

侧链含不同功能性羟基的温敏性 *N*-异丙基丙烯酸酯 共聚物微凝胶的制备及性能比较*

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 选择含有活性羟基的亲水单体多缩乙二醇单甲基丙烯酸酯(PEGMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA), 分别和 *N*-异丙基丙烯酸酯(NIPAM)交联共聚, 制备了侧链含有功能性羟基、链长不同的温敏性微凝胶. 研究发现, 亲水单体 HEMA 和 PEGMA 的引入对微凝胶的去溶胀性能有不同的影响, PEGMA 的引入使得微凝胶的体积相转变温度升高, 微凝胶的去溶胀比随着 PEGMA 投料比的增加而降低. 而 HEMA 的引入使得微凝胶的体积相转变温度降低; 微凝胶的去溶胀比随着 HEMA 投料比的增加先是增加然后降低, 当 HEMA 的投料比为 8 mol% 时, 去溶胀比达到最大.

关键词 微凝胶, 温敏性, *N*-异丙基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸羟乙酯, 多缩乙二醇单甲基丙烯酸酯

聚(*N*-异丙基丙烯酸酯)(PNIPAM)微凝胶由于其体积相转变温度(约 34℃)接近人体的正常体温、尺寸小以及响应速度快等特点在生物医用领域(如药物的控制释放, 生物反应、细胞培养等的温控载体, 生物分离等)显示出良好的应用前景^[1-4].

但是, 温敏性微凝胶作为药物载体时, 如果相转变温度低于人体正常体温, 则没有实际意义^[5]; 很多与人体生命有关的生物反应必须在约 37℃ 条件下进行, 这就要求作为温控载体的温敏性材料的 VPTT(volume-phase transition temperature, 体积相转变温度)必须与反应条件匹配; 温敏性微凝胶作为生物分离材料时, 通常要求材料具有一定的选择识别性, 因此分子中常常需要引入适当的功能性基团, 这些功能性基团能通过非共价键复合作用选择性识别或结合特定的生物分子, 从而达到生物分离、诊断等目的. 所以, 为了满足生物材料的要求, 常需要对温敏性的 PNIPAM 微凝胶进行改性, 以调节其 VPTT, 或使材料兼具温敏性与功能性.

含有活性羟基的聚甲基丙烯酸酯类是常用的生物医用材料^[6], 这一类聚合物不仅生物相容性好、易降解、毒性低^[7,8], 而且分子中含有的功能性羟基能通过非共价键复合作用选择性识别或结合特定的生物分子(如酶、氨基酸及其它能形成氢键

的物质), 从而起到生物分离、诊断等作用; 而且通常它们具有不同的亲水性(决定于链长), 因此, 通过选择链长不同(从而亲水性不同)的单体, 或者通过调节同一单体在微凝胶中的比例, 可以达到调节 PNIPAM 微凝胶 VPTT 的目的.

我们曾报道利用二缩三乙二醇单甲基丙烯酸酯(TREGMA)作为共聚单体与 NIPAM 共聚制备温敏性微凝胶, 结果表明, 所制备的微凝胶具有较好的温敏性, 且 VPTT 较纯 PNIPAM 微凝胶更接近人体正常体温, 在生物材料方面显示出良好的应用前景^[9]. 本研究将选择链长较短的甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)和链长较长的多缩乙二醇单甲基丙烯酸酯(PEGMA)作为共聚单体, 与温敏性单体 NIPAM 共聚, 制备温敏性与功能性兼备的微凝胶, 比较不同长度侧链对微凝胶去溶胀性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA), 工业级, 上海珊瑚化工厂; 用前减压蒸馏除去阻聚剂. 多缩乙二醇单甲基丙烯酸酯(PEGMA), Aldrich, 平均分子量(M_n)为 526, 直接使用. NIPAM(英国 Acros 产品, 纯度为 99%), 直接使用; *N*, *N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BA)(Aldrich, 电泳级)、过硫酸钾(KPS)(分析

纯,中国医药集团上海医药试剂公司,进口分装),均直接使用.用于合成及透析的水均为 3 次蒸馏水;用于动态光散射的水为超纯水.

MERCURY Plus 400 核磁共振仪,美国 Varian 公司.透射电子显微镜,JEM-100X(Ⅱ)型透射电子显微镜,加速电压为 100 kV,日本电子公司.Wyatt QELS 型动态光散射仪,美国 Wyatt 公司.Spectral-1.70 型紫外-可见分光光度仪,配有加热装置(GBC 热池),温度稳定性为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,澳大利亚 GBC 公司.Perkin-Elmer Pyris-1 型差热分析仪,美国 PE 公司.

1.2 微凝胶的制备

微凝胶的制备及纯化参考文献[9],PEGMA 改性微凝胶(P(NIPAM-co-PEGMA))及 HEMA 改性微凝胶(P(NIPAM-co-HEMA))的编号及具体投料情况见表 1.

Table 1 Feed composition of P(NIPAM-co-PEGMA) and P(NIPAM-co-HEMA) microgels

Microgel code	Feed (g)				
	NIPAM	PEGMA	HEMA	BA	KPS
M-PEG(HE)MA0	0.7200	0	—	0.0491	0.0172
M-PEGMA2	0.6545	0.0655	—	0.0455	0.0160
M-PEGMA4	0.6000	0.1200	—	0.0425	0.0149
M-PEGMA8	0.5143	0.2057	—	0.0379	0.0133
M-HEMA4	0.6871	—	0.0329	0.0488	0.0171
M-HEMA8	0.6545	—	0.0655	0.0485	0.0170
M-HEMA14	0.6065	—	0.1135	0.0480	0.0168
M-HEMA20	0.5592	—	0.1608	0.0476	0.0167

1.3 微凝胶的表征

1.3.1 结构表征 将透析后的微凝胶分散液冷冻干燥后,重新分散在 D₂O 中,测定 20℃ 时的 ¹H-NMR 谱图.

1.3.2 形态表征 将透析后的微凝胶用 2 wt% 磷钨酸水溶液染色后,取适量微凝胶分散液,滴在涂有聚乙烯醇缩甲醛的铜网上(300 目),在恒定温度下干燥 24 h.用透射电子显微镜(TEM)观察微凝胶的形态与尺寸分布.

1.3.3 去溶胀性能研究 采用动态光散射法(DLS)、浊度法及示差扫描量热法(DSC)考察微凝胶的去溶胀性能.所用仪器及测试方法同文献[9].

2 结果与讨论

2.1 微凝胶的结构

微凝胶的结构通过 ¹H-NMR 得到证实.图 1

所示为 P(NIPAM-co-PEGMA)微凝胶的 ¹H-NMR 谱图.其中,峰 a 主要对应为 *N*-异丙基中甲基上氢原子的峰;宽的 b、c 峰为聚合物骨架氢原子的峰;d 峰为 $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_{10}$ 基中氢原子的峰;e 峰为 *N*-异丙基中次甲基上氢原子的峰.从图中可以看出,峰 d 与峰 e (或峰 a) 的积分面积比随着 PEGMA 投料比例的增加而增加,说明 PEGMA 与 NIPAM 能够较好地共聚合.

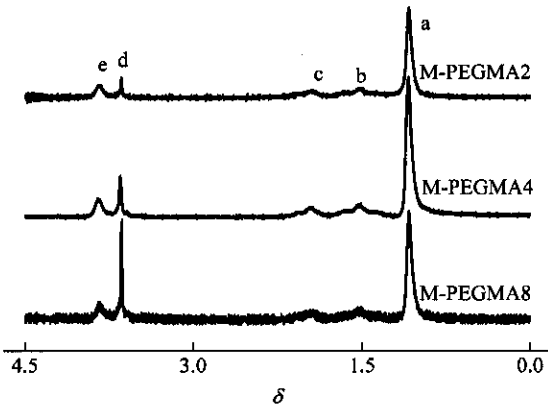


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of P(NIPAM-co-PEGMA) microgels

图 2 为 P(NIPAM-co-HEMA)微凝胶的 ¹H-NMR 谱图.其中,峰 a 主要对应为 *N*-异丙基中甲基上氢原子的峰.宽的 b、c 峰对应为聚合物骨架氢原子的峰.对于 HEMA0,图中的 e 峰对应为 *N*-异丙基中次甲基上氢原子的峰.从图可以看出,对于 HEMA8、HEMA14 和 HEMA20,e 峰逐渐变宽,且变为两个相互重叠的峰,这是由于 PHEMA 侧基中亚甲基上的氢原子与 *N*-异丙基中次甲基上氢原子的峰发生部分重叠造成的;另外,从图 2 还可以发现,随着 HEMA 投料比例的增加,¹H-NMR 谱图

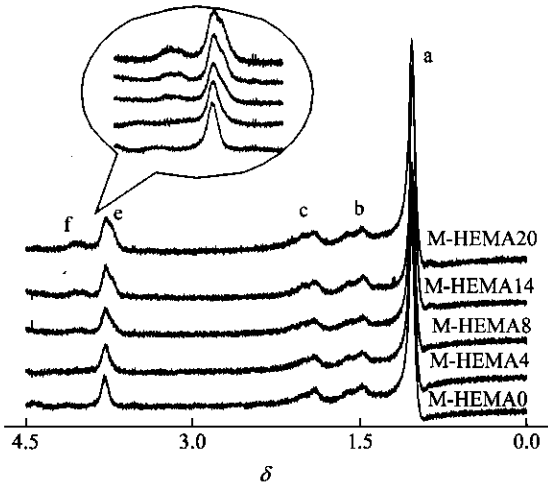


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of P(NIPAM-co-HEMA) microgels

中出现了一个新的宽峰(峰 f),峰 f 主要对应为 pHEMA 侧基中羟基氢原子的峰.从图 2 可以看出,峰 f 与峰 a 的积分面积比随着共聚单体 HEMA 投料比例的增加而增加,说明 HEMA 能够较好地与 NIPAM 共聚形成微凝胶;HEMA 的投料比例越高,结合到微凝胶中的 HEMA 越多.但对于 HEMA4 未观察到 f 峰,e 峰亦未出现明显叠加,这可能是由于 HEMA 的投料比例较低、信号太弱的缘故.

2.2 微凝胶的形态

典型的 P(NIPAM-co-PEGMA)、P(NIPAM-co-HEMA)微凝胶的 TEM 照片如图 3 所示. TEM 结果表明,所制备的微凝胶均具有较规则的球型形态

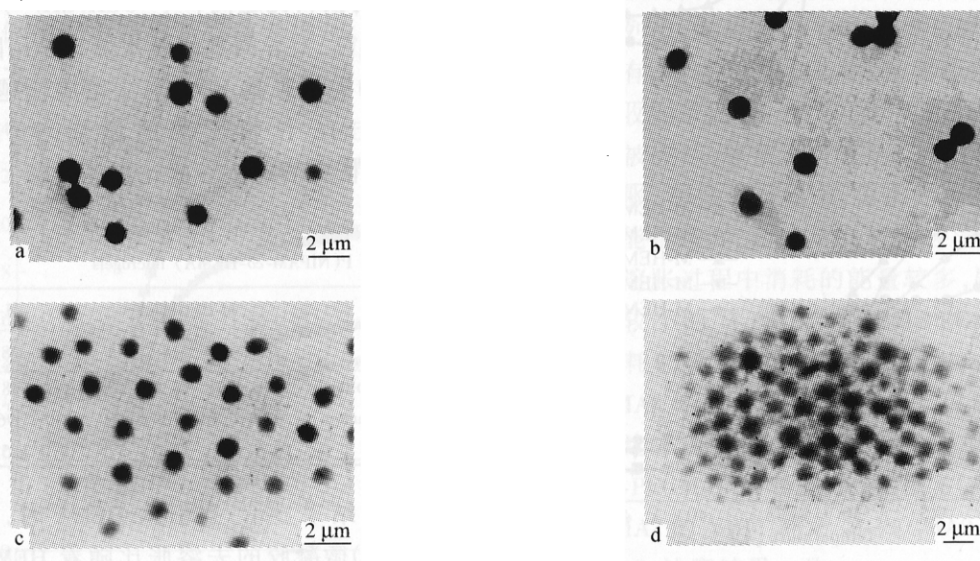


Fig. 3 Representative TEM micrographs of P(NIPAM-co-PEGMA) and P(NIPAM-co-HEMA) microgels

a) M-HEMA4; b) M-HEMA14; c) PEGMA2; d) M-PEGMA8

2.3 微凝胶的去溶胀性能

2.3.1 DLS 结果 PEGMA 与 HEMA 改性微凝胶的流体力学半径(R_h)随温度的改变情况示于图 4.从图中可以看出,当温度升高到一定程度时,微凝胶的 R_h 急剧减小,说明所制备的微凝胶均具有较好的温敏性.微凝胶的相转变温度(VPTT),即粒径发生急剧变化时的温度,可以通过粒径的一阶导数与温度的关系曲线求得,或取粒径变化较大的温度区间的中间温度作为 VPTT^[10].

从图 4(a)可以看出,亲水性单体 PEGMA 的引入使得 PNIPAM 微凝胶的 VPTT 向高温方向位移;PEGMA 引入得越多,VPTT 向高温方向位移得也越多.但图 4(b)显示,引入亲水单体 HEMA 后,微凝胶的 VPTT 向低温方向而不是高温方向位

和较窄的粒径分布.

单从 TEM 照片看,微凝胶 M-HEMA4 和 M-HEMA14 的颗粒大小差异不大,但图片显示的并非微凝胶的真实尺寸.因为 TEM 图片中的微凝胶是将溶胀态的微凝胶分散液于一定温度下干燥后进行测试的.图中显示微凝胶的表观尺寸与多种因素有关,如微凝胶的溶胀性能以及微凝胶网络的疏松程度,它们决定了微凝胶在铜网上的铺展程度;在干燥过程中不同微凝胶的脱水程度通常也有较大差异,取决于微凝胶的分子结构及分子间相互作用等,也将造成微凝胶的表观尺寸与真实尺寸的差异.所以,TEM 法往往不能反映溶胀态微凝胶的真实尺寸.

移;HEMA 投料比越高,VPTT 向低温方向位移得越多.

微凝胶的 VPTT 取决于微凝胶体系中亲水基团与水分子之间的氢键相互作用、亲水基团之间的氢键相互作用以及疏水基团的疏水缔合作用^[11].PEGMA 的引入在 P(NIPAM-co-PEGMA)微凝胶中引入了强亲水性侧基 $-(OCH_2CH_2)_{10}OH$,强亲水性侧基 $-(OCH_2CH_2)_{10}OH$ 与水分子间存在较强的氢键作用,但与酰胺基的氢键作用较弱,结果 $-(OCH_2CH_2)_{10}OH$ 与水分子间的氢键作用增强了微凝胶与水的亲和作用,从而增强了微凝胶的热力学稳定性,因此微凝胶在较高的温度下发生 coil-to-globule 的转变^[12],相转变温度升高;PEGMA 的投料比越高,引入的强亲水性侧基 $-(OCH_2CH_2)_{10}OH$ 越多,微凝胶的热力学稳定性

越好,相转变温度越高.但是引入 PEGMA 后,微凝
胶的相转变温度范围变得比较宽,体积相转变变
得比较连续.这是由于亲水性的侧基
 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 降低了 NIPAM 链段中异丙基
之间的疏水缔合作用,从而导致
 $\text{P}(\text{NIPAM-co-PEGMA})$ 微凝胶发生比较连续的相转
变.

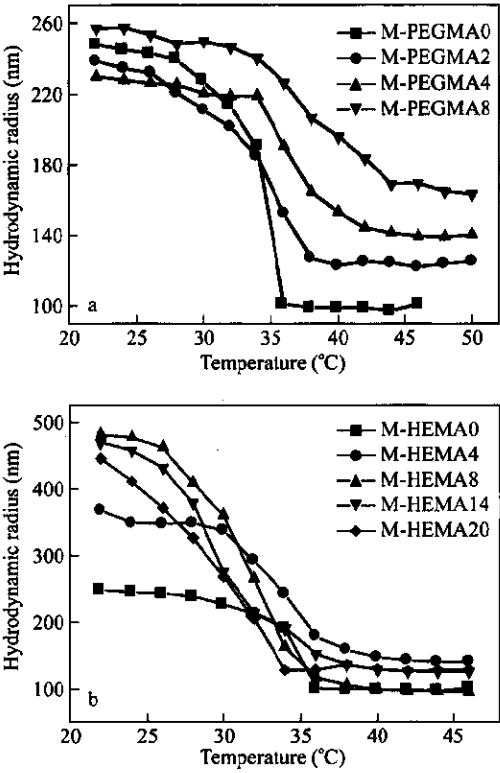


Fig. 4 Plot of the hydrodynamic radius versus temperature
a) $\text{P}(\text{NIPAM-co-PEGMA})$ microgels; b) $\text{P}(\text{NIPAM-co-HEMA})$
microgels

引入亲水单体 HEMA 与通常的引入亲水性
单体使 VPTT 升高的规律^[11]不同,这可能是由于
极性的侧基羟乙基与羟乙基之间、以及羟乙基与
酰胺基之间存在较强的分子间氢键相互作用,降
低了酰胺基与水分子间的相互作用;换句话说,极
性 HEMA 的引入降低了微凝胶中亲水基团的数
目,从而使得微凝胶与水的亲和作用降低,热力学
稳定性降低,因此,微凝胶在较低的温度下发生
收缩,VPTT 降低.

另外,图 4(b)中,随着温度的升高,HEMA 含
量不同的微凝胶的粒径变化程度差异较大.其中,
M-HEMA0 和 M-HEMA4 的粒径变化较缓慢,M-
HEMA8、M-HEMA14 和 M-HEMA20 变化较快,总的
趋势是随着 HEMA 含量的增加微凝胶的收缩呈

现加快的趋势.粒径的这种变化主要是由于温度
变化时,因分子间相互作用的差异而导致的微凝
胶的热力学稳定性不同而造成的.

表 2 列出了 $\text{P}(\text{NIPAM-co-PEGMA})$ 与
 $\text{P}(\text{NIPAM-co-HEMA})$ 微凝胶的去溶胀比^[9]计算结
果.从表中数据可以看出,在 $\text{P}(\text{NIPAM-co-}$
 $\text{PEGMA})$ 微凝胶中引入亲水性单体 PEGMA 后,微
凝胶的去溶胀比随着 PEGMA 投料比例的增加而
降低,这是由于 PEGMA 的引入在微凝胶分子中引
入了强亲水性侧基 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$,温度升
高时,强亲水性侧基 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 在很大
程度上阻碍了 NIPAM 链段中异丙基的疏水缔合;
PEGMA 的投料比越高, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 侧基
的含量越高,对异丙基的疏水缔合作用阻碍越大,
微凝胶的去溶胀越不完全,去溶胀比越低,所以,
随着 PEGMA 投料比例的增加, $\text{P}(\text{NIPAM-co-}$
 $\text{PEGMA})$ 微凝胶的去溶胀比单调下降.

Table 2 Comparison of the deswelling ratio (α) of $\text{P}(\text{NIPAM-co-}$
 $\text{PEGMA})$ and $\text{P}(\text{NIPAM-co-HEMA})$ microgels

Code	M-PEGMA				M-HEMA			
	0	2	4	8	4	8	14	20
R_s (nm, swollen)	248	238	230	257	367	481	469	445
R_s (nm, shrunken)	97	123	139	169	140	96	125	128
α	16.6	7.3	4.5	3.5	18.0	125.8	52.5	42.1

表 2 结果显示,当引入 HEMA 时, $\text{P}(\text{NIPAM-co-HEMA})$ 微凝胶的去溶胀比随着 HEMA 投料比
的增加先是增加然后降低,M-HEMA8 的去溶胀比
达到最大.这是由于 HEMA 的引入,在微凝胶分
子中引入了极性侧基 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 基之间以及 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 基
与酰胺基之间存在较强的氢键相互作用,导致微
凝胶的亲水性降低,亲水性的降低在一定程度上
对于异丙基的疏水缔合是有利的,因此,使得
 $\text{P}(\text{NIPAM-co-HEMA})$ 微凝胶的去溶胀比增加;但
当 HEMA 投料比较高时,微凝胶的亲水性降低较
大,水合程度较差,温度升高时微凝胶排出的水较
少, $\text{P}(\text{NIPAM-co-HEMA})$ 微凝胶的去溶胀比增加
不大.

另外,微凝胶收缩时外层网络结构的紧密程
度对微凝胶的去溶胀比也有一定的影响.

2.3.2 浊度结果 图 5 所示为 $\text{P}(\text{NIPAM-co-PEGMA})$ 和 $\text{P}(\text{NIPAM-co-HEMA})$ 微凝胶的浊度随
温度的变化情况.从图可以看出,改性微凝胶与未

改性微凝胶相似,温度升高时,浊度在一定的温度范围急剧增加,说明改性后微凝胶仍保留了温敏性.

微凝胶的浊度主要决定于微凝胶内部空隙所含的水量,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.当温度在体积相转变温度以下时,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;微凝胶的亲水性越强,微凝胶-水复合体系与体相水之间的折光指数相差越小,浊度越小.随着温度的增加,由于氢键的破坏及异丙基之间的疏水缔合作用增强,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.

和 45.4℃,即引入 PEGMA 后,P(NIPAM-*co*-PEGMA)微凝胶的 VPTT 向高温方向位移;PEGMA 引入得越多,VPTT 向高温方向位移得越多.M-HEMA0、M-HEMA4、M-HEMA8、M-HEMA14 以及 M-HEMA20 的 VPTT 分别为 37.0℃、35.9℃、35.0℃、33.9℃和 32.0℃,即 HEMA 的引入使得 P(NIPAM-*co*-HEMA)微凝胶的 VPTT 向低温方向位移,HEMA 的投料比越高,相转变温度降低得越多.说明浊度法测得的结果与 DLS 结果一致.

2.3.3 DSC 结果 图 6 所示为微凝胶分散液的 DSC 扫描曲线.图 6(a)为 M-PEGMA0 与 M-PEGMA2 的 DSC 曲线,对于 M-PEGMA4 和 M-PEGMA8,由于没有观察到明显的吸热峰,所以图中未列出.微凝胶的 DSC 曲线与微凝胶的去溶胀过程有关,在升温 DSC 中,随着温度的升高,微凝胶吸收能量后,水分子与微凝胶亲水基团之间的 H-键被破坏,导致水从微凝胶中排出,微凝胶发生去溶胀.在这个过程中,排出的水越多,微凝胶消耗的能量越多,因此具有较高去溶胀比的微凝胶在去溶胀过程中消耗的能量较多,所以,对于去溶胀比较小的 M-PEGMA4 和 M-PEGMA8,去溶胀过程消耗的能量较少,而且由于 M-PEGMA4 和 M-PEGMA8 体积相转变较宽,加上仪器灵敏性较低,由于这 3 方面的因素,所以未观察到 M-PEGMA4 和 M-PEGMA8 的吸热峰.从图 6(a)可以看出 M-PEGMA2 的 VPTT 高于 M-PEGMA0 的 VPTT,结果与 DLS、浊度结果一致.

图 6(b)为 P(NIPAM-*co*-HEMA)微凝胶分散液的 DSC 扫描曲线.图中的插图 of M-HEMA8 的 DSC 扫描曲线,由于它的热效应比同系列其它微凝胶的热效应大(与去溶胀比有关),放在同一图中使得其它微凝胶的热效应不明显,所以将它适当缩小置于插图.从图 6(b)可以看出,HEMA 的引入使得 P(NIPAM-*co*-HEMA)微凝胶的 VPTT 降低,HEMA 引入得越多,VPTT 降低得越多.

表 3 列出了用不同方法测得的改性微凝胶的 VPTT 值.虽然由于测试方法的不同导致不同方法测得的 VPTT 的数值有一些差异,但从表中可以看出,相转变温度的变化趋势是一致的,即 PEGMA 的引入使得微凝胶的相转变温度升高,PEGMA 引入得越多,微凝胶相转变温度升高得越多;HEMA 的引入使得微凝胶的相转变温度降低,HEMA 引入得越多,VPTT 下降越多.

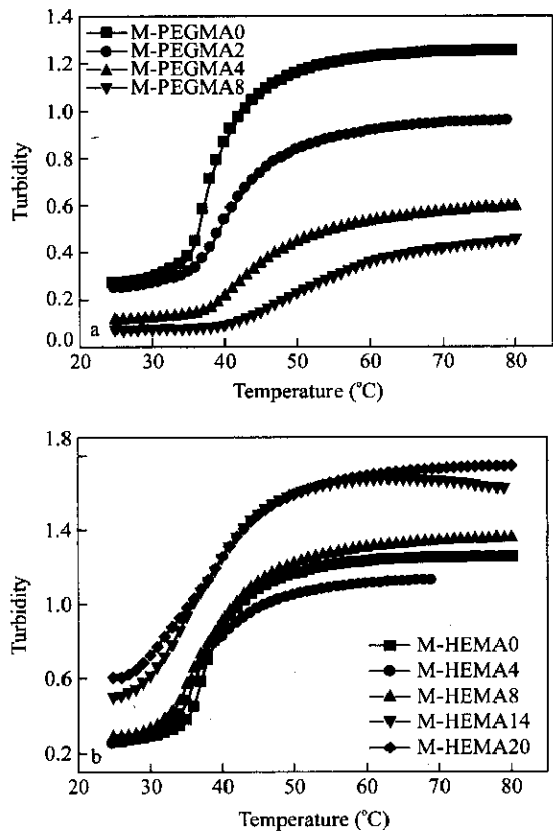


Fig. 5 Plot of absorbance versus temperature
a) P(NIPAM-*co*-PEGMA) microgels; b) P(NIPAM-*co*-HEMA) microgels

改性微凝胶的相转变温度可以通过浊度的一阶导数与温度的关系曲线(略)得到.用该方法求得的 M-PEGMA0、M-PEGMA2、M-PEGMA4 以及 M-PEGMA8 的 VPTT 分别为 37.0℃、39.0℃、40.5℃

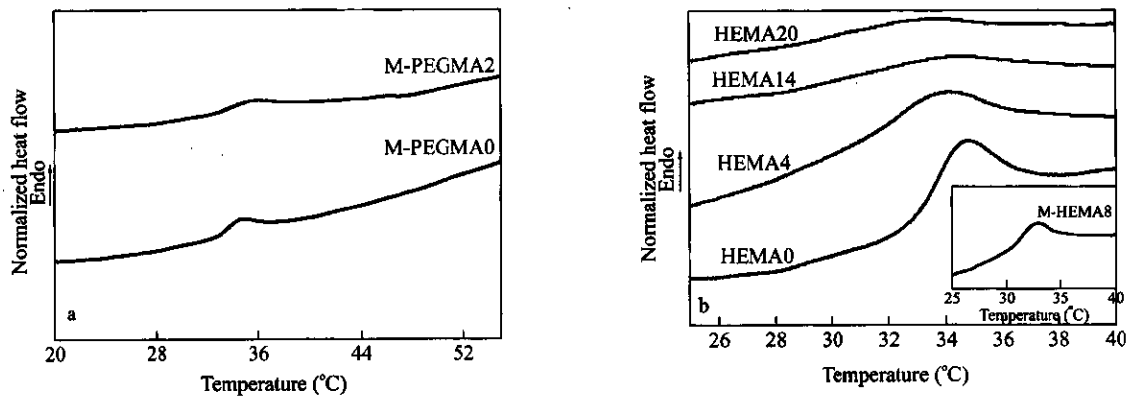


Fig. 6 DSC scan plot of the microgel dispersions
a) P(NIPAM-co-PEGMA) microgels; b) P(NIPAM-co-HEMA) microgels

Table 3 VPTTs of P(NIPAM-co-PEGMA) and P(NIPAM-co-HEMA) microgels determined by different techniques

Content of comonomer (mol %)	VPTT determined by different techniques (°C)			
	M-PEGMA		M-HEMA	
	DLS	UV	DLS	UV
0	34.7	37.0	34.7	37.0
2	35.3	39.0	—	—
4	37.0	40.5	33.2	35.9
8	39.2	45.4	32.0	35.0
14	—	—	29.7	33.9

综上所述,通过使 PEGMA (HEMA)、NIPAM 和 BA 在 KPS 存在下交联共聚制备了侧链含功能性羟基、链长不同的温敏性微凝胶.由于体系中不同的、复杂的相互作用,短侧链—CH₂CH₂OH 的存在使得 P(NIPAM-co-HEMA)微凝胶的 VPTT 降低,长侧链—(—CH₂CH₂O—)₁₀H 的引入使得 P(NIPAM-co-PEGMA)微凝胶的 VPTT 升高.

REFERENCES

1 Shiro T, Tamura N, Yasui M, Fujimoto K, Kawaguchi H. Colloid Surf B, 1995, 4: 267 ~ 274
2 Yasui M, Shiroya T, Fujimoto K. Colloids Surf B, 1997, 8: 311 ~ 319
3 Kim I S, Jeong Y, Cho C S. Int J Pharm, 2000, 211(1-2): 1 ~ 8
4 Serreshen S R, Westcott S L, Halas N J, West J L. J Biomed Mater Res, 2000, 51: 293 ~ 298
5 Hou Wei(侯薇), Yang Xiaoying(杨晓英), Zhang Qingwei(张庆伟), Liu Peiyi(刘培毅). Chin Pharm J(中国药学杂志), 2003, 38(11): 857 ~ 860
6 Ge Jinjie(戈进杰). Biodegradable Polymer Materials and Their Applications(生物降解高分子材料及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 262 ~ 325
7 Montheard J P, Chatzopoulos M, Chappard D. Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1992, C32: 1 ~ 34
8 Yoshii E. J Biomed Mater Res, 1997, 37(4): 517 ~ 524
9 Ma Xiaomei(马晓梅), Zhu Lu(朱路), Xi Jinyu(席靖宇), Zhao Xi'an(赵喜安), Tang Xiaozhen(唐小真). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2): 197 ~ 202
10 Hellweg T, Dewhurst C D, Eimer W, Kratz K. Langmuir, 2004, (20): 4330 ~ 4335
11 Cho E C, Lee J Y, Cho K. Macromolecules, 2003, 36: 9929 ~ 9934
12 Wu Qi(吴奇), Wang Xiaohui(汪晓辉), Gao Jun(高军). Polymer Bulletin(高分子通报), 1998, (3): 9 ~ 16

PREPARATION AND PROPERTIES OF TEMPERATURE-SENSITIVE *N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE COPOLYMER MICROGELS CONTAINING FUNCTIONAL HYDROXYL GROUPS IN SIDE CHAINS

MA Xiaomei¹, TANG Xiaozhen²

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

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

Abstract Hydrophilic monomers polyethyleneglycol methacrylate (PEGMA) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were selected to copolymerize with *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) to prepare temperature-sensitive copolymer microgels containing functional —OH groups in the side chains of different lengths. Investigations on the microgels indicated that incorporation of PEGMA and HEMA have different influence on the deswelling behavior of the microgels. Incorporation of PEGMA makes the volume-phase transition temperature (VPTT) of the P(NIPAM-*co*-PEGMA) microgels to shift to higher temperature and the deswelling ratio of the microgels to decrease with the increase of the feed ratio. While incorporation of HEMA causes the VPTT of the P(NIPAM-*co*-HEMA) microgels to shift to lower temperature and the deswelling ratio of the microgels to increase first and then decrease with the increase of the feed ratio. The microgels has the largest deswelling ratio when the feed ratio of HEMA is 8 mol %.

Key words Microgels, Temperature-sensitivity, *N*-isopropylacrylamide, Hydroxyethyl methacrylate, Polyethyleneglycol methacrylate