



강직한 측쇄기를 갖는 반 유연성 액정폴리에스터의 합성 및 성질

박종률 · 이응재* · 윤두수*[†] · 방문수[†] · 최재곤**

공주대학교 신소재공학부, *조선이공대학교 생명환경화학공과, **조선대학교 생명화학고분자공학과
접수일(2013년 11월 6일), 수정일(2013년 11월 13일), 게재확정일(2013년 11월 18일)

Synthesis and Properties of Semi-flexible Liquid Crystalline Polyesters with Rigid Lateral Group

Jong-Ryul Park, Eung-Jae Lee*, Doo-Soo Yoon*[†], Moon-Soo Bang[†] and Jae-Kon Choi**

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea
[†]Dept. of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College University of Science & Technology,
Gwangju 501-744, Korea

**Dept. of Biochemical & Polymer Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received November 6, 2013, Revised November 13, 2013, Accepted November 18, 2013)

요약 : 주 사슬의 강직그룹의 하이드로퀴논 단위에 4-클로로벤조에이트기가 결합된 액정폴리에스터가 단위체인 2,5-다이(4-클로로벤조에이트)하이드로퀴논과 4,4'-디카복시- α, ω -디페녹시 알케인의 용액중합에 의하여 합성되었다. 합성된 중합체의 구조와 성질은 ¹H-NMR, FT-IR, DSC, TGA, POM에 의하여 조사되었다. 조사의 결과에 의하면, 중합체 사슬의 메틸렌기와 벌키한 치환기는 용해도나 열전이와 같은 성질에 큰 영향을 미쳤으며, 모든 중합체들은 편광현미경 관찰에서 약한 복굴절 현상을 갖는 네마틱 액정상상의 texture를 나타내었고, 매우 좁은 액정상 온도구간을 나타내었다.

ABSTRACT : A series of liquid crystalline polyesters containing the 4-chloro benzoate group on the hydroquinone unit of rigid group were synthesized through solution polymerization of 2,5-di(4-chlorobenzoate)hydroquinones and 4,4'-dicarboxy- α, ω -diphenoxy alkane. The structure and properties for synthesized polymers were investigated by ¹H-NMR, FT-IR, DSC, TGA, and POM. As result of investigations, The presence of the methylene group and bulky lateral groups in polymer chain have a great influence on the properties of polymers such as solubilities and thermal transitions. The optical textures of polymers revealed a weak birefringence in the melt and indicated that they form nematic mesophase. All polymers have very narrow mesophase temperature ranges.

Keywords : liquid crystalline polyester, x-shaped rigid group, mesogenic unit, methylene spacer

I. 서론

열방성 액정폴리에스터는 기계적 성질과 열적성질의 측면에서 균형잡힌 고분자 재료로서 상업적으로나 학술적으로 많은 관심의 대상이 되어 왔다.

고분자 재료를 응용하는데 있어서 가장 중요한 열적성질로서 용융전이온도 (melting temperature, T_m)를 들 수 있으며, 이로 부터 고분자 재료의 가공방법과 사용온도가 결정된다. 대부분의 열방성 액정고분자 (Thermotropic Liquid Crystalline Polymer, TLCP)는 분자사슬 중에 메소젠 (mesogen)이라 불리는 강직사슬구조, 유연격자와 연결기로 구성되며, 이들 각각의 구조들이 적절히 조합되어 있는 중합체 분자구조를 설계하여 합성한다

면 원하는 물성이 잘 조절된 중합체를 얻을 수 있다.^{1,2}

그러나, 중합체 내의 강직그룹의 큰 선형성은 고분자 사슬들의 충전 (packing)을 쉽게 하고 움직임을 어렵게 한다. 이로 인하여 중합체들은 큰 사슬 간 2차결합력을 갖게 되고 용융 또는 용해성이 낮게 되어 가공성이 나쁘게 된다. 이러한 결과로서 중합체 재료의 가공 및 응용의 범위가 제한적이게 된다. 강직그룹을 갖는 중합체들의 용융가공성을 개선하기 위한 다양한 방법들이 연구되어 왔다. 중합체 사슬에 유연격자를 도입하거나, 굵은 구조의 선형성이 낮은 강직사슬구조를 도입하거나, 강직사슬구조에 벌키한 치환기를 도입함으로써 중합체는 액정성을 잃지 않으면서 용융전이온도를 낮추어 가공성을 향상시킬 수 있음을 많은 연구에서 보고하였다.^{1,3,4}

선행 연구결과⁵⁻⁸에서, 중합체의 방향족 고리에 치환기가 도입되면 치환기가 없는 중합체보다 더 낮은 전이온도를 나타내

[†]Corresponding Author. E-mail: dsoyon@cst.ac.kr, msbang@kongju.ac.kr

며, 결합된 치환기가 더 벌키하거나, 유연한 결사슬의 길이가 더 긴 경우의 중합체들은 더 낮은 용융전이온도를 나타내었음을 보고하였다.

주사슬의 방향족 고리에 알콕시기가 말단에 결합되어 있는 벤조에이트 치환기를 갖는, 즉, X-모양의 강직구조를 갖는 단독 또는 공중합체들을 합성하여 이들의 물성을 연구하여 보고한 결과에 의하면, 방향족을 함유한 치환기가 도입된 X-자 모양의 강직구조를 함유하고 있는 중합체들은 액정상을 나타내었으며, 치환기가 없는 선형의 액정중합체보다 더 낮은 용융전이온도를 나타내었음을 보고하였다.⁹⁻¹²

본 연구에서는 중합체의 주사슬에 X-자 모양의 강직그룹과 다양한 길이의 메틸렌기를 유연격자로 갖는 중합체를 설계합성하여, 이 중합체들의 열적성질, 용해성, 액정성 등을 조사하였다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 시약인 ethyl-4-hydroxybenzoate, α, ω -dibromoalkane은 Aldrich사 제품을, 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, 4-chlorobenzoyl chloride는 TCI 제품을 그대로 사용하였다. 용매로서 pyridine, 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE)는 Aldrich사의 제품을 그대로 사용하였으며, tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane, thionyl chloride는 각각의 표준정제방법을 이용하여 정제 후 사용하였다.

합성된 화합물과 중합체의 구조분석은 IR spectrometer (Perkin Elmer Spectrum 1000), ¹H-NMR spectrometer (JEOL JNM-AL 300), 열분석 및 액정성을 조사하기 위하여 differential scanning calorimetry (DSC, TA DSC Q20), thermogravimetry analyser (TGA, TA TGA Q50), polarizing optical microscope (POM, Leitz ortholux), hot stage (Linkam TP 92)를 이용하였다.

2. 단위체 및 중합체의 합성 및 구조확인

단위체 및 중합체의 합성은 Figure 1과 2의 합성경로에 따라 진행하였으며, 본 연구에서 사용된 단위체인 2,5-다이(4-클로로벤조에이트)하이드로퀴논 (M-Cl) 합성은 문헌 10, 13을 참고하였으며, 4,4'-다이카복시- α, ω -다이페녹시알케인의 합성은 문헌 14의 방법으로 합성하였다. 중합체의 합성은 아래 반응식과 같이 용액중합법으로 행하였으며, TCE/피리딘을 용매로 사용하였다. Figure 3과 4는 합성된 화합물들의 IR과 ¹H-NMR 스펙트라를 나타내었다.

2.1 2,5-di(4-chlorobenzoate)-1,4-benzoquinone, (Q-Cl)

얼음중탕상에서 500 mL 플라스크에 2,5-다이하이드록시

-1,4-벤조퀴논 5 g (3.57×10^{-2} mol)을 THF 150 mL에 완전하게 용해시키고, THF/피리딘 (= 200 mL/2 mL)에 용해시킨 4-클로로벤조일클로라이드 12.49 g (7.14×10^{-2} mol)을 적하깔대기를 이용하여 천천히 적하시키고 13 h 교반시키면서 반응시키면 노란색의 침전물이 생성된다. 반응 후 반응물을 1000 mL의 차가운 증류수에 붓고, 침전된 생성물을 여과하여 증류수로 수차례 세척 후 건조하고, 다이옥산으로 재결정하여 노란색의 결정을 얻었다. 생성물의 mp는 251.4 °C, 수율은 78%였다. IR (KBr, cm⁻¹) : 1667~1687 (quinone C=O), 1733~1756 (ester C=O), 1088 (Ar-Cl). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm) : 8.15 (4H, C(=O)-Ar), 8.07 (2H, quinone ring), 7.70 (4H, Cl-Ar).

2.2 2,5-di(4-chlorobenzoate)hydroquinone (M-Cl)

500 mL 플라스크 내에서 합성된 2,5-다이(4-클로로벤조에이트)-1,4-벤조퀴논 2.5 g (5.99×10^{-3} mol)을 25 mL의 뜨거운 다이옥산에 용해시키고, 이를 강하게 교반하면서 다이옥산 첨가량의 10배의 10% Na₂S₂O₄ 수용액을 천천히 적하시킨다. 첨가

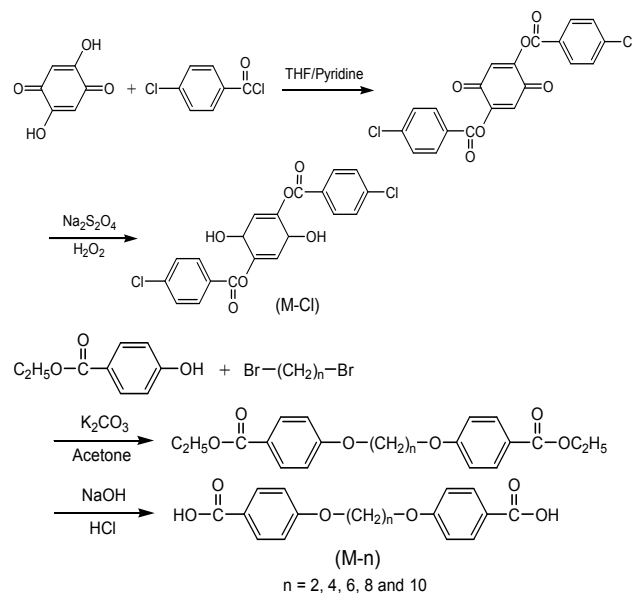


Figure 1. Synthetic routes of monomers.

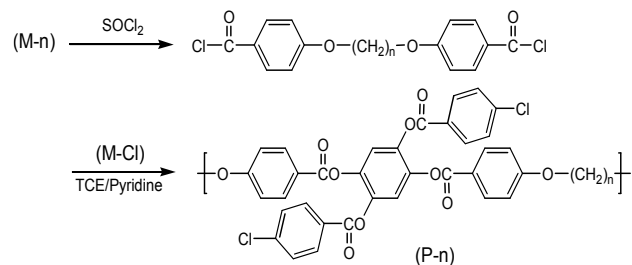


Figure 2. Synthetic routes of polymers.

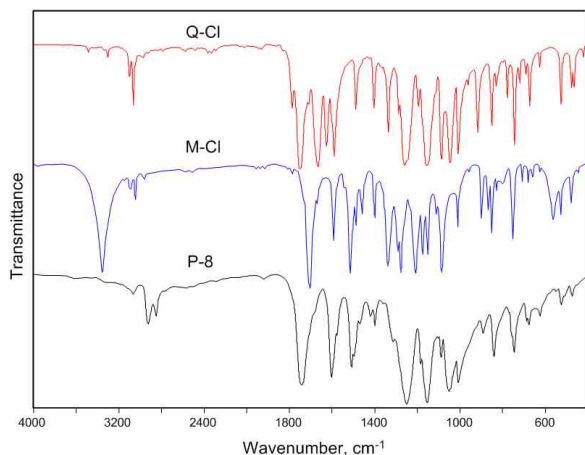


Figure 3. IR spectra of Q-Cl, M-Cl and P-8. (KBr)

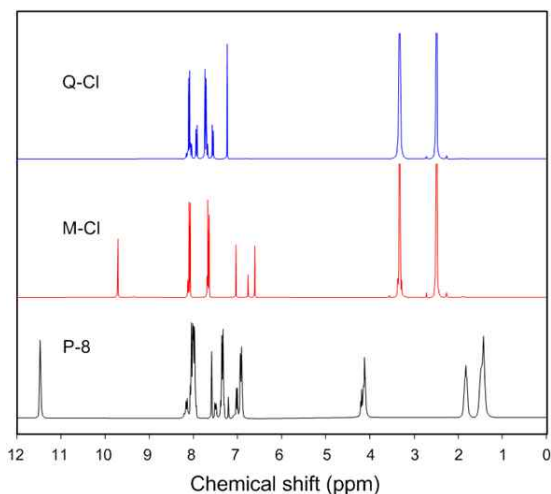


Figure 4. ¹H-NMR spectra of Q-Cl, M-Cl and P-8. (DMSO-d₆ or CF₃COOD)

후 1시간동안 상온에서 교반시키고 여과하여, 물로 수차례 세척하고, 건조시킨 후 다이옥산으로 재결정하여 분홍색의 결정을 얻었다. 생성물의 mp는 309.4 °C, 수율은 84%였다.

IR (KBr, cm⁻¹) : 3400 (OH), 1733~1756 (ester C=O), 1088 (Ar-Cl). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm) : 9.48 (OH), 8.16 (4H, C(=O)-Ar), 7.64 (4H, Cl-Ar). 6.82 (2H, hydroquinone ring).

2.3 Polymer (P-n)

모든 중합체들은 동일한 방법으로 중합되었으며, 중합체 P-8를 예를 들어 기술하면 다음과 같다. 단위체인 4,4'-다이카복시-1,8-다이페녹시옥테인 (M-8) 1 g (2.59 x 10⁻³ mol)을 과량의 SOCl₂ 3 mL를 가하여 2 h 동안 환류시킨 후, 과량의 SOCl₂는 감압하에서 제거하고, 생성된 산염화물을 TCE 9 mL에 용해시킨다. 또 다른 용기에 2,5-다이(4-클로로벤조에이트)-1,4-하이드로퀴논 (M-Cl) 1.085 g (2.59 x 10⁻³ mol)을 TCE/피리딘

(= 6.5 mL/ 4.5 mL)에 용해시키고, 적하깔대기를 이용하여 반응기내로 천천히 적하하여 반응시켰다. 반응물은 80 °C에서 10 h 동안 강하게 교반하며 반응시키고, 메탄올에 떨어뜨려 생성물을 침전시켰다. 이 생성물은 메탄올로 수차례 세척하고, 생성된 중합체는 아세톤으로 24 h 동안 속슬랫하고, 진공 오븐에서 건조시킨다. 생성물의 수율은 87%였다.

IR (KBr, cm⁻¹) : 1730 (ester, C=O), 2900 (aliphatic, C-H), 1088 (Ar-Cl). ¹H-NMR (CF₃COOD, ppm) : 1.4~1.8 (12H, -CH₂-), 4.1 (4H, -OCH₂-), 6.9~7.3 (6H, O-Ar), 8.0~8.1 (8H, C(=O)-Ar), 7.5~7.6 (4H, Ar-Cl).

III. 결과 및 고찰

1. 중합체의 점성도 및 용해도

Table 1은 중합체들의 고유점성도와 용해도를 조사한 결과이다. TCE를 용매로 사용하여 25 °C 항온조에서 측정된 중합체들의 고유점성도 값은 0.35~0.66 dL/g의 값으로 비교적 낮은 분자량의 중합체들이 합성되었음을 알 수 있다. 이는 중합체들이 같은 중합조건에서 합성되었음을 고려해 볼 때, 단위체인 2,5-다이(4-클로로벤조에이트)하이드로퀴논의 벌키한 4-클로로벤조에이트기의 입체장애가 중합반응성에 영향을 미쳤을 것으로 예상된다. 이는 본 연구에서 합성된 중합체와 유사한 구조의 중합체를 연구한 다른 연구들에서도 같은 결과를 보고하였다.^{9,10}

본 실험에서 합성된 중합체들의 용해도를 조사해 본 결과, 사용된 대부분의 용매에 용해가 잘 되는 것으로 조사되었는데, 이는 중합체 내의 벌키한 치환기인 4-클로로벤조에이트기와 비극성의 유연한 메틸렌 그룹의 존재 때문인 것으로 볼 수 있다. 중합체 분자의 이러한 구조적인 요인은 중합체 사슬의 팩킹을 어렵게 하고, 2차결합력을 낮추어 용매분자들이 중합체 속으로 쉽게 침투할 수 있게 하여 용해도를 증가시킨다. 특히, 메틸렌 그룹의 길이가 길수록 용해성이 높아지는데, 메

Table 1. Inherent Viscosity^a and Solubility^b of Polymers

Polymers	η_{inh}	CHCl ₃	TCE	THF	Pyridine	DMAc	DMF	DMSO	H ₂ SO ₄
P-2	0.35	△	○	△	○	○	○	○	○
P-4	0.36	△	○	△	○	○	○	○	○
P-6	0.49	○	○	○	○	○	○	○	○
P-8	0.66	○	○	○	○	○	○	○	○
P-10	0.39	○	○	○	○	○	○	○	○

^a Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5 g/dL in a TCE at 25 °C.

^b ○ : Soluble on heating
 △ : Partially soluble on heating
 × : Insoluble

틸렌 그룹의 길이가 짧은 중합체 P-2와 P-4의 경우 다른 중합체들에 비하여 용액점성도 값이 더 낮음에도 불구하고, 낮은 용해성을 보여 주고 있다.

2. 열적성질

Figure 5와 6, Table 2는 합성된 중합체들의 DSC 열곡선과 이로부터 얻어진 열전이 온도 등의 열역학적인 값들을 정리하였다. DSC 측정은 질소분위기하에서 10 °C/min의 가열과 냉각 속도로 측정되었다. Figure 5는 중합체들의 1차 가열곡선으로서 모든 중합체들은 흡열 피크를 나타내었으나, 2차 가열곡선의 경우 피크의 위치나 크기가 다른데, 이는 용매 중에서의 결정화와 용융상태에서의 결정화 메카니즘이 다를 것을 보여 주고 있다.

중합체의 유리전이온도 (T_g)는 1차 가열곡선에서는 확인할

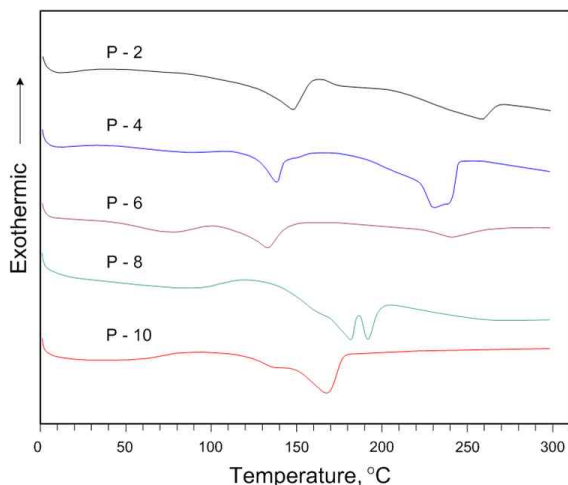


Figure 5. DSC 1st heating thermograms of polymers.

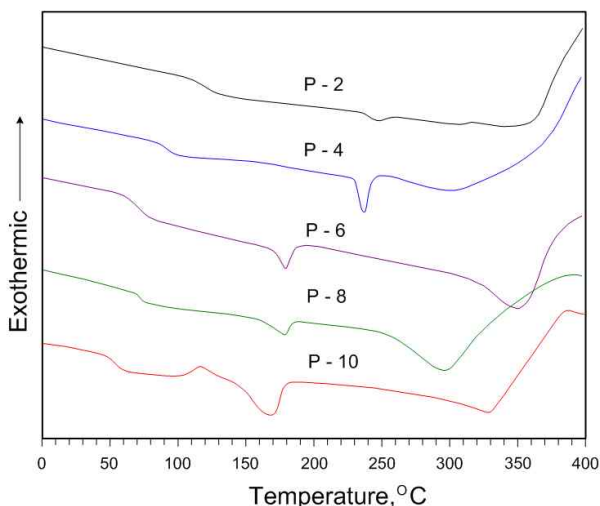


Figure 6. DSC 2nd heating thermograms of polymers.

Table 2. Yields and Properties of Polymers

Polymers	yield (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_i^a (°C)	ΔH_m (J/g)
P-2	85.3	119	246	255	0.7
P-4	86.0	94	237	244	2.9
P-6	80.2	64	179	248	1.9
P-8	84.3	70	178	196	1.0
P-10	87.1	54	169	183	9.4

^aThe values were observed by melting point apparatus and polarizing optical microscope.

수는 없으나, 2차 가열곡선에서는 분명한 기울기를 갖는 T_g 를 확인할 수 있다. 메틸렌 길이가 가장 짧은 중합체 P-2의 T_g 는 119°C, 가장 긴 P-10이 54°C로 메틸렌기의 길이질수록 점차적으로 낮은 값을 보여 주고 있다. 중합체의 용융전이온도 (T_m)는 DSC 열곡선과 용융점 측정기를 이용하여 조사하였는데, 메틸렌기의 길이가 길수록 낮아지는 경향을 보여 주고 있다. 중합체의 용융전이를 위한 ΔH_m 값은 9.4 J/mole 이하로서 매우 낮은 결정성을 갖는 중합체들임을 알 수 있었다. 이는 주사슬에 결합되어 있는 벌키한 4-클로로벤조에이트기의 존재와 유연격자의 길이 때문이라 할 수 있다. 합성된 중합체들을 용융점 측정기와 편광현미경 (POM) 관찰에서 중합체에 따라 정도의 차이는 있지만 액정성을 갖는 것으로 확인되었으나 DSC 열곡선 상에서는 이들의 등방화를 위한 전이온도는 확인할 수가 없었다. 따라서 Table 2에 있는 T_i 값은 용융점측정기 상에서의 stiro-palescence와 POM에서 복굴절현상이 사라지는 대략적인 온도의 값을 나타내었다.

Figure 7와 Table 3은 합성된 중합체들의 TGA와 derivative thermogravimetry (DTG) 곡선과 이로부터 얻어진 열중량분석 값이다. TGA는 질소분위기하에서 10 °C/min의 가열속도로 700°C까지 수행되었다. 각 중합체들의 5 wt%의 무게감소를 나타내는 초기분해온도를 살펴보면, 모든 중합체들이 275~296°C의 낮은 분해온도를 나타내었다. DTG 곡선에 의하면 중합체의 주사슬의 분해로 보이는 강한 피크의 낮은 온도쪽에서 또 다른 열분해의 진행을 보여 주는 작은 크기의 1차 분해 피크를 보여 주고 있다. 1차 분해시 감소된 무게감소율을 확인해 보면, 중합체내의 강직그룹의 말단에 결합되어 있는 염소 원자의 계산된 무게비인 8.9~10.3 wt%와 유사한 값을 나타내고 있다. 이로서 중합체들의 열분해는 주사슬의 분해에 앞서 치환기의 말단으로부터 분해가 진행됨을 알 수 있다. 또한 70 0°C에서의 잔류량은 중합체의 메틸렌기의 길이가 길수록, 즉, 방향족 고리의 함량이 적을수록 작아지는 경향을 나타내고 있다.

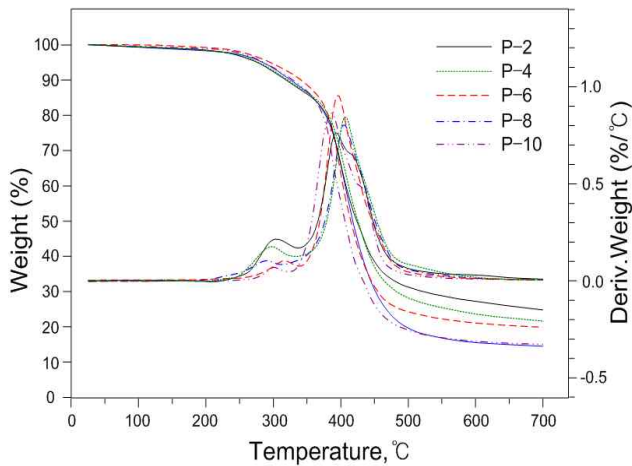


Figure 7. TGA thermograms of polymers.

Table 3. Thermogravimetric Analyses of Polymers.

Polymers	5% T_d^a	Weight loss ^b (%)		Residue ^d (wt%)
		Calcd ^c	Found	
P-2	275	10.3	11.7	24.7
P-4	276	9.9	11.0	21.6
P-6	296	9.6	9.8	19.8
P-8	284	9.2	9.5	14.3
P-10	286	8.9	8.3	15.0

^a Initial 5% weight loss temperature.

^b Weight loss percent at 1st degradation.

^c End group (-Cl) wt% of substituents.

^d Weight percent of residue at 700 °C.

3. 중합체의 액정성

합성된 중합체들의 액정성은 DSC 열곡선을 기초로 하여, 용융점 측정기와 편광현미경 관찰로부터 확인되었으며, 관찰 결과로서 모든 중합체들은 액정중합체임을 알 수 있었다. 중합체들의 액정상 온도구간 ($\Delta T = T_i - T_m$)은 P-6가 약 70°C이고, 그 외의 중합체들은 20°C 이내로 좁은 온도구간을 나타내었는데, 이는 P-2, P-4 에서는 결사슬의 영향에 의해서 떨어진 액정성을 유연격자가 액정배향을 할 수 있도록 하는데 충분한 길이가 되지 못한 것 같고, P-6 에서는 분자 구조가 액정 배향을 할 수 있을 정도로 격자의 길이가 적당해 진 것으로 생각되며, P-8 부터는 격자의 길이가 너무 길어 오히려 메소젠들의 배향을 방해하여 점차 액정 구간이 짧아지는 것으로 보인다. 또한 중합체들은 액정상 온도구간 영역에서 분해를 동반하는 매우 불안정한 액정상을 나타내었다. Figure 8은 중합체들 중 P-4와 P-6의 편광현미경 사진을 보여 주고 있다. P-4의 경우, 액정상 온도구간이 좁고, 액정성도 약하여 특징적인 액정상 texture를 촬영하기가 어려웠으며, P-6를 제외한 다른 중합체들도 이와

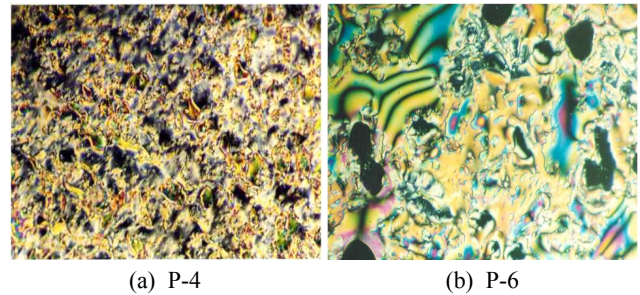


Figure 8. Photomicrographs of polymer (P-4) and (P-6). (magnification 200x)

유사한 이미지를 보여 주었다. P-6의 경우, 네마틱 액정상을 나타내는 Schlieren texture를 보여 주고 있으며, 용융점측정기 상에서 강한 stir opalescence를 나타내었다.

IV. 결론

중합체의 주사슬에 X-자 모양의 강직그룹과 다양한 길이의 메틸렌기를 유연격자로 갖는 중합체를 설계하여, 합성된 중합체들의 물성을 조사한 결론은 다음과 같다. 합성된 중합체들의 수율은 80.2~87.1% 였으며, 고유점성도는 0.35~0.66 dL/g으로서 낮은 점성도를 갖는 중합체들이 합성되었음을 알 수 있었다. 중합체들의 용해성은 조사에 사용된 대부분의 용매에 잘 용해되었으며, 측정된 열전이온도는 중합체 주사슬의 메틸렌기의 길이가 길수록 낮아지는 경향을 나타내었다. 그리고, 중합체들은 300°C 이하에서 초기분해가 일어나는 낮은 열안정성을 나타내었다. 특히, 합성된 대부분의 중합체들은 좁은 액정상 온도구간을 갖는 약한 액정성을 갖는 중합체로 확인되었다. 중합체의 이러한 특성들은 중합체의 하이드로퀴논단위에 결합되어 있는 벌키한 4-클로로벤조에이트기와 유연격자인 메틸렌기의 존재 때문이라 할 수 있으며, 중합체의 X-자 모양의 강직구조 전체가 메소젠으로 작용하는 것은 아닌 것으로 판단된다.

References

1. Y. W. Kwon, D. H. Choi, and J. I. Jin, "Liquid crystalline aromatic polyesters" *Polymer(Korea)*, **29**, 523 (2005).
2. D. Y. Kim, "Main chain liquid crystalline polymers", *Polym. Sci. Technol.*, **2**, 415 (1991).
3. N. Khan, D. M. Price, and Z. Bashir, "Synthesis and meso-phase characterization of liquid crystalline polyesters with bulky, rigid, lateral substituents", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **32**, 2509 (1994).
4. J. Watanabe, N. Sekine, T. Nematsu, and M. Sone, "Rigid-rod polyesters with flexible side chains. 6. Appearance of hexagonal columnar as a consequence of microsegregation of aromatic

- main chains and aliphatic side chains”, *Macromolacules*, **29**, 4816 (1996).
5. W. R. Lenz, A. Furukawa, P. Bhowmik, R. O. Garay, and J. Majnusz, “Synthesis and characterization of extended rod thermotropic polyesters with polyoxyethylene pendant substituents”, *Polymer*, **32**, 1703 (1991).
 6. V. Vijayanathan, V. S. Prasad, and C. K. S. Pillai, “Synthesis and thermal behavior of thermotropic terpolymers based on 8-(3-hydroxyphenyl) octanoic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, and substituted hydroquinones”, *J. Appl. Poly. Sci.*, **82**, 1021 (2001).
 7. J. Y. Song, Y. K. Yun, and J. I. Jin, “Synthesis and characterization of a series of wholly aromatic copolyesters containing 2-(α -phenylisopropyl)- hydroquinone moiety”, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **37**, 881 (1999).
 8. E. J. Lee and M. S. Bang, "Effects of Alkoxy Side Chain on the Properties of Wholly Aromatic Liquid Crystalline Polyesters with Biphenylene Units" *J. Korea Acad. Ind. Coop. Soc.*, **11**, 4041 (2010).
 9. M. Bagheri and R. Z. Rad, "Synthesis and characterization of main chain liquid crystalline polyesters containing 2,5-Bis(4-hexyloxybenzoyloxy)hydroquinone and terephthalate units", *Iran. Polym. J.*, **15**, 477 (2006).
 10. C. Li, X. Xie and S. Cao, “Synthesis and characterization of liquid crystalline copolyesters containing horizontal and lateral rods in main chain”, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 178 (2002).
 11. W. I. Wu, Z. F. Li, Q. F. Zhou, M. L. Ye, and M. Xu, "Transitions and morphology of main-chain liquid crystalline polymers with x-shaped mesogens" *Chinese J. Polym. Sci.*, **12**, 337 (1994).
 12. Z. F. Li, L. Li, S. A. Zhang, S. J. Zheng, S. K. Cao, L. T. Zhao, and Q. F. Zhou, "Synthesis and characterization of main chain aromatic liquid crystal copolyesters with x-shaped and rod-shaped mesogenic units" *Chinese J. Polym. Sci.*, **16**, 48 (1998).
 13. R. G. Jones and H. A. Shonle, “The preparation of 2,5-dihydroxyquinone”, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1034 (1945).
 14. A. C. Griffin and S. J. Havens, "Mesogenic polymers. III. Thermal properties and synthesis of three homologous series of thermotropic liquid crystalline "Backbone" polyesters" *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **19**, 951 (1981).