

体积相转变温度可调的温敏性 *N*-异丙基丙烯酰胺共聚物 微凝胶的制备与性能研究*

马晓梅^{1**} 唐小真^{2**}

(¹ 青岛大学化学化工与环境学院 青岛 266071) (² 上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 选用甲基丙烯酸异丙酯(*i*PMA)与 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)共聚,制备了一系列疏水改性、相转变温度可调的温敏性 P(NIPAM-*co*-*i*PMA)微凝胶.利用透射电子显微技术(TEM)、浊度法、动态光散射(DLS)技术及示差扫描量热(DSC)技术对所得微凝胶的形态及去溶胀行为进行了表征. TEM 与 DLS 结果表明,所制备的微凝胶具有规则的球型形态.浊度、DLS 及 DSC 结果表明,疏水性单体 *i*PMA 的引入能有效调节共聚物微凝胶的相转变温度;在所考察的范围内,微凝胶的相转变温度随 *i*PMA 投料比的增加几乎呈线性降低.

关键词 微凝胶, 温度响应性, 体积相转变, *N*-异丙基丙烯酰胺, 甲基丙烯酸异丙酯

自 1986 年 Pelton 等^[1]报道第一个温度响应性微凝胶以来,响应性微凝胶一方面由于在许多工业领域(如药物释放^[2]、生物传感^[3]、催化作用^[4]、光学材料^[5]等)显示出了良好的应用前景,另一方面由于对这些体系的结构与性能关系缺乏足够的理论认识,因此一直倍受研究人员的关注.迄今为止,对于响应性微凝胶研究最多的是温敏性的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)微凝胶^[1,4,5].

微凝胶的温敏性是指微凝胶能响应温度的变化而收缩或溶胀,且在某一温度附近体积往往发生很大变化,这一温度通常称为体积相转变温度(VPTT);在水中 PNIPAM 微凝胶的 VPTT 出现在约 34℃^[6]. PNIPAM 微凝胶出现体积相转变的原因一般认为同线性 PNIPAM 及 PNIPAM 大凝胶一样,是由于体系中亲水基团与水之间氢键的形成与破坏、亲水基团之间氢键的形成与破坏以及疏水基团的疏水缔合作用的综合结果^[7].因此,从理论上讲,同线性的 PNIPAM 以及 PNIPAM 大凝胶一样^[8],PNIPAM 微凝胶的 VPTT 可以通过引入不同亲水性(疏水性)共聚单体来调节凝胶网络的亲水/疏水平衡进行调节,从而扩大微凝胶的应用领域.

但是,通过这一手段来调节微凝胶的 VPTT 常常存在一定困难,特别是通过引入疏水单体来调节微凝胶 VPTT 的研究报道很少,且通常得不到满意的结果;共聚单体的疏水性越强,VPTT 并

不一定下降得越多^[9,10],因为除了疏水性之外,许多其它因素如微凝胶的网络结构(取决于单体的相对反应活性)等起着重要作用.如 Benec 等^[9]用月桂酸乙烯酯与 NIPAM 共聚制备温敏性微凝胶时,由于月桂酸乙烯酯是强疏水单体,在水中的溶解度差,因此比溶于水的 NIPAM 较早参与聚合反应,结果形成核/壳构型的微凝胶,其中核主要由疏水的聚月桂酸乙烯酯链段组成,壳为亲水的 PNIPAM 链段,温度升高时,外层的 PNIPAM 发生温敏性相转变,而内部疏水的核对相转变基本没有影响,所以强疏水性单体月桂酸乙烯酯的含量对微凝胶的 VPTT 几乎没有影响.因此,如何选择合适的疏水单体以形成疏水链段在微凝胶网络中分布比较均匀的微凝胶,成为调节温敏性微凝胶 VPTT 的关键.

本文选用与 NIPAM 结构有些类似的甲基丙烯酸异丙酯(*i*PMA)为疏水性单体,试图制备亲水链段、疏水链段交替分布的微凝胶网络;由于 NIPAM、*i*PMA 的侧链结构相似(均含有疏水的异丙基),生成的微凝胶发生去溶胀时,疏水的异丙基之间可能存在一定的协同作用,有望起到有效调节 VPTT 的作用.

1 实验部分

1.1 原料及处理

异丙醇,分析纯,中国医药集团上海化学试剂

* 2005-05-23 收稿,2005-07-21 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: mxm@sjtu.org; xtang@sjtu.edu.cn

公司,用前蒸馏(bp 82.4℃);甲基丙烯酸(MAA),化学纯,上海东懿化学试剂公司经销(永华特种化学试剂厂);无水硫酸镁干燥后减压蒸馏使用;氯化亚砷,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司,直接使用;对苯二酚,分析纯,天津市化学试剂一厂,直接使用;氢氧化钠,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司,直接使用;无水硫酸镁,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司,直接使用;三乙胺,分析纯,CaH₂存在下回流1 h,蒸馏(bp 88.8℃);无水乙醚,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司,无水CaCl₂存在下回流1 h,蒸馏(bp 34.6℃)后使用;水,用于合成及透析的水均为三次蒸馏水;用于动态光散射的水为超纯水;*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),Acros, >99%,直接使用;*N*,*N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BA),Aldrich,电泳级,直接使用。

1.2 甲基丙烯酸异丙酯(*i*PMA)的合成

首先参照文献[11],合成甲基丙烯酰氯。然后,将甲基丙烯酰氯的干醚溶液缓慢滴加到0℃、激烈搅拌的异丙醇与干燥的三乙胺的干醚溶液中(甲基丙烯酰氯、异丙醇和三乙胺的摩尔比为1:1.1:1),滴加完毕后继续搅拌2 h,反应混合物温度升高到室温,搅拌2 h。将适量水加到反应混合物中溶解三乙基氯化铵,从混合物中分出有机层。有机层分别用0.1 mol/L NaOH水溶液和蒸馏水洗涤2次,用无水硫酸钠干燥过夜后过滤,加入氢醌单甲醚(5×10^{-1})作为阻聚剂,在减压条件下蒸去乙醚,得到粗甲基丙烯酸异丙酯。粗产物在阻聚剂存在下蒸馏,收集120~122℃馏分(即甲基丙烯酸异丙酯)。产物经气相色谱分析证明纯度在98.5%以上。

IR(cm^{-1}) (Perkin Elmer Paragon 1000 型傅立叶转换红外分光光度计,液膜法): 3106.5 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 2982.6 (CH_3), 1717.5 (COO), 1637.7 ($\text{C}=\text{C}$)。

$^1\text{H-NMR}$ (Mercury Plus 400 型核磁共振仪,400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.068 (1H) and 5.519 (1H) ($\text{CH}_2=\text{C}$), 5.051 (1H, COOCH), 1.924 (3H, $=\text{CCH}_3$), 1.259~1.274 (6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$)。

元素分析结果(%),理论值:C 65.625;H 9.375;O 25。实测值:C 65.02;H 9.33;O 25.65。

1.3 P(NIPAM-*co*-*i*PMA)微凝胶的制备

采用沉淀聚合方法制备了一系列*i*PMA 投料

比不同的、稳定的微凝胶乳液(具体组成见表1)。制备过程简单描述如下,将NIPAM、BA的50 mL水溶液加入装有冷凝装置、电动搅拌装置、温度计及N₂导管的250 mL四口烧瓶中,加热至75℃,通入N₂充分除氧,用注射器注射加入*i*PMA、10 mL过硫酸钾(KPS)水溶液,75℃反应6 h。产物用三次蒸馏水充分透析(透析袋,截留分子量为14000)后,供进一步分析用。

*i*PMA改性微凝胶P(NIPAM-*co*-*i*PMA)的编号为*i*PMA_{*x*},其中*x*代表疏水单体的投料比例(摩尔百分比)。微凝胶的投料组成见表1。

Table 1 Feed composition of P(NIPAM-*co*-*i*PMA) microgels

Code	Feed composition			
	NIPAM (g)	<i>i</i> PMA (g)	BA (g)	KPS (g)
<i>i</i> PMA0	0.7200	0	0.0495	0.0144
<i>i</i> PMA2.5	0.6997	0.0203	0.0489	0.0144
<i>i</i> PMA5	0.6795	0.0405	0.0487	0.0143
<i>i</i> PMA10	0.6395	0.0805	0.0484	0.0142
<i>i</i> PMA20	0.5611	0.1589	0.0478	0.0140
<i>i</i> PMA30	0.4847	0.2353	0.0472	0.0138

1.4 微凝胶的表征

核磁共振($^1\text{H-NMR}$),将微凝胶分散液在-60℃下冷冻干燥后,重新分散在D₂O中,测定室温下的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

透射电镜(TEM),在微凝胶分散液中加入2%磷钨酸水溶液,放置45 min进行染色。用玻璃滴管取1~2滴上述染色后的微凝胶分散液滴在涂有聚乙烯醇缩甲醛的铜网上(300目),20℃下恒温干燥24 h。用JEM 100-CX(II)型透射电子显微镜(100 kV)观察乳胶粒子的形态。

动态光散射(DLS),取1~2滴微凝胶乳液,用超纯水适当稀释,用Wyatt QELS动态光散射仪测定P(NIPAM-*co*-*i*PMA)微凝胶在不同温度下的流体力学半径(R_h)。用厂家提供的ASTRA 4.70软件采集数据并进行数据处理,为保证数据的可靠性,记录数据之前,样品在每一温度下恒温至少15 min,以保证微凝胶达到溶胀/去溶胀平衡。作 R_h -*T*曲线,得到微凝胶的去溶胀曲线。微凝胶的粒径分布情况通过厂家提供的QELSBatch软件,进行Cumulants分析或Regularization分析而得到。

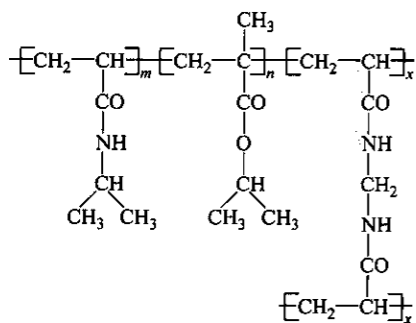
浊度法,利用Spectral-1.70型紫外可见分光光度计测定稀P(NIPAM-*co*-*i*PMA)微凝胶乳液在波长547 nm下、不同温度时的吸光度(浊度),加热速率为1 K min⁻¹,加热温度范围为15~60℃。

示差扫描量热法(DSC),用 DSC 仪测定升温过程中微凝胶分散液的热效应.加热速率为 2 K min^{-1} ;测量温度范围为 $10\sim 60\text{ K}$.在相同的温度范围内,测定三次蒸馏水的热效应曲线得基线.微凝胶分散液的热效应曲线减去基线,得微凝胶的热效应曲线.

2 结果与讨论

2.1 微凝胶的制备与结构

本文选用甲基丙烯酸异丙酯作为疏水性单体,采用沉淀聚合方法,使得 NIPAM 与 *i*PMA 共聚,制备了一系列 *i*PMA 疏水改性的 P(NIPAM-*co*-*i*PMA) 微凝胶.虽然 *i*PMA 不溶于水,但是将 NIPAM、BA 及 *i*PMA 与水混合后仍然得到均匀稳定的分散体系,这可能是由于 NIPAM 对 *i*PMA 起到助乳化作用,使得 *i*PMA 较好地分散在水中.微凝胶的分子结构见示意图 1,并通过 $^1\text{H-NMR}$ 得到证实.



Scheme 1 Molecular structure of P(NIPAM-*co*-*i*PMA) microgels

典型的微凝胶的核磁共振谱图如图 1 所示.核磁结果表明,对于未改性 PNIPAM 微凝胶,核磁谱图中出现 4 个峰(a, b, c, d),其中,化学位移为 0.977 的峰(a 峰)为 *N*-异丙基中甲基氢原子的峰,1.400 和 1.858 附近的宽峰(b 和 c 峰)对应为聚合物骨架 $-(\text{CH}_2\text{CH})-$ 及 $-(\text{CH}_2\text{C})-$ 中氢原子的峰,3.728 附近的峰(d 峰)对应为 *N*-异丙基中次甲基氢原子的峰.而对于 *i*PMA 改性 P(NIPAM-*co*-*i*PMA) 微凝胶,0.977 处的峰先是变宽,然后随着 *i*PMA 投料比例的增加在 1.028 处出现明显的新峰(e 峰)(与 0.977 的峰发生部分重叠),这是由于 *i*PMA 中甲基氢原子的峰与 *N*-异丙基中甲基氢原子的峰发生部分重叠造成的.新峰的强度随着 *i*PMA 投料比的增加而增加,说明 *i*PMA 能与 NIPAM 发生很好的共聚反应,且随着 *i*PMA 投料比的增加,*i*PMA 的引入量增加.

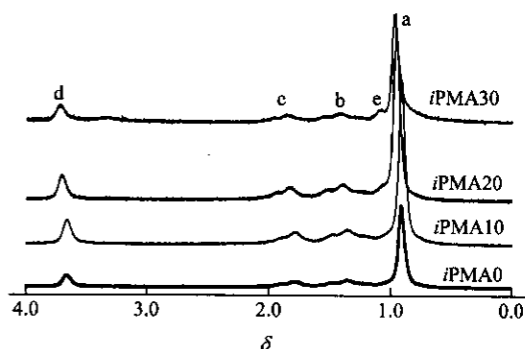


Fig. 1 Representative $^1\text{H-NMR}$ spectra of P(NIPAM-*co*-*i*PMA) microgels

2.2 微凝胶的形态

典型的 P(NIPAM-*co*-*i*PMA) 微凝胶的 TEM 照片如图 2 所示.从图 2 可以看出,NIPAM 与 *i*PMA 共聚可以得到形状比较规则的球型微凝胶. P(NIPAM-*co*-*i*PMA) 微凝胶的粒径随疏水性共聚单体 *i*PMA 含量的增加而减小.

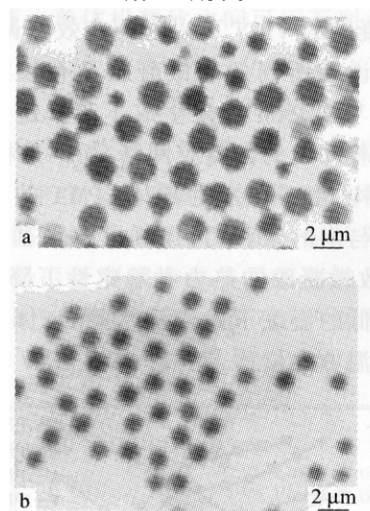


Fig. 2 TEM micrographs of P(NIPAM-*co*-*i*PMA) microgels
a) iPMA5; b) iPMA20

2.3 微凝胶的相转变

2.3.1 DLS 结果 图 3 为典型的 P(NIPAM-*co*-*i*PMA) 微凝胶在不同温度下的粒径分布图.从图可以看出,温度改变时,*i*PMA 改性微凝胶的粒径分布并没有变宽,因此可以排除 *i*PMA 和 NIPAM 各自均聚物形成的可能性.因为如果有均聚物的话,由于 *i*PMA 的均聚物对温度没有响应性,而 NIPAM 的均聚物与 *i*PMA 和 NIPAM 的共聚物应该呈现不同的相转变行为,因此温度改变时,微凝胶的粒径分布将变宽.

P(NIPAM-*co*-*i*PMA) 微凝胶的流体力学半径

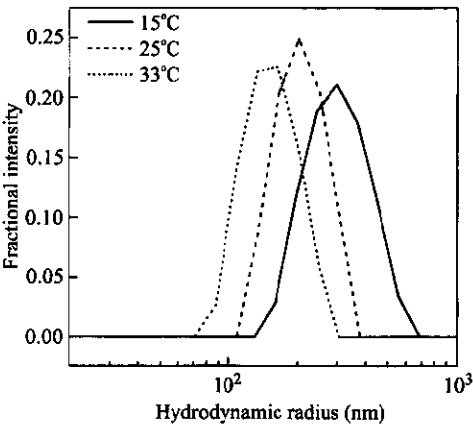


Fig. 3 Representative R_h Distribution plot of P(NIPAM-co-iPMA) microgel (iPMA20) at different temperature

随温度变化的情况如图 4 所示.从图中可以看出,当温度升高到某一值时,微凝胶的 R_h 急剧下降,且随着疏水单体 i PMA 投料比的增加,VPTT 明显下降,疏水单体 i PMA 的引入对 P(NIPAM-co- i PMA)微凝胶的 VPTT 可以起到有效的调节作用.以上结果说明所制备的微凝胶具有较好的温敏性, i PMA 与 NIPAM 共聚生成了疏水链段和亲水链段分布较均匀的微凝胶网络,而不是核/壳结构的网络结构.由于疏水性单体 i PMA 的引入降低了微凝胶与水的亲和力,促进了疏水基团的疏水缔合,导致微凝胶的热力学稳定性下降,结果微凝胶在较低的温度下发生疏水缔合,体积相转变温度向低温方向位移.

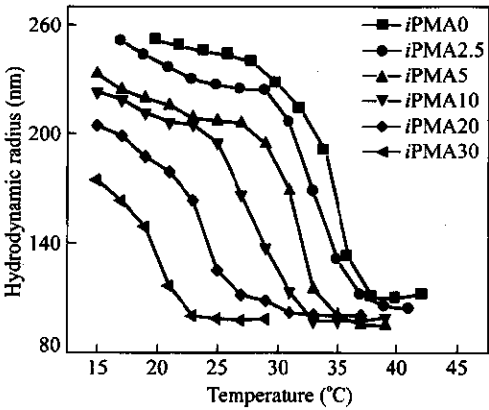


Fig. 4 Temperature dependence of the R_h of the microgels prepared

微凝胶的去溶胀比可根据公式(1),由微凝胶粒子在溶胀态和去溶胀态的体积比求得^[12],结果列于表 2.

$$\alpha = \frac{V_{\text{swollen}}}{V_{\text{shrunken}}} = \left(\frac{R_h^{\text{swollen}}}{R_h^{\text{shrunken}}} \right)^3 \quad (1)$$

从表 2 可以看出,少量(2.5 mol%, 5 mol%)疏水单体 i PMA 的引入使得微凝胶的去溶胀比增加;当 i PMA 的投料比为 5 mol% 时,微凝胶具有最大的去溶胀比;随着 i PMA 投料比的进一步增加,微凝胶的去溶胀比随之下降.这可能是由于引入适量的疏水性单体 i PMA 时,能够阻碍 PNIPAM 链段中酰胺基之间氢键的形成,使微凝胶在溶胀态时处于比较伸展的构型,温度升高时,异丙基之间的疏水缔合变得容易,导致较大的体积变化,即较大的去溶胀比.但随着疏水单体投料比的进一步增加,由于亲水的酰胺基被疏水的异丙基取代,微凝胶的水合程度下降,温度升高时,从微凝胶内排出的水量减少,微凝胶的去溶胀比降低.

Table 2 Dwellling ratio of P(NIPAM-co- i PMA) microgels

Microgel code	R_h^{swollen} (nm)	R_h^{shrunken} (nm)	α
iPMA0	248	110	11.5
iPMA2.5	251	105	13.5
iPMA5	233	95	14.7
iPMA10	223	97	12.0
iPMA20	204	100	8.4
iPMA30	175	98	5.7

2.3.2 浊度结果 图 5 所示为温度升高时 P(NIPAM-co- i PMA)微凝胶的浊度变化情况.从图可以看出,温度升高时, i PMA 改性微凝胶的浊度均在一定温度范围发生较大变化,而且随着 i PMA 投料比的增加,浊度发生改变的溫度范围向低温方向位移.

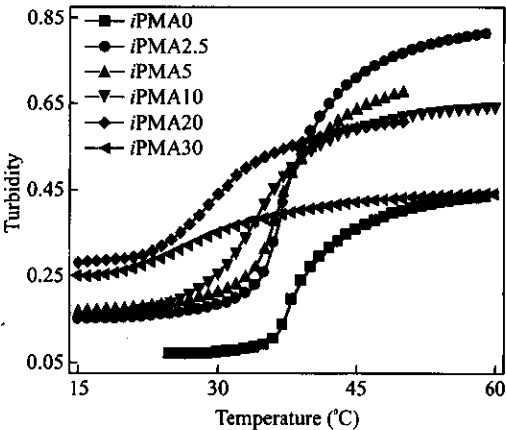


Fig. 5 Turbidity dependence of P(NIPAM-co- i PMA) microgels on temperature

微凝胶的浊度主要取决于微凝胶内部所含的水量,因为它揭示了微凝胶-水复合体系与体相水

之间折光指数的差值.当温度在 VPTT 以下时,微凝胶处于溶胀状态,微凝胶-水复合体系与体相水之间的折光指数相差小,微凝胶的浊度小;当温度升高到一定程度时,由于氢键的破坏及疏水缔合作用的增强,微凝胶由伸展的网络变为蜷曲的硬球,水被排出微凝胶网络,微凝胶-水复合体系与体相水之间折光指数差增加,微凝胶的浊度亦随之增加.此外,其它一些因素如光散射(特别是当粒径相差较大时),对微凝胶的浊度也有影响,光散射随着微凝胶粒径的增大而增强,导致浊度增大.

在温度比较低时,从 *i*PMA0 到 *i*PMA20,相同温度下的微凝胶的浊度呈增加趋势,但从 *i*PMA20 到 *i*PMA30 浊度反而下降(见图 5),即是以上两种因素综合作用的结果.从 *i*PMA0 到 *i*PMA30,随着疏水单体含量的增加,微凝胶的疏水性增加,导致微凝胶-水复合体系与体相水之间折光指数差增加,浊度增加.但另一方面,随着 *i*PMA 含量的增加,微凝胶的粒径减小(见 2.3.1 节),使得浊度降低,由于这两方面的综合影响,使得从 *i*PMA0 到 *i*PMA20,相同温度下的微凝胶的浊度呈增加趋势,但从 *i*PMA20 到 *i*PMA30 浊度反而下降.

微凝胶的 VPTT 可以通过浊度的一阶导数对温度的关系曲线求得^[13](略),结果表明,随着 *i*PMA 投料比例的增加,微凝胶的 VPTT 降低,与 DLS 结果一致.

2.3.3 DSC 结果 图 6 所示为温度改变时, P(NIPAM-*co*-*i*PMA)微凝胶的热效应曲线(DSC 扫描曲线).DSC 结果显示,*i*PMA 改性微凝胶的体积相转变温度(峰温)随 *i*PMA 投料比的增加而降低,结果与 DLS、浊度法结果一致.

图 6 还显示,疏水单体的含量对微凝胶去溶胀过程的焓变有较强的影响.*i*PMA0、*i*PMA2.5、*i*PMA5 微凝胶具有明显的吸热峰,随着 *i*PMA 投料比例的进一步增加,微凝胶的吸热峰越来越不明显.这是因为去溶胀过程的焓变主要与微凝胶的相转变温度及去溶胀比有关.在微凝胶的去溶胀过程中,由于氢键的断裂以及疏水基团之间的疏水缔合作用,水从微凝胶中被排出,排出的水越多,去溶胀过程的焓变越大,因此,具有较大去溶胀比和较高 VPTT 的微凝胶在去溶胀过程中具有较高的焓变.

2.3.4 *i*PMA 的投料比对微凝胶 VPTT 的影响

图 7 所示为 P(NIPAM-*co*-*i*PMA)微凝胶的体积相转变温度(VPTT)与疏水单体投料比的关系曲

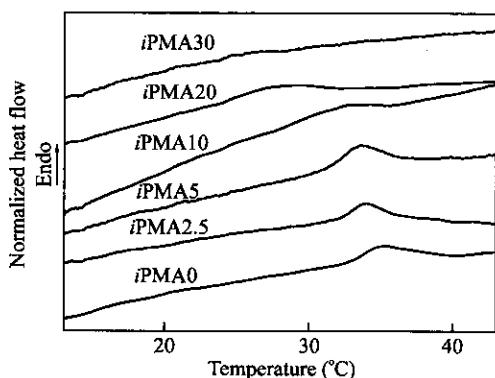


Fig. 6 DSC scan plot of P(NIPAM-*co*-*i*PMA) microgels

线.图中实线为实测的 VPTT 与疏水单体投料比的关系曲线,虚线为线性拟合后的曲线.从图中可以看出 P(NIPAM-*co*-*i*PMA)微凝胶的 VPTT 随着 *i*PMA 投料比例的增加而降低,即疏水单体的含量越高,微凝胶的 VPTT 降低越多;VPTT 与疏水单体的投料比呈近似线性关系.拟合后微凝胶的 VPTT 与疏水单体投料比之间可用下列关系表示:

$$T_{DLS} = 33.92 - 0.4819x \quad (2)$$

$$T_{UV} = 37.85 - 0.4058x \quad (3)$$

其中 T_{DLS} 和 T_{UV} 分别表示用 DLS 方法和用 UV 方法测定的 VPTT; x 代表疏水单体 *i*PMA 的投料比.两种方法测得的数值之间存在一定的差异,这种差异主要是由于测试方法本身引起的,另外溶胀动力学方面的因素也会引起一定的误差;但是疏水单体对 VPTT 的影响趋势是一致的.

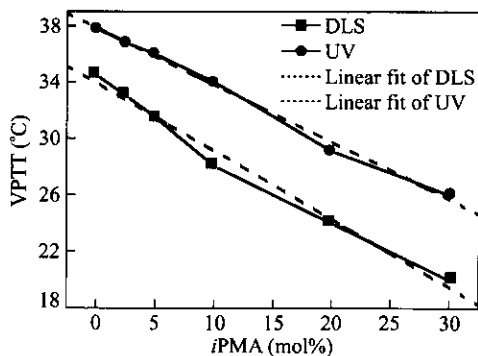


Fig. 7 Dependence of the VPTTs on the feed ratio of *i*PMA in polymer microgels

综上所述,选择甲基丙烯酸异丙酯与 NIPAM 共聚,可以有效地调节 P(NIPAM-*co*-*i*PMA)微凝胶的 VPTT;微凝胶的 VPTT 与 *i*PMA 的投料比呈近似线性关系.该规律对于合成具有指定 VPTT 的微凝胶将提供有利的指导.

REFERENCES

- 1 Pelton R H, Chibante P. *Colloids and Surfaces*, 1986, 20: 247 ~ 256
- 2 Hoffman A S. *Adv Deliv Rev*, 2002, 54: 3 ~ 15
- 3 Holtz J H, Holtz J S W, Munro C H, Asher S A. *Anal Chem*, 1998, 70: 780 ~ 791
- 4 Bergbreiter D E, Case B L, Liu Y S, Caraway J W. *Macromolecules*, 1998, 31: 6053 ~ 6062
- 5 Debord J D, Eustis S, Debord S B, Lofye M T, Lyon L A. *Adv Mater*, 2002, 14: 658 ~ 662
- 6 Snowden M J, Chowdhry B Z. *Chem Br*, 1995, 31: 943 ~ 945
- 7 Cho E C, Lee J Y, Cho K. *Macromolecules*, 2003, 36: 9929 ~ 9934
- 8 Liu H Y, Zhu X X. *Polymer*, 1999, 40: 6985 ~ 6990
- 9 Benec L S, Snowden M J, Chowdhry B Z. *Langmuir*, 2002, 18: 6025 ~ 6030
- 10 Lowe T L, Virtanen J, Tenhu H. *Langmuir*, 1999, 15: 4259 ~ 4265
- 11 Pang Jiebin (潘杰斌), Jin Guantai (金关泰), Hou Yuanxue (侯元雪), Zhang Hongmin (张洪敏), Cheng Chong (程翀). *J Beijing Uni Chem Technol* (北京化工大学学报), 1998, 25: 14 ~ 19
- 12 Kratz K, Lapp A, Eimer W, Hellweg T. *Colloids and Surf*, 2002, 197: 55 ~ 67
- 13 Kratz K, Eimer W. *Ber Bunsenges Phys Chem Chem Phys*, 1998, 102: 848 ~ 854

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TEMPERATURE-SENSITIVE
N-ISOPROPYLACRYLAMIDE COPOLYMER MICROGELS
WITH TUNABLE PHASE TRANSITION TEMPERATURE**

MA Xiaomei¹, TANG Xiaozhen²

(¹ School of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Science, Qingdao University, Qingdao 266071)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract Isopropyl methacrylate (iPMA) was selected to copolymerize with *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) for preparing hydrophobically modified temperature-sensitive microgels with tunable phase-transition temperature. Transmission electron microscopy (TEM), turbidimetric method, dynamic light scattering (DLS) technique and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to investigate the microgels. TEM and DLS results show that the microgels prepared have regular spherical morphology. DLS, turbidimetric analysis and DSC show that the volume-phase transition temperatures (VPTTs) of the P(NIPAM-co-iPMA) microgels can be successfully tuned through changing the content of the hydrophobic comonomers, the VPTTs of the microgels decrease almost linearly with the increase of the feed ratio of iPMA.

Key words Microgels, Temperature-sensitive, Volume-phase transition, *N*-isopropylacrylamide, Isopropyl methacrylate.