

분자량이 메소겐기를 포함한 폴리우레탄의 열적거동에 미치는 영향

이 무영^{*} · 홍 성철[†] · 남 병욱^{**} · 이상원^{***}

*KRI Inc. 광기능성재료 연구실, [†]세종대학교 나노공학과,

한국기술교육대학 응용화학과, *충실파워 대학교 환경화학공학과

(2005년 7월 13일 접수, 2005년 8월 17일 수정 및 채택)

Effect of Molecular Weight on Thermal Behavior of Polyurthanes Containing Mesogen Unit

Mooyoung Lee*, Sung Chul Hong[†], Byeong Uk Nam**, Sang Won Lee***

*Photofunctional Materials Research Laboratory, KRI Inc., Kyoto Research Park, 134

Chudoji Minami-machi, Shimogyo-ku, Kyoto, 600-8813 Japan

[†]Department of Nano Science and Technology, Sejong University, 98 Gunja-Dong,
Gwangjin-Gu, Seoul, 143-747 Republic of Korea, e-mail:

**Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and
Education, 307 Gajeonri, Byungcheon-Myeon, Cheoan-city, Choongnam-do, 330-708
Republic of Korea

***Department of Chemical/Environmental Engineering, Soongsil University, 1-1 Sangdo
5-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743 Republic of Korea

(Received July 13, 2005, Revised & Accepted August 17, 2005)

요약 : 유연사슬길이가 6인 4,4'-bis(6-hydroxy hexoxy)biphenyl (BP-6)의 메소겐 디올을 합성하였고, 이것을 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 용액축중합하여 폴리우레탄 (MPU-6)을 합성하였다. 합성된 MPU-6는 0.23 ~ 0.56 dL/g의 고유점도를 보였다. MPU-6는 X-ray, 편광현미경으로부터는 액정을 형성할 수 있었으나, DSC로 분석 시에는 액정거동을 관찰할 수 없는 "가상액정"의 거동을 보였다. 또한 MPU-6의 분자량이 낮을수록 결정화 속도와 결정화 온도가 높음을 알 수 있었으며 이는 분자량이 낮을수록 고분자의 mobility가 증가함으로써 메소겐기의 배향이 용이하고, 이것이 기핵으로 작용하였기 때문으로 생각된다.

ABSTRACT : Polyurethanes containing mesogen unit (MPU-6) were prepared from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 4,4'-bis(6-hydroxy hexoxy)biphenyl (BP-6) having flexible chain composed of 6 carbons. Intrinsic viscosities of MPU-6s were in the range of 0.23 ~ 0.56 dL/g. The mesomorphic behaviors of MPU-6 were observed in X-ray and polarizing microscopy analysis. However, MPU-6s demonstrated a 'virtual liquid crystal' behavior, which did not exhibit mesophase on slow heating and slow cooling. MPU-6 having lower molecular weight exhibited higher crystallization rate and melting crystallization temperature due to increased mobility of polymer chains. The increased mobility of polymer chains facilitate the orientation of mesogen units that may act as a nucleating agent.

Keywords : polyurethane, mesogen unit, mesomorphic behavior, thermal behavior, molecular weight

[†]대표저자(e-mail : sunghong@sejong.ac.kr)

I. 서 론

분자량이 액정이나 결정 형성에 미치는 주된 영향은 안정한 상태의 구조에 도달하는데 걸리는 시간, 즉 고분자 사슬의 유동성에 관계하며 이것은 유연 사슬의 길이에 의해 크게 영향을 받는다. 결사슬 액정고분자의 경우는 메소겐 단위들이 서로 독립적으로 움직일 수 있어서 저분자의 액정과 유사한 거동을 보인다. 반면에 주사슬 액정고분자의 경우는 배향시 메소겐 단위들이 서로 영향을 주기 때문에 분자량에 의해 여러 성질들이 크게 좌우된다.^{1~3}

Blumstein 등은 폴리에테르 계통의 네마틱 액정고분자에 대하여 수평균 분자량을 1,000 g/mol에서 30,000 g/mol까지 변화시키면서 관찰한 결과, 등방화온도(T_{i-n})는 분자량이 약 10,000 g/mol까지, 네마틱 상이 등방화 될 때의 엔탈피 변화량(ΔH_{i-n})과 엔트로피 변화량(ΔS_{i-n})은 분자량이 약 3,000 g/mol일 경우까지 영향을 받음을 밝혔다.⁴ Bilibin 등은 폴리에테르 계통의 스멕틱 액정고분자에 대하여 조사하였고, 네마틱 액정고분자와 마찬가지 경향의 결과를 얻었다.⁵ 또한 같은 고분자라도 분자량에 따라 액정구조가 스멕틱에서 네마틱으로 전이되는 물질도 있다.⁶

액정폴리우레탄의 경우도 다른 액정고분자의 경

우처럼 분자량에 의해 여러 성질들이 영향을 받을 것으로 예상된다.⁷ Stenhouse 등은 4,4'-bis(6-hydroxy hexoxy)biphenyl (BP-6)과 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI)를 사용하여 분자량이 다른 두 종류의 액정폴리우레탄을 합성하고, 그 열적, 유변학적 성질을 관찰한 결과, 용융점 (T_g)은 분자량에 의해 크게 영향을 받은 반면 등방화 온도 (T_i)는 분자량에 거의 영향을 받지 않았다고 보고하였다.⁷ 한편, Mix 등이 BP-6과 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)를 사용하여 액정폴리우레탄 (MPU-6)을 합성하고, 그 열적, 광학적 성질을 제시한 바 있으나,⁸ 아직까지 분자량이 미치는 영향에 대하여는 보고된 바 없다. 이러한 배경을 바탕으로, 본 연구에서는 BP-6과 MDI를 사용하여 메소겐기를 포함하는, 분자량이 서로 다른 폴리우레탄인 MPU-6(L) ($[\eta] = 0.23$)과 MPU-6(H) ($[\eta] = 0.55$)를 합성하고, 그들의 열적 및 액정 거동에 대하여 살펴보았다.

II. 실험

1. BP-6 mesogenic diol의 합성

Williamson ether 합성법을 이용하여 유연 사슬의 탄소수가 6인 mesogenic diol을 합성하였다.⁹ 3구 반응기에 4,4'-dihydroxybiphenyl (17.04 g, 0.090 mol)을 넣은 후, 에탄올 300 mL를 넣고 교반시켰

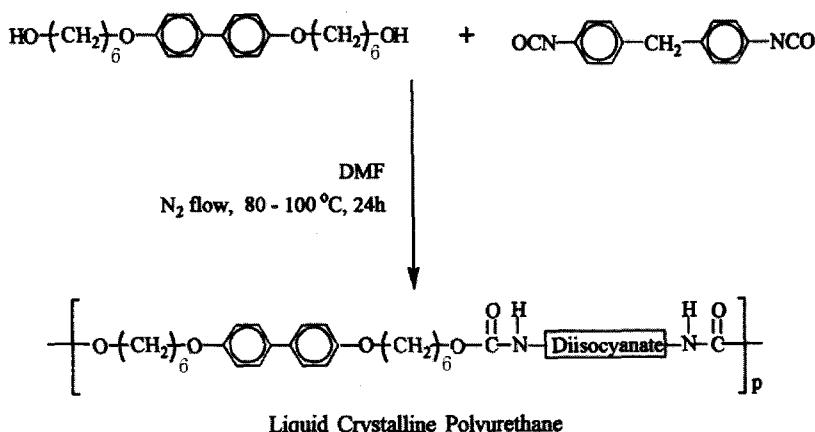


Figure 1. Scheme of mesogenic diol (BP-6) synthesis.

다. 반응온도를 서서히 올리면서 6-chloro-1-hexanol (50 mL, 0.366 mol)를 적하 투여하였다. 80 °C에서 24시간동안 환류시킨 다음, 용액부피의 10배의 차가운 증류수에 부어 흰 침전물을 얻었다. 얻어진 생성물은 에탄올/N,N-dimethylformamide (DMF) (3/1, v/v) 혼합용액으로 2회 이상 재결정하고 에탄올로 세척하여, 최종 물질을 얻었다 (수율 = 60%).

2. MPU-6의 합성

DMF 용매 30 mL에 녹인 BP-6 (0.01 mol)을 3구 원형 플라스크에 넣고 질소분위기 하에서 DMF 용매 15 mL에 녹인 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI, 1.01×10^{-2} mol, [BP-6]/[MDI] = 0.99 또는 MDI, 1.02×10^{-2} mol, [BP-6]/[MDI] = 0.98)를 투여한 후, 25 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 이후, 소량의 메탄올을 넣어 30분 동안 반응시켜 잔류 isocyanate를 제거하고, 반응 용액을 10배 과량의 메탄올에 부어 액정폴리우레탄 침전물을 얻었다. 얻어진 흰 침전물은 80 °C에서 72시간 동안 진공 건조하였다 (Figure 1).

3. 분석

합성된 액정 폴리우레탄의 고유 점성도 ($[\eta]$)는 25 °C/DMF에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다. 열분석은 Perkin Elmer사의 시차주사열량계 (DSC-7)를 사용하였다. 시료 5 mg을 알루미늄 팬에 넣고, 250 °C에서 2분간 유지한 후 강온하면서 T_{mc} 와 T_{ic} 를, 승온하면서 (승온 속도 = 20 °C/min) 유리전이온도 (T_g), 용융점 (T_m), 그리고 isotropic temperature (T_i)를 관찰하였다. FT-NMR에 의한 구조분석은 Bruker사의 AMX-500으로 측정하였다. 내부 표준물질로는 용매인 DMSO-d⁶를 사용하였다. 합성

한 물질들의 광학적 상전이 거동들은 hot stage가 부착된 Leica사의 Laborlux 12 pol 편광 현미경을 이용하였다. 광각 X-선 산란법에 의한 X-선 분석 결과는 Rigaku사의 D/MAXIIA 장치에서 Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)의 X-선을 이용하여 $2\theta = 4\text{--}35^\circ$ 범위에서 얻었다.

III. 결과 및 고찰

합성된 BP-6의 FT-NMR spectrum의 결과를 Figure 2에 나타내었다. 7.5 ppm과 7.0 ppm에서의 방향족 수소파크, 1~4 ppm에서의 지방족 수소 파크, 4.3 ppm에서의 히드록시기 파크가 보이고 있으며 이들의 수소 농도비가 정량적으로 일치하고 있어 합성된 물질의 순도가 매우 높음을 알 수 있다. DSC를 사용하여 합성된 mesogenic diol의 열적 성질을 조사하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 액정이란 3차원구조의 고체상이 T_m 이상에서 바로 액체상으로 되지 않고, 1차원 혹은 2차원의 규칙성을 갖는 물질을 의미한다. 이런 액정 구간을 나타내는 ($T_m - T_i$)값은 BP-6가 79 °C로서 넓은 범위에서 액정성을 가지고 있음을 확인하였다. 또한 T_m 과 T_i 에서의 엔탈피와 엔트로피 변화를 비교해 보면, 액정 형성력이 결정 형성력보다 우수함을 알 수 있다.

Figure 3에는 편광 현미경을 통하여 관찰한 BP-6의 액정상을 나타내었다. 강온시의 T_{ic} 과 T_{mc} 사이 (액정 구간)인 146 °C에서는 나뭇잎 모양의 구조가 왼쪽에 보이고 (Figure 3 (a)), T_{mc} 아래에서는 (80 °C) 줄무늬가 관찰되었다 (Figure 3 (b)). 문헌¹⁰⁻¹¹에 보고된 다른 액정 구조와 비교하여 본 결과, 이것은 '스메틱 G'와 유사한 구조인 것으로 확인되었다.

BP-6를 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와

Table 1. Thermal Properties of BP-6

designation	T_m^a (°C)	T_i^b (°C)	T_{mc}^c (°C)	T_{ic}^d (°C)	ΔH_m^e (cal/g)	ΔH_i^f (cal/g)	ΔS_m^g (cal/g · K)	ΔS_i^h (cal/g · K)
BP-6	100	179	90	174	10.14	20.71	27.18×10^{-3}	45.82×10^{-3}

^a Melting temperature.

^d Isotropic crystallization temperature.

^g Melting entropy.

^b Isotropic temperature.

^e Melting enthalpy.

^h Isotropization entropy.

^c Melt crystallization temperature.

^f Isotropization enthalpy.

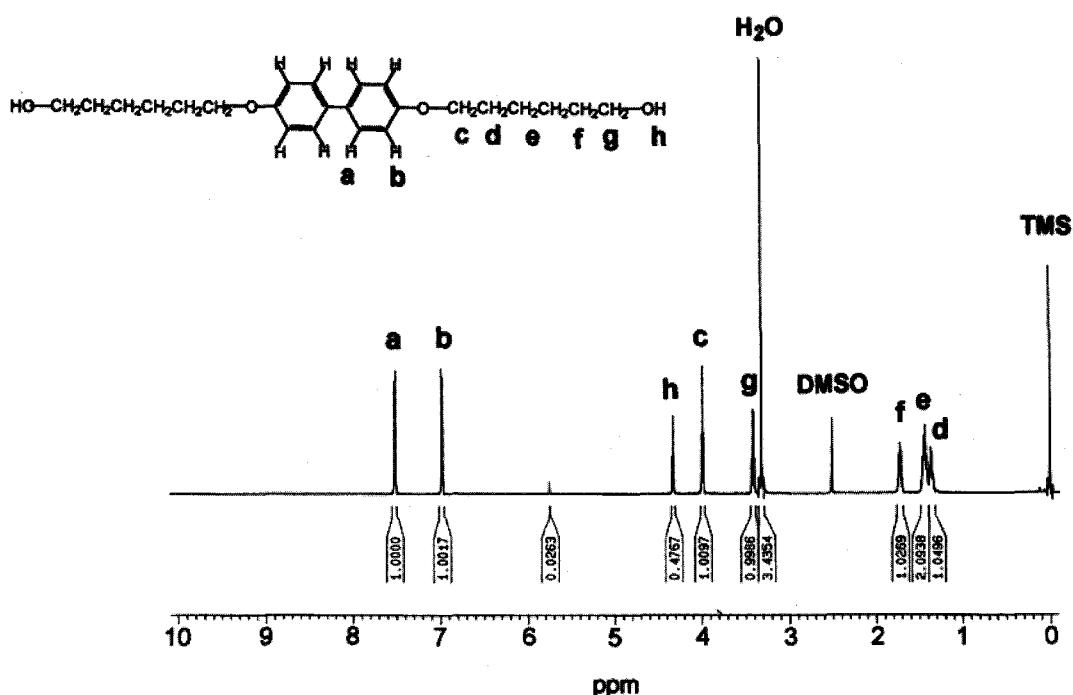


Figure 2. FT-NMR spectrum of BP-6.

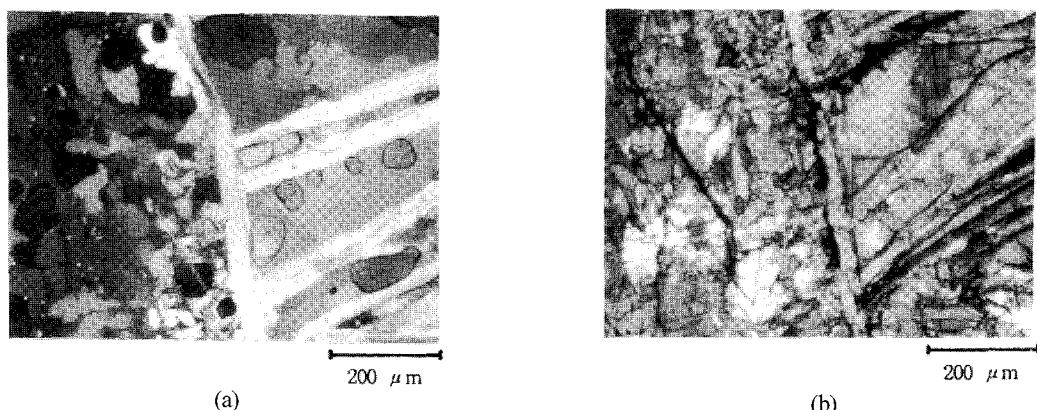


Figure 3. Polarized photomicrographs ($\times 100$) of BP-6 at 146 $^{\circ}\text{C}$ (a, between T_{mc} and T_{ic}) and 80 $^{\circ}\text{C}$ (b, below T_{mc}).

반응시켜 합성한 MPU-6의 FT-NMR 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. 9.5 ppm에서 우레탄기 내의 N-H 수소피크, 7.5 ppm과 7.0 ppm에서 바이페닐렌링의 수소피크, 4.0~1.5 ppm 부근에서 유연사슬의 수소피크들이 관찰되어 액정 폴리우레탄이

합성 되었음을 확인할 수 있었다.

MDI의 양을 조절하여 서로 다른 분자량의 MPU-6 (MPU-6(L) 과 MPU-6(H))를 제조하고 그 열적 성질과 고유점도를 Table 2에, DSC thermogram을 Figure 5에 정리하였다. Table 2와 Figure 5

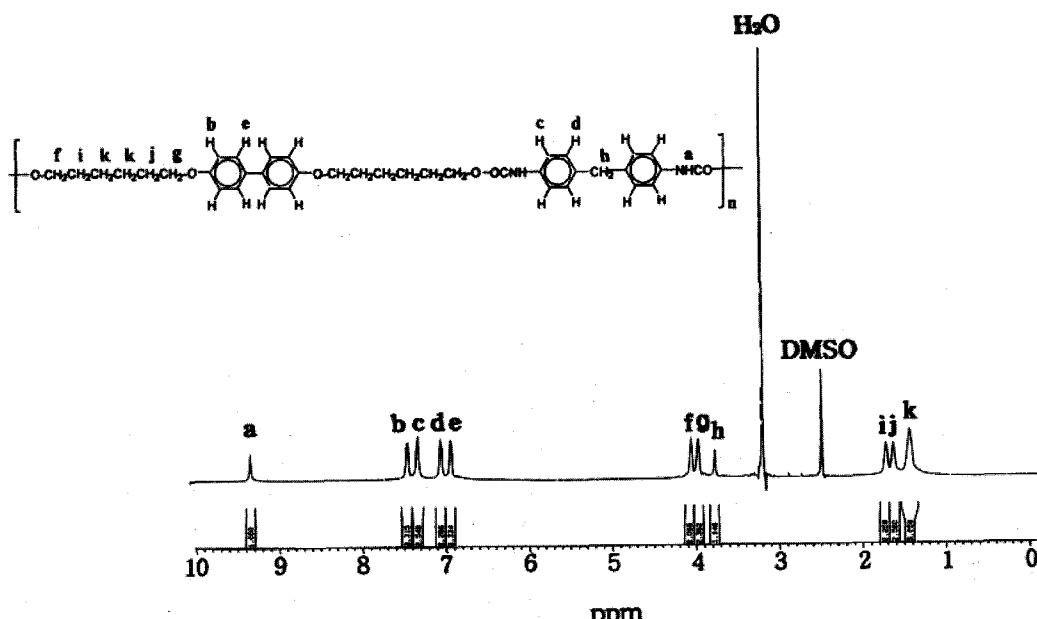


Figure 4. FT-NMR spectrum of MPU-6.

에서 보듯이 분자량에 따라 다른 열적 거동을 보임을 알 수 있다. 낮은 분자량의 MPU-6(L)은 승온 시 196 °C와 205 °C에서 2개의 흡열피크가 보이고 있으며, 높은 분자량의 MPU-6(H)은 3개의 흡열피크가 관찰되었다. 강온할 때는 MPU-6(L)이 MPU-6(H)보다 높은 온도에서 큰 발열피크를 보였다. 일 반적으로 액정은 1차원(네마티) 또는 2차원(스페티)의 구조로, 열역학적인 영향을 받으며, 3차원 구조의 결정은 속도론적 지배를 받는다. 그러므로 강온 속도에 따라 이들 상이 받는 효과가 다르며 1차원

또는 2차원을 이루는 액정이 3차원 구조의 결정보다는 강온속도에 둔감하다.¹² 이런 관점으로 볼 때, 강온 시 나타나는 큰 발열피크들은 결정형성과 관련된 T_{mc} 로 사료된다.

Figure 6에는 시료를 250 °C 2분간 annealing하여 열적경력들을 제거한 후, 강온할 때의 속도 차이에 따른 MPU-6(L)의 승온 거동을 나타내었다. 20 °C /min으로 천천히 강온할 경우 T_{mc} 를 지나는 동안 이미 결정이 잘 이루어진 상태라고 볼 수 있다. 반면, 액체질소 하에서 급냉할 경우, 각 고분자 사슬

Table 2. Thermal Properties of Liquid Crystalline Polyurethane (MPU-6)

polymer	T_g^a (°C)	T_m^b (°C)	T_i^c (°C)	T_{mc}^d (°C)	T_{ic}^e (°C)	$[\eta]^f$ (dL/g)	comment
MPU-6(L)	83	187(L ^g), 205	n.d. ^h	172, 132(sh)	n.d. ^h	0.23	low MW
MPU-6(H)	91	187, 201(sh ⁱ), 206(L ^g)	n.d. ^h	146, 122(sh)	n.d. ^h	0.56	high MW

^a Glass transition temperature.

^b Melt crystallization temperature.

^g Larger melting peak in DSC thermograms.

ⁱ Shoulder in melting peak in DSC thermograms.

^b Melting temperature.

^e Isotropic crystallization temperature.

^f In DMF at 30°C.

^h Not detectable in optical microscopy and X-ray analysis.

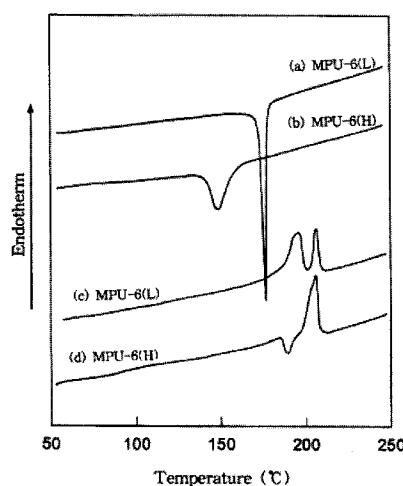


Figure 5. DSC thermograms of MPU-6 samples on cooling ((a) and (b)) and heating ((c) and (d)): MPU-6(L), (a) and (c); MPU-6(H), (b) and (d).

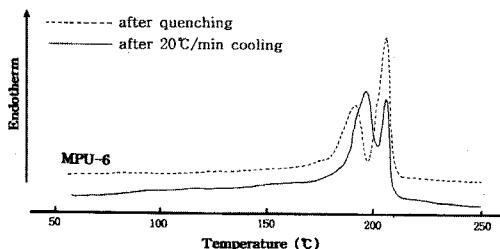


Figure 6. DSC thermograms of MPU-6(L) samples on heating: samples were obtained through quenching or slow cooling ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) after annealed at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 min.

이 결정을 이루는데 속도론적으로 불완전하고, 따라서 완전한 결정을 이루지 못하고 있다고 볼 수 있다. 따라서, 급냉한 시료의 경우, 용융점이 낮을 수 있으며, 실제로도 낮은 용융점이 관찰되고 있다 (196 °C로 8 °C 감소).

한편, MPU-6(L)를 두 흡열피크 사이에서 1시간 동안 annealing시킨 후에 편광현미경으로 관찰한 상거동 관찰 결과 (Figure 7), 196 °C에서 시료가 거의 등방화 되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 205 °C의 흡열 피크가 T_m 임을 의미하는 것이다. 승온 시에 다중 T_m 거동이 나타나는 것은, 고분자 사슬이 안정한 상태로 배열 하지 못하고, 우레탄기

가 서로 다른 배향을 갖기 때문에 생기는 결과로, annealing할 경우 하나의 T_m 으로 합쳐질 수 있다.¹³⁻¹⁵ 실제로 Paradimitrakopoulos 등은 2,6-TDI와 BP-6으로 합성한 단방성 액정폴리우레탄에서 승온 시의 두 흡열피크들이 annealing에 의해서 하나의 피크로 됨을 보인 바 있다.¹⁶ Figure 8은 180 °C에서 annealing 시간을 달리한 후, 20 °C/min으로 승온하면서 관찰한 MPU-6(H)의 T_m 및 ΔH_m 거동이다. 다

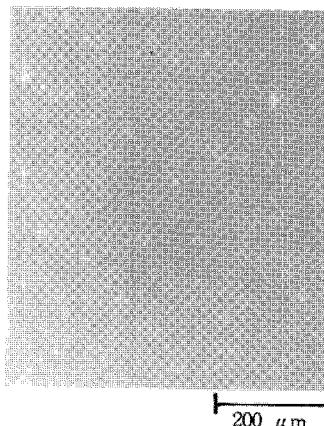


Figure 7. Polarized photomicrographs ($\times 320$) of MPU-6(L) after annealed for 1 h at the temperature between the two endothermic peaks.

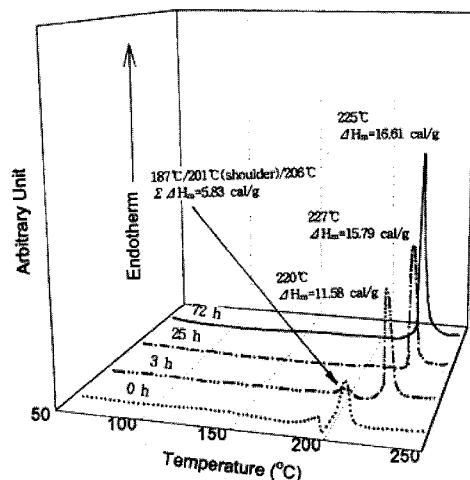


Figure 8. DSC thermograms of MPU-6(H) obtained on heating after annealed at $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different length of time.

중 흡열피크들이 하나의 흡열피크로 되면서 ΔH_m 값도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과로부터 승온 시에 나타나는 다중 흡열피크들은 용융점 (T_m)들이라고 생각된다. 다만, 급냉하여 얻은 시료의 경우, 205 °C에서 관찰되는 흡열피크의 엔탈피 변화가, 20 °C/min으로 강온 후 얻은 시료의 205 °C에서의 흡열피크의 엔탈피 변화보다 상당히 증가하는 것으로 미루어 (Figure 6), 205 °C에 나타나는 흡열피크는 메소겐기와 관련이 있는 것으로 생각된다. 하지만, 분명한 T_i 를 관찰할 수 없는 것은 제조된 폴리우레탄의 액정형성이 용이하지 않음을 의미하며 이는 MDI를 메소겐기의 연결고리로 사용할 때는 액정 형성이 방해받기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 9에는 강온과 승온을 반복하며 관찰한 DSC thermogram을 보였다. 그림에서 보듯이 첫 번째 강온 후 승온한 결과와 두 번째 강온 후 다시 승온한 결과가 일치 하였다. 이런 현상은 강온 시에 관찰되는 큰 전이가 T_{mc} 일 확률이 높으며, 액정상으로부터의 결정형성과 등방화 상태로부터의 결정형성이 거의 동시에 일어나고 있음을 의미한다. 한편, * 표한 부분에 보이는 매우 작은 전이는 결

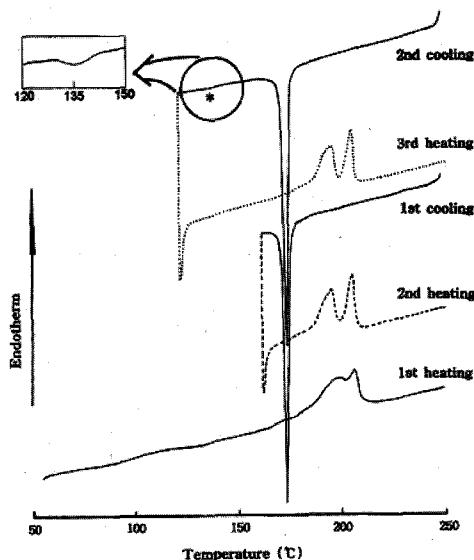


Figure 9. DSC thermograms obtained at the first and second cyclic cooling and heating of MPU-6(L).

정이 거의 형성된 후에 고분자 말단이나 결정 경계 부분에서의 전이라고 생각된다.

Figure 10에는 서로 다른 강온속도로 시료를 냉각하여 얻은 MPU-6(L)의 편광현미경 사진을 보였다. 20 °C/min으로 서서히 강온 (slow cooling)하여 얻은 사진 (a)에서는 등방화 상태로부터 형성되는 구조(spherulite texture)와 액정상으로부터 형성되는 실 모양의 구조(threaded texture)가 혼재하고 있음을 볼 수 있었다. 한편, 급냉 (quenching)하여 얻은 사진 (b)에서는 액정상으로부터 형성되는 실모양의 구조만 군데 군데 관찰되고 있다. 이상의 결과들은, DSC 분석상 비록 T_i 와 T_{ic} 를 관찰할 수 없었음에도 불구하고, 메소겐기를 포함한 폴리우레탄 시료들이 액정을 형성할 수 있음을 시사한다.

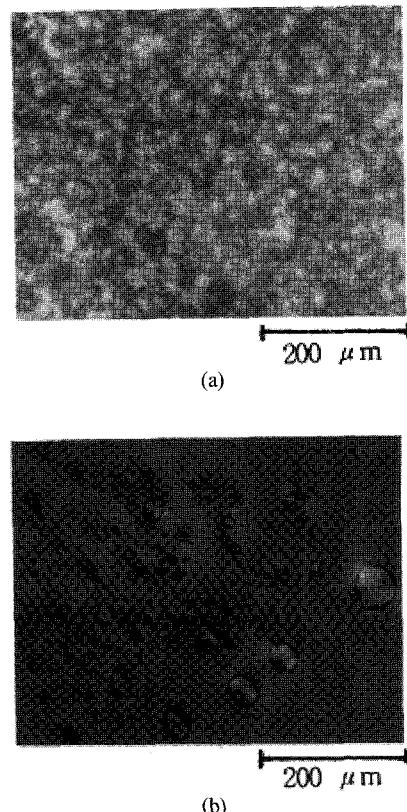


Figure 10. Polarized photomicrographs ($\times 320$) of MPU-6(L) cooled at different rates after annealed above T_m : after slow cooling at 20 °C/min (a) and after quenching (b).

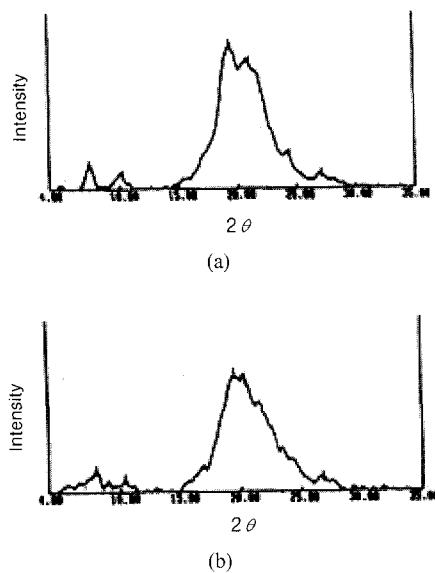


Figure 11. X-ray diffractograms of MPU-6(L) cooled at different rates after annealed above T_m : slow cooling at $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a) and after quenching (b).

Figure 11은 Figure 10에서와 같은 조건으로 얻은 시료를 X-ray로 분석하여 얻은 결과로, $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 서서히 강온한 것 (slow cooling)은, $2\theta = 20^{\circ}$ 부근의 결정구조 피크와 7° 부근의 스메틱 구조의 액정 피크가 동시에 관찰되었다. 반면, 급냉하여 얻은 것 (quenching) 역시, $2\theta = 7.4^{\circ}$ 와 20.6° 에서 액정에 관계하는 피크들이 관찰되었다.

한편, MPU-6(L)이 MPU-6(H)보다 높은 T_{mc} 를 갖는 이유를 알아보기 위하여 결정화 속도상수 K 을 구하여 보았다. Figure 12에는 시간에 따른 상대 결정화도 α (relative crystallinity)의 변화를 여러 결정화 온도(T_c)에서 구한 것을 보였다. 이 결과를 이용하여 Figure 13의 Avrami plot을 얻었으며 각 T_c 에서 이차 결정화(secondary crystallization)가 함께 일어나는 구간을 제외한 영역(보통 초기부터 50% 이내)¹²에 대하여 Avrami 방정식 (1)^{17,18}의 Avrami 지수 n 과 전체 속도 상수 K 를 구하였다.

$$\log [-\ln(1-\alpha)] = \log K + n \cdot \log t \quad (1)$$

Khanna와 Tayler는 K 가 핵 형성 속도와 결정 성

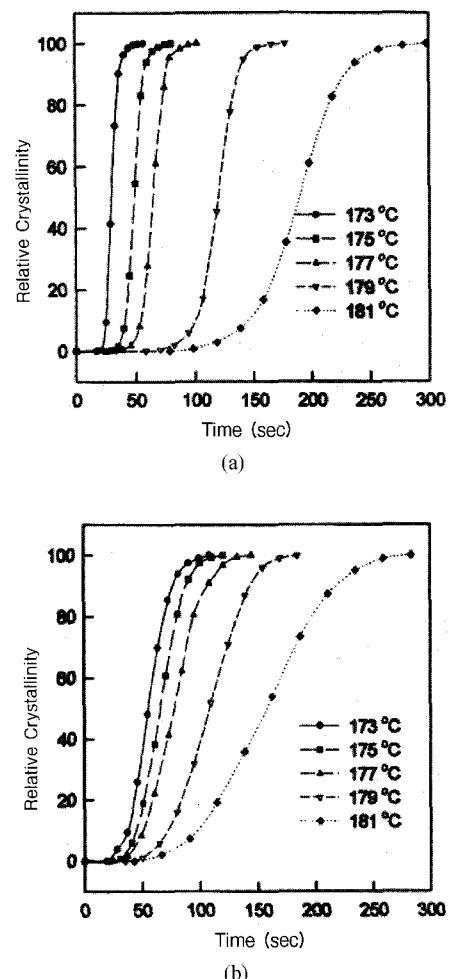


Figure 12. Relative crystallinity as a function of time for MPU-6(L) (a) and MPU-6(H) (b).

장 속도의 함수일 뿐 아니라 n 의 함수이기도 하므로 K 보다는 $K^{1/n}$ 이 결정화 속도 상수로서 더 타당하다고 보고한 바 있다.¹⁹ $K^{1/n}$ 값은 온도가 증가하면서 감소하였고, MPU-6(L)의 경우 8.02×10^{-3} ~ 63.43×10^{-3} 의 값을, MPU-6(H)의 경우 7.81×10^{-3} ~ 23.26×10^{-3} 값을 보였다. 강온 발열피크의 시작 부분에서의 $K^{1/n}$ 을 비교하면 MPU-6(L) (63.43×10^{-3})이 MPU-6(H) (23.26×10^{-3})보다 3배 정도 빠르다. 이는 분자량이 낮을수록 고분자의 mobility가 커서 메소겐기의 배향이 용이함을 의미하며, 이것이 기핵으로 작용하여 높은 온도에서 결정이 형성된 것

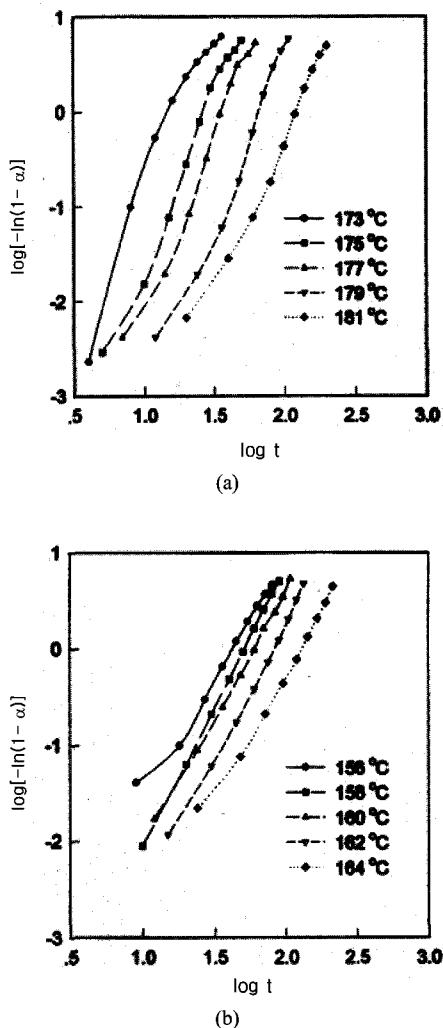


Figure 13. The Avrami plot of MPU-6(L) (a) and MPU-6(H) (b).

으로 사료된다.

IV. 결 론

MPU-6를 편광현미경으로 관찰한 결과 액정을 형성할 수 있음을 알 수 있었으나, DSC 상에서의 승온과 강온 시에는 그 액정형성을 의미하는 T_i 와 T_{ic} 를 관찰하는 것이 용이하지 않았다. 한편, MDI의 결정화가 MDI의 구조적 대칭성과 메소겐기의 배향에 의해 형성됨을 편광현미경과 X-ray 분석으

로부터 알 수 있었고, 이 현상은 승온 시 두 개의 용융점으로 나타났다. 분자량이 낮을수록 결정화 거동이 빠르고, 강온 시 더 높은 온도에서 결정화가 진행되는 것이 관찰되었는데, 이는 고분자의 mobility 증가로 메소겐기의 배향이 용이하며 이것 이 기핵으로 작용하였기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. G. Burns and A. M. Glazer, "Space Groups for Solid State Scientists", 2nd Ed., Academic Press, New York, 1990.
2. N. A. Plate, "Liquid-Crystal Polymers", pp.174-175 and 186, Plenum Press, New York, 1993.
3. A. Ciferri, "Liquid Crystallinity in Polymers", pp.305-307, VCF Publishers, New York, 1991.
4. A. Blumstein, S. Vilasagar, S. Ponrathnam, S. B. Clough, R. B. Blumstein, and G. Maret, "Nematic and cholesteric thermotropic polyesters with azoxybenzene mesogenic units and flexible spacers in the main chain", *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **20**, 877 (1982).
5. A. Yu. Bilibin, V. V. Zuev, and O. W. Piraner, "Proceedings of the 5th All-Union Conference on Liquid Crystals and Their Practical Use", vol.2, Books 1-2, p.109, Ivanovo, 1985.
6. A. M. Donald and A. H. Windle, "Liquid Crystalline Polymers", p.198, 226, and 250, Cambridge, University Press, Cambridge, 1992.
7. P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor, and W. J. MacKnight, "Thermal and rheological properties of a liquid-crystalline polyurethane", *Macromolecules*, **22**, 1467 (1989).
8. R. Mix, J. Gahde, H. Goering, and G. Schulz, "Segmented polyurethanes with 4,4'-bis-(6-hydroxyhexoxy)biphenyl as chain extender. Part 2. Synthesis and properties of MDI-polyurethanes in comparison with 2,4-TDI-polyurethanes", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 33 (1996).
9. J.-B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Iimura, and T. Uryu, "Thermotropic Polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanates and 1,4-bis (omega-hydro-

- xyalkoxy)benzenes Containing No Mesogenic Unit", *Macromolecules*, **28**, 2165 (1995).
10. D. Demus and L. Richter, "Textures of Liquid Crystals", pp.137~140, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978.
 11. G. W. Gray and J. W. G. Goodby, "Smectic Liquid Crystals; Textures and Structures", pp.42~44, Leonard Hill, Philadelphia, PA, 1984.
 12. P. C. Vilanova, S. M. Ribas, and G. M. Guzman, "Isothermal crystallization of poly(ethylene-terephthalate) of low molecular weight by differential scanning calorimetry: I. Crystallization kinetics", *Polymer*, **26**, 423 (1985).
 13. C. M. Brunette, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, "Hydrogen-bonding properties of hard-segment model compounds in polyurethane block copolymers", *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
 14. S. L. Samuels and G. L. Wilkes, "Comments on the multiple endothermic behavior observed in segmented urethane systems", *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **11**, 807 (1973).
 15. R. W. Seymour and S. L. Cooper, "Thermal Analysis of Polyurethane Block Polymers", *Macromolecules*, **6**, 48 (1973).
 16. F. Papadimitrakopoulos, S. L. Hsu, and W. J. McKnight, "Investigation of a monotropic liquid crystal polyurethane based on biphenol, 2,6-toluylene diisocyanate, and a six methylene containing flexible spacer. I. Thermal and structure characterization", *Macromolecules*, **25**, 4671 (1992).
 17. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I. General Theory", *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
 18. M. Avrami, "Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III", *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
 19. Y. P. Khana and T. J. Taylor, "Comments and recommendations on the use of the Avrami equation for physico-chemical kinetics", *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1042 (1988).