

전방향족 폴리에스터 열경화성 액정의 합성과 특성

문현곤 · 정명섭* · 장진해†

금오공과대학교 에너지융합소재공학부, *(주)삼성종합기술원 첨단소재 연구실
(2011년 4월 29일 접수, 2011년 6월 18일 수정, 2011년 7월 4일 채택)

Synthesis and Characterization of Wholly Aromatic Polyester Liquid Crystalline Thermosets

Hyun-Gon Moon, Myung-Sup Jung*, and Jin-Hae Chang†

School of Energy and Integrated Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

*Advanced Materials Lab, Samsung Advanced Institute of Technology, Yongin 446-712, Korea

(Received April 29, 2011; Revised June 18, 2011; Accepted July 4, 2011)

초록: 용융법을 이용해서 말단에 가교 반응이 가능한 메틸 말레이미드(methyl maleimide)기를 가진 전방향족 에스터 결합의 액정(liquid crystal, LC)을 합성하였고, 합성된 LC를 이용해서 적당한 열처리 과정을 통해 열경화성 액정(liquid crystalline thermoset, LCT) 필름을 제조하였다. 합성된 LC 및 LCT 필름은 FTIR(Fourier transform infrared) 분광기, WAXD(wide angle X-ray diffraction), DSC(differential scanning calorimetry), TGA(thermogravimetric analysis), TMA(thermomechanical analysis), 그리고 가열판이 장착된 편광 현미경으로 특성 분석을 하였다. 유리전이온도(T_g)와 열팽창 계수는 주사슬 구조의 메소겐에 의해 강한 영향을 받는 것으로 확인되었고, *para*-로 치환된 비페닐 구조를 가진 LCT 필름이 가장 좋은 열적 성질을 보여 주었다.

Abstract: We prepared a series of aromatic liquid crystals (LCs) based on wholly aromatic ester units with the reactive end group methyl maleimide by means of melt condensation method, and the resulting LCs were thermally crosslinked to produce liquid crystalline thermoset (LCT) films. The synthesized LCs and LCTs were characterized with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, wide angle X-ray diffraction (WAXD), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), thermomechanical analysis (TMA), and polarizing optical microscopy (POM) with a hot stage. The glass transition temperature (T_g) and coefficient of thermal expansion are strongly affected by the mesogen units in their main chain structures. The *p*-substituted biphenyl LC was found to have the highest thermal property value.

Keywords: liquid crystal, liquid crystalline thermoset, thermal property, coefficient of thermal expansion.

서 론

액정 고분자(liquid crystalline polymer, LCP)는 내치수성, 열적 안정성, 기계적 물성이 우수하여 주로 고강도 섬유나 엔지니어링 플라스틱으로 사용되고 있다.^{1,4} 하지만 LCP는 가공 온도가 높아 공정상에 어려움이 많으며, 낮은 전단 성질을 보이기도 한다. 또한 어려운 가공공정에 의한 높은 가격 등의 단점도 가지고 있다.⁵⁻⁷ 이러한 단점을 보완하고자 주사슬에 알킬 그룹을 도입하거나, 전체적으로 굽은(kink) 구조의 LCP를 디자인하거나, 또는 부피가 큰 치환체를 도입하여 가공 온도를 낮추는 방법을 사용하기도

한다.⁸⁻¹⁰ 하지만 한편으로 이러한 방법은 LCP의 물성을 저하시키는 요인이 되기도 한다. 이러한 문제점을 보완하고자 LCP에 가교가 가능한 구조를 포함시켜 적당한 온도에서 열처리를 통해 우수한 물성을 유지하고 동시에 가공 온도도 낮추는 방법이 시도되고 있다.

열경화성 액정(liquid crystal thermoset, LCT)은 직선형의 견고한 메소겐(mesogen) 구조에 가교가 가능한 작용기를 도입하여 광학적, 열적, 화학적 방법을 통해 3차원적인 그물 구조를 가지는 액정 고분자이다.¹¹⁻¹³ 이러한 LCT는 LCP가 가지고 있는 우수한 내열성, 기계적 성질, 내화학성과 성형 가공 시 낮은 수축률 등의 장점을 가지는 동시에 용융 점도가 낮아 가공에도 용이하고 섬유에도 잘 스며드는 열경화성 수지의 장점을 가지고 있어 열적-기계적 성질이 우수한 복합체 제조에도 널리 사용된다.^{14,15} 이러한 LCT는

†To whom correspondence should be accessed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

메타크릴산염,^{16,17} 아세틸렌,^{18,19} 에폭시,^{20,21} 말레이미드,²²⁻²⁴ 나드이미드,^{23,24} 그리고 사이아노기^{25,26} 등의 가교가 가능한 분자 구조를 가지고 있다.

LCT의 물성은 주사슬을 구성하는 메소겐 분자 구조의 형태와 길이 등 많은 요소에 따라 변한다. 이는 분자 구조에 의한 결정성의 형태나 분자 구조가 가지는 액정 고유의 물성에 의한 것이다. 본 연구실에서는 이미 여러 가지 전방향족 LCT를 합성하여 그 특성 분석 결과를 발표하였다. 예를 들어, 피리딘 용매를 이용한 용액법을 이용하여 주사슬에 나프탈렌 조성을 포함하면서 에스터 결합을 가지는 전방향족 LCT를 합성하거나,^{27,28} 200 °C 부근의 온도에서 용융법을 이용해서 주사슬에 에스터와 아미드 결합을 동시에 포함하면서 견고하고 긴 막대 형태의 메소겐 그룹과 말단에 가교가 가능한 메틸 말레이미드(methyl maleimide)를 포함하는 LC를 합성한 후에 다양한 열 처리 조건을 통해 가교된 LCT 필름으로 합성하여 구조 변화에 따른 특성 변화를 발표한 바 있다.²⁹ 두 종류의 결과에서 모두 직선형의 구조가 더 좋은 열적 성질을 보였으며, 열처리를 통해 얻어진 LCT 필름은 경화 반응이 진행됨에 따라 결정성 구조에서 배향성을 잃고 액정성이 파괴됨은 물론이고 모두 무정형의 구조로 변하였다.

본 연구에서는 분자 사슬이 에스터 결합을 포함하면서, 여러 분자 형태의 메소겐 그룹에 가교가 가능한 메틸 말레이미드가 말단에 포함된 LC를 합성하였다. 합성된 LC를 이용해서 적절한 열처리 과정을 통해 가교된 공중합체 LCT 필름을 제조하였고, 제조된 LCT 필름에 대해 각각의 전방향족 메소겐 구조가 LCT의 열적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

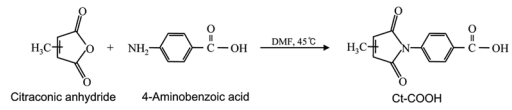
실 험

시약. 본 실험에 사용된 대부분의 시약은 TCI사에서 구입하였고, *p*-aminobenzoic acid, citraconic anhydride, acetic anhydride는 Aldrich사로부터 구입하였다. 일반 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)는 정제 후 사용하였다.

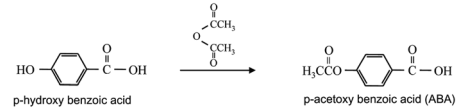
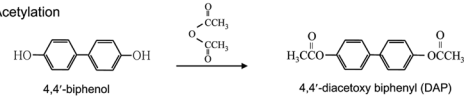
말단기 합성(Ct-COOH). *p*-Aminobenzoic acid, citraconic anhydride, dimethyl formamide (DMF), sodium acetate, 및 acetic anhydride을 사용하여 메틸 말레이미드 말단기(Ct-COOH)를 합성하였으며, 그 합성 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 최종 합성된 LCT는 LC의 열처리단계를 거쳐 합성되었으며, 여러 가지의 LCT 중 한 가지만 대표적인 예를 보였다. LCT를 합성하기 위해 이미 합성된 여러 가지 LC의 구조를 Scheme 2에 보였다.

LC 합성. 모든 LC들은 용융법을 이용해서 합성하였으며,^{30,31} 대부분의 합성 과정은 거의 비슷하므로 4,4'-비페놀이 포함된 구조(IV)의 LC 합성 방법에 대해서만 예를 들어 설명하겠다. DAP와 ABA는 각각 4,4'-비페놀 및 *p*-히드록시벤조산의 아세트화 반응(acetylation)을 거쳐 미리 준비하였다(Scheme 1).

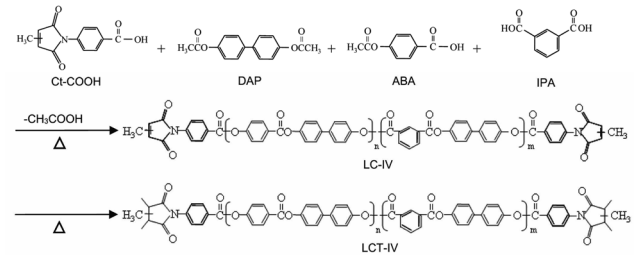
1) Synthesis of reactive end group



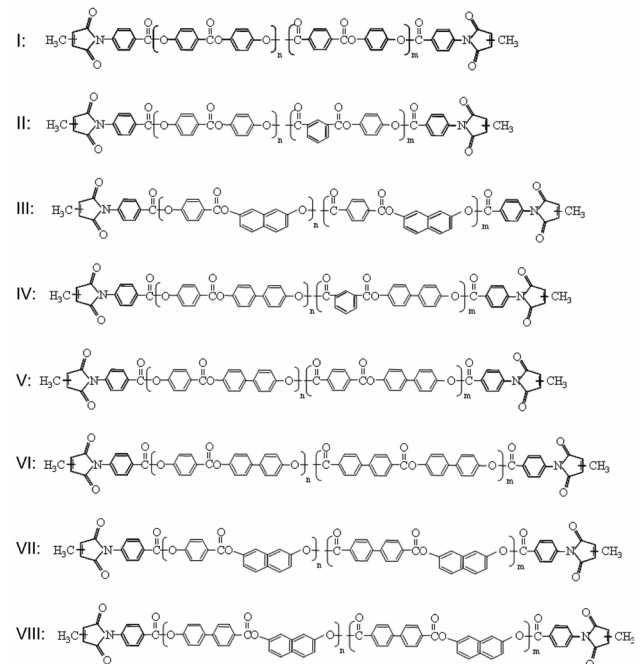
2) Acetylation



3) Synthesis of LCT



Scheme 1. Synthetic route for the LCT.



Scheme 2. Chemical structures of various LCs.

Ct-COOH 3 g (1.29×10^{-2} mol), 4,4'-DAP 3.51 g (1.29×10^{-2} mol), ABA 1.17 g (6.45×10^{-3} mol), 및 isophthalic acid 1.07 g (6.45×10^{-3} mol)을 함께 플라스크에 넣고, 170 °C로 온도를 높여 30분간 방치한다. 단량체들이 어느 정도 녹으면 기계적 교반기로 격렬하게 섞어주면서 180 °C로 온

도를 높여 90분간 반응시킨다. 그리고 190 °C로 온도를 높여 60분간 반응시킨 후 190 °C에서 210 torr까지 진공을 서서히 걸어주면서 30분간 반응시킨다. 마지막으로 190 °C에서 1 torr까지 진공을 걸어 부산물인 초산이 제거되는 것을 확인하면서 30분 동안 더 반응시킨 후 생성물을 얻었다. 자세한 LC들의 반응 온도 조건을 Table 1에 나타내었다.

가교된 LCT 필름 제조. NMP 2 g에 합성된 IV 0.2 g를 4시간 동안 녹인 후, 완전히 녹은 IV 용액을 깨끗한 유리판(5 × 5 cm²) 위에 붓는다. 180 °C에서 90분간 열처리한 후 250 °C에서 1시간, 300, 320, 350, 그리고 370 °C에서 각각 30분 동안 열처리한다. 얻어진 필름은 불산(HF) 3 mL와 증류수 300 mL로 섞은 불산 수용액에 담그어 유리판에서 떼어 낸다. 모든 LCT 필름은 동일한 가교 조건에서 얻었으며, 가교가 완료된 LCT는 일반적으로 사용되는 범용성 용매는 물론이고 혼합 용매에도 전혀 녹지 않았다.^{32,33} Table 2에 가교된 LCT 필름의 열처리조건을 보였다.

특성조사. 합성된 LC 및 LCT 필름의 열적 성질을 조사하기 위해 DSC(differential scanning calorimeter, Netzsch F3)와 TGA(thermogravimetric analysis, TA Q500)를 사용하였다. 승온 속도는 분당 20 °C이었고 질소 기류 조건에서 측정하였다. LC의 연화점(softening point) 및 고화점(solidification point) 온도를 조사하기 위해 hot stage(Mettler FP-5)가 부착된 편광 현미경을 사용하여 직접 눈으로 확인하였으며, 온도 증가에 따른 LC의 가교 거동을 조사하기 위해 FTIR(Fourier transform infrared spectrometer, JASCO FTIR 460)을 사용하였다. 열 안정성을 조사하기 위한 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)는 TMA(thermo mechanical analyzer, TA 2940)를 이용하여 측정하였다. 승온 속도는 분당 10 °C이었고 질소 기류 속에서 측정하였고, 사용된 시편의 크기는 5 × 12 mm인 필름을 사용하였다. WAXD(wide angle x-ray diffraction, Rigaku Co.)는 Cu-K α 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 것을 사용하여 측정하였다. 측

정 범위와 측정 속도는 2 θ =2-32° 범위로 분당 2°의 속도로 상온에서 측정하였다. 화학적 3D 입체 구조를 얻기 위해 Chemdraw Office 프로그램을 사용하였다.

결과 및 토론

LC의 구조 확인. 앞서 합성 방법을 설명한 LC-IV의 FTIR 그래프를 Figure 1에 보였다. 말단의 Ct-COOH에 존재하는 지방족 C-H 피크는 2857 cm⁻¹에서 확인되었으며, 구조의 대부분을 차지하는 방향족 고리의 C-H는 3073 cm⁻¹와 에스터 결합 중의 C=O 피크는 1714 cm⁻¹에서 매우 큰 피크로 확인되었다. 3475 cm⁻¹에서는 큰 에스터 결합의 overtone이 나타났으며, C-O는 1058 cm⁻¹에서 확인할 수 있었다.^{34,35}

LC의 가교도. 대표적으로 구조 IV를 이용해서 합성 후에서부터 각 온도에서 열처리 과정을 거쳐 가교화되는 과정을 FTIR로 보였다(Figure 2). 반응 온도에 무관하게 일정한 크기의 피크를 보이는 1714 cm⁻¹의 에스터 결합의 피크를 기준으로 하여 Ct-COOH의 C=C-CH₃의 out of plane(vinyl oop) 피크인 908과 582 cm⁻¹의 특성 피크를 온도에 따른 투과율 변화로 조사하였다.³⁵ Figure 2(a)에서 보이는 908과 582 cm⁻¹의 변화하는 피크를 보다 자세히 보기 위해 확대한 그림을 Figure 2(b)에 나타내었다. 열처리에 의해 300 °C부터 두 개의 피크가 사라지는 것을 볼 수 있었다. 다른 구조의 LC도 마찬가지로 300 °C 이상에서 이 피크가 완전히 사라지는 것을 볼 수 있었다. 이 결과로부터 필름 캐스팅(casting) 과정에서 300 °C부터는 말단의 이중 결합이 가교되기 시작하여 370 °C에 이르면 말단의 이중결합이 모두 완벽하게 가교된다는 것을 알 수 있었다.³⁶

모폴로지. 경화되기 전의 LC와 경화된 후 LCT 필름의 XRD 결과를 Figure 3에 보였다. 이미 가교된 LCT 필름(Figure 3(b)) 보다는 LC 시료(Figure 3(a))에서 보다 나은 결정성 피크를 확인할 수 있다. 특히 Figure 3(a)에서 볼 수 있듯이 구조 II, III, IV 및 VII의 구조에서는 큰 결정성을 확인할 수 없었다. 이 결과는 이미 Scheme 2에서 알 수

Table 1. Melt Polymerization Conditions of LCs

LC	Temp.(°C)/Time(min)/Pressure(Torr)
I II IV V VI	170/30/760 → 180/90/760 → 190/60/760 → 190/30/210 → 190/30/1
III	170/30/760 → 180/60/760 → 190/45/760 → 190/30/210 → 190/15/1
VII	170/30/760 → 180/60/760 → 190/60/760 → 190/30/210 → 190/15/1
VIII	170/30/760 → 180/60/760 → 190/60/760 → 190/45/210 → 190/30/1

Table 2. Heat Treatment Conditions for the LCT Films

Temp.(°C)/Time(min)
180/90 → 250/60 → 300/30 → 320/30 → 350/30 → 370/30

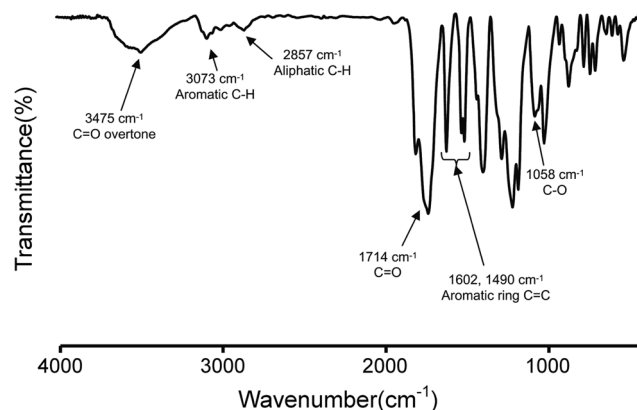


Figure 1. FTIR spectrum of LC-IV.

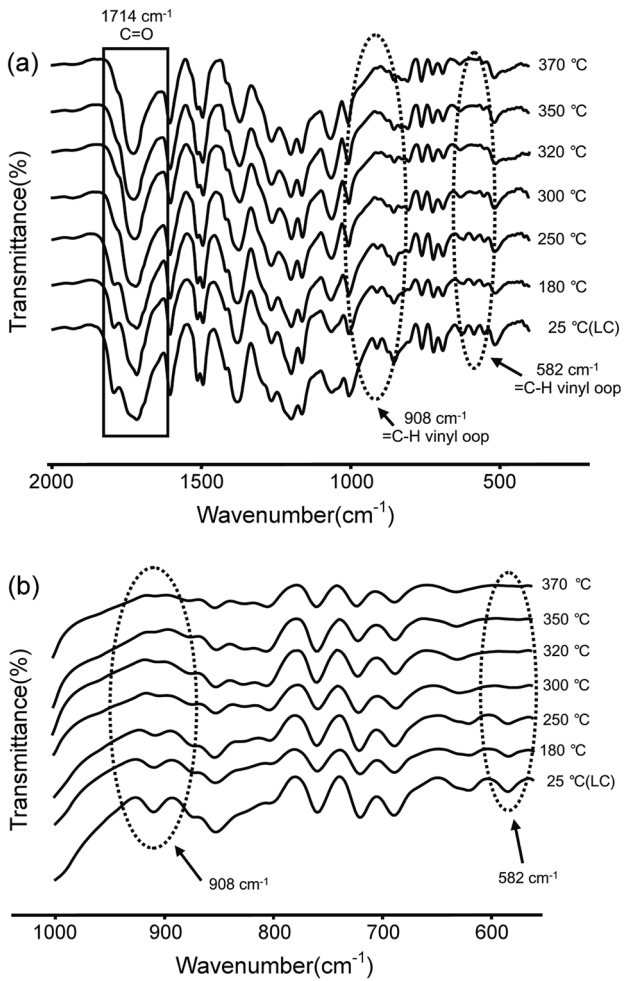


Figure 2. FTIR spectra of IV with different heat treatment temperatures: (a) 2000~500 cm^{-1} ; (b) 1000~600 cm^{-1} .

있듯이 구조적으로 볼 때 4가지 LC 모두 메소겐을 형성하는 구조에 메타(*meta*-)로 치환된 굵은 구조를 가지고 있다는 공통점이 있다. 액정은 L/D (length/diameter)의 비가 크기 때문에 액체 상태에서 그 결정 상태와 같은 배향을 가지고 있는 것이 특징이지만, 이런 굵은 구조는 결과적으로 L/D 비를 작게 하여 결정의 배향성을 파괴하는데 기여를 하게 된다. 반면 VIII의 경우에는 결정성을 보이지 못하는 VII 구조에 비해 월등히 견고하고 직선 구조(*para*-)인 비페놀 구조를 한 개 더 가지고 있기 때문에 결정성을 보이는 것으로 생각한다. 그러나 모든 LCT 필름의 WAXD 그림에서 경화 반응이 진행되면 그 배향성을 모두 잃게 되는 것을 볼 수 있다(Figure 3(b)). 이 결과는 Scheme 1에서 볼 수 있듯이 말단의 메틸 말레이미드의 가교 반응으로 인해 형성된 사슬이 무정형의 구조가 되기 때문으로 추측된다. 열처리에 의한 가교 반응으로 무정형이 되는 과정을 Figure 4에 도식화하여 보였다.

Figure 4에 구조 모식도와 함께 편광 현미경으로 관찰된

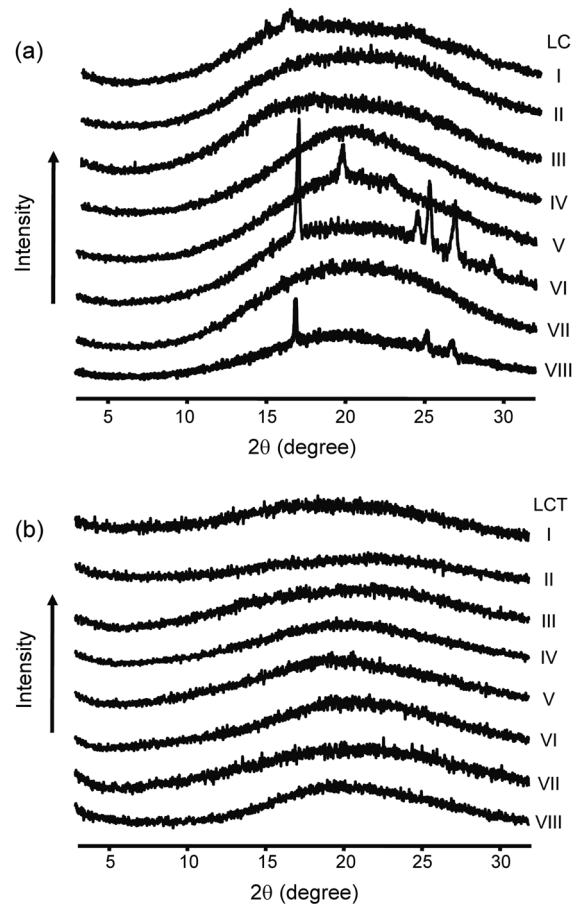


Figure 3. XRD patterns of (a) LCs; (b) LCTs.

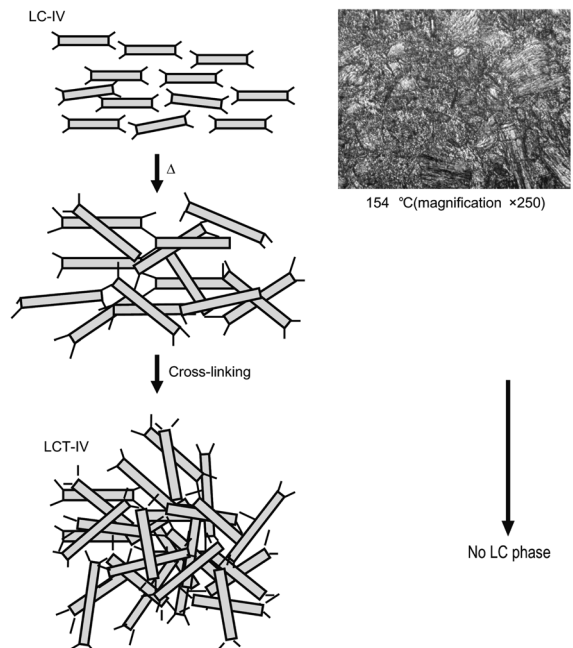


Figure 4. Schematic diagram of the crosslinking reaction during the heat treatment.

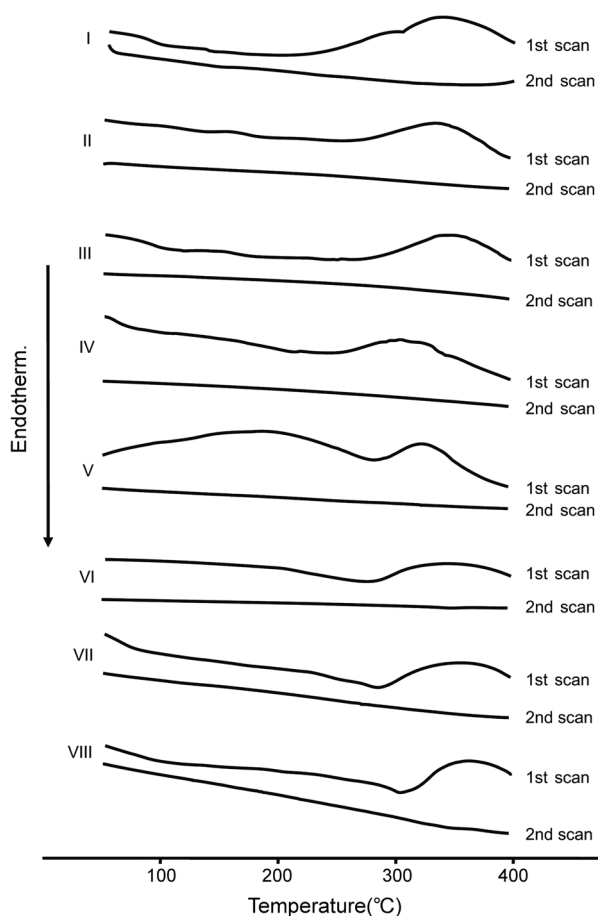


Figure 5. DSC thermograms of LCs.

그림을 보였다. 예를 들어, 열처리 전의 LC-IV를 편광현미경으로 관찰하였을 때는 곧은 메소겐 구조가 전체적으로 일정한 방향으로 배향하여 비록 약하지만 액정상을 보였지만, 높은 온도에서 가교가 완료되어 LCT가 되었을 때에는 메소겐 구조가 전체적으로 등방성(isotropic)의 배향을 하여 액정상이 나타나지 않게 된다. 이런 현상은 앞서 설명한 것과 같이 열처리에 의한 가교 반응이 완료되면 모든 LCT에서 액정상이 관찰되지 않았다.

LC의 열적 거동. 400 °C까지 가열 시 LC의 DSC 결과를 Figure 5에 보였다. 모든 LC들은 약 300 °C 이상에서 발열 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 LC의 가교 반응이 300 °C 이상에서 시작되는 것을 의미하며 앞서 설명된 FTIR과 동일한 온도에서 가교가 이루어 진다는 것을 다시 확인할 수 있었다(Figure 2). 발열 피크의 온도는 각 LC마다 조금씩 차이를 보이고는 있지만, LC 내에 방향족 고리가 비교적 많이 포함될수록 높은 온도를 보이는 것으로 확인되었다. 이에 따라서 비페닐 성분이 보다 많은 VI, VII 및 VIII 구조에서 다른 LC보다 비교적 높은 온도에서 발열 피크를 보여주고 있다.^{14,37} 모든 LC의

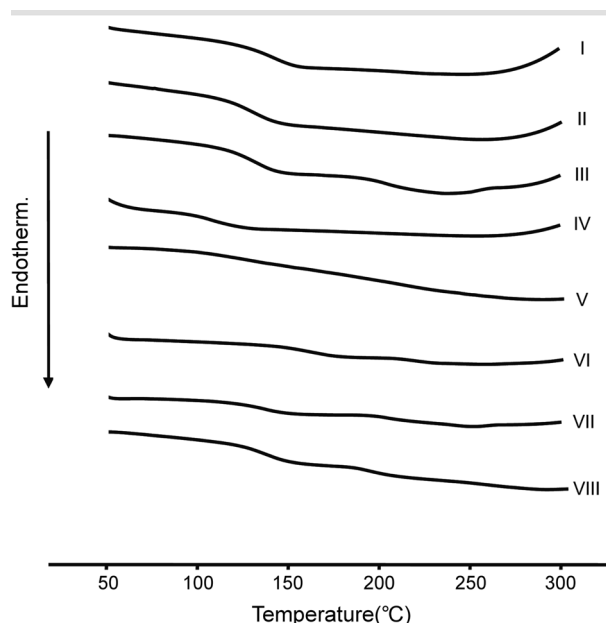


Figure 6. 2nd heating DSC thermograms of LCs(1st heating up to 200 °C).

Table 3. Thermal Properties of the LCs and LCTs

Sample	LC			LCT		
	T_g (°C)	Softening ^a (°C)	Solidification ^a (°C)	T_d^b (°C)	w_R^{600} (%) ^c	CTE ^d (ppm/°C)
I	145	128	282	418	72	n.o. ^e
II	132	123	287	420	73	33.93
III	133	125	290	384	67	32.72
IV	113	118	293	409	71	32.93
V	147	138	285	416	72	37.50
VI	161	139	296	418	75	38.54
VII	126	118	288	413	72	41.53
VIII	136	133	285	421	71	39.74

^aDetermined by polarized optical microscope. ^bAt a 2% initial weight-loss temperature. ^cWeight percent of residue at 600 °C. ^dTemperature range for CTE is 50~150 °C. ^eNot observed.

경우에 400 °C까지의 1차 가열에서 LC는 이미 가교 반응이 완료되어 2차 가열에서는 발열 피크가 관찰되지 않았다.

Figure 6은 자세한 T_g 를 보기 위해 1차로 200 °C까지 가열 후 실온까지 냉각하여 다시 300 °C까지 가열하여 얻은 2차 가열 DSC 결과이다. 곧은 구조의 LC들(I, V, VI)은 다른 LC 구조에 비해 비교적 높은 T_g 를 보였다. 이 세가지 구조에서는 다른 구조에 비해서 굽은 구조가 없고 매우 강직한 곧은 구조를 포함하기 때문에 사슬의 움직임이 어려워져 T_g 가 높아지게 된다(Table 3). 특히, *para*-치환된 곧

은 메소겐 구조이면서 비페닐을 포함하는 VI 구조의 경우에는 161 °C의 가장 높은 T_g 를 보여 주었으며, 구조 IV의 경우에는 가장 낮은 113 °C의 가장 낮은 T_g 를 보여 주었다. 이런 열적 성질과 액정 구조와의 상관 관계를 밝히기 위해 각 구조를 3D 프로그램으로 모식화시킨 그림을 Figure 7에 보였다. 예를 들어, 메소겐의 가운데에 *meta*-치환된 구조가 있는 IV의 경우에는 전체적으로 크게 굽은 구조를 보여주는 것에 반해, 구조 VI의 경우 직선형의 곧은 사슬 구조를 보여주고 있다. 이러한 구조적인 차이로 인해 IV와 VI의 T_g 가 무려 48 °C의 차이를 보여주게 된다. 이 밖에 연화점(T_{soft})과 고형화(T_{solid}) 온도는 편광 현미경을 사용하여 직접 육안으로 관찰하여 얻은 값으로, 각각 118~138 °C와 282~ 295 °C의 값을 보였다. 이 값들은 육안으로 관찰하였기에 더 자세한 설명은 생략하겠다.

LCT 필름의 열 중량 분석. Figure 8에 각 LCT의 TGA 그림을 보였고 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 구조 III을 제외한 모든 LCT 필름의 초기분해 온도(T_D)는 409~421 °C의 높은 온도에서 초기분해되는 매우 우수한 열 안정성을 보여 주었다. 시료 III이 특히 낮은 이유는 많은 굽은 구조를 가지고 있고, 특히 구조 VII 및 VIII과 비교할 때 전체적으로 방향족 고리 성분이 적기 때문으로 설명된다.

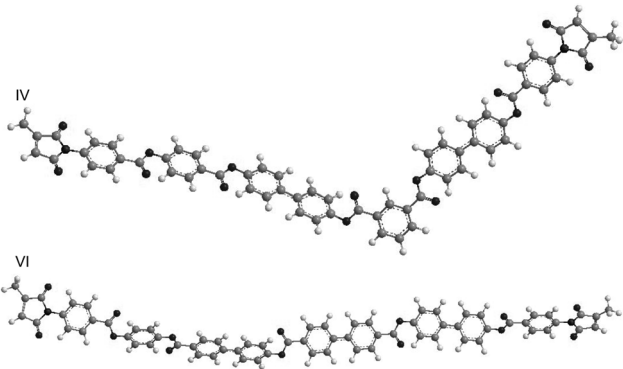


Figure 7. Comparison of 3D chemical structures of LC-IV and LC-VI.

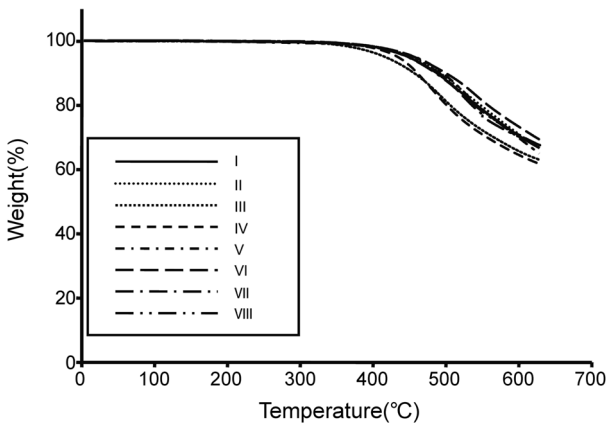


Figure 8. TGA thermograms of LCTs.

600 °C에서의 잔류량(w_R^{600})은 대체로 66~75%의 값을 보였으며, 대체로 굽은 구조나 방향족 고리 성분이 적고 짧은 구조를 포함할수록 열 분해에 좋지 않은 영향을 미친다는 것으로 확인할 수 있었다.

LCT 필름의 열팽창 계수. LCT 필름의 열팽창 계수를 Table 3에 보였다. CTE 값을 측정하기에 충분한 필름이 형성되지 않는 I을 제외한 나머지 LCT 필름들은 모두 32.72~41.53 ppm/°C의 CTE를 보였으며, 이 값은 열 안정성이 좋아 현재 플렉시블 디스플레이용 전자 재료로 사용되고 있는 폴리에스터 계통의 고분자나 투명 폴리이미드의 CTE(30~65 ppm/°C) 값과 비교해도 결코 낮은 수준이 아니다.^{38,39}

LCT는 굽은 구조에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 사슬 길이가 짧을수록 더 낮은 CTE 값을 보였는데 이는 사슬 길이가 짧게 되면 가교 시 더욱 촘촘한 그물구조를 형성하고 사슬간의 인력도 증가하게 되어 열 안정성이 더욱 좋아지게 된다. 그러나 가교가 이루어진 LCT 필름의 CTE 값은 사슬 내에 존재하는 굽은 구조에 대해 큰 차이를 보이지 않고 있다. 따라서 시료 II~IV의 구조가 V~VIII에 비해 대체로 낮은 값의 CTE를 보였고 가장 낮은 CTE값을 보인 LCT 필름은 III으로 32.72 ppm/°C의 값을 보였으며 가장 높은 CTE 값을 보인 LCT 필름은 VII으로 41.53 ppm/°C의 값을 보였다.

결론

모든 LC는 용융법으로 합성하였다. 합성된 LC는 NMP에 녹여 370 °C까지 열처리하여 가교된 필름을 만들었다. 대부분의 LC는 약한 결정성을 나타내었으며, FTIR과 DSC를 이용하여 370 °C에서 말단의 이중결합이 모두 가교됨을 확인할 수 있었다. 가교된 후에는 비결정성의 특성을 나타내었고, 가교된 LCT 필름은 사슬 길이와 구조에 따라 각각 다른 열적 특성을 보여주었다. 특히 T_g 와 w_R^{600} 에서는 L/D 의 비가 커서 전체적인 구조의 길이가 길수록, 강직한 막대형 사슬일 경우에 높은 열 안정성을 보여주었지만, CTE는 굽은 구조에 따라서는 큰 영향을 받지 않았고 사슬 길이에 대해 각각 다른 값을 보여 주었다.

이번 연구에서는 기존에 발표된 연구보다 다소 높은 CTE를 보여 주는 것은 사실이지만 좀 더 빠르고 간단한 합성방법을 통하여 기존 연구에 준하는 물성과 가공성이 높은 LCT 필름을 개발하였다.

감사의 글: 본 연구는 (주)삼성종합기술원의 연구비 지원에 의해 이루어졌음.

참고 문헌

1. T. S. Chung, M. Cheng, P. K. Pallathadka, and S. H. Goh, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 953 (1999).
2. Y.-H. Ahn and J.-H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1479 (2008).

3. H. Ramathal and A. Lawal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2457 (2003).
4. P. Sukananta and S. Buallek-Limcharoen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1337 (2003).
5. H. S. Chang, T. Y. Wu, and Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1536 (2002).
6. J.-I. Jin and C. S. Kang, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 937 (1997).
7. E. Somma and M. R. Novbil, *Macromol. Symp.*, **228**, 71 (2005).
8. Y.-W. Kwon, D. H. Choi, and J.-I. Jin, *Polymer(Korea)*, **29**, 523 (2005).
9. B. K. Chen, S. Y. Tsay, and J. Y. Chen, *Polymer*, **46**, 8624 (2005).
10. A. Jankowiak, A. Januszko, B. Ringstrand, and P. Kaszynski, *Liq. Cryst.*, **35**, 65 (2008).
11. W. Mormann, M. Bröcher, and P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3615 (1997).
12. C. Ortiz, R. Kim, E. Rodighiero, C. K. Ober, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **31**, 4074 (1998).
13. A. Knijnenberg, E. S. Weiser, T. L. StClair, E. Mendes, and T. J. Dingemans, *Macromolecules*, **39**, 6936 (2006).
14. D. Lincoln and E. Douglas, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1903 (1999).
15. A. P. Melissaris and M. H. Litt, *Macromolecules*, **27**, 2675 (1994).
16. M. H. Litt, W. T. Whang, K. T. Yen, and X. J. Quin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 183 (1993).
17. R. A. M. Hikmet and D. J. Broer, *Polymer*, **32**, 1627 (1991).
18. D. Klosterman, R. Chartoff, T. Tong, and M. Calaska, *Thermochim. Acta*, **396**, 199 (2003).
19. M. Iqbal, A. Kijnenberg, H. Pouli, and T. J. Dingemans, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 682 (2010).
20. C. Carfagna, E. Amendola, and M. Giamberini, *Compo. Struc.*, **27**, 37 (1994).
21. S. H. Cho, J. Y. Lee, and E. P. Douglas, *High Perform. Polym.*, **18**, 83 (2006).
22. H. Ishida and S. Ohbam, *Polymer*, **46**, 5588 (2005).
23. A. E. Hoyt and B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 3403 (1990).
24. A. E. Hoyt and B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 3417 (1990).
25. H. Korner, A. Shiota, C. K. Ober, and M. Laus, *Chem. Mater.*, **9**, 1588 (1997).
26. W. Mormann and J. G. Zimmermann, *Macromolecules*, **29**, 1105 (1996).
27. Y.-H. Ahn, M.-S. Jung, and J.-H. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **123**, 177 (2010).
28. H.-G. Moon, M.-S. Jung, and J.-H. Chang, *Macromol. Res.*, **19**, 2 (2011).
29. H.-G. Moon, Y.-H. Ahn, and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 369 (2010).
30. J.-I. Jin, J.-H. Chang, and H.-K. Shim, *Macromolecules*, **22**, 93 (1989).
31. J.-H. Chang, C. H. Ju, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 387 (2005).
32. A. Shiota and C. K. Ober, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 975 (1997).
33. W. Mormann and J. Zimmermann, *Liq. Cryst.*, **19**, 227 (1995).
34. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole, Thomson Learning Inc, Washington, USA, Chapter 7 (2001).
35. J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier Science Inc, New York, USA, Chapter 4 (1999).
36. L. Jin, T. Agag, and H. Ishida, *Eur. Polym. J.*, **46**, 354 (2010).
37. A. J. Gavrin, C. L. Curts, and E. P. Douglas, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4184 (1999).
38. M.-C. Choi, Y. Kim, and C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 581 (2008).
39. I. W. Choi and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 391 (2010).