的取向来操纵近晶相提供了可能。Woosum 等^[21]将侧链 LCP 嵌入聚(偏氟乙烯-co-六氟丙烯)中制备了染料敏化太阳能电池,侧链 LCP 的加入增强了氧化还原耦合,降低了电荷复合,得到一个高功率转换效率。Zlatka 等^[22]将一个盘状 LCP 嵌入聚合物,此聚合物主链为苯并菲,两端用已掺杂高氯酸锂的聚氧化乙烯封边组成聚合物电解质,改良了传统的 PEO 电解质,为未来工程中电导率的增强提供了启示。

(3) 共混改性

共混改性指在 LCP 中掺入一种或多种聚合物,共同混合形成均匀、连续的高分子材料,是一种开发新型材料非常经济而有效的方法。将不同种类的聚合物采用物理或化学的方法共混,形成具有良好综合性能的聚合物材料,提高材料的使用性能与加工性能,极大降低材料开发与研制过程中的费用,降低生产成本。目前开发研究的共混物与合金的类型有高分子液晶和低分子液晶共混体系、2 种不同结构的 LCP 的共混体系、LCP 与填料的共混体系、LCP 与热塑性塑料的共混体系(LCP 合金)、LCP 与热塑性聚合物的共混体系^[1]。

Meng 等^[23]将 LCP 与带有环氧基团的聚硅氧烷树脂接枝共聚制备出一系列的侧链 LCP,研究发现,环氧树脂在中间相态磁场中可以固化形成交联弹性体,合成树脂显示出手性向列相和近晶 C 相,末端基团会影响聚合物的液晶性能和定向弹性。Md 等^[24]将 3 种聚合物(E8/PE-5CNF/ CPP-3FF)进行混合制得蓝相 LCP,得出当 E8:PE-5CNF:CPP-3FF=5:3:2 时,聚合物有一个稳定的蓝相;驱动电压与迟滞之间的权衡存在于 PSBPLC 混合物中。Li 等^[25]将 LCP 加入到玻璃纤维增强聚丙烯(GFRPP)

中制得 GFRPP/LCP 复合材料,LCP 的加入提高了 GFRPP 的机械性能与耐热性,同时发现,增强玻璃纤维与聚丙烯之间的黏连,可增强 GFRPP/LCP 复合材料的性能。

来源丰富的矿物质作为填料来填充 LCP,不仅改善了性能,而且降低了成本,在实际应用中占有一席之地。Rishi 等^[26]将二氧化硅纳米颗粒掺入聚合物分散液晶聚合膜中,通过 UV 固化聚合诱导相分离,二氧化硅改性纤维聚集体为向列相液晶分子提供了稳定,分散二氧化硅纳米颗粒与改性聚合物网络之间的相互作用,增强了聚合物/液晶界面,提供光学稳定的电光器件的关断状态散射。Zhang 等^[27]将不同含量的 Fe_xNi_y 纳米颗粒掺入稳定胆甾 LCP 中,通过这种改性方式,LCP 的电气光学性能在不同程度上得到提高,在频率驱动模式中呈现出巨大的潜力。Wang 等^[28]合成了纳米 SiO₂ 作为光子晶体(PC),将预聚合物和 LCP 的混合物渗透到 PC 的空隙中,并通过紫外光聚合。

(4) 金属配位

金属配位是将金属离子以配位形式进入 LCP 大分子链中,形成金属液晶^[20]。通过这种方式制备新的 LCP 结构,赋予其特殊的物理性能,将在磁体材料、光学材料等上大放异彩。丛越华等^[29]将烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯与金属稀土 3 价镧的配合物接枝到含氢硅氧烷上,合成侧链稀土金属 LCP,其保持了无 Eu 的液晶结构类型,通过改变 Eu 的含量可以改变荧光强度。Wael^[30]以 1,1'-二茂铁二甲酰氯、苯基二乙醇胺、双酚-P,N-甲基二乙醇胺为材料,通过溶液缩聚制得 4 种二链二茂铁基聚酯。研究发现,4 种 LCP 皆为无定型、向列相,在高级性溶剂中电化学性能良好。

3 LCP 的发展方向

从我国的工业、电子行业、IT 行业、经济等发展趋势来看,LCP 市场具有广阔的前景,原因有 3 方面:①我国资源丰富,制备 LCP 所需要的原料来源广,有些原料甚至远销海外,这为制备 LCP 提供了便利的基础条件;②中国作为人口与经济大国,电子与 IT 行业具有较大的成长空间,LCP 的需求量随着电子与 IT 行业的飞速发展而逐年增长。③国外的生产商瞄准了中国的广阔市场,纷纷到中国投资办厂,中国的 LCP 产业在世界舞台上发挥强大的力量。

虽然对 LCP 的研发生产我国有许多先天优势,

许多研究机构在专心研究 LCP 材料,但是由于我国对 LCP 的研究起步较晚,并且 LCP 对性能要求度高,未能形成规模化的生产,LCP 材料的国产化还有很长的艰难旅程。鉴于 LCP 的国情,未来对其研究和应用需加强研究制备方法、加强研究 LCP 复合改性、加强研究 LCP 在信息科技领域的应用、加强开发 LCP 的应用领域、加强研究 LCP 生产工艺。

LCP 的优异性能,注定了其广阔的发展前景。LCP 正在悄然渗透到生命科学、环境科学等其他科技领域^[12]。随着 LCP 研究的深入,将会研制出更多的 LCP 新品种及更多 LCP 工业化,发挥出更强大的作用。

参考文献

- [1] 武爱军. 液晶聚合物(一)[J]. 世界橡胶工业,2009,36(11): 1-4.
- [2] 徐晓鹏,底楠. 液晶材料的分类、发展和国内应用情况[J]. 化工新型材料,2006,34(11):81-83.
- [3] 严兵,王飞,繆从兵. 热致性芳香族聚酯液晶的发展[J]. 化工中间材料,2010,(5):10-14.
- [4] 夏英,王爽,马南,等. 溶液法液晶离聚物的制备及表征[J]. 合成树脂及塑料,2014,31(2):25-28.
- [5] Lukasz Hamryszak, Henryk Janeczka, Ewa Schab Balcerzak. New thermotropic symmetrical and unsymmetrical azomethine with azobenzene unit and fluorinated alkyl chain: Synthesis and characterization[J]. Journal of Molecular Liquids,2012,165:12-20.
- [6] 王江伟. 含磷阻燃热致液晶聚芳酯的合成与性能研究[D]. 上海:东华大学,2015.
- [7] 李乌云塔娜,胡建设,张文昌. 含薄荷基德甲基丙烯酸酯类液晶单体及其聚合物的合成[J]. 高分子通报,2012,(7):73-28.
- [8] Ryohei Yagi, Hideki Katae, Yutaka Kuwahara, et al. On-off switching properties of one-dimensional photonic crystals consisting of azo-functionalized polymer liquid crystal having different methylene spacers and polyvinyl alcohol[J]. Polymer,2014,55:1120-1127.
- [9] Chen Sheng, Luo Hang, Xie He-Lou, et al. Synthesis of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers with long symmetry mesogenic core containing two biphenyls[J]. Polymer,2013,54(7):1794-1802.
- [10] 陈建芳,凌爱华,王霞瑜. Y型星型杂臂甲壳型液晶聚合物的合成及其液晶行为研究[J]. 化学学报,2011,69(8):993-998.
- [11] 梁小朝,陈小芳, Li Christopher, 等. 长侧基甲壳型液晶高分子的合成及性质研究[J]. 高分子学报,2011,(11):1311-1319.
- [12] Alexandra R Albulnia, Paola Rizzo, Maria Coppola, et al. Azobenzene isomerization in polymer co-crystalline phases[J]. Polymer, 2012,53:2727-2735.
- [13] 陈盛. 基于甲壳型液晶高分子相重入现象的研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2013.
- [14] 颜娇娇. 通过烷烃链长度调控离子液晶聚合物(ILCPs)的相行为和相结构[D]. 湘潭:湘潭大学,2014.
- [15] Xiong Ying, Wang Guofeng, Qin Jingui. Synthesis and characterization of a liquid crystalline polyferrocenylsilane brush[J]. J Inorg Organomet Polym,2015,25:91-97.
- [16] Andrew G Cook, Rachel T Inkster, Alfonso Martinez-Filipe, et al. Synthesis and phase behaviour of a homologous series of poly-methacrylate-based side-chain liquid crystal polymers[J]. European Polymer Journal,2012,48:821-829.
- [17] 谢龙伟,普镇才,王基伟. 含两种不同手性基元侧链液晶聚合物的合成与性能研究[J]. 科学技术与工程,2013,13(26): 7731-7735.
- [18] Hyo Kang, Hyunkee Hong, Dong-Gyun Kim, et al. Liquid crystal alignment behaviours on poly(methyl methacrylate) having polyhedral oligomeric silsesquioxane groups[J]. Liquid Crystals,2015,42(1):32-40.
- [19] Martinez-Felipe A, Badia J D, Santonja-Blasco, et al. A kinetic study of the formation of smectic phases in novel liquid crystal ionogens[J]. European Polymer Journal,2013,49:1553-1563.
- [20] Alfonso Martinez-Felipe, Zhibao Lu, Peter A Henderson, et al. Synthesis and characterization of side chain liquid crystal copolymers containing sulfonic acid groups[J]. Polymer, 2012, 53: 2604-262.
- [21] Woosum Cho, Jae Wook Lee, Yeong-Soon Gal, et al. Improved power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells using side chain liquid crystal polymer embedded in polymer electrolytes[J]. Materials Chemistry and Physics,2014,143:904-907.
- [22] Zlatka Stoeva, Zhibao Lu, Malcolm D Ingram, et al. A new polymer electrolyte based on a discotic liquid crystal triblock copolymer[J]. Electrochimica Acta,2013,93:279-286.
- [23] Meng Fanbao, Zhang Xiaodong, He Xiaozhi, et al. Synthesis and characterization of side-chain liquid crystalline polymers and oriented elastomers containing terminal perfluorocarbon chains[J]. Polymer,2011,52:5075-5084.
- [24] Md Asiqur Rahman, Suhana Mohd Saida, Itaru Yamana, et al. Effects of host liquid crystal composition on the stability of liquid crystalline blue phases[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2015,608(1):82-90.
- [25] Li Youbing, Shi Wen, Li Jingyuan, et al. Structure and properties of glass fiber reinforced polypropylene/liquid crystal polymer blends[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics,2015,54(9):1144-1152.
- [26] Rishi Kumar, Rainaa K K. Morphological control and switchable photoluminescence responses of silica nanoparticles-modified polymer-dispersed liquid crystal composite films[J]. Liquid Crystals, 2015,42(1):119-126.
- [27] Zhang Tianhao, Cong Yuehua, Zhang Baoyan, et al. Preparation and characterisation: PSCLC film doping with Fe₂Ni₃ nanoparticles[J]. Liquid Crystals,2015,42(2):167-173.
- [28] Wang Jianhua, Shi Shuhui, Wang Bainian. The fabrication of polymer dispersed liquid crystal based on SiO₂ photonic crystal template[J]. Liquid Crystals,2015,42(8):1206-1212.
- [29] 丛越华,顾卫敏,何晓智,等. 稀土 Eu 配合物液晶聚合物性能研究[J]. 中国材料进展,2015,34(1):79-83.
- [30] Wael A Amer. 新型主链二茂铁基聚合物的合成、表征及性能研究[D]. 杭州:浙江大学,2013. ■