

温度响应性聚硅氧烷及其智能响应薄膜的制备

邹方鑫^①, 符文鑫^{①*}, 李志波^{②*}

^① 中国科学院化学研究所高分子物理与化学实验室, 北京 100190;

^② 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042

* 联系人, E-mail: fuwenxin@iccas.ac.cn; zbli@qust.edu.cn

2015-02-28 收稿, 2015-05-05 接受, 2015-06-09 网络版发表

国家自然科学基金(51303187, 51225306)资助

摘要 聚硅氧烷具有良好的化学稳定性、热稳定性、低毒性和生物相容性, 在构筑刺激响应性聚合物方面有着广阔的应用前景. 本文报道了寡聚三乙二醇化学修饰聚硅氧烷制备温度响应聚合物, 并探索其在智能响应聚合物薄膜方面的潜在应用. 利用Karstedt催化剂催化的氢化硅烷加成反应制备了侧链接枝寡聚三乙二醇的聚硅氧烷前聚体(PMHS-OEG₃), 运用核磁共振谱、红外光谱和紫外-可见光谱详细表征了其化学结构, 并系统研究了聚合物分子量与温度响应性之间的关系. 浊度测试表明, 当PMHS-OEG₃的聚合度由37变为79时, 聚合物的浊点由29.4°C降为27.5°C. 进一步将3种不同聚合度的PMHS-OEG₃与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷分别交联固化成薄膜, 得到具有温度响应性的薄膜. 研究发现, 随着PMHS-OEG₃聚合度的降低, 相对应的聚硅氧烷薄膜的转变温度也随之降低.

关键词

聚硅氧烷
聚乙二醇
氢化硅烷化反应
温度响应性
智能响应薄膜

刺激响应性聚合物是指当外界环境发生改变时, 由自身的分子链发生构象或结构的转变而引起物理或化学性质突变的聚合物. 因此刺激响应性聚合物又被称为刺激敏感、智能和环境敏感聚合物. 常见的外部刺激因素包括pH^[1~4]和离子浓度^[5]改变等化学刺激, 以及温度^[6~9]、电磁场变化^[10,11]和应力变化^[12]等物理刺激. 因为温度是最为可控和应用最广的刺激信号, 温度响应性聚合物成为了刺激响应性聚合物中重要的一类. 温度响应聚合物主要利用其在水溶液中的溶解性随温度变化而变化, 包括低临界溶解温度(LCST)行为和高临界溶解温度(UCST)行为. 其中应用最广泛的是LCST型聚合物, 其水溶液在LCST处会发生一个由溶解到相分离的相转变行为, 而利用此相转变可以制备多种智能响应材料, 在传感器、蛋白质吸附、药物释放和组织工程等方面有重要应用. 常见LCST型温度响应性单元包括聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)^[13,14]、聚2-恶唑啉^[15~17]和聚

(N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)^[18]等.

聚硅氧烷具有良好的化学稳定性、热稳定性和低毒性, 因此近些年被用于构筑刺激响应性聚合物材料体系中. 目前所报道的刺激响应性聚硅氧烷高分子主要包括温度响应^[19]和pH响应^[20]两类, 主要制备方法是聚硅氧烷作为疏水的主链(线型)或主体(交联), 将具有刺激响应性的聚合物作为侧链接枝到聚硅氧烷的主链上. 其中对温度响应性聚硅氧烷的研究最为广泛, 如将NIPAAm、甲基丙烯酰胺或烷氧基氨基乙烷作为响应性侧链引入聚硅氧烷中从而制备温度响应性水凝胶^[21]和纳米颗粒^[22]等.

作为一种温度响应基元, 寡聚乙二醇已经被广泛应用到温度响应性聚合物的设计与合成中^[23,24]. 但是将寡聚乙二醇单元作为侧链修饰的聚硅氧烷目前主要用于表面活性剂的研究中^[25], 关于其温度响应性的研究还很少被报道过. 因此, 本文中以聚硅氧烷为主链, 通过高效的氢化硅烷化反应合成以寡聚

引用格式: 邹方鑫, 符文鑫, 李志波. 温度响应性聚硅氧烷及其智能响应薄膜的制备. 科学通报, 2015, 60: 3627~3633

Zou F X, Fu W X, Li Z B. Synthesis of thermo-responsive polysiloxanes grafted by oligomeric ethylene oxide and their intelligent membranes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3627~3633, doi: 10.1360/N972015-00190

三乙二醇为侧链的温度响应性线性聚硅氧烷, 研究其水溶液温度响应特性与分子结构之间的关系, 进一步以此线性聚合物为基础制备温度响应性智能薄膜, 拓宽材料的应用前景.

1 材料和方法

1.1 原料及试剂

3-溴丙烯、六甲基二硅氧烷(MM)、Karstedt催化剂(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂2%的二甲苯溶液)和1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷($M^{Vi}M^{Vi}$)购买自Aladdin. 三乙二醇单甲醚购买自Aldrich. 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷购买自北京华威锐科化工有限公司. 四氢呋喃(THF)、甲苯和正己烷购买自国药集团化学试剂有限公司. 氢氧化钠(NaOH)、无水 $MgSO_4$ 和浓硫酸购买自北京试剂有限公司.

1.2 仪器与表征

1H -NMR由Bruker AV-400核磁仪测定. ^{29}Si -NMR和 ^{13}C -NMR使用DMX-300核磁仪测定. 傅里叶变换红外光谱由NICOLET-AVATAR-330红外光谱仪测定. 浊度实验由SHIMADZU-UV-2450紫外可见分光光度计在500 nm波长处测试, 温度通过控温附件控制.

1.3 样品合成

(i) 温度响应性聚硅氧烷(PMHS-OEG₃)的合成. 根据3种不同聚合度的含氢聚硅氧烷(PMHS)合成了3种不同分子量的侧链接枝寡聚三乙二醇链段的聚硅氧烷, 分别是A-PMHS-OEG₃, B-PMHS-OEG₃和C-PMHS-OEG₃. 以A-PMHS-OEG₃为例: 重复充氮气排氧气循环3次后, 在氮气保护下, 按照80%的接枝率将4.9 g A-PMHS(含0.082 mol Si-H), 13.7 g(0.067 mol)三(乙二醇)烯丙基甲基醚(OEG₃)(含0.067 mol乙烯基)和30 mL甲苯加入到100 mL的二口圆底烧瓶中, 在氮气保护下35°C搅拌30 min后加入120 mg Karstedt催化剂(加入量为硅烷总质量的2.4%)并升温至105°C氮气保护回流搅拌反应12 h. 反应结束后冷却至室温, 用正己烷沉淀并洗3次后减压干燥, 得淡黄色黏稠状液体14.52 g, 产率78.1%. 详细表征结果见补充材料和图S4~S6.

(ii) 温度响应性聚硅氧烷膜的合成. 将上述所得的温度响应性线性聚硅氧烷A-PMHS-OEG₃, B-

PMHS-OEG₃或C-PMHS-OEG₃分别与 $M^{Vi}M^{Vi}$ (Si-H与乙烯基的摩尔比为1:1)在Karstedt催化剂(加入量为硅烷总质量的0.5%)的催化作用下通过氢化硅烷化反应在90°C固化成膜, 分别命名为FA, FB和FC.

2 结果与讨论

2.1 PMHS-OEG₃的表征

如图1所示, 通过碱催化的醚化反应和酸催化的开环聚合反应, 成功制备了前驱体三(乙二醇)烯丙基甲基醚(OEG₃)和3种不同分子量的含氢聚硅氧烷(PMHS). 二者的详细合成与表征结果见补充材料(图S1~S3). 然后通过铂催化的两个前驱体之间高效氢化硅烷化反应, 成功制备了侧链接枝寡聚三乙二醇的线性聚硅氧烷(PMHS-OEG₃). 在本工作中, 3种含氢聚硅氧烷(PMHS)的接枝率都控制在80%左右, 目的是要保留部分Si-H官能团用于与 $M^{Vi}M^{Vi}$ 通过氢化硅烷化反应交联固化成膜, 为后期制备温度响应性薄膜奠定基础. 图2和图S4~S6分别为所合成的PMHS-OEG₃的 1H -NMR, ^{29}Si -NMR和FT-IR对应谱图. 核磁共振氢谱结果表明, OEG₃的双键在氢化硅烷化反应后全部消失, 并且PMHS-OEG₃的Si-H官能团的含量与反应前的PMHS相比也有明显降低. 在 ^{29}Si -NMR谱图中, 硅原子的种类由反应前PMHS中的两种变成3种, 分别是如图2(b)分子式中所示3种硅

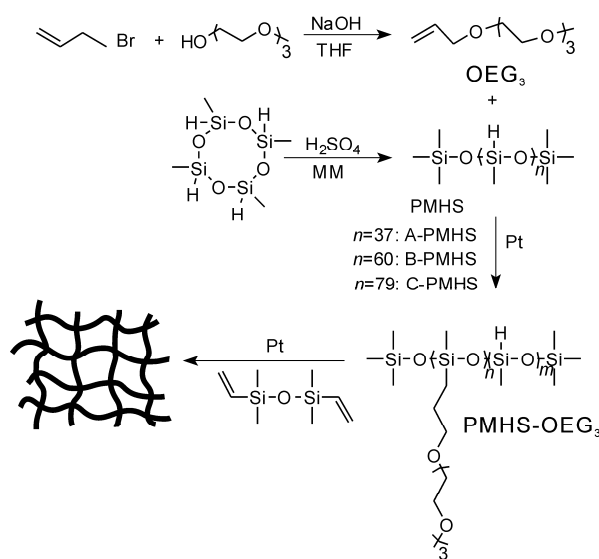


图1 温度响应性聚硅氧烷的合成路线

Figure 1 Synthetic route to thermo-responsive polysiloxanes

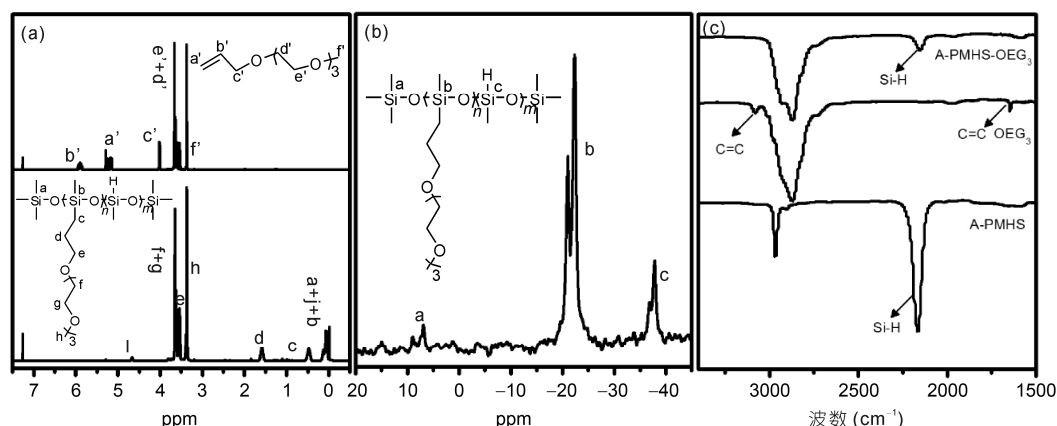


图2 单体及聚合物的结构表征. (a) OEG₃单体和A-PMHS-OEG₃聚合物的¹H-NMR谱图; (b) A-PMHS-OEG₃聚合物的²⁹Si-NMR谱图; (c) OEG₃单体、A-PMHS聚合物和A-PMHS-OEG₃聚合物的FT-IR谱图

Figure 2 The chemical structure characterizations of monomer and polymers. (a) ¹H-NMR spectra of OEG₃ and A-PMHS-OEG₃; (b) ²⁹Si-NMR spectrum of A-PMHS-OEG₃; (c) FT-IR spectra of OEG₃, A-PMHS and A-PMHS-OEG₃

²⁹Si共振信号. 并且在反应前后的FT-IR对比图中可以看出, PMHS-OEG₃在2160 cm⁻¹处Si-H的特征伸缩振动吸收峰较PMHS的信号有明显的减小. 此外, 3080和1640 cm⁻¹处C=C双键的特征吸收峰消失进一步说明通过氢化硅烷化反应成功的将寡聚三乙二醇分子修饰到了PMHS的侧链^[26].

2.2 PMHS-OEG₃的温度响应性

(i) PMHS-OEG₃聚合物的温度响应性. 3种不同分子量的PMHS-OEG₃聚合物在常温下都能够很容易地溶解在水中, 研究发现其水溶液在升高温度时会出现相分离现象, 从而证明得到的寡聚三乙二醇修饰的聚硅氧烷具有温度响应性. 采用浊度法来测定PMHS-OEG₃聚合物在水溶液中的浊点温度. 将A-PMHS-OEG₃, B-PMHS-OEG₃和C-PMHS-OEG₃ 3种不同分子量的聚合物分别配成2 mg mL⁻¹的水溶液, 用紫外分光光度计以1°C min⁻¹的温度速率分别测定这3种水溶液在升/降温过程中对500 nm光的透过率的变化, 并将透过率降至50%时的温度定义为浊点(CP). 实验结果表明, 3种PMHS-OEG₃聚合物的水溶液都会随着升温 and 降温循环的改变而出现由澄清到浑浊再到澄清的可逆转变, 如图3(b)所示. 这是因为寡聚乙二醇单元与水分子之间存在氢键, 随着温度的改变寡聚乙二醇单元会发生可逆的水合与脱水的转变^[27]. 当温度在浊点以下时, PMHS-OEG₃由于侧链的寡聚乙二醇单元与水分子之间形成氢键, 因此在水中具有良好的水溶性. 当温度升高到浊点以上

时, 寡聚乙二醇单元与水分子之间的氢键被破坏, 寡聚乙二醇单元发生脱水转变, 导致PMHS-OEG₃水溶性降低, 聚合物链发生塌缩和团聚, 最终导致相分离的发生. 从浊度测试曲线图3(a)可知, PMHS-OEG₃聚合物的降温曲线相比于升温曲线滞后约2°C. 这是因为在发生了相转变之后的降温过程中, 要实现寡聚乙二醇单元的再溶解需要过冷来克服能垒, 因此导致了降温曲线滞后于升温曲线^[28].

浊度测试结果图3(a)表明, 聚合物的分子量对浊点也有很大的影响. 随着分子量的增加, PMHS-OEG₃聚合物的浊点由A-PMHS-OEG₃的29.4°C降为C-PMHS-OEG₃的27.5°C. 如上文所言这是因为温度升高后, 侧链寡聚乙二醇单元发生由水合到脱水的转变, 从而引起PMHS-OEG₃由水溶性向疏水性的转变, 最终导致分子链之间发生团聚. 对于高分子溶液, 随着分子量的增加, 对应的溶解过程熵增幅度会减小, 因而溶解度会随分子量的增加而降低. 当温度升高时, 侧链寡聚乙二醇单元的脱水转变会更早的使C-PMHS-OEG₃水溶液变浑浊, 所以分子量大的C-PMHS-OEG₃具有更低的浊点. 此外, 由于B-PMHS-OEG₃与C-PMHS-OEG₃的聚合度分别是60和79, 与聚合度为37的A-PMHS-OEG₃相比具有较高的分子量, 且它们之间的分子量差别较小, 因此B-PMHS-OEG₃与C-PMHS-OEG₃的浊点基本相近.

(ii) PMHS-OEG₃固化膜的温度响应性. 温度响应性聚合物薄膜在细胞培养和组织工程中有重要的应用^[29], 它可以随着温度的变化实现细胞在膜表

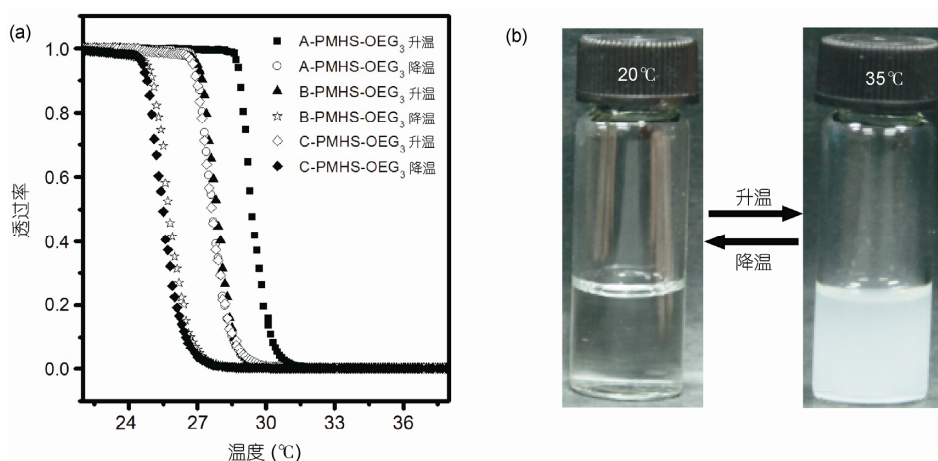


图3 (网络版彩色)聚合物的温度响应特性. (a) PMHS-OEG₃ 聚合物水溶液的透光率与温度的依赖关系; (b) A-PMHS-OEG₃ 聚合物的温度响应性照片

Figure 3 (Color online) The temperature-induced responsive characteristics of different polymers. (a) Light transmittance dependence on temperature for PMHS-OEG₃ aqueous solution; (b) the reversible of A-PMHS-OEG₃ between 20°C and 35°C

面的黏附与分离,在细胞培养液为37°C时呈疏水性有利于细胞的黏附与增值,但是当温度降至LCST以下时膜会发生由疏水向亲水性的转变继而发生细胞的分离.将PMHS-OEG₃聚合物与M^{Vi}M^{Vi}在Karstedt催化剂的催化作用下通过氢化硅烷化反应在90°C固化成约0.2 mm的薄膜,固化5 h后用FT-IR表征.如图S7所示,与固化前的PMHS-OEG₃聚合物相比,膜FA,FB和FC在2160 cm⁻¹处Si-H的特征伸缩振动吸收峰完全消失,且在3000 cm⁻¹以上未发现残余的乙烯基C=C的伸缩振动吸收峰,说明在90°C固化5 h可以获得完全固化的聚合物膜.

随后采用透光率随温度的变化来表征PMHS-OEG₃固化膜的温度响应性.将固化后所得到的膜浸泡到水中,用紫外分光光度计以1°C min⁻¹的温度速率分别测定这3种膜在升/降温过程中对500 nm光的透过率的变化.实验结果如图4(a)所示,这3种PMHS-OEG₃固化膜(FA, FB和FC)在水中的透光率都会随着温度的变化具有可逆的转变.因为侧链寡聚乙二醇单元与水分子存在氢键作用,导致膜具有良好的亲水性.当温度升高后,侧链寡聚乙二醇单元发生脱水,由于疏水相互作用,导致交联网络中分子链出现局部聚集,膜表现出由透明到不透明的转变.在降温回复过程中,侧链寡聚乙二醇单元重新与水分子发生水合作用,交联网络中分子链段在水中溶胀,膜出现不透明到透明的转变.同样因为要实现寡聚乙二醇单元的再溶解需要过冷来克服能垒,因此导

致了膜的降温曲线也滞后于其升温曲线.

光透过率的测试结果(图4(a))表明,膜FA在20~55°C的温度范围内可以观察到由透明到不透明的明显转变.然而FB的转变较FA会慢很多,但是其在20~75°C的温度范围内仍然可以观察到由透明到不透明的转变.对于膜FC而言,不仅其透光率随温度的变化缓慢,而且在20~75°C的温度范围内无法观察到由透明到不透明的转变.它们对温度敏感性的差别是由不同的网络结构稳定性造成的.在相同的接枝率下,更高分子量的PMHS-OEG₃具有更多残余的Si-H官能团,在其固化成膜的过程中则拥有更多的交联点,因此形成的交联网络更为稳定.温度升高后,由于寡聚乙二醇单元的脱水,稳定的网络结构会更为有效地阻碍在疏水状态下交联网络中分子链的聚集,因此降低了膜的温度敏感性.同时,由于分子量更高的聚合物前驱体(C-PMHS-OEG₃)中含有更多的寡聚乙二醇亲水基元,在固化成膜后其单位体积内的亲水基元也更多,于是显示出更好的亲水性.在更稳定的网络结构下,C-PMHS-OEG₃对应的固化膜FC则更好地保持了其亲水效果,所以其由透明到不透明的转变温度比FA和FB膜都高,且转变不明显.

3 结论

通过Karstedt催化剂催化的氢化硅烷化反应,成功合成了具有温度响应性的侧链寡聚三乙二醇化学修饰的聚硅氧烷.该聚硅氧烷在较低的温度具有

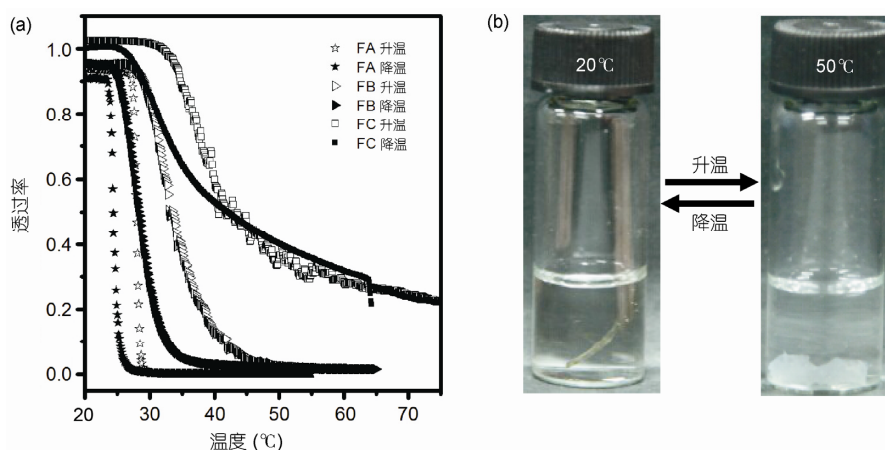


图 4 (网络版彩色)聚合物固化膜的温度响应特性. (a) FA, FB 和 FC 固化膜的透光率与温度的依赖关系; (b) FA 固化膜的温度响应性照片
Figure 4 (Color online) The temperature-induced responsive characteristics of different crosslinked polysiloxane membranes. (a) Light transmittance dependence on temperature for crosslinked polysiloxane membrane (FA, FB and FC); (b) the reversible thermo-responsiveness of FA membrane between 20°C and 50°C

良好的水溶性, 随着温度升高, 由于侧链寡聚三乙二醇与水分子之间发生由水合到脱水状态的转变, 该聚硅氧烷表现出LCST行为. 通过调节该合成聚硅氧烷的分子量, 可以准确地调节其水溶液的浊点在 29.4°C到27.5°C之间变化. 此外, 进一步将合成的温

度响应性聚硅氧烷交联固化后所得到的透明薄膜同样具有温度响应性. 由于聚硅氧烷和聚乙二醇都有很好的生物相容性, 因此这种温度响应性的聚硅氧烷及其薄膜有望在智能载药、药物可控释放和细胞培养支架等方面有潜在应用.

参考文献

- 1 Mildner R, Menzel H. Hydrophobic spacers enhance the helicity and lectin binding of synthetic, pH-responsive glycopolypeptides. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 4528–4533
- 2 Wu Y, Liu Z, Liang Y, et al. Switching fluid slippage on pH-responsive superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2014, 30: 6463–6468
- 3 Li W W. pH-responsive poly(2-diethylaminoethyl methacrylate)-functionalized multiwalled carbon nanotubes (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2005, 50: 2276–2280 [李文文. pH响应性聚合物功能化的多壁碳纳米管. *科学通报*, 2005, 50: 2276–2280]
- 4 Yang L L, Zhao Y J, Zhou S Y, et al. Preparation of pH-responsive ceramic composite membranes by grafting acrylic acid onto α -alumina membranes (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2009, 54: 2147–2149 [杨连丽, 赵宜江, 周守勇, 等. pH敏感型 α -氧化铝陶瓷复合膜的制备. *科学通报*, 2009, 54: 2147–2149]
- 5 van Hensbergen J A, Ganda S, Roth P J, et al. ROMP synthesis of novel thermo-, pH-, and salt-responsive (co)polymers containing the morpholino functional group. *J Polym Sci Pol Chem*, 2015, 53: 50–58
- 6 Hufendiek A, Trouillet V, Meier M A, et al. Temperature responsive cellulose-graft-copolymers via cellulose functionalization in an ionic liquid and RAFT polymerization. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 2563–2572
- 7 Shi P, Li Q, He X, et al. A new strategy to synthesize temperature- and pH-sensitive multicompartiment block copolymer nanoparticles by two macro-RAFT agents mediated dispersion polymerization. *Macromolecules*, 2014, 47: 7442–7452
- 8 Yue G, Cui Q, Zhang Y, et al. Thermo-responsive block copolymers based on linear-type poly(ethylene glycol): Tunable LCST within the physiological range. *Chin J Polym Sci*, 2012, 30: 770–776
- 9 Liu H, Dong R, Chen Y. Preparation and characterization of thermoresponsive hyperbranched polyethylenimine with plenty of reactive primary amine groups. *Chin J Polym Sci*, 2014, 32: 961–968
- 10 Ueno K, Matsubara K, Watanabe M, et al. An electro- and thermochromic hydrogel as a full-color indicator. *Adv Mater*, 2007, 19: 2807–2812
- 11 Zhang W L, Choi H J. Fast and facile fabrication of a graphene oxide/titania nanocomposite and its electro-responsive characteristics. *Chem Commun*, 2011, 47: 12286–12288

- 12 Pearson R J, Morf L, Singh U. Regulation of H₂O₂ stress-responsive genes through a novel transcription factor in the protozoan pathogen *Entamoeba histolytica*. *J Biol Chem*, 2013, 288: 4462–4474
- 13 Chen M, Dong M, Havelund R, et al. Thermo-responsive core-sheath electrospun nanofibers from poly (N-isopropylacrylamide)/poly-caprolactone blends. *Chem Mat*, 2010, 22: 4214–4221
- 14 Li X, Wu W, Liu W. Synthesis and properties of thermo-responsive guar gum/poly (N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymer network hydrogels. *Carbohydr Polym*, 2008, 71: 394–402
- 15 Zschoche S, Rueda J, Boyko V, et al. Thermo-responsive nanogels based on poly[NIPAAm-graft-(2-alkyl-2-oxazoline)]s crosslinked in the micellar state. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211: 1035–1042
- 16 Kempe K, Neuwirth T, Czaplewska J, et al. Poly(2-oxazoline)glycopolymers with tunable LCST behavior. *Polym Chem*, 2011, 2: 1737–1743
- 17 Bloksma M M, Weber C, Perevyazko I Y, et al. Poly(2-cyclopropyl-2-oxazoline): From rate acceleration by cyclopropyl to thermoresponsive properties. *Macromolecules*, 2011, 44: 4057–4064
- 18 Ma L, Liu R, Tan J, et al. Self-assembly and dual-stimuli sensitivities of hydroxypropylcellulose-graft-poly(N,N-dimethyl aminoethyl methacrylate) copolymers in aqueous solution. *Langmuir*, 2010, 26: 8697–8703
- 19 Kaneko Y, Noguchi K, Kadokawa J. Synthesis of temperature-responsive organic-inorganic hybrid hydrogel by free-radical polymerization of methacrylamide using water-soluble rigid polysiloxane having acrylamido side-chains as a cross-linking agent. *Polym J*, 2007, 39: 1078–1081
- 20 Minami F, Yamamoto S, Miyasaka Y, et al. Synthesis of thermo- and pH-responsive polysilsesquioxane with carboxylic acid group. *Polymer*, 2011, 52: 4744–4752
- 21 Hou Y, Matthews A R, Smitherman A M, et al. Thermoresponsive nanocomposite hydrogels with cell-releasing behavior. *Biomaterials*, 2008, 29: 3175–3184
- 22 Dekeyser C M, Buron C C, Mc Evoy K, et al. Oligo(ethylene glycol) monolayers by silanization of silicon wafers: Real nature and stability. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 324: 118–126
- 23 Zhang S, Chen C, Li Z. Effects of molecular weight on thermal responsive property of pegylated poly-L-glutamates. *Chin J Polym Sci*, 2013, 31: 201–210
- 24 Wu L, Yu L, Fu X, et al. Injectable supramolecular hydrogels via inclusion complexation of mPEG-grafted copolyglutamate with α -cyclodextrin. *Chin J Polym Sci*, 2015, 33: 1140–1149
- 25 Wang G, Qu W, Du Z, et al. Adsorption and aggregation behavior of tetrasiloxane-tailed surfactants containing oligo(ethylene oxide)methyl ether and a sugar moiety. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 3811–3818
- 26 Li Z, Tan D, Ren Q, et al. Synthesis and properties of UV-curable polysiloxane methacrylate obtained by one-step method. *Chin J Polym Sci*, 2013, 31: 363–370
- 27 Qiao Z, Du F, Zhang R, et al. Biocompatible thermoresponsive polymers with pendent oligo(ethylene glycol) chains and cyclic ortho ester groups. *Macromolecules*, 2010, 43: 6485–6494
- 28 Chen C, Wang Z, Li Z. Thermoresponsive polypeptides from pegylated poly-L-glutamates. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 2859–2863
- 29 Nie P, He X, Chen L. Temperature-sensitive chitosan membranes as a substrate for cell adhesion and cell sheet detachment. *Polym Adv Technol*, 2012, 23: 447–453

Synthesis of thermo-responsive polysiloxanes grafted by oligomeric ethylene oxide and their intelligent membranes

ZOU FangXin¹, FU WenXin¹ & LI ZhiBo²

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS) Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

Thermal responsive polymers, as a kind of smart materials that can undergo a reversible phase transition from soluble to insoluble status in water upon temperature change, have received a broad interests in various interesting fields, such as protein adsorption, tissue engineering and drug delivery. In recent years, lots of efforts were devoted to the synthesis of novel thermo-responsive polymers with various kinds of amphiphilic structures. Due to its intrinsic hydrophobicity and biocompatibility, polysiloxane has been widely studied in thermo-responsive materials. In this study, thermo-responsive polysiloxanes containing oligomeric ethylene glycol (PMHS-OEG₃) were successfully prepared by the highly efficient hydrosilylation reaction between polymethylhydrosiloxane (PMHS) and tri(ethylene glycol)allyl methyl ether with Karstedt's catalyst. The PMHS-OEG₃s were characterized by NMR, FTIR and UV-vis spectra. They showed the expected amphiphilic and thermoresponsive properties in an aqueous solution. Their Cloud Point (CP) decreased gradually with the increase of their degree of polymerization (DP) and could be tuned from 29.4°C to 27.5°C. After cured with 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane (M^VM^{VI}), the PMHS-OEG₃s were crosslinked into smart thermo-responsive membranes and their inherent responsive character could also be modulated by the DP of the PMHS-OEG₃.

polysiloxane, oligomeric ethylene glycol, hydrosilylation, thermo-responsive, intelligent membrane

doi: 10.1360/N972015-00190

补充材料

- 图 S1 (a) OEG₃ 单体和 3-溴丙烯的 ¹H-NMR 谱图; (b) OEG₃ 单体的 ¹³C-NMR 谱图
- 图 S2 (a) PMHS 聚合物的 ¹H-NMR 谱图; (b) PMHS 聚合物的 ²⁹Si-NMR 谱图
- 图 S3 B-PMHS 聚合物和 C-PMHS 聚合物的 FT-IR 谱图
- 图 S4 B-PMHS-OEG₃ 聚合物和 C-PMHS-OEG₃ 聚合物的 ¹H-NMR 谱图
- 图 S5 B-PMHS-OEG₃ 聚合物和 C-PMHS-OEG₃ 聚合物的 ²⁹Si-NMR 谱图
- 图 S6 B-PMHS-OEG₃ 聚合物和 C-PMHS-OEG₃ 聚合物的 FT-IR 谱图
- 图 S7 FA、FB 和 FC 固化膜的 FT-IR 谱图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.