



액정폴리우레탄의 합성 및 특성

이 종 백[†]·이 광 현·강 병 철·이 동 진*

동의대학교 화학공학과, *한국세라믹기술원

(2009년 8월 11일 접수, 2009년 8월 17일 수정, 2009년 9월 7일 채택)

Synthesis and Characterization of Thermotropic Liquid Crystalline Polyurethanes

Jong-Back Lee[†], Kwang-Hyun Lee, Byung-Chul Kang, and Dong-Jin Lee*

Department of Chemical Engineering, Donggeui University, Busan 614-714, Korea

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology 233-5 Gasan-dong, Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

(Received August 11, 2009, Revised August 17, 2009, Accepted September 7, 2009)

요약 : 4종류의 새로운 형태의 열방성 액정폴리우레탄을 4,4'-Bis(5-hydroxypentoxy)biphenyl (BP5)와 2,6-tolylene diisocyanate (2,6-TDI), 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI), 및 2,4-tolylene diisocyanate (2,4-TDI), 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI) 의 중부가 반응에 의해 합성하였다. 단량체 BP5은 스멕틱상을 형성하였으며 1,4-PDI/BP5을 제외한 나머지 폴리우레탄에서는 모두 액정성을 나타내었다. 생성된 폴리우레탄의 구조는 FT-IR과 ¹H NMR 스펙트럼으로 확인하였고 열적 성질은 DSC와 편광현미경으로 관찰하였다.

ABSTRACT : Four series of novel liquid crystalline polyurethanes were synthesized by the polyaddition reaction of diisocyanates such as 2,6-tolylene diisocyanate (2,6-TDI), 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI), 2,4-tolylene diisocyanate (2,4-TDI), and 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI) with 4,4'-bis(5-hydroxypentoxy)biphenyl (BP5). 4,4'-bis(5-hydroxypentoxy)biphenyl exhibited a smectic type mesophase. Mesophase was found for all synthesized liquid crystalline polyurethanes except 1,4-PDI/BP5. The structures and the thermal properties of polyurethanes were studied by using FT-IR and ¹H NMR spectroscopy, DSC measurements and a polarizing microscope equipped with a heating stage.

Keywords : liquid crystalline polyurethane, 4,4'-bis(5-hydroxypentoxy)biphenyl, smectic, mesophase.

I. 서 론

액정중합체의 연구는 고성능성 재료의 합성으로 부터 기능성 중합체로서 개발된 이후로 지금까지 많은 재료들이 실용화 되어 전자, 자동차, 광학기기에 사용되고 있다. 특히 Kevlar와 같이 유방성(lyotropic) 액정의 경우 방향족 폴리아미드류를 용해 할 수 있는 용매는 매우 제한적이며 용융 가공이 매우 어려워 용점을 낮추려는 다양한 시도가 이루어져 왔다. 그리고 열방성(thermotropic) 액정의 경우 방향족 폴리에스터가 집중적으로 연구되어 왔다.¹⁻⁵ 최근에 이르러 여러 종류의 액정 중합체에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있으며 그 대표적인 예로는 폴리카보네이트계⁶와 액정폴리우레탄⁷⁻¹⁹등이 있다. 액정폴리우레탄은 Iimura 등이 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenyl-dinyl diisocyanate와 α, ω -alkanediol의 부가 반응에 의해서 최초로 합성하였으며 일정한 영역에서 액정성을 확인하였

다.¹⁰⁻¹¹ 이후 새로운 구조의 액정폴리우레탄이 합성되었고 열적 성질 및 물성에 관한 연구가 보고되었다. 이러한 것들은 크게 diisocyanate 부분에 메소젠을 도입한 방법과 유연사슬 부분에 메소젠을 도입하는 방법으로 구분된다. Mormann 등은 isocyanate에 메소젠을 도입한 여러 종류의 diesterisocyanate를 이용하여 열방성 액정 폴리우레탄을 합성하였다. MacKnight와 Lee 등은 유연사슬 부분에 메소젠을 도입한 여러 종류의 단량체를 합성하고, 이를 다양한 diisocyanate와 반응시켜 액정 폴리우레탄을 합성하였다.¹²⁻¹⁷ 한편 최근까지 본 연구진은 열방성 액정 화합물의 구조 성질의 상관관계에 관하여 꾸준히 연구 보고 하여 왔으며 특히, 비페닐 메소젠 화합물에 연결된 메틸렌 사슬의 길이와 치환기가 액정성에 미치는 효과와 영향에 대하여 체계적으로 연구하고 있다.¹³⁻¹⁷

본 연구에서는 벤젠에 CH₃의 치환기를 도입한 diisocyanate와 메틸렌 유연사슬을 5개 가진 비페닐 메소젠기를 가진 화합물을 합성하여 이들 화합물의 구조가 열적성질 및 액정성에 미치는 영향을 조사하였다.

[†] 대표저자 E-mail: jblee@deu.ac.kr

II. 실험

1. 재료

합성에 사용한 4,4'-biphenol, 1,4-dihydroxybenzene, 2,6-dihydroxynaphthalene은 Tokyo Kasei Chemical Co.의 시약을 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 2,5-TDI, 1,4-PDI는 Mitsui Toatsu Co.의 시약을 사용하였다. 나머지 시약들은 모두 Aldrich Chemical Co.의 특급시약을 사용하였다.

2. 분석

¹H-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) 측정은 Dimethyl Sulfoxide-*d*₆ (DMSO-*d*₆) 및 3-(trimethylsilyl)propanesulfonic acid sodium salt (DSS)를 용매 및 내부 표준용액으로 사용하였으며, 일본전자 JNM-GX270 spectrometer을 이용하였다. Fourier Transform Infrared (FT-IR)은 Perkin Elmer 1600을 사용하여 KBr pellet 형태로 측정하였다. 고유점도($[\eta]$) 측정은 Ubbelohde 점도계를 사용하였으며, 30 °C 항온조에 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol (1:1, v/v)을 용매로 사용하여 0.2 g/dL의 원 용액으로부터 농도를 변화시켜 측정하였다. 생성물의 액정전이온도를 측정하기 위하여 Mettler Toledo사의 DSC30을 사용하여 질소 분위기 조건에서 10 °C/min의 속도로 가열 및 냉각하였다. 메소상의 종류는 Linkam TMS93 hot stage가 장착된 Zeiss의 편광 현미경을 사용하여 대기 중에서 가열 및 냉각을 하면서 시료의 상전이 변화 등을 관찰하여 조사한 광학조직으로 판별하였다. X-ray Diffractometer (RigakuRINT 2000)에서 Cu K α 의 X-ray를 이용하여 2 θ 에 대한 산란강도의 형태로 시료를 Ti (등방성 액체에서 액정 전이에 해당하는 피크) 이상에서 녹인 후, 온도를 달리하여 측정하였다. 열적 안정성을 확인하기 위하여 Thermogravimetry (TG)을 공기 중에서 10 °C/min으로 조사하였다.

3. 4,4'-Bis(5-hydroxypentoxy)biphenyl (BP5)의 합성

C₂H₅OH 20 mL 및 수산화나트륨 2.06 g (0.052 mol)을 300 mL 삼구플라스크에 넣고 완전히 녹인 후 질소 기류 하에서 4,4'-biphenol 2.70 g (0.015 mol)을 넣은 후 80 °C에서 1시간 동안 교반시켰다. 교반이 끝난 후 5-chloro-1-pentanol 5.3 g (0.043 mol)을 천천히 적가 하였다. 적가가 끝난 후 반응물을 80 °C에서 24 h 환류 시킨 후, 실온까지 냉각시키고 차가운 증류수에 침전시켰다. 침전물을 여과하고 C₂H₅OH/DMF=3/1 (v/v)로 재결정하여 얻은 생성물을 60 °C에서 12 h 진공 건조 하였다. 수득률은 4.05 g (86%)이었으며, 녹는점은 174-175 °C였다. ¹H NMR 스펙트럼 (DMSO-*d*₆) : δ 1.23~1.75 (m, 12H, -(CH₂)₆-), 3.41 (m, 4H, CH₂OH), 3.98 (t, 4H, -CH₂OAr), 4.13

(t, 2H, OH), 6.95 (d, 4H, o-phenoxy), 7.46 (d, 4H, m-phenoxy). IR 스펙트럼 (KBr, cm⁻¹) : 3280 (OH), 2930 and 2860 (CH₂), 1610 and 1510 (aromatics), 1250 (C-O).

4. 폴리우레탄의 합성

대표적인 예로써 2,5-TDI/BP5 합성법은 다음과 같다. 삼구 플라스크에 건조된 DMF 10 mL와 BP5 500 mg (1.40 mmol)을 넣고 질소 기류 조건에서 이 용액을 60 °C까지 온도를 올린 후, 2,5-TDI 243 mg (1.40 mmol)을 10 mL의 DMF에 녹여 서서히 주입하고 반응물을 다시 80 °C에서 12 h 동안 반응시켰다. 반응물을 상온으로 냉각시킨 후 과량의 메탄올에 침전시켜 부 반응물을 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하여 생성물인 흰색 분말을 얻었으며 이것을 60 °C에서 12 h 동안 진공 건조 시켰다. 수득률은 90%였다. ¹H NMR 스펙트럼 (DMSO-*d*₆) : δ 1.13-1.62 (m, 12H), 1.89 (s, 3H), 3.62 (m, 4H), 3.82 (m, 4H), 6.77 (d, 4H), 7.09 (m, 3H), 7.38 (d, 4H), 8.31 (s, 1H), 9.18 (s, 1H). IR 스펙트럼 (KBr, cm⁻¹) : 3279 (NH), 1705 (C=O).

III. 결과 및 고찰

1. 폴리우레탄의 합성 및 구조확인

폴리우레탄은 Scheme 1에서와 같이 합성하였다. 최종 생성물 폴리우레탄은 액정성을 가지고 있는 단량체 BP5와 2,6-TDI, 2,5-TDI, 2,4-TDI, 및 1,4-PDI의 부가 반응을 통하여 합성하였다. 생성물의 구조는 FT-IR 및 ¹H NMR 스펙트럼으로 확인하였다. 반응조건, 수득률 및 고유점도는 Table 1에 나타내었다.

최종 생성물들은 FT-IR 및 ¹H NMR에 의해 구조를 확인하였다. Figure 1은 2,5-TDI/BP5의 FT-IR 스펙트럼인데, 3270 cm⁻¹에서 우레탄의 아미드의 생성에 의한 NH로 인한 신축진동의 흡수 피크가 나타났다. 2910 및 2830 cm⁻¹에서 -CH₂-의 굽힘진동 1701 cm⁻¹에서는 아미드의 C=O에 기인하는 신축진동의 흡수 피크가 나타났다. 정확한 구조는 Figure 2의 ¹H NMR 스펙트럼으로부터 구조를 확인 할 수 있었는데, δ 8.31과 9.18 ppm에서는 우레탄 결합에 해당하는 두개의 N-H에 관한 흡수 피크가 나타났으며, δ 6.77, 7.09과 7.38 ppm에서 비페닐기 및 페닐기에 해당하는 피크가 관찰되었고, δ 3.82과 3.62 ppm에서 -O-에 붙어있는 메틸렌에 해당되는 피크가, 1.13-1.62 ppm에서 나머지 메틸렌 사슬에 해당되는 피크가 관찰되었으며, δ 1.89 ppm에서는 페닐고리에 붙어 있는 메틸기에 해당하는 흡수 피크와 수소의 적분비로부터 최종 생성물인 폴리우레탄의 구조를 확인하였으며, 다른 생성물도 이와 같은 방법으로 구조를 확인하였다.

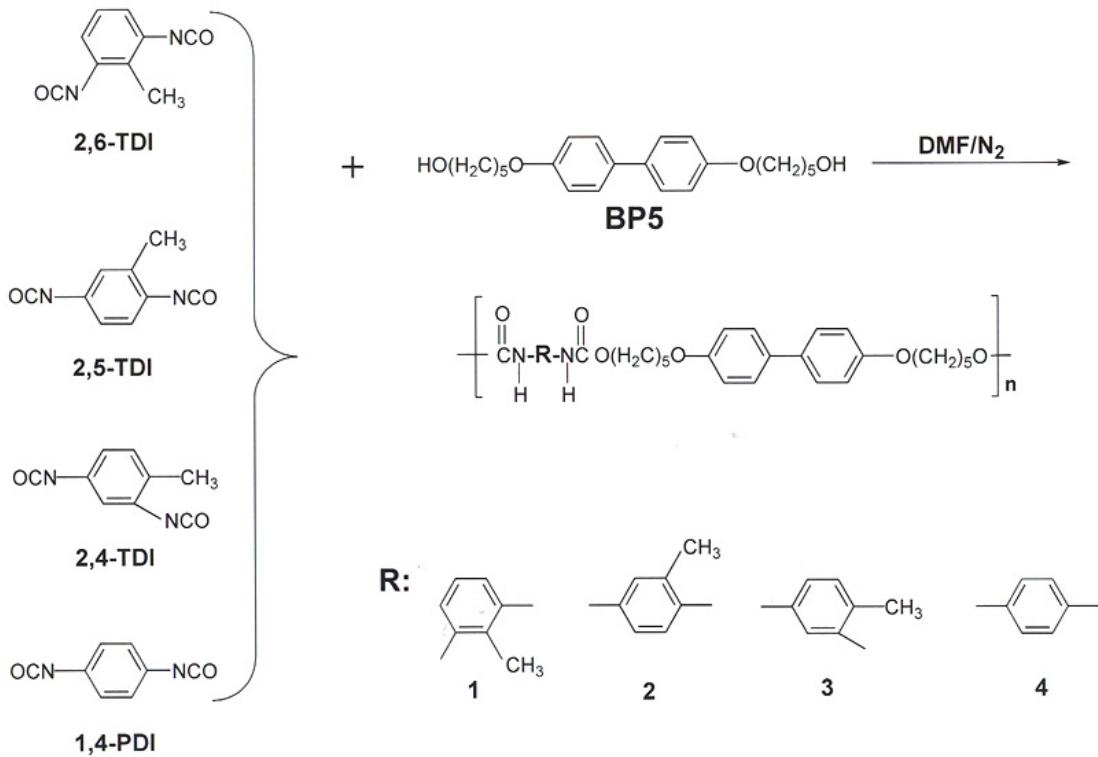


Table 1. Polyaddition Reaction of Four Different Diisocyanates with 4,4'-Bis(5-hydroxypenoxy)biphenyl (BP5)^{a)}

Polyurethanes	BP5 mg(mmol)	Diisocyanates mg(mmol)	Yield (%)	[η] ^{b)} dL/g
2,6-TDI/BP5	500(1.40)	243(1.40)	89	0.32
2,6-TDI/BP5	500(1.40)	243(1.40)	91	0.24
2,4-TDI/BP5	500(1.40)	243(1.40)	90	0.38
1,4-PDI/BP5	500(1.40)	224(1.40)	93	0.57

a) Solvent: DMF; Reaction time: 12hr

b) Measured in 1,1,2,2-tetrachloroethane-phenol (1:1 v/v) solution at 30 °C

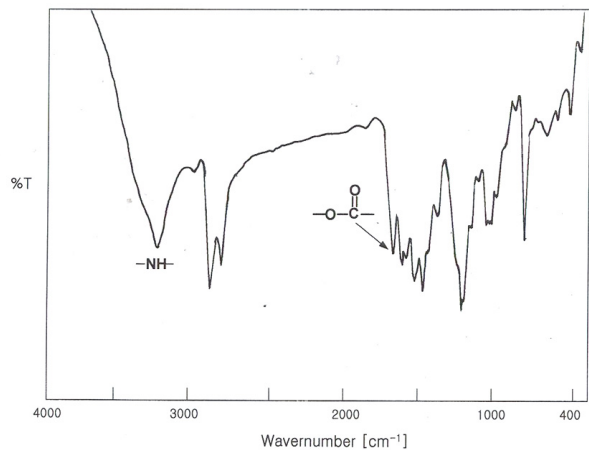


Figure 1. FT-IR spectrum of polyurethane 2,5-TDI/BP5.

2. 폴리우레탄의 액정성 및 열적 특성

합성된 단량체 BP5와 폴리우레탄의 열적 거동은 differential scanning calorimetry (DSC)에 의해 조사되었고, 광학구조는 편광현미경으로 관찰하였다. BP5의 열적 거동에 관한 DSC 열분석도에서 가열과 냉각시 각각 두 개의 피크를 보여주었다 (Figure 3). 가열시 163 °C에서는 고체결정에서 액정전이에 해당하는 피크를 보여주었고 183 °C에서는 액정에서 등방성액체 전이온도에 해당하는 하는 흡열 피크를 보여 주었다. 냉각시에도 80 °C에서는 T_g에 해당하는 피크가 관찰되었으며 두

개의 발열 피크를 보여 주고 있는데, 173 °C에서 나타난 피크는 등방성 액체에서 액정 전이에 해당하는 피크이고, 149 °C에서 나타난 피크는 액정에서 고체 결정 전이에 해당하는 피크이다. 즉, BP5는 가열 및 냉각시에 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었다. 이러한 현상은 편광현미경으로 관찰 할 수 있었으며, 스멕틱G 구조를 갖는 열방성 액정임을 확인 할 수 있었다. 냉각시의 폴리우레탄의 DSC 열분석 결과를 Figure 4(a~

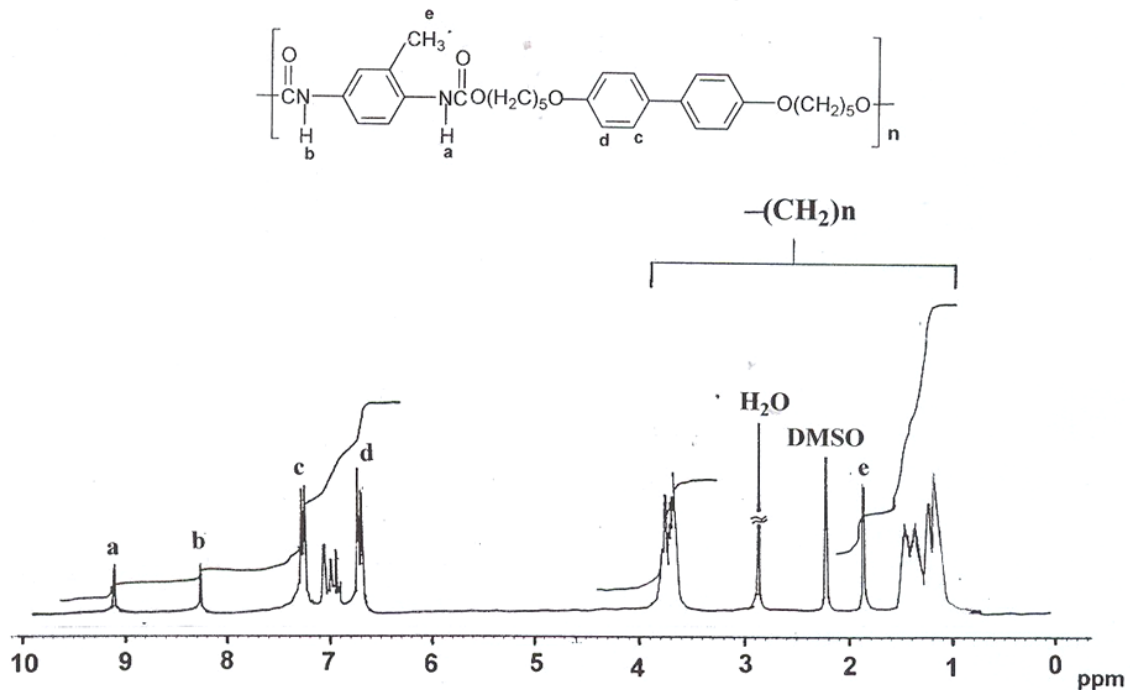


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polyurethane 2,5-TDI/BP5.

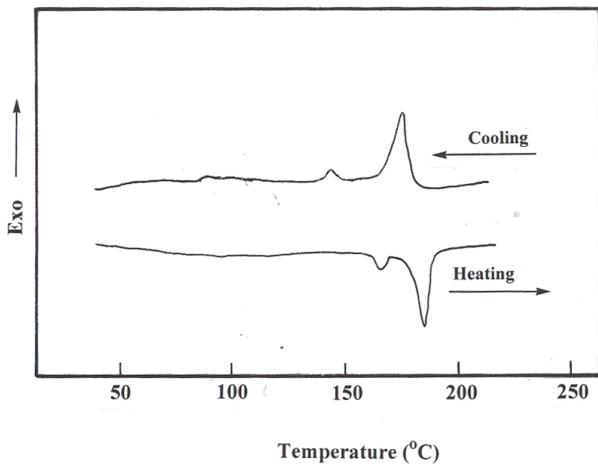


Figure 3. DSC thermogram of BP5 on heating and cooling.

d)에 나타내었다. 2,4-TDI/BP5은 냉각 시에 141 °C에서 한개의 발열 피크가 나타났으며, 이들은 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 부분은 편광현미경 관찰로 확인 되었으며 액정으로 부터 고체전이에 해당하는 피크로 확인되었다(Figure 4c). 2,5-TDI/BP5 (Figure 4b)에서는 202 °C에서 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크와 190 °C에서 액정에서 고체전이에 해당하는 피크를 확인 할 수 있었다. 2,6-TDI/BP5에서는 등방성액체에서 액정전이에 해당하는 것과 액정에서 고체전이에 해당하는 피크가 181 °C, 165 °C에서 관찰되었다(Figure

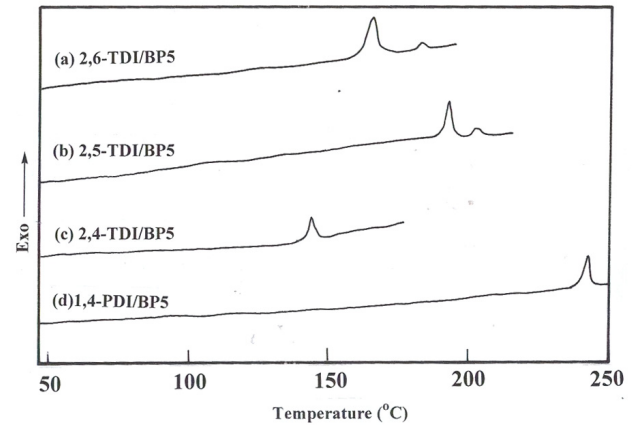


Figure 4. DSC thermograms of polyurethanes on cooling scan: (a) 2,6-TDI/BP5, (b) 2,5-TDI/BP5, (c) 2,4-TDI/BP5, (d) 1,4-PDI/BP5. The cooling rate was 10 °C/min.

4a). 그러나 1,4-PDI/BP5 (Figure 4d)에서는 냉각 시에 243 °C에서는 등방성 액체에서 고체결정에 해당하는 피크만 나타난 것으로 보아 액정이 아님을 알 수 있었고, 편광현미경상에서도 액정상을 전혀 관찰 할 수 없었다. 폴리우레탄의 열적거동에 대하여 DSC와 편광현미경을 사용하여 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다. 가열 시 열적 성질을 조사한 결과 2,4-TDI/BP5에서 135 °C와 140 °C, 2,5-TDI/BP5에서는 196 °C 및 207 °C에서 그리고, 2,6-TDI/BP5는 160 °C에서 융점에 해당하는 한개의 흡열 피크를 보여 주었다.

Table 2. Thermal Properties of Polyurethane^{a)}

Polyurethane	Phase transition temperature first cooling						Phase transition temperature second heating				
	T _{I-LC} °C	T _{LC-K} °C	T _{I-K} °C	ΔH _{I-LC} J/g	ΔH _{LC-K} J/g	T _g ^{c)} °C	T _{m1} °C	T _{m2} °C	T _{LC-1} °C	ΔH _{m1} J/g	ΔH _{m2} J/g
2,6-TCI/BP5	181	165	-	0.7	42.5	93	160	-	-	40.3	-
2,5-TCI/BP5	202	190	-	0.9	34.2	91	196	207	-	1.9	22.4
2,4-TCI/BP5	153 ^{b)}	141	-	-	21.3	92	135	140	-	23.1	0.4
1,4-PDI/BP5	-	-	243	-	-	115	251	-	-	36.9	-

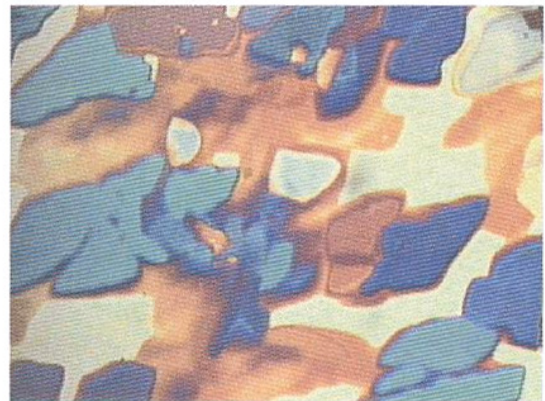
a) Determined by DSC at heating or cooling of rate of 10°C/min under a nitrogen atmosphere.

b) Determined by polarized microscopic observation.

c) Determined in the first heating scan of DSC.

이것은 고체에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 피크로서, 고체에서 액정전이에 해당하는 전이 피크는 관찰되지 않았다. 즉, 이들 폴리우레탄들은 가열 시에 액정상을 형성치 못하다가 냉각 시에 액정상을 형성하는 단방성 액정으로 확인되었다. 최근에, MacKnight와 Lee^{12,15} 2,4-TDI, 2,5-TDI와 여러 종류의 디올을 공중합 할 경우 혼합비에 따라서 단방성 및 쌍방성 액정을 나타냄을 보고하였다. 이것은 구조적으로 치환된 메틸기 및 유연 격자가 액정성의 안정성에 영향을 주며 네마틱상의 액정성을 나타낸다고 보고 한적이 있었다. 그러나 본 연구에서 합성한 1,4-PDI/BP5의 경우는 251 °C에서 흡열에 관한 한개의 피크를 보여주는데 이는 가열 시에 고체 결정에서 등방성액체로의 전이만 보여 주었으며, 냉각 시에도 하나의 발열 피크만을 보여 주는 것으로 봐서 액정이 아님을 알 수 있었고, 편광현미경 에서도 액정상을 전혀 확인 할 수 없었다.

폴리우레탄이 형성하는 액정상의 종류 및 열전이 과정은 가열판이 부착된 편광현미경을 사용하여 광학구조로부터 관찰하였다. 가열 시 2,4-TDI/BP5, 2,5-TDI/BP5, 2,6-TDI/BP5, 1,4-PDI/BP5에서는 어떠한 종류의 액정상도 형성하지 않았다. 그러나 1,4-PDI/BP5를 제외한 나머지 폴리우레탄에서는 냉각 시에는 액정 영역에서 시료를 살짝 문질러주어 외부 응력을 가하면 Lee¹⁴이 관찰한 결과와 같이 단방성 네마틱상 액정상이 관찰되었다. 즉, 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP5에서는 액정이 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 구조적으로 대칭적이며 강직한것 보다 메틸 치환기가 도입된 폴리우레탄 구조에서는 rigid core에 대한 유연성을 부가하므로 녹는점을 낮추고, 안정된 분자 배열을 유지시켜 액정 형성에 도움을 주는 것으로 생각되었다. Figure 5는 Figure 3 및 Table 2에 나타나는 액정상의 전이온도 구간에서 편광현미경으로 관찰한 단량체 BP5 (A)와 2,5-TDI/BP5 (B)의 액정 사진을 나타내고 있다. BP5는 냉각 시 관찰한 결과 스팍틱G 구조를 보였으며, 2,5-TDI/BP5의 경우 냉각 시 195 °C에서 시료를 살짝 문질러주어 외부 응력을 가 했을때 네마틱상을 형성하였



(a)



(b)

Figure 5. Optical microscopic textures of (A) BP5 at 167 °C, and (B) 2,5-TDI/BP5 at 195 °C on cooling.

다.^{14,17} 치환기로 메틸기를 도입하지 않은 구조에는 페닐에 메틸기를 도입한 구조보다 강직하기 때문에 오히려 액정성의 열안정성을 감소시키는 경향을 보여 주었다. 또한, 페닐에 메틸기 및 유연격자를 도입시킨 폴리우레탄에서는 강직 부분에 유연성을 부가하므로 안정한 분자배열을 유지시켜 액정형성에 도움을 주는 것으로 판단된다.

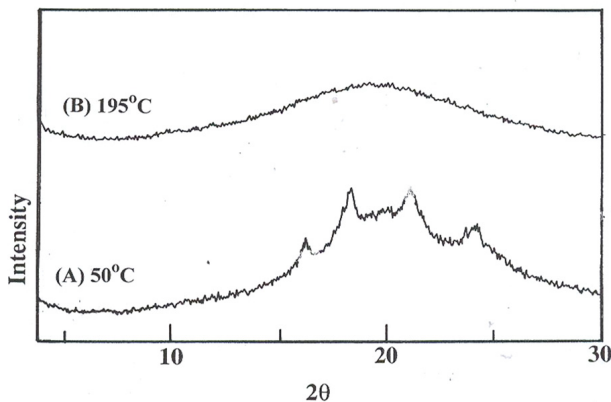


Figure 6. X-ray diffraction patterns of 2,5-TDI/BP5 taken at different temperatures on the cooling scan.

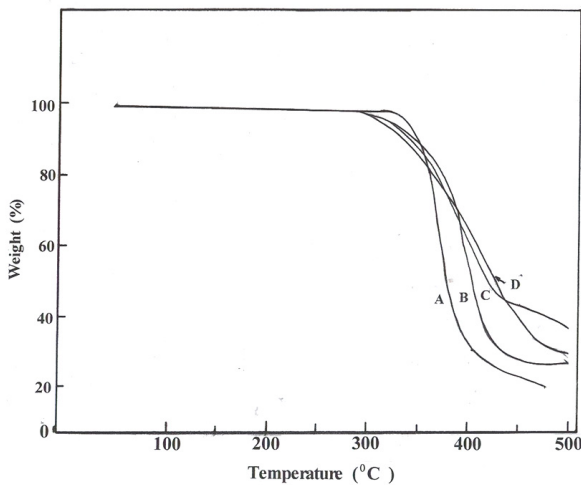


Figure 7. Thermogravimetry conducted with heating rate of 10 °C/min in air: (A) 1,4-PDI/BP5, (B) 2,5-TDI/BP5, (C) 2,6-TDI/BP5, (D) 2,4-TDI/BP5.

Figure 6 는 냉각 과정에서의 2,5-TDI/BP5에 대한 X-ray 회절 곡선을 보여주고 있다. 50 °C (A)에서는 결정영역에 해당하는 날카로운 회절 패턴이 관찰 되었다. 그리고 195 °C(B)에서의 회절 곡선의 결과를 보면 $2\theta = 20^\circ$ 부근에서 네마틱에 관련된 회절 패턴이 관찰 되었고, 소각 부분에서는 아무런 패턴이 보이지 않았다. 이상의 결과로부터 네마틱 구조의 액정상이 형성됨을 알 수 있었다.

Figure 7 는 폴리우레탄의 열적 안정성을 조사하기 위하여 중량 감소 5%에 관한 것을 TGA 열곡선으로 조사하였다. 즉 페닐에 메틸 치환기가 도입된 2,4-TDI/BP5 (D), 2,5-TDI/BP5 (B)와 2,6-TDI/BP5 (C)의 경우 300 °C, 319 °C와 327 °C에서 무게의 감소가 보였지만, 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP5 (A)는 339 °C로 열적 안정성이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 것들은 구조적으로 메틸 치환기 및 유연결자가 열적 안정성에 기여하는 것이 확인되었다.

IV. 결 론

새로운 일련의 액정폴리우레탄을 합성하여 열적 및 액정의 성질을 조사하였다. 단량체 BP5는 가열 및 냉각 시 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었다. 또한 폴리우레탄은 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP5의 경우 액정상을 형성하지 못하였지만 메틸기의 치환기가 도입된 화합물들은 가열시에는 액정상을 형성하지 못하고 냉각 시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정을 나타내었다. 이와 같은 현상은 구조적으로 치환기와 비페닐 메소겐기를 가진 분자 구조의 형태가 액정 형성 및 열안정성에 기인함을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 동의대학교 교내학술연구비(2007AA185)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Salamone, "Polymetric Materials", ed. by C. D. Eisenbach, p. 6957, Boca Raton, New York, 1996.
2. P. J. Collings, "Liquid crystals", ed. by P. J. Collings, p. 3, Princeton University Press, 1990.
3. P. J. Collings and M. Hird, "Introduction to Liquid crystals", Taylor & Francis Ltd, London, 1997.
4. J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, "Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups", *Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
5. T. Uryu and T. Kato, "Solid-State Cross polarization/Magic Angle Spinning ^{13}C NMR Study of Thermotropic Aromatic Polyester Containing a Flexible Spacer in The Main Chain", *Macromolecules*, **21**, 378 (1988).
6. H. S. Lee, W. H. Jung, W. N. Kim, and J. C. Hyun, "Properties of Blends of Polycarbonate and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer", *Polymer (Korea)*, **29**, 813 (1996).
7. W. Mormann and M. Brahm, "Polymers from Multifunctional Isocyanates", *Macromolecules*, **24**, 1096 (1991).
8. P. Penczek, K. C. Frisch, B. Szczepaniak, and E. Rudnik, "Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Polyurethanes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1211 (1993).
9. C. H. Lin, J. F. Kuo, and C. Y. Chen, "Synthesis and mesomorphism of thermotropic liquid crystalline polyurethanes based on meta-diisocyanates with 4,4'-bis(ω -hydroxyalkoxy)biphenyls", *Eur. Polym. J.*, **36**, 1183 (2000).
10. K. Iimura, N. Koide, H. Tanabe, and M. Takeda, "Syntheses of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers", *Makromol. Chem.*, **182**, 2569 (1981).
11. M. Tanaka and T. Nakaya, "Liquid Crystalline Polyurethanes", *Makromol. Chem.*, **187**, 2345 (1986).
12. 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).
13. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, and T. Uryu, "Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Thermotropic Polyurethanes Prepared from 1,4-Diisocyanates and 4,4'-Bis(ω -hydroxyalkoxy) biphenyls", *Macromolecules*, **26**, 4989 (1993).
 14. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Iimura, and T. Uryu, "Thermotropic Polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanates and 1,4-Bis(ω -hydroxyalkoxy)benzenes Containing No Mesogenic Unit", *Macromolecules*, **28**, 2165 (1995).
 15. D. J. Lee, J. B. Lee, N. Koide, E. Akiyama, and T. Uryu, "Liquid Crystallinity of Thermotropic Para-Type Home- and Copolyurethanes Containing Biphenylene Mesogen and Their Blends", *Macromolecules*, **31**, 975 (1998).
 16. H. M. Jeong, J. B. Lee, S. Y. Lee, and B. K. Kim, "Shape Memory Polyurethane Containing Mesogenic Moiety", *J. of Materials Sci.*, **35**, 279 (2000).
 17. J. B. Lee, "Thermal Properties of Liquid-Crystalline Polyurethanes Containing Biphenylene Mesogen", *Key Engin. Mater.*, **321**, 1385 (2006).
 18. M. Rogulska, S. Pikus, and E. Pozdzik "Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols", *Eur. Polym. J.*, **42**, 1786 (2006).
 19. M. Bagheri, "Synthesis and properties of liquid crystalline polyurethanes containing mesogenic side chain", *Reactive & Funct. Polym.*, **168**, 507 (2008).