

## 三聚磷腈为核的 A3B3 六杂臂偶氮苯星型聚合物的 合成及其热致液晶行为研究\*

周波轩 张兴宏\*\* 孙学科 傅智盛 王 齐 范志强 戚国荣

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

**摘 要** 通过聚乙二醇单甲醚钠盐(MPEG-Na)和 4-甲氧基-4'-(6-羟基己氧基)偶氮苯钠盐(AZO-Na)与六氯三聚磷腈的分步取代反应,合成了含偶氮苯基团的 A3B3 六杂臂星型聚合物 $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$ 和 $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$ .采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、核磁共振谱( $^1\text{H-NMR}$ )和凝胶渗透色谱(GPC)手段确证了聚合物的基本结构,所得两种聚合物为接近单分散的多杂臂星型聚合物.采用热分析(DSC)和热台偏光显微镜(POM)研究了两种星型聚合物的热转变行为.结果表明, $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$ 具有可逆的热致液晶转变行为( $T_{\text{S-N}} = 60.5^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{N-I}} = 104.7^\circ\text{C}$ ),为双向性液晶聚合物.而对于 $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$ ,观察不到液晶相转变行为, $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$ 聚合物中柔性 PEG 链段含量过高可能导致其偶氮苯链段难局部有序而不能呈现液晶相转变.

**关键词** 杂臂星型聚合物,偶氮苯,磷腈,液晶

近年来,由于含偶氮苯结构的聚合物在信息存储、光驱动电子开关、非线性光学材料、铁电液晶材料及电光显示材料等方面具有巨大的应用潜力,成为功能高分子合成领域的热点研究问题.其中具有不同分子结构和拓扑结构的含偶氮苯结构聚合物的合成及其应用于液晶性高分子<sup>[1~4]</sup>和光响应性高分子<sup>[5~9]</sup>的研究被人们广泛关注.

按含偶氮苯基聚合物的分子结构,大致可将其分为 4 类,一是含偶氮苯单元结构的均聚物,即先合成含可聚合基团的偶氮苯类单体,再聚合得到偶氮苯均聚物,如赵越等<sup>[10]</sup>将偶氮苯单元引入噻吩单体,合成了含偶氮苯侧链的噻吩均聚物;二是含偶氮苯单元结构的无规共聚物,Han 等<sup>[11]</sup>在含硅的丙烯酸酯类单体中引入偶氮苯,采用传统自由基聚合方法合成了可应用于光储存器材料的含硅和偶氮苯基的无规共聚物;三是含偶氮苯单元结构的线形嵌段共聚物,Ikeda 等<sup>[3]</sup>通过原子转移自由基聚合方法(ATRP)合成了具有液晶和光敏双重响应性的聚丙烯酸酯类嵌段共聚物;四是含偶氮苯单元结构的星型聚合物,Allcock 等<sup>[12,13]</sup>通过取代反应将偶氮苯分子引入三聚磷腈环,制得了具有液晶性能的均臂聚合物.颜德岳<sup>[14]</sup>、周其凤<sup>[15]</sup>等各自通过原子转移自由基聚合方法(ATRP)合成了带偶氮苯侧链的四均臂星型液晶

聚合物.前 3 种含偶氮苯单元结构的高分子为线形聚合物,偶氮苯单元存在于聚合物的侧链,且大多是采用自由基聚合技术得到.相对于线形聚合物,第四类所述的星型聚合物由于其特殊的分子结构,在溶液自组装、结晶和机械性能等方面都有较多独特的优势,引起了较多关注.然而有关这类含偶氮苯单元结构星型聚合物研究的报道较少,且所报道的聚合物大多为均臂聚合物.目前尚鲜见有关含偶氮苯基的多杂臂星型聚合物的报道.

本文以六氯三聚磷腈为核,利用六氯三聚磷腈同一磷上两个氯在亲核反应过程中的活性差异<sup>[16~19]</sup>,通过聚乙二醇单甲醚钠盐(MPEG-Na)和偶氮苯单体钠盐(AZO-Na)与六氯三聚磷腈分步取代的方法合成具有亲水(MPEG)和亲油链段(AZO)的 A3B3 六杂臂偶氮苯星型聚合物,并主要研究了该新型聚合物的热转变行为.

## 1 实验部分

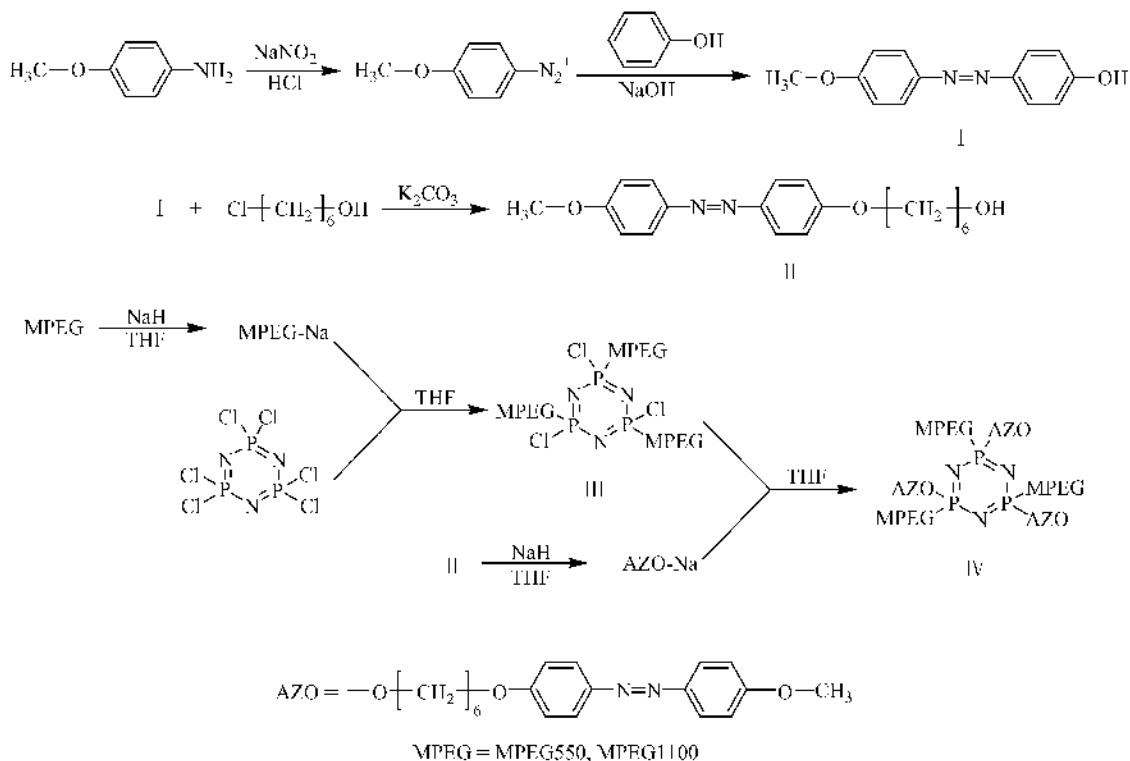
### 1.1 试剂与仪器

六氯三聚磷腈根据文献<sup>[20]</sup>合成,使用前经石油醚重结晶两次,再减压升华( $55^\circ\text{C}$ , 100 Pa)提纯;聚乙二醇单甲醚( $M_w = 550$ , J&K;  $M_w = 1100$ , Fluka)使用前经甲苯共沸除水,再  $45^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h 后使用;对甲氧基苯胺(AR, Aladdin)、亚硝酸

\* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿;2009-02-02 收稿,2009-02-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 20704034)和中国博士后科学基金(基金号 20060400339)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: xhzhang@zju.edu.cn

钠(AR, 国药)、苯酚(AR, 国药)、6-氯正己醇(99%, 工业品)、氢化钠(60%, Aladdin)等直接使用; 四氢呋喃(THF)使用前经金属钠回流干燥, 氮

气保护下蒸出使用; 三乙胺( $\text{NEt}_3$ )使用前经氯化钙回流干燥, 氮气保护下蒸出使用. 聚合物的合成路线如示意图 1 所示.



Scheme 1 The synthetic route for  $[\text{NP}(\text{MPEG})(\text{AZO})]_3$

采用凝胶渗透色谱仪(PL-GPC 220)测定聚合物的分子量和分子量分布, 四氢呋喃为淋洗液,  $35^\circ\text{C}$ 下测定; 采用傅立叶红外光谱仪(Bruker Vector 22)表征各步产物的官能团结构(KBr粉末压片法或溶液涂膜法); 采用核磁共振波谱仪(Advance2B 400 MHz)表征各步产物结构, 氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标,  $35^\circ\text{C}$ 下测定; 采用差示扫描量热仪(TA Q200)测定聚合物热行为, 条件是先以  $10\text{ K/min}$  从  $-40^\circ\text{C}$  升至  $250^\circ\text{C}$ , 恒温  $1\text{ min}$ , 然后以  $10\text{ K/min}$  降至  $-40^\circ\text{C}$ , 再以  $10\text{ K/min}$  升至  $250^\circ\text{C}$ , 载气为高纯氮气(99.999%), 流速  $50\text{ mL/min}$ . 采用热台偏光显微镜(OLYMPUS BX51)观察  $[\text{NP}(\text{MPEG})(\text{AZO})]_3$  液晶转变情况, 测试条件为, 先以  $30\text{ K/min}$  从室温升至  $140^\circ\text{C}$ , 恒温  $5\text{ min}$ , 然后以  $30\text{ K/min}$  降至  $95^\circ\text{C}$ , 恒温观察, 最后以  $30\text{ K/min}$  降至  $45^\circ\text{C}$ , 恒温观察.

## 1.2 六杂臂聚合物 $[\text{NP}(\text{MPEG})(\text{AZO})]_3$ 的合成

4-甲氧基-4'-羟基偶氮苯( I )和 4-甲氧基-4'-

(6-羟基己氧基)偶氮苯( II )的合成详见文献[21, 22]. 为叙述方便, 本文将用 MPEG550 和 MPEG1100 合成的六杂臂偶氮苯聚合物分别记为  $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$  和  $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$ .

$[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$  的合成如下. 4-甲氧基-4'-(6-羟基己氧基)偶氮苯钠盐由 4-甲氧基-4'-(6-羟基己氧基)偶氮苯(0.87 g, 2.65 mmol)和氢化钠(0.12 g, 3.00 mmol)在干燥的 THF(20 mL)中制得, 备用. MPEG550 钠盐由 MPEG550(1.59 g, 2.89 mmol)和氢化钠(0.13 g, 3.25 mmol)在干燥的 THF(10 mL)中反应得到. 将六氯三聚磷腈(0.31 g, 0.89 mmol)溶于 THF(60 mL)中, 用干冰-丙酮浴降温至  $-70^\circ\text{C}$ , 而后再将 MPEG550 钠盐 THF 溶液滴加至上述体系中,  $-70^\circ\text{C}$  低温反应 2 h, 室温下继续反应 8 h. 然后将三乙胺(0.8 mL, 5.75 mmol)、4-甲氧基-4'-(6-羟基己氧基)偶氮苯钠盐的 THF 溶液依次滴加至上述体系中, 升温至  $55^\circ\text{C}$  反应 2 天. 反应结束后, 过滤除盐, 浓缩滤液, 并于正己烷中沉淀(重复 2 次), 所得沉淀干燥后先用甲苯-水洗 3 次, 所得水层产物干燥后再用氯仿-

水洗两次,收集氯仿层产物,产率 55% .采用同样方法合成 $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$ ,产率 61% .

## 2 结果与讨论

### 2.1 六杂臂聚合物的合成和结构表征

星型聚合物的制备一般有两种途径,一是利用多官能度的核与单官能度的活性聚合物间的反应;二是以多官能度的核为引发剂引发单体聚合.六氯三聚磷腈中与磷相连的两个氯具有很高的反应活性,容易被亲核试剂取代,而当其中一个氯被取代后,另一个氯的反应活性会降低. Sohn 等<sup>[17~19]</sup>利用六氯三聚磷腈的这种反应特点通过分步取代法合成了“3 + 3 取代”型的两亲性的六杂臂三聚磷腈聚合物,并将其应用于药物控制释放的研究. 本文采用相同方法合成了 A3B3 六杂臂偶氮苯聚合物 $[\text{NP}(\text{MPEG})(\text{AZO})]_3$ (示意图 1).

图 1 为 4-甲氧基-4'-(6-羟基己氧基)偶氮苯(Ⅱ)(曲线 a)、MPEG550(曲线 b)和 $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$ (曲线 c)的红外光谱图. 曲线(a)中  $3415\text{ cm}^{-1}$  和  $1600\text{ cm}^{-1}$  附近分别出现了酚羟基和苯环碳骨架的特征吸收峰, 曲线(b)中  $3494\text{ cm}^{-1}$ 、 $2868\text{ cm}^{-1}$  和  $1113\text{ cm}^{-1}$  3 组峰分别对应醇羟基、亚甲基和醚键的特征吸收峰. 由产物的红外谱图(曲线 c)可见, 产物分子结构中存在亚甲基( $2868\text{ cm}^{-1}$ , 源于 PEG 链节)、苯环碳骨架( $1600\text{ cm}^{-1}$ , 源于偶氮苯单体 Ⅱ)和强的醚键吸收带( $1113\text{ cm}^{-1}$ , 源于 PEG 链节)的特征吸收峰, 而  $3000\text{ cm}^{-1}$  以上未发现羟基吸收峰, 表明通过 MPEG 钠盐和偶氮苯单体钠盐与六氯三聚磷腈的

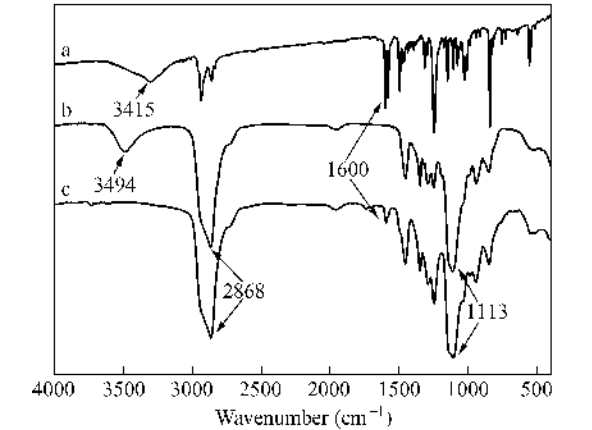


Fig. 1 IR spectra of 4-methoxy-4'-(6-hydroxyhexyloxy) azobenzene (a), MPEG550 (b) and  $[\text{NP}(\text{MPEG550})-(\text{AZO})]_3$  (c)

逐步亲核取代反应, 可以获得含有偶氮苯基团的多杂臂聚合物.

图 2 为以 MPEG550 和偶氮苯单体 Ⅱ 与六氯三聚磷腈分步反应所得产物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图. 由图可知, MPEG550 质子的特征化学位移( $3.65$ ,  $-\text{CH}_2-$ ;  $3.38$ ,  $-\text{OCH}_3$ )和 4-甲氧基-4'-(6-羟基己氧基)偶氮苯(偶氮苯单体 Ⅱ)质子的特征化学位移( $7.9 \sim 6.9$ , Ar-H;  $3.89$ ,  $-\text{OCH}_3$ ;  $4.04$ 、 $3.65$ 、 $1.9 \sim 1.4$ ,  $-\text{CH}_2-$ )均在图中出现, 同时未观察到偶氮苯单体 Ⅱ 酚羟基的核磁共振吸收峰( $\delta = 2.17$  处). 各质子详细标识于图 2 中. 共聚物中偶氮苯基团甲氧基峰(d)和 MPEG 段甲氧基峰(f)的峰面积比为  $3.02:3.21$ , 与目标分子中相应端基的质子数目近似一致. 说明磷腈环中每个磷上的两个氯基本上分别被 MPEG 和偶氮苯单体 Ⅱ 取代.

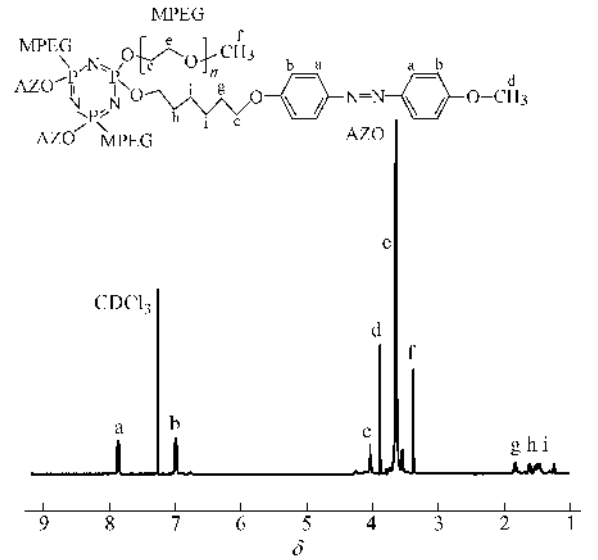


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of  $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$

| Table 1 Molecular weight of the resulted amphiphilic azo copolymers <sup>a</sup> |                      |                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------|
| Polymers                                                                         | <i>M<sub>n</sub></i> | PDI <sup>b</sup> |
| $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$                                      | 2300                 | 1.08             |
| $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$                                     | 4000                 | 1.18             |

<sup>a</sup> Determined by gel permeation chromatography (GPC) using polystyrene as standard and THF as eluent; <sup>b</sup> Polydispersity index determined by GPC

表 1 给出分别用 MPEG550 和 MPEG1100 合成的六杂臂偶氮苯聚合物的分子量及其分布. 用 MPEG550 所得产物的分子量分布较窄, 符合理想的“3 + 3”取代反应的单分散特性, 而用 MPEG1100 所得产物的分子量分布略变宽, 说明产物结构稍偏离理想的“3 + 3”分子结构. 我们也试过采用分子量为 2000 的 MPEG 进行取代反应, 但所得产物

的分子量分布更宽(1.27). 这表明该实验条件下使用高分子量 MPEG 较难得到单分散性的 A3B3 六杂臂聚合物.

2.2 六杂臂聚合物的热致液晶行为

图 3 为 MPEG550(曲线 a)、MPEG1100(曲线 b)和 4-甲氧基-4'-(6-羟基己氧基)偶氮苯(Ⅱ)(曲线 c)二次升温的 DSC 曲线图. 可见曲线(a)、(b)和(c)分别于 12.8℃、40.8℃和 126.9℃处出现吸热峰, 分别对应为 MPEG550、MPEG1100 和 4-甲氧基-4'-(6-羟基己氧基)偶氮苯的熔融峰.

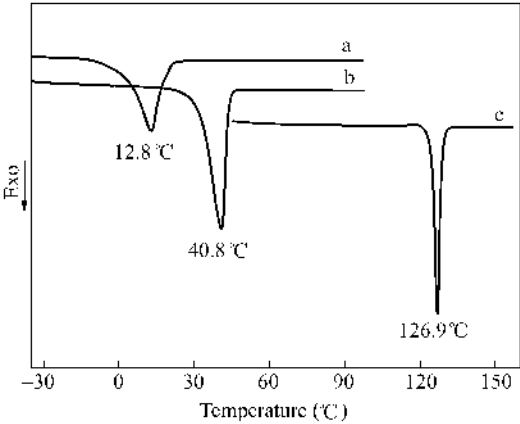


Fig. 3 The second heating DSC curves of MPEG550 (a), MPEG1100 (b) and 4-methoxy-4'-(6-hydroxyhexyloxy) azobenzene (c)

图 4 中曲线(a)和(b)分别为聚合物[ NP-(MPEG550)(AZO) ]<sub>3</sub> 第一次降温和第二次升温的 DSC 曲线图. 可见不论是升温曲线还是降温曲线上均出现 3 个相转变峰. 以二次升温曲线为例, 第一个吸热峰的峰顶温度为 16.1℃, 稍高于 MPEG550 的熔融温度(12.8℃), 可认为是聚合物的 PEG 链段的熔融转变; 第二个吸热峰(60.5℃)推测为聚合物中偶氮苯链段由近晶相向列相的相转变温度( *T<sub>SN</sub>* ), 第三个吸热峰(104.7℃)推测为偶氮苯链段向列相向各向同性相的相转变温度( *T<sub>N-I</sub>* ). 在一次降温和二次升温的 DSC 曲线中, 上述相转变过程是可逆的, 说明[ NP-(MPEG550)-(AZO) ]<sub>3</sub> 为双向性液晶聚合物.

图 5 为[ NP-(MPEG550)(AZO) ]<sub>3</sub> 在降温过程中于 95℃和 45℃时的 POM 照片. 该聚合物在 0℃左右表现为结晶态; 升温至 110℃ 以上时进入各向同性区; 然后冷至 95℃恒温数分钟, 出现向列相球粒织状结构<sup>[23]</sup>(a 图), 继续降温至 45℃恒温(b 图), 但观察不到明显的由向列相液晶织构向

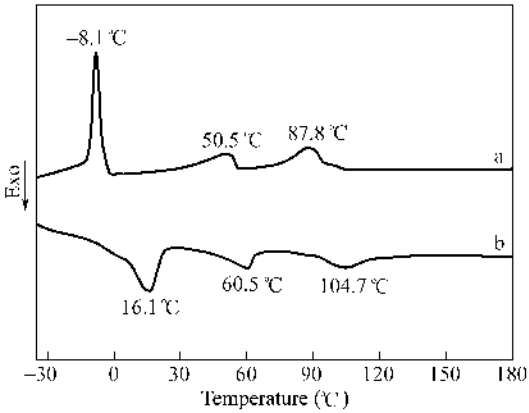


Fig. 4 The first cooling (a) and the second heating (b) DSC curves of [NP-(MPEG550)(AZO)]<sub>3</sub>

近晶相液晶织构的转变. 这可能是 [ NP-(MPEG550)(AZO) ]<sub>3</sub> 独特的分子结构导致其液晶相转变过程复杂化.

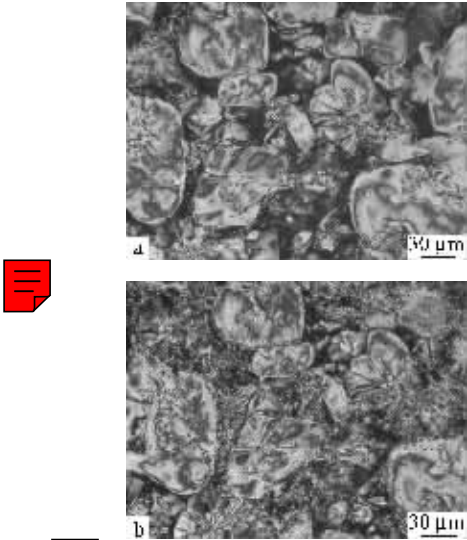


Fig. 5 Polarizing optical micrographs of the texture of [NP-(MPEG550)(AZO)]<sub>3</sub> a) 95℃; b) 45℃

图 6 中曲线(a)和(b)分别为聚合物[ NP-(MPEG1100)(AZO) ]<sub>3</sub> 第一次降温和第二次升温的 DSC 曲线图. 聚合物在升温 and 降温过程中均只存在一个相转变峰(升温过程, 45.6℃; 降温过程, 13.3℃), 通过 POM 未能观察到类似 [ NP-(MPEG550)(AZO) ]<sub>3</sub> 的液晶转变过程, 表明 [ NP-(MPEG1100)(AZO) ]<sub>3</sub> 没有热致液晶行为. 与 [ NP-(MPEG550)(AZO) ]<sub>3</sub> 相比, [ NP-(MPEG1100)-(AZO) ]<sub>3</sub> 共聚物中柔性的 PEG 链的体积分数更大, [ NP-(MPEG1100)(AZO) ]<sub>3</sub> 分子链以柔性为主

的性质使得该分子中偶氮苯链段难以形成局部有序结构,导致其无液晶行为发生.两种六杂臂星型聚合物的热致液晶行为的产生与否应主要与不同臂的化学性质及其在聚合物中的体积分数有关.

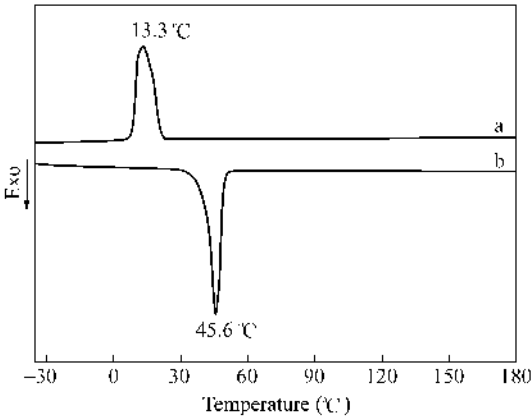


Fig. 6 The first cooling (a) and the second heating (b) DSC curves of  $[NP(MPEG1100)(AZO)]_3$

3 结论

通过不同钠盐分步取代法制备了分子量近单分散的以三聚磷腈为核的 A3B3 六杂臂偶氮苯星型聚合物.较低分子量的 $[NP(MPEG550)(AZO)]_3$ 具有明显可逆的热致液晶转变行为,为双向性液晶聚合物,而相对高分子量的 $[NP(MPEG1100)(AZO)]_3$ 观察不到热致液晶行为.热致液晶行为的产生与否与不同臂的化学性质及其在聚合物中的体积分数有关.后续工作将集中于含不同偶氮苯链段臂数的该类多杂臂星型聚合物的合成,及其分子结构与液晶转变和溶液自组装性能等方面的研究.

REFERENCES

1 Chen Jianfang(陈建芳), Zhang Hailiang(张海良), Liu Minna(刘敏娜), Wang Xiayu(王霞瑜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2): 314 ~ 319

2 Hou Zhaosheng(侯昭升), Zhang Qizhen(张其震), Wang Daqing(王大庆), Zhu Minggang(朱鸣岗), Wang Bingbing(王冰冰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (6): 742 ~ 745

3 Yu H F, Shishido A, Iyoda T, Ikeda T. Macromol Rapid Commun, 2007, 28: 927 ~ 931

4 He X H, Sun W Q, Yan D Y, Xie M R, Zhang Y Q. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 4442 ~ 4450

5 Che Pengchao(车鹏超), He Yaning(何亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (8): 970 ~ 976

6 Tian Feng(田丰), Li Nan(李南), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (3): 231 ~ 236

7 Wang Luoxin(王罗新), Wang Xiaogong(王晓工). Chemistry(化学通报), 2008, (4): 243 ~ 248

8 Deng Yonghong(邓永红), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 704 ~ 708

9 Li Y B, Deng Y H, Tong X L, Wang X G. Macromolecules, 2006, 39: 1108 ~ 1115

10 Aubertin F, Zhao Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42: 3445 ~ 3455

11 Lee M J, Ji H N, Han Y K. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 6734 ~ 6745

12 Kim C, Allcock H R. Macromolecules, 1987, 20: 1727 ~ 1728

13 Allcock H R, Kim C. Macromolecules, 1989, 22: 2602 ~ 2606

14 He X H, Yan D Y, Mai Y Y. Eur Polym J, 2004, 40: 1759 ~ 1765

15 Tang X D, Gao L C, Han N F, Fan X G, Zhou Q F. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45: 3342 ~ 3348

16 Kim J K, Toti U S, Song R, Sohn Y S. Bioorg Med Chem Lett, 2005, 15: 3576 ~ 3579

17 Lee S B, Song S C, Jin J I, Sohn Y S. J Am Chem Soc. 2000, 122: 8315 ~ 8316

18 Toti U S, Moon S H, Kim H Y, Jun Y J, Kim B M, Park Y M, Jeong B, Sohn Y S. J Controll Release, 2007, 119: 34 ~ 40

19 Jun Y J, Toti U S, Kim H Y, Yu J Y, Jeong B, Jun M J, Sohn Y S. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 6173 ~ 6176

20 Sun Qixin(孙启新), Wang Lisheng(王利生). New Chemical Materials(化工新型材料), 2003, 31: 18 ~ 20

21 Ringsdorf H, Schmidt H W. Makromol Chem, 1984, 185: 1327 ~ 1334

22 Li N J, Lu J M, Xu Q F, Wang L H. Opt Mater, 2006, 28: 1412 ~ 1416

23 Zhou Qifeng(周其凤), Wang Xinjiu(王新久). Liquid crystalline polymer(液晶高分子). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1994. 75 ~

## SYNTHESIS AND THEIR THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF CYCLOTRIPHOSPHAZENE BASED A3B3 MIKTOARM AZOBENZENE-CONTAINING STAR-SHAPED COPOLYMERS

ZHOU Boxuan, ZHANG Xinghong, SUN Xueke, FU Zhisheng, WANG Qi, FAN Zhiqiang, QI Guorong

(*Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

**Abstract** A new type of A3B3 six-arm azobenzene-containing star-shaped copolymers based on cyclotriphosphazene was prepared by stepwise nucleophilic substitution of hexachlorocyclotriphosphazene, using the sodium salt of methoxy poly(ethylene glycol) (MPEG-Na) and the sodium salt of 4-methoxy-4'-(6-hydroxyhexyloxy)azobenzene (AZO-Na) in sequence. Structures of the resultant copolymers  $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$  and  $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$  were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$ -NMR) and gel permeation chromatography (GPC). Thermal properties of both six-arm azobenzene-containing copolymers were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing optical microscopy (POM). DSC result showed that  $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$  showed reversible thermotropic liquid crystalline (LC) behavior ( $T_{\text{S-N}} = 60.5^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{N-I}} = 104.7^\circ\text{C}$ , by the second heating DSC curve) and was an enantiotropic LC polymer. Nematic droplets texture was observed by POM, but smectic-to-nematic transition was not clear. This might be related to the complex LC phase transition process with the unique molecular structure of  $[\text{NP}(\text{MPEG550})(\text{AZO})]_3$ . It was not observed the thermotropic LC transition of  $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$  by DSC and POM. This might be the result of the difficulty of crystallization of azobenzene segment linked to the long and flexible PEG chains with big volume fraction in the  $[\text{NP}(\text{MPEG1100})(\text{AZO})]_3$ . Thermotropic liquid crystalline behavior of such A3B3 polymers was mainly relevant to the chemical property and volume fraction of different arms.

**Keywords** Miktoarm star-shaped copolymer, Azobenzene, Phosphazene, Liquid crystalline