

주쇄형 액정고분자의 구조와 물성

김 동 영

머 리 말

액정상은 물질의 상태가 3차원 배열을 갖는 고체 결정상태와 분자들이 무질서한 상태를 이루는 액체 상태의 중간으로서 어느 정도의 배열된 질서가 있으면서 함께 액체상태와 유사한 성질도 가지고 있다.

액정상을 띠는 물질들은 대부분 분자구조의 이방성을 가지며 예로서 분자형태가 막대형 혹은 판상구조를 가지게 된다. 지난 수십년간 많은 액정물질들이 합성되고 응용되었지만 대부분 저분자 액정물에 관한 것이며 고분자 액정은 70년대 중반부터 합성이 시작되어 현재에 이르고 있고 아직도 많은 문제점들이 남아있다.

특별히 고분자 액정(polymeric liquid crystal, PLC)들은 기본적으로 고분자의 특성과 함께 액정상의 이방성도 함께 가지는 특징으로 인하여 고분자학의 한 연구분야로 발전하고 있다. 특별히 고강도, 고탄성률을 갖는 고성능재료로서 혹은 전장이나 장하에서 변화되는 배열상태를 이용한 전기광학소재와 같은 고기능재료로서 관심을 끌고 있다.

액정물질은 앞에서 언급한바와 같이 분자구조가 강직하고 이방성을 가지게 되며 이러한 분자구조를 고분자로서 응용하기 위해서는 크게 두가지 방법으로 이방성을 가지는 단량체(anisometric moiety, 혹은 mesogen)들을 연결하게 된다. 첫째방법은 mesogen 부분이 주쇄에 연결되어 있는 주쇄형 액정고분자(main chain PLC)이고 두번째는 액정상의 주요

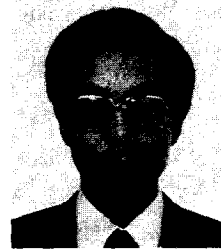
한 부분인 mesogen이 단량체에 연결되어 고분자 주쇄의 측쇄에 연결되어 있는 측쇄형 액정고분자(side chain PLC)이다.

오직 한가지의 단량체로 부터 얻어지는 단중합체 뿐만아니라 여러가지의 단량체를 함유하는 공중합체도 가능하다. 공중합체에 있어서도 mesogen을 함유하는 단량체와 non-mesogenic 단량체의 공중합체도 가능하다. 또한 주쇄형의 선상구조체 이외에도 가교구조를 갖는 고분자도 얻어질 수 있으며 특히 가교고분자는 액정 elastomer로서 최근 관심을 끌고 있다.

본 총설에서는 주쇄형 액정고분자 관한 기본 구조와 이에 따른 액정물성의 관계만을 정리하기로 한다.

주쇄형 액정고분자의 구조와 합성

Flory¹와 Onsager² 등은 통계역학적인 격자모델을 이용하여 막대형구조의 고분자 용액은 특정 농도에



김 동 영

1979 서울대 섬유공학과(학사)

1981 서울대 섬유공학과(석사)

1990 미국 Lowell대학교
화학과(이학박사)

1981~ 한국과학기술원

1984 (연구원)

1991~ 한국과학기술연구원

현재 고분자재료연구실
선임연구원

Main Chain Liquid Crystalline Polymers.

한국과학기술연구원 고분자재료연구실(Dong Young Kim, Korea Institute of Science and Technology, Polymer Materials Lab., P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

서 두개의 상으로 상분리가 일어나며 그중 하나는 이방상(anisotropic)이라는 것을 이론적으로 예측하였다. 이 사실은 실험적으로 1956년에 polypeptide는 안정한 봉상의 나선구조를 가진 mesophase가 용액상에서 형성한다는 사실이 확인되었다.³

체계적인 강직한 쇠를 가지는 고분자는 1970년대 중반에 합성되었다. 그후 이방상의 용액이나 용융물로부터 방사한 섬유가 기존에 볼 수 없었던 매우 우수한 기계적 강도를 가지는 사실이 알려졌다.⁴⁻⁶

주쇄형 액정고분자를 형성하기 위해서는 여러가지 방법이 가능하지만 크게 아래 Fig. 1과 같이 개괄적으로 나타낼 수 있다.

Mesogen을 함유하는 단량체들이 직접 연결되어 고분자를 구성할 수 있다(Fig. 1a). 합성된 강직하고 막대의 고분자는 분자쇄의 축비(axial ratio)는 직접 중합도에 비례하게 된다. 만일 mesogen들이 유연쇄(flexible spacer)들에 의해서 연결된 경우(Fig. 1b)는 주쇄가 semi-flexible하게 된다. 만일 유연쇄의 길이가 충분한 경우 고분자는 freely-jointed rod형태로 볼 수 있고 분자쇄의 축비는 mesogen 단위의 축비를 갖게 된다. 두가지 다른 형태의 주쇄형 액정고분자는 서로 상이한 상거동을 갖게 되며 이는 또한 분자량에 크게 의존한다.

강직쇄를 갖는 주쇄형 액정고분자

분자구조가 대칭형이고 매우 강직한 고분자로서는 poly(p-hydroxy benzoic acid)와 poly(p-phenylene-terephthalate) 등이 알려져 있다.^{7,8} 이들 고분자들은 용융온도가 분해온도 이상이되어 다루기가 용이하지 않다. 따라서 이들 고분자들은 열방성(thermotropic) 액정상을 볼 수가 없고 용액상에서 유방상(lyotropic)을 얻을 가능성은 있다.

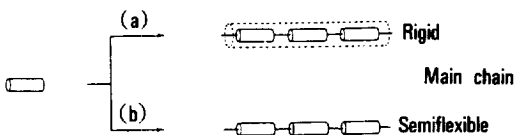


Fig. 1. Schematic structure of main chain polymeric liquid crystals(PLC) : (a) rigid, rod-like (b) semiflexible PLCs.

이들 강직쇄를 갖는 액정고분자의 실용화에 관해 70년대 중반에 많은 연구가 이루어졌고, 그중의 한 가지로서 앞의 분자구조 보다 대칭성이 떨어지는 형태가 많이 연구되었다. 주로 벤젠고리에 치환기를 도입하던가 두가지 단량체를 축합중합하는 방법이다.⁹⁻¹¹ 이들 고분자들은 결정상-액정상 전이온도(T_{KN})가 340°C 정도로서 액정상에 관하여서는 자세히 알려지지 않았다. 용융상태로부터 방사한 섬유의 고탄성율은 용융상태에서 액정상을 함유하는 것에 기인된다.

위의 폴리에스터계 액정고분자 뿐만 아니라 폴리아미드계의 rigid 액정고분자로서는 poly(p-benzamide)(PBA)¹²와 poly(p-phenyleneterephthalamide)(PPD-T)¹³ 등이 알려져 있다. 특히 PPD-T는 Du Pont사의 'Kevlar'라는 상품으로 널리 알려져 있다. 이들 액정고분자들도 분해온도 이하에서 액정상을 나타내지는 못하지만 황산등의 용액상태에서 액정상을 가지며 고강도 섬유방사 등의 가공이

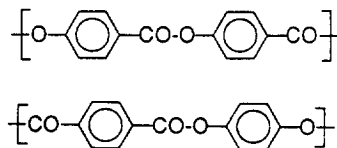


Fig. 2. Rigid, rod-like polyesters.

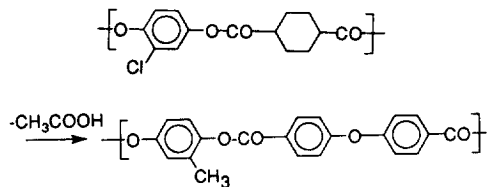


Fig. 3. Less symmetric rod-like polymers.

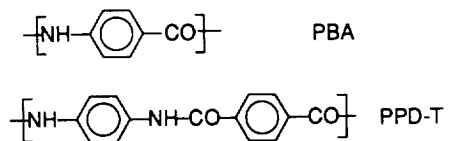


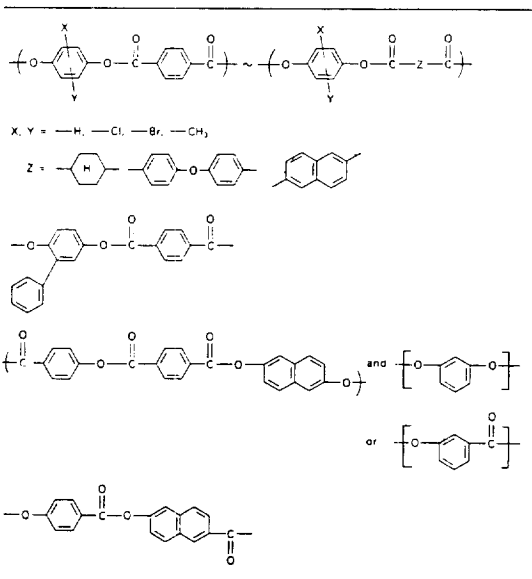
Fig. 4. Fully aromatic rod-like polyamides.

가능하다.

위의 장치쇄를 갖는 액정의 가장 큰 문제점은 대부분 용융상태에서 액정상을 갖지 못한다는 점이다. 앞에서 언급한바와 같이 대칭형 분자구조로서는 이러한 문제가 더욱 중요하게 된다. 더우기 단량체에서 고분자로 변환되며 분자량이 증가함에 따라서 액정 상으로의 변이온도가 급격히 상승하게 된다. 이와 같은 문제를 해결하기위해서 두가지 방법이 이용된다. 첫째는 분자쇄가 rigid하지만 선상구조를 갖지 않는 부분을 주쇄에 도입함으로써 전체 분자구조를 완전한 봉상구조에서 변환시켜 부분적으로 꺾임부분(kink)를 도입하게 된다. 이러한 공중합체는 비선형 단량체의 함유량이 증가함에 따라서 결정의 용융온도가 낮아지게 된다. 대표적인 단량체들을 Table 1에 예시하였다.

두번째 방법으로서 mesogen의 벤젠고리 등의 측면에 알킬쇄를 치환하는 방법이다. 이러한 알킬쇄는 봉상의 분자구조들 사이에서 윤활제 혹은 용매와 같은 역할을 하며 또한 결정구조에 영향을 미치게

Table 1. Selected Examples of Rigid, Non-Linear LC Polymers



된다. 이러한 개념은 셀룰로오스 치환체로 부터 열방성(thermotropic) 액정을 길이가 긴 알킬기를 측면에 치환하여 얻을 수 있다.¹⁴

Semi-Flexible 주쇄형 액정고분자

막대형 액정고분자의 매우 높은 용융온도를 해결하기 위해서 polyalkylene 혹은 polyalkyleneoxy, polysiloxane기와 같은 유연쇄(flexible spacer)를 고분자 주쇄에 도입하는 방법이 연구되었다. 유연쇄의 길이와 연결방법에서 mesogen과 유연쇄가 규칙적으로 교대되거나 혹은 통계적인 random 공중합체등의 매우 다양한 분자구조가 가능하다. 이분야에는 많은 양의 연구가 보고 되어 있고 참고문헌^{15,16}에 정리되어 있다.

Semi-flexible 주쇄형 액정고분자는 강력한 mesogen과 유연쇄로 크게 두 부분으로 이루어지며 mesogen과 유연쇄 사이에 여러가지 관능기로 두 부분을 연결하고 있다. Mesogen은 반드시 적어도 두개의 aromatic 혹은 cycloaliphatic ring들이 연결되어 있으며 많은 경우에 짧은 link 부분들이 도입된다. 이렇게 함으로써 벤젠고리의 폭보다 전체 길이가 긴 분자구조를 형성하게 된다.

Mesogen내의 연결기로서는 imimo, azo, azoxy, ester, trans-vinylene기 등이 도입되며 방향족 고리 화합물들이 직접 연결되어 biphenyl, terphenyl기가 mesogen의 주요 부분이 될 수도 있다. Mesogen의 선상구조를 유지하기 위해서는 1,4-phenylene, 2,6-naphthalene, trans-1,4-cyclohexylene ring들이 사용된다. Table 2에 많이 사용되는 ring, link, flexible spacer 등이 정리되어 있다.

Semiflexible 주쇄형 액정고분자는 예로서 α, ω -substitued polymethylene 쇠와 관능기를 가지는 mesogen 화합물과 중합하므로써 얻어진다. 4,4'-dihydroxy-2,2'-dimethyl azobenzene과 alkanedioic acid의 중합으로부터 액정폴리에스터가 얻어진다 (Fig. 5a).

또 다른 방법은 non-mesogenic 단량체를 flexible 한 쇠말단에 rigid한 관능기를 가진 단량체와 공중합 반응에 의해서 액정고분자를 합성하는 방법이다

Table 2. General Structure of Mesogenic and Spacer Units of Semiflexible Main Chain Liquid Crystalline Polymers

Mesogen Group Flexible Spacer			
R = Linear substituted ring unit L = Linking group F = Functional group S = Flexible spacer unit			
R	L	F	S
	$\text{O} \parallel \text{CO}$	O	$\text{-(CH}_2\text{)}_n$
	C=N-N=C $\text{R} \qquad \text{R}$	$\text{O} \parallel \text{CO}$	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_n$ R
	CH=C R	$\text{O} \parallel \text{OC}$	R -(Si-O)_n R
	CH=N N=N N=N \downarrow O	$\text{-(CH}_2\text{)}_n$	(R=H, alkyl)

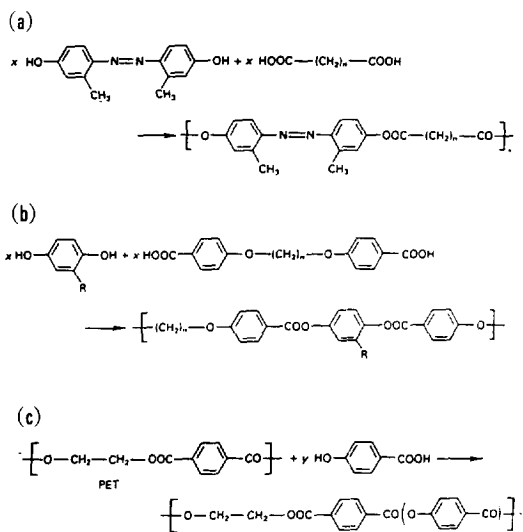


Fig. 5. Semiflexible main chain polymeric liquid crystals.

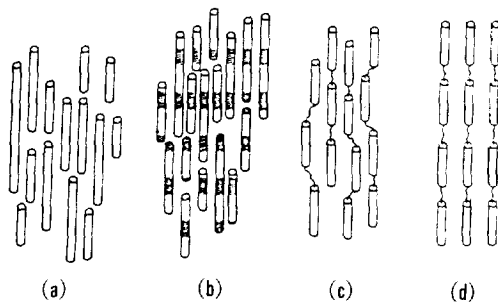


Fig. 6. (a) and (b) Nematic and smectic phases of rigid rod PLCs; (c) and (d) Nematic and smectic phases of semiflexible PLCs.

(Fig. 5b).

Jackson과 Kuhfuss⁶ 등은 액정고분자를 기존의 잘 알려진 poly(ethylene terephthalate)(PET)에 p-hydroxybenzoic acid(PHB)를 transesterification에 의해서 액정상을 가지는 고분자를 합성하였다(Fig. 5c). PHB 부분이 증가함에 따라서 통계적으로 비규칙적인 mesogenic moiety가 생성된다. PHB의 양에 따라서 mesogen 부분의 길이가 변화되고 따라서 주쇄의 유연도(flexibility)를 조절할 수 있게 된다.

주쇄형 액정 고분자의 상거동과 물성

분자배열의 형태

주쇄형 액정고분자로부터 저분자 액정과 유사한 nematic(N), cholesteric(Ch), smectic(S)상들이 존재한다는 사실이 알려져 있다. 그러나 저분자 액정의 경우에는 모든 분자의 구조와 크기가 하나이고 또한 homogeneous 액정상을 형성하는 반면에 고분자 액정의 경우에는 단량체로부터의 중합에 따른 분자크기의 분포가 존재하며 이러한 이유에 의해 보다 복잡한 거동을 보인다. 주쇄형 액정고분자의 액정상의 형성에는 아래의 그림과 같이 몇가지 경우를 들 수 있다.

만일 막대형 고분자인 경우(Fig. 6a)에는 nematic상을 형성할 수 있음을 쉽게 알 수 있다. 막대형 고분자는 길이와 분자량분포에 의해서 이들의 무게 중심은 규칙성없이 분포되어 있고 한방향으로만 배

열도를 갖는 neamtic상을 형성한다. 막대형 고분자로부터 smectic상이 얻어지는 경우는 규칙적으로 배열되어 있는 단량체부분이 Fig. 6b와 같이 layer를 형성할 경우이다. 따라서 불규칙한 공중합물이나 선형이 아닌 주쇄, 측면으로 치환체가 함유된 경우에는 smectic상의 형성은 제한되고 우선적으로 nematic상이 형성된다.

Semi-flexible한 액정 고분자의 경우에는 저분자액정물의 분자배열과 매우 유사하다. Mesogen을 연결하고 있는 유연쇄들이 저분자 액정에서 흔히 볼 수 있는 말단 알킬기와 매우 유사한 역할을 한다고 볼 수 있다. Mesogen과 유연쇄가 일정하게 결합되어 있는 homopolymer의 경우에는 고분자액정이 어떠한 상을 형성하는가는 주쇄상의 mesogen의 배열에 따라 결정된다. 짧은 유연쇄를 가질 때는 주로 nematic상을 형성하지만(Fig. 6c) 보다 긴 유연쇄가 포함된 경우에는 smectic상과 같은 배열을 할 수 있다(Fig. 6d). 비규칙적인 배열을 하고 있는 공중합물에서는 mesogen과 spacer의 길이가 변화하므로 대개는 nematic 배열을 이루게 된다.

분자구조의 영향

앞에서 언급한바와 같이 rigid한 액정고분자의 경우에는 액정상 전이 온도가 많은 경우 분해온도보다 높아 기초적인 연구가 많이 이루어지지 않고 있다. 또한 semiflexible 액정고분자의 경우 비규칙적인 공중합체보다 mesogen과 유연쇄가 규칙적으로 배열되어 있는 RFPLC(rigid-flexible PLC)들에 관하여 구조-물성관계(structure-property relation)가 다양하게 검토되고 있다. 이러한 RFPLC에 관하여 다양한 mesogen과 유연쇄의 조합에 따른 비교를 Table 3에 나타내었다.¹⁷

특히 2,2'-dimethyl azoxybenzene을 mesogen으로 갖는 화합물을 중심으로 검토되었다. Mesogen의 벤젠고리에 측면으로 치환된 형태는 액정상의 온도 범위를 좁히지 않으면서 액정상 전이온도(T_M)를 낮추는 영향을 미치고 있다(구조 (i)와 (k) 참조). 유연쇄와 mesogen의 연결부위에서 carbonyl기의 위치를 바꾸면 액정상을 이루지 못하게 되는 경우가 있다

(구조 (i), (k)를 (j), (m)과 비교). 이러한 -CO-O-기의 연결구조의 방향에 관하여는 Yoon¹⁸ 등에 의해 통계역학적인 이론에 의해 해석되고 있다. 구조 (o), (p), (q)에서 유연쇄의 치환기는 액정상 형성에 영향을 미침을 알 수 있다.

분자량의 영향

유연쇄를 함유하지 않는 rigid-rod 형태의 액정고분자들은 온도보다는 대개 용액상태에서 액정상을 띠는 lyotropic mesophase를 형성한다. 이 경우 용매에 고분자를 첨가할 때 어느 특정의 농도에서 액정상이 등방상(isotropic)의 용액으로부터 분리되며 더욱 고분자를 첨가할 때 균일한 anisotropic 용액을 형성한다. 등방성 용액으로부터 nematic droplet이 생성되기 시작하는 초기농도를 임계농도라고 하며 이론적으로 여러가지 접근방법이 있다. Flory 등에 의해서 크기가 같은 막대형분자의 packing에 기초를 두어 액정의 임계농도를 이론적으로 유도하였다.^{1,19}

$$V_{crit} = 8/x(1-2/x) \quad (1)$$

윗 식에서 V_{crit} 은 임계농도(부피), x 는 막대형분자의 축비(axial ratio)를 나타낸다. 특히 축비는 막대형 고분자인 경우 중합도나 분자량에 직접적으로 비례하게 된다. 식(1)에서 x 가 증가함에 따라서 임계농도값은 적어진다. 이러한 경향은 많은 고분자-용매계에서 보고되었다. 다시말하면 고분자 주쇄의 유연도가 커질수록 액정상을 나타낼 수 있는 임계농도가 증가하며 일정온도에서 고분자의 농도를 증가시키면 균일한 등방상에서 등방상과 이방상이 같이 존재하는 biphasic 상태로 변하며 더 농도가 증가하면 균일한 액정 이방상을 가지게 된다. 이와 같은 변화 경로는 분자량 및 분자량분포, 분자쇄의 유연도, 용매의 종류 등에 따라서 달라지게 된다.

막대상 액정고분자가 주로 용액상태에서 lyotropic 액정상을 가지는 반면에 mesogen과 유연쇄를 가지는 semi-flexible 고분자는 분해온도보다 낮은 온도에서 액정상을 얻을 수 있다. 이러한 경우 분자량에 따른 용매가 첨가되지 않은 상태에서 액정물만의 물리화학적 거동을 검토할 수 있다. Blumstein 등은

Table 3. Selected RF PLCs

Repeating Unit	Transitions, °C
a)	K201S235I
b)	K202S262I
c)	K186N208I
d)	K122S161I
e)	K193K2108K3156N250I
f)	K215N251I
g)	K146N191I
h)	K140I
i)	K216N265I
j)	K198 ; 210I
k)	K118.2N 163.5I
l)	K134.5N 157.3I
m)	K95 ; 101I
n)	K151N210I
o)	g68I
p)	I84N32K*
q)	K62I

* monotropic N

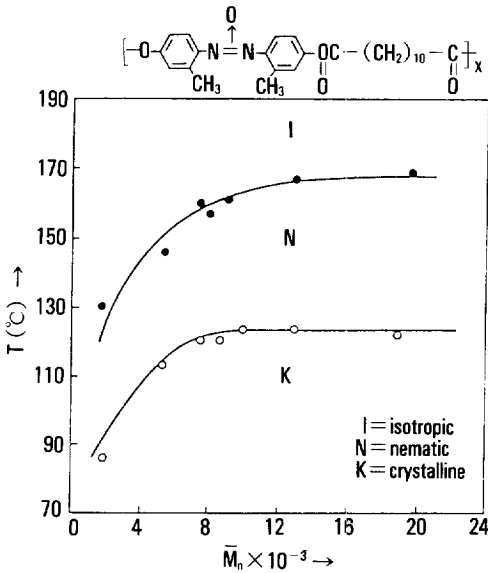


Fig. 7. Temperature dependence of the phase transitions as a function of the molar mass M_n of the semiflexible PLCs.

fractionation 방법에 의해 여러가지 분자량의 azoxybenzene계를 mesogen으로 갖는 열방성 액정폴리에스터를 이용하여 분자량이 미치는 효과를 보고하였다.^{20,21} 단량체크기로 부터 중합도가 증가함에 따라서 액정상-등방상 전이온도(T_{NI})가 증가하다가 중합도 10 이상에서는 크게 증가하지 않고 있음을 보여 주고 있다(Fig. 7).

유사한 현상이 상전이 엔트로피 (ΔS_{NI})에서도 일어난다(Fig. 8). 큰 값의 ΔS_{NI} 는 액정상에서 등방상으로 변화할 때 수반되는 엔트로피 혹은 엔탈피 변화가 크음을 의미하며 이는 등방상에서의 분자들의 상태는 분자량의 관계없이 비슷하고 따라서 액정상태의 배열상태가 클수록(보다 열역학적으로 안정한 상태) 상전이에 따른 변화가 크게 된다.

Fig. 8²²의 결과는 유연쇄는 분자량이 증가함에 따라서 상대적으로 mesogen의 액정배열 상태를 증가시키며 예로서 중합도가 10 이상인 DDA9 액정고분자는 유사한 mesogen 부분을 가진 저분자 액정 PAA보다 ΔS_{NI} 값이 매우 증가하며 이러한 결과로부터 유연쇄도 단순히 mobility만 증가시키는 것이 아

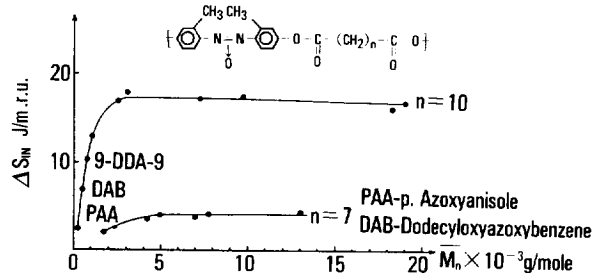


Fig. 8. The entropy of isotropization as a function of molecular weight for DDA9($n=10$) and AZA9($n=7$) polymers.

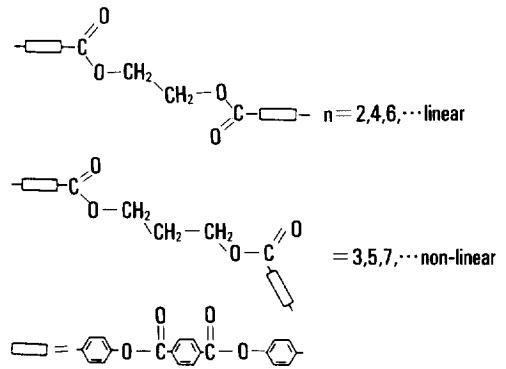


Fig. 9. Schematic structure of semiflexible PLCs with different spacer length n .

니라 nematic 액정상 배향에 참여한다는 사실을 알 수 있다.

유연쇄 길이의 영향

앞에서 언급한바와 같이 유연쇄는 mesogen의 mobility를 향상시킨다. 유연쇄의 길이가 길어짐에 따라서 액정-등방상 전이온도가 낮아지며 또한 nematic 상에서 smectic 상으로의 변환이 이루어진다. 이러한 현상은 폴리에스터계 액정고분자에서 보고되었다.²³ 특별히 유연쇄의 알킬기의 홀수-짝수 효과(odd-even effect)는 매우 특이하다. 분자의 구조상으로 볼 때 rigid mesogen이 nematic director에 대하여 배향될 때 유연쇄의 methylene spacer의 C-C bond의 conformational trans-gauche 변환을 아래 Fig. 9과 같이 예측할 수 있다. 이것은 홀수 및 짝수 유연쇄 ΔS_{NI} 값이 홀수와 짝수의 경우 각각 일정하게

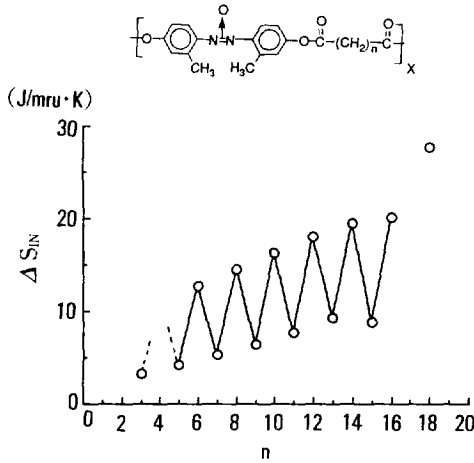


Fig. 10. The entropy of isotropization of polyesters as a function of spacer length n .

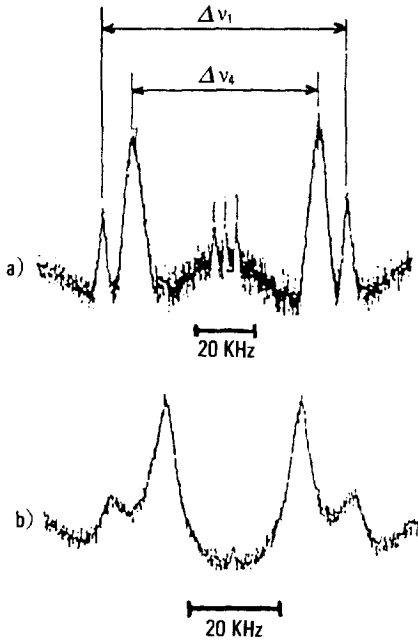


Fig. 11. DMR spectra of samples deuterium labelled on the spacer : (a) DDA9($n=10$) ; (b) AZA9($n=7$) : (Δv_1) quadrupolar splitting corresponding to the deuterons in a to the ester linkage, (Δv_4) remaining deuterons.

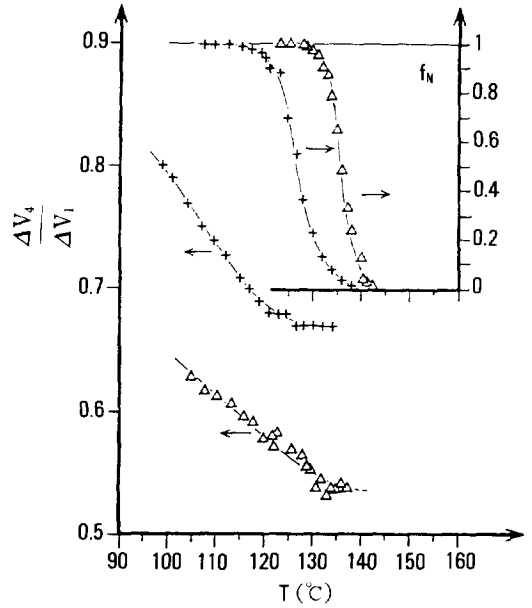


Fig. 12. Temperature dependence of the ratio $\Delta v_4 / \Delta v_1$ and nematic fraction f_n : (+) $n=10$, (Δ) $n=7$.

선상에서 Fig. 10²⁴과 같이 변화하며, 이들로 부터 nematic 액정상에서 서로 다른 배열정도를 나타냄을 알 수 있다.

특히 액정고분자의 유연쇄 methylene 부분의 수소만을 중수소로 치환하였을 때 NMR을 이용하여 유연쇄의 order parameter를 구할 수 있다. Fig. 11 a, b¹⁷에서 피크간격 Δv_1 과 Δv_4 는 각각 에스터기의 α 위치에 있는 탄소의 중수소(mesogen과 coupling 현상이 있음)와 그외의 것을 나타내고 있다. $\Delta v_1 / \Delta v_4$ (Fig. 12)는 각 온도에서 mesogen에 대한 유연쇄의 상대적 배열정도를 나타낸다. 이로 부터 흡수 유연쇄를 갖는 액정고분자는 mesogen과 유연쇄의 배열정도가 적고, 액정-등방상 전이에서 spacer의 무질서화가 mesogen보다 빨리 일어남을 알 수 있다.

맺 는 말

지금까지 주쇄형 액정고분자를 중심으로 분자구조와 기본적인 물리화학적 물성을 개괄적으로 논하였다. 특별히 최근에 많이 연구되는 고기능성 신소재로

연구되고 있는 축쇄형 액정고분자와 액정고분자의 응용에 관하여는 본지에 함께 소개되고 있다.

고강도섬유로 이용되기 시작하여 활발하게 연구 및 개발되기 시작한 주쇄형 액정고분자는 복합재료 혹은 자기강화형 특수 플라스틱(self-reinforced plastics)으로 전기, 전자부품 및 특수용도에 그 사용범위를 확장하고 있다. 국내에도 학계뿐만 아니라 산업계에서도 많은 관심을 가지고 있고 액정고분자에 관한 연구인력 및 학술결과도 증가하고 있다. 본 충설을 맺으면서 차세대 신소재로서 액정고분자에 관한 관심이 더욱 늘어나기를 바라는 바이다.

참 고 문 헌

1. P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London, A*, **234**, 60 (1956).
2. L. Onsager, *Proc. New York Aca. Sci.*, **51a**, 627 (1949).
3. C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 571 (1956) ; *Tetrahedron*, **13**, 219 (1961).
4. S. L. Kwolek, US Patent, 3,671,542 (1972).
5. A. Roviello and A. Sirigu, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **13**, 455 (1975).
6. W. J. Jacson and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
7. S. G. Cottix, J. Economy, and L. C. Wohrer, Ger. Patent 2,248,127 (1973).
8. V. Froshini, G. Levita, J. Landis, and E. A. Woodward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 239 (1977).
9. W. J. Jacson and H. F. Kuhfuss, U. S. Patent 4,140,846.
10. C. R. Payet, Ger. Patent 2,751,653 (1978).
11. J. R. Schaeffgen, T. C. Pletcher, and J. J. Kleinschuster, Belg. Patent 828,935 (1975).
12. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen, and L. W. Gulrich, *Macromolecules*, **10**, 1390 (1977).
13. S. L. Kwolek, U. S. Patent 3,671,542 (1972).
14. D. G. Gray in "Polymeric Liquid Crystals", A. Blumstein Ed., Plenum Press, New York, 1985, p 369.
15. A. Ciferri, in 'Polymer Liquid Crystals', A. Ciferri, W. R. Krigbaum, and R. B. Meyer Ed., Academic press, New York, Chap. 3.
16. Ch. K. Ober, J. I. Jin, and R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 103 (1984).
17. R. B. Blumstein and A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 361 (1988).
18. D. Y. Yoon and S. Bruckner, *Macromolecules*, **18**, 651 (1985).
19. P. J. Flory, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 1 (1984).
20. A. Blumstein, S. Vilasagar, S. Ponrathnam, S. B. Clough, and R. B. Blumstein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 877 (1984).
21. A. Blumstein, *Polym. J.*, **17**, 277 (1985).
22. A. Blumstein, O. Thomas, J. Asar, P. Makris, S. B. Clough, and R. B. Blumstein, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 13 (1984).
23. R. W. Lenz, *Polym.* **17**, 277 (1985).