

基于互穿网络结构的 pH/温度双重刺激响应性 微凝胶的研究*

杨 军¹ 刘晓云² 阎 捷² 李 兰² 查刘生^{1,2**}

(东华大学¹ 纤维材料改性国家重点实验室² 分析测试中心 上海 201620)

摘 要 室温下采用氧化-还原引发体系,以低交联密度的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)微凝胶为种子,通过种子乳液聚合合法合成由 PNIPAM 和聚丙烯酸(PAA)形成的具有互穿聚合物网络结构的微凝胶。傅立叶变换红外光谱分析结果表明微凝胶由 PNIPAM 和 PAA 两种聚合物组成,透射电镜表征结果证实微凝胶中 PNIPAM 和 PAA 两种聚合物形成了互穿网络结构。用动态激光光散射测试不同温度或 pH 值水介质中微凝胶的粒径,结果发现微凝胶具有良好的 pH/温度双重刺激响应性。在水介质 pH 值大于 5.5 的情况下,PAA 组分对微凝胶的体积相转变温度没有影响,而在水介质 pH 值为 4.0 的情况下,由于 PAA 与 PNIPAM 之间的氢键作用,微凝胶的体积相转变温度稍微降低。微凝胶中 PAA 组分含量越高,其 pH 刺激响应性越显著。

关键词 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺),聚丙烯酸,互穿聚合物网络,微凝胶,pH 刺激响应性,温度刺激响应性

过去对响应单一刺激信号(如温度、pH 值、光或电场等)而发生相转变的智能微凝胶的研究报道较多^[1]。近年来随着智能微凝胶的应用研究范围不断拓宽,单一刺激响应性微凝胶越来越难满足一些如生物传感器、药物控制释放等领域的特殊应用要求,研究开发能够同时对两种或两种以上外界刺激信号产生响应的智能微凝胶已成为智能高分子材料研究的新方向^[2]。其中最引人关注的是 pH 和温度双重刺激响应性微凝胶的研究^[3],这是由于 pH 和温度是最常见也是最容易实现变化的两种环境条件。

以往制备 pH/温度双重刺激响应性微凝胶的方法主要有无规共聚法^[4]和核壳结构法^[5]。共聚法是通过能形成具有温度刺激响应性聚合物的单体和能形成具有 pH 刺激响应性聚合物的单体的无规共聚来合成 pH/温度双重刺激响应性微凝胶。无规共聚法存在的缺陷主要是,pH 刺激响应组分的引入会导致微凝胶的温度刺激响应性减弱^[6]。此外,介质 pH 值对微凝胶的温度刺激响应性的影响很大,当 pH 刺激响应性组分处于离子化状态时,微凝胶可能会完全失去温度刺激响应性。核壳结构法是用不同刺激响应性聚合物依次形成微凝胶的核和壳,该法的主要缺点在于,微凝胶的核或壳一方发生相转变时总受到另一方影

响,尤其是壳层先塌缩产生的束缚作用对核的相转变影响很大^[7]。

互穿聚合物网络(IPN)技术是将两种或两种以上聚合物网络形成相互贯穿或缠结结构的聚合物共混体系的方法,不同聚合物网络之间无化学键连接,保持相对独立性。此前,我们采用 IPN 技术制备了 pH/温度双重刺激响应性大块水凝胶,结果发现水凝胶中 pH 刺激响应性聚合物组分和温度刺激响应性聚合物组分在发生相转变时相互干扰很小^[8]。为克服无规共聚法和核壳结构法制备的 pH/温度双重刺激响应性微凝胶存在的缺陷,本文采用氧化-还原引发体系,通过种子乳液聚合合法合成具有 IPN 结构的 pH/温度双重刺激响应性微凝胶,用傅立叶变换红外光谱(FTIR)和透射电镜(TEM)分别对微凝胶的化学组成和 IPN 结构进行了表征,采用动态激光光散射(DLLS)研究了微凝胶的 pH 刺激响应性和温度刺激响应性以及影响它们的因素。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

N-异丙基丙烯酰胺(*N*-isopropylacrylamide, NIPAM)(Acros 公司),纯度 95%,用甲苯/环己烷(60/40, V/V)混合溶剂重结晶纯化,在 25℃ 温度

下真空干燥后使用 ; N,N' -亚甲基双丙烯酸酰胺 (N,N' -methylene-bisacrylamide, MBA) (Aldrich 公司), 甲醇中重结晶, 在 25℃ 温度下真空干燥后使用 ; 十二烷基硫酸钠 (dodecyl sodium sulfate, SDS) (国药集团化学试剂有限公司), 化学纯 ; 丙烯酸 (acrylic acid, AA) (Acros 公司), 纯度 99.5%, 用酸性 Al_2O_3 吸附除去阻聚剂后使用 ; 四甲基乙二胺 (tetra-methyl-ethylene-diamine, TEMED) (Acros 公司), 纯度 98%, 直接使用 ; 过硫酸钾 (KPS)、过硫酸铵 (APS) (上海化学试剂有限公司), 用乙醇重结晶纯化 ; 去离子水由 Direct Q 型超纯水装置 (Millipore 公司) 制备 .

1.2 聚(N -异丙基丙烯酸酰胺) (PNIPAM) 微凝胶的合成

将一定量单体 NIPAM、交联剂 MBA、乳化剂 SDS 和 60 mL 蒸馏水加入 100 mL 四口烧瓶中, 在通入 N_2 气的情况下搅拌 1 h, 溶解并除去溶液中氧气 . 加热升温到 70℃ 后加入已溶解于 5 mL 水中

的 0.0415 g 引发剂 KPS, N_2 气氛下 70℃ 恒温反应 4 h, 得到带蓝光、半透明的 PNIPAM 微凝胶的水分散液 .

1.3 PNIPAM/聚丙烯酸 (PAA) IPN 微凝胶的合成

取 7 mL 上述合成的 PNIPAM 微凝胶水分散液, 用去离子水稀释 10 倍后倒入 100 mL 的四口烧瓶中, 加入一定量的交联剂 MBA 和单体 AA, 通入 N_2 气的情况下搅拌 1 h. 然后, 快速加入溶解于 3 mL 去离子水中的 0.04 g 引发剂 APS 和 0.04 g 还原剂 TEMED, 在 N_2 气氛下于 23℃ 恒温反应 23 min. 反应形成的乳液装入透析袋 (截留分子量为 14000), 室温下在去离子水中透析 1 周, 每天换水 3 次, 以除去未反应的单体和交联剂、反应过程中形成的水溶性聚合物以及引发剂和还原剂的残留物等 . PNIPAM 微凝胶及其相应的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的合成配方见表 1 .

Table 1 The synthesis recipes of PNIPAM/PAA IPN microgels

PNIPAM microgels				PNIPAM/PAA IPN microgels		
Sample code	NIPAM(g)	MBA(g)	SDS(g)	Sample code	AA(g)	MBA(g)
MG1	0.95	0.017	0.025	IPNMG1	0.46	0.10
MG2	0.95	0.017	0.015	IPNMG2	0.30	0.10
MG3	0.95	0.017	0.015	IPNMG3	0.46	0.10
MG4	0.95	0.017	0.015	IPNMG4	0.56	0.10

1.4 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶结构与性能表征

1.4.1 用傅立叶变换红外光谱仪表征微凝胶的化学结构 透析后的微凝胶水分散液涂于 KRS-5 晶片上, 烘干后, 用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) (Nicolet, NEXUS-670) 测微凝胶的红外吸收光谱 (IR). 扫描波数范围 $4000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} .

1.4.2 用扫描电镜 (SEM) 观察微凝胶的形貌

透析后的微凝胶水分散液用去离子水稀释后滴在载玻片上, 自然干燥后进行喷金处理, 用扫描电镜 (SEM) (JSM-5600LV 型, JOEL) 观察微凝胶的形状和粒径分布情况 .

1.4.3 用透射电镜 (TEM) 分析微凝胶的形态结构 取 0.4 mL 透析后的微凝胶水分散液, 与 4 mL 浓度为 0.75 mmol/L 的醋酸双氧铀水溶液混和并超声分散 1 h. 取少量混合溶液滴于铜网上, 待其自然干燥后用透射电镜 (TEM) (H-800 型, Hitachi) 分析微凝胶的形态结构 .

1.4.4 用动态激光光散射仪研究微凝胶的 pH 刺激响应性和温度刺激响应性 透析后的微凝胶水分散液用去离子水稀释后, 用 0.1 mol/L 浓度的 NaOH 或 HCl 水溶液调节分散液的 pH 值, 加入到样品池中, 用外置的恒温水浴控制样品池的温度, 控温精度为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$. 用动态激光光散射仪 (DLS) (Brookhaven, BI-200SM) 测试不同 pH 值或不同温度下微凝胶的水动力学直径 (D_H), 以此来研究微凝胶的 pH 刺激响应性和温度刺激响应性 . 激光波长为 532 nm, 散射角为 90° . 每一温度下测试前至少平衡 15 min, 以保证微凝胶在水介质中达到溶胀平衡 . 取 3 次测试结果的平均值为微凝胶的 D_H .

2 结果与讨论

2.1 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的形成

PNIPAM/PAA IPN 微凝胶采用种子乳液聚合合法分两步合成 . 第一步用乳液聚合法合成 PNIPAM

微凝胶种子.为了在第二步合成 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的过程中,单体 AA 或由其形成的 PAA 低聚物能容易地进入到 PNIPAM 微凝胶种子内部进行聚合反应,第一步合成的 PNIPAM 微凝胶种子的交联密度不能太高,控制交联剂 MBA 的用量为单体 NIPAM 用量的 1.79% (质量比).在第二步合成 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的过程中,为避免整个反应体系形成大块水凝胶,首先需对第一步合成的 PNIPAM 微凝胶水分散液进行稀释,然后加入单体 AA 和交联剂 MBA.根据文献[9,10]的研究结果,单体 AA 中的羧基($-\text{COOH}$)易与 PNIPAM 分子链中的酰胺基($-\text{CONH}-$)形成氢键.因此,在采用氧化-还原引发体系(APS-TEMED)的情况下,聚合反应温度(23°C)低于 PNIPAM 的 LCST,反应体系中单体 AA 和交联剂 MBA 易进入到溶胀的 PNIPAM 微凝胶种子内产生聚合反应,产生的 PAA 交联网络与种子内 PNIPAM 交联网络形成 IPN 结构.氧化-还原引发反应前,反应体系为带蓝光的半透明乳液,聚合反应进行一定时间后形成的是带蓝光白色乳液,表明微凝胶粒径增大.表 2 是 PNIPAM 微凝胶种子及其相应合成的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶分别在 20°C 和 45°C 温度下的水动力学直径($\text{pH} = 7.0$).从表中可以看出,无论是在 20°C 还是在 45°C 温度下,合成的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的粒径比 PNIPAM 微凝胶种子的粒径均有明显增加,表明经过第二步反应后,PAA 分子链进入到 PNIPAM 微凝胶种子的网络中,使微凝胶粒径增大.

Table 2 The particle size of PNIPAM microgel seeds and PNIPAM/PAA IPN microgels ($\text{pH} = 7.0$)

PNIPAM microgels			PNIPAM/PAA IPN microgels		
Sample code	$D_{\text{H}, 20^\circ\text{C}}$ (nm)	$D_{\text{H}, 45^\circ\text{C}}$ (nm)	Sample code	$D_{\text{H}, 20^\circ\text{C}}$ (nm)	$D_{\text{H}, 45^\circ\text{C}}$ (nm)
MG1	185	62	IPNMG1	207	170
MG2	260	63	IPNMG2	271	213
MG3	260	63	IPNMG3	280	222
MG4	260	63	IPNMG4	276	229

图 1(a)和(b)分别是 PNIPAM 微凝胶种子 MG3 和由它形成的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶 IPNMG3 的 SEM 照片.从图中可以看出,同样在干燥收缩的状态下,PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的粒径明显大于 PNIPAM 微凝胶种子的粒径,这与表 2 中微凝胶种子 MG3 和微凝胶 IPNMG3 在 45°C 收缩状态下的粒径测试结果基本一致.另外,PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的粒径分布比较均匀,初步说明 PAA 主要进入

PNIPAM 微凝胶内形成了 IPN 结构,没有单独与交联剂反应形成新的微凝胶粒子.

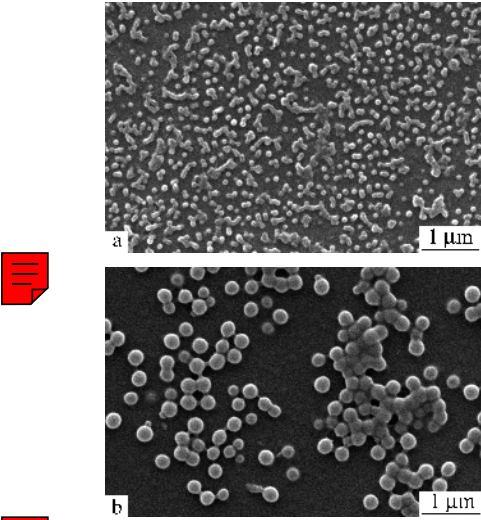


Fig. 1 The SEM images of MG3 and IPNMG3
a) MG3 ;b) IPNMG3

2.2 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的化学组成

图 2(a)、(b)和(c)分别是 PNIPAM 微凝胶种子、PAA 聚合物和 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的傅立叶变换红外光谱图.谱图(a)中 1647 cm^{-1} 和 1539 cm^{-1} 峰分别为 PNIPAM 中酰胺(I)和酰胺(II)特征吸收峰, 3306 cm^{-1} 峰是酰胺基团中 N—H 伸缩振动吸收峰.谱图(b)中 1708 cm^{-1} 峰是 PAA 中羧酸基团的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,而 3125 cm^{-1} 处宽峰为羧酸基团的 O—H 伸缩振动吸收峰.而谱图(c)基本上是谱图(a)和谱图(b)的叠加,没有出现新的吸收峰,表明最终形成的微凝胶由 PNIPAM 和 PAA 混合而形成.

2.3 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的形态结构

为了证实最终形成的微凝胶具有互穿聚合物网络(IPN)结构,而不是具有核壳结构的微凝胶或 PNIPAM 微凝胶,参考文献[5]的实验方法,用醋酸双氧铀分别对第一步合成的 PNIPAM 微凝胶种子和经过两步法合成的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶进行染色处理,然后用 TEM 观察并拍照,结果见图 3.由于醋酸双氧铀中的 U^{2+} 不会与 PNIPAM 聚合物中任何基团产生结合作用,也就是说 PNIPAM 聚合物不会被醋酸双氧铀染色,因此图 3(a)中 PNIPAM 微凝胶种子的颜色较浅,而醋酸双氧铀聚集在微凝胶种子周围形成了负染色的效果.相比之下,图 3(b)中 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的颜色要深得多且分布均匀,说明经过第二步反应,PAA 聚合物进入了 PNIPAM 微凝胶种子的聚合物

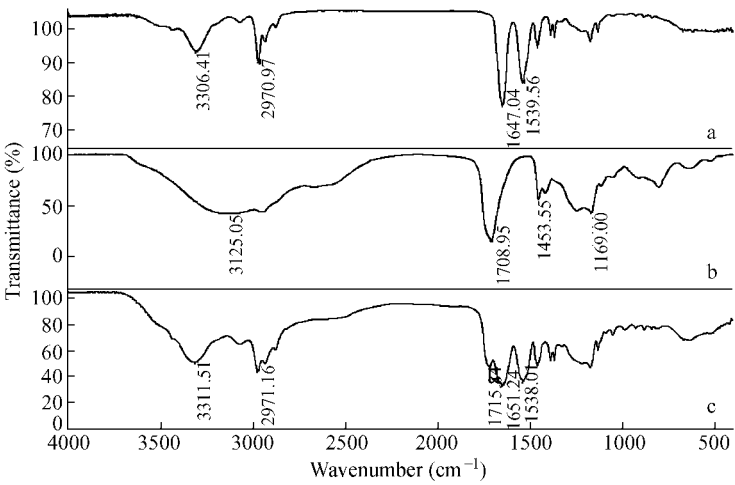


Fig. 2 FTIR Spectra of PNIPAM microgel seeds, PAA and PNIPAM/PAA IPN microgels
a) PNIPAM microgel seeds ;b) PAA ;c) PNIPAM/PAA IPN microgels

网络并在其中均匀分布.这是由于醋酸双氧铀中的 U^{2+} 可与 PAA 中的羧酸根离子基团产生络合作用,即 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶中的 PAA 组分能被醋酸双氧铀染色.与文献[5]中观察到的核壳结构相比,本文制备的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶被醋酸双氧铀均匀染色,没有出现核壳界面, PAA 组分是均匀分散在微凝胶中,从而可以证实 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶中 PNIPAM 与 PAA 两种聚合物形成了 IPN 结构.

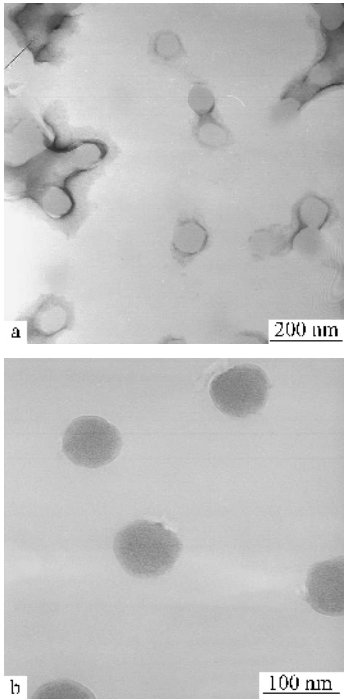


Fig. 3 The TEM images of PNIPAM microgel seeds and PNIPAM/PAA IPN microgels
a) PNIPAM microgel seeds ;b) PNIPAM/PAA IPN microgels

2.4 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的温度刺激响应性

2.4.1 PNIPAM 微凝胶和 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的温度刺激响应性的比较 图 4 是不同大小的 PNIPAM 微凝胶 MG1 和 MG3 以及由它们合成的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的粒径在水介质 pH 值为 7.0 时随温度变化的关系曲线.从图中可以看出,在 30 ~ 35℃ 温度范围内,PNIPAM 微凝胶和 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的粒径均随温度升高而急剧下降,发生体积相转变,它们的体积相转变温度(VPTT)基本一样,约为 32℃.这是由于 PNIPAM 微凝胶网络中引入 PAA 聚合物网络后,它们两者之间并未发生共聚,只有物理相互作用,PNIPAM 分子链的亲疏水性没有任何变化,因此具有温度刺激响应性的 PNIPAM 聚合物网络的 VPTT 不会发生改变.若 AA 单元通过共聚的方式引入到 PNIPAM 聚合物网络中,形成 poly(NIPAM-co-AA)

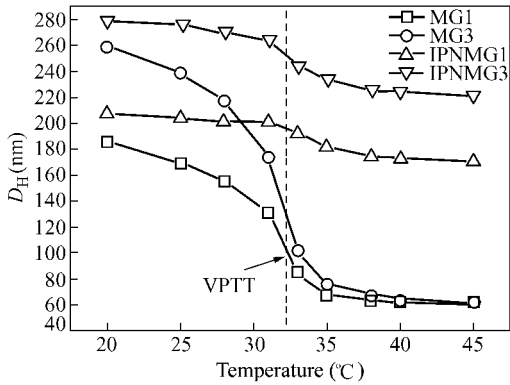


Fig. 4 The curves of particle size of PNIPAM microgels and PNIPAM/PAA IPN microgels versus temperature (pH = 7.0)

共聚物微凝胶,由于 AA 单元的亲水性较强,导致聚合物分子链的亲水性增强,微凝胶的 VPTT 会升高^[11].

2.4.2 分散介质 pH 值对 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的温度刺激响应性的影响 图 5 是 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶 IPNMG3 在不同 pH 值介质中粒径随温度变化的关系曲线.从图中可以看出,pH 在 5.6~9 的范围内变化时,PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的 VPTT 基本上不随介质 pH 值的变化而发生改变,同样说明了微凝胶中 PNIPAM 聚合物网络和 PAA 聚合物网络之间各自保持了相对独立性,PAA 聚合物网络亲水性的增加并没有引起 PNIPAM 聚合物网络亲水性的变化.然而在水介质 pH 值为 4.0 时,PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的 VPTT 出现了下降.这可能是由于 PAA 中羧酸基团的电离平衡常数(pK_a)约为 4.3^[12],当水介质 $pH < 4.3$ 时,PAA 分子链中大多数羧酸基团未离解,羧酸基团与 PNIPAM 分子链中酰胺基团之间形成的氢键导致 PNIPAM 聚合物网络的亲水性下降.

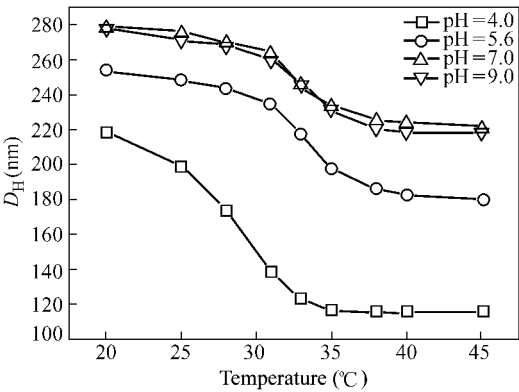


图 5 Temperature-dependent particle size of PNIPAM/PAA IPN microgels (IPNMG3) in the aqueous media with different pH

2.4.3 单体 AA 用量对 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的温度刺激响应性的影响 图 6 是不同单体 AA 用量合成的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的粒径在水介质 pH 值分别 4.0 和 7.0 的情况下随温度变化的关系曲线.从图中可以看出,PNIPAM/PAA IPN 微凝胶在水介质 pH 值为 7.0 时的 VPTT 要明显高于 pH 值为 4.0 时的 VPTT.在水介质 pH 值为 7.0 的情况下,PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的 VPTT 与合成微凝胶时单体 AA 的用量关系不大.而在水介质 pH 值为 4.0 时,PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的 VPTT 随着单体 AA 用量的增加呈下降趋势.同

样说明微凝胶中离子化的 PAA 组分对 PNIPAM 分子链的亲疏水性没有任何影响,而带羧基的 PAA 组分由于与 PNIPAM 形成氢键而改变了 PNIPAM 分子链的亲疏水性.PAA 组分越多,形成的氢键也越多,PNIPAM 链的疏水性也越强.在水介质 pH 值为 7.0 的情况下,由于 PAA 聚合物网络中羧酸根离子之间的排斥作用,致使 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶在发生相转变前后的粒径均随着 AA 用量的增加而增加.而在水介质 pH 值为 4.0 的情况下,由于 PAA 聚合物网络中羧酸基团之间的氢键作用,导致微凝胶发生相转变前后粒径变化的幅度随着单体 AA 用量的增加而减小.

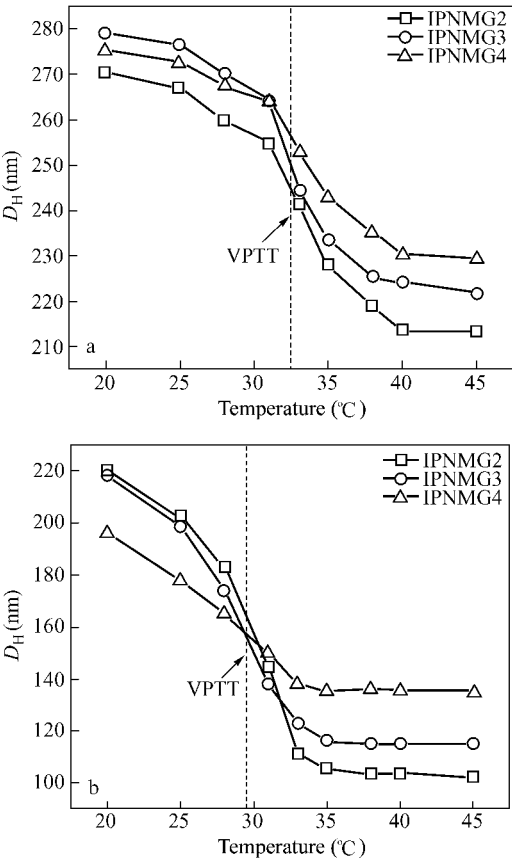


Fig. 6 Temperature-dependent particle size of PNIPAM/PAA IPN microgels synthesized with different AA amount
a) $pH = 7.0$; b) $pH = 4.0$

2.5 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的 pH 刺激响应性

图 7 是不同 AA 单体用量合成的 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶的粒径在 20℃ 温度下随水介质 pH 值的改变而变化的关系曲线.从图中可以看出,当水介质 pH 值在 4~6 之间增大时,微凝胶的粒径急剧增加,表明 PNIPAM/PAA IPN 微凝胶具

有 pH 刺激响应性.这是由于在水介质 pH 值较低的情况下,微凝胶中 PAA 分子链上的羧酸基团之间或羧酸基团与 PNIPAM 分子链上酰胺基团之间形成氢键,微凝胶处于相对收缩状态.而随着水介质 pH 值的增加,PAA 分子链上的羧酸基团逐渐离解形成羧酸根离子,由于羧酸根离子基团之间

的排斥作用,导致微凝胶的粒径显著增加.另外,从图 7 中还可以看出,PNIPAM/PAA IPN 微凝胶中 PAA 组分含量越高,微凝胶粒径随水介质 pH 值变化的幅度越大,表明微凝胶的 pH 刺激响应性越显著.

3 结论

采用种子乳液聚合法分两步合成出了由 PNIPAM 和 PAA 两种聚合物网络形成的具有 IPN 结构的微凝胶.红外光谱分析结果表明微凝胶由 PNIPAM 和 PAA 两种聚合物组成,透射电镜表征结果证实微凝胶中这两种聚合物网络形成了 IPN 结构.用动态激光光散射测试微凝胶在不同温度或不同 pH 值下的粒径,结果发现微凝胶具有 pH/温度双重刺激响应性.在分散介质 pH 值较高的情况下,PAA 组分对微凝胶的体积相转变温度没有影响,而在分散介质 pH 值较低的情况下,由于 PAA 与 PNIPAM 之间的氢键作用,导致微凝胶的体积相转变温度下降.微凝胶中 PAA 组分含量越高,微凝胶的 pH 刺激响应性越显著.

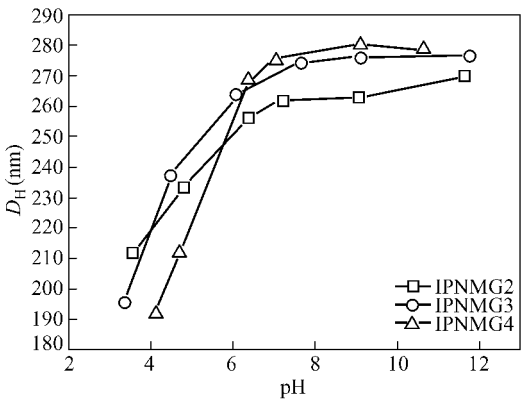


Fig. 7 Effect of pH of the aqueous media on particle size of PNIPAM/PAA IPN microgels synthesized with different AA amount ($T = 20^{\circ}\text{C}$)

REFERENCES

1 Nayak S, Lyon L A. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 7686 ~ 7708
2 Rodriguez-Hernandez J, Checot F, Gnanou Y, Lecommandoux S. Prog Polym Sci, 2005, 30: 691 ~ 724
3 Zhang Qingsong (张青松), Zha Liusheng (查刘生), Ma Jinghong (马敬红), Liang Borun (梁伯润). Polymer Bulletin (高分子通报), 2007, (1): 12 ~ 18
4 Liu S X, Liu M Z. J Appl Polym Sci, 2003, 90(13): 3563 ~ 3568
5 Jones C D, Lyon L A. Macromolecules, 2000, 33: 8301 ~ 8306
6 Liu Y, Velada J L, Huglin M B. Polymer, 1999, 40(15): 4299 ~ 4306
7 Li X, Zuo J, Guo Y L, Yuan X H. Macromolecules, 2004, 37: 10042 ~ 10046
8 Zhang G Q, Zha L S, Zhou M H, Liang B R. Colloid Polym Sci, 2005, 283: 431 ~ 438
9 Ilmain F, Tanaka T, Kokufuta E. Nature, 1991, 349: 400 ~ 401
10 Hu Z B, Xia X H. Adv Mater, 2004, 16(4): 305 ~ 309
11 Leung M F, Zhu J M, Harris F W, Li P. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1819 ~ 1823
12 Xia X H, Hu Z B. Langmuir, 2004, 20(6): 2094 ~ 2098

pH/TEMPERATURE DUAL STIMULI RESPONSIVE MICROGELS BASED ON INTERPENETRATING POLYMER NETWORK STRUCTURE

YANG Jun¹, LIU Xiaoyun², YAN Jie², LI Lan², ZHA Liusheng^{1,2}

⁽¹⁾ State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

² Research Center for Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract The microgels with interpenetrating polymer network (IPN) structure based on poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and poly(acrylic acid) (PAA) were synthesized by seed-emulsion polymerization, using redox initiator at room temperature and the less crosslinked PNIPAM microgels as seeds. The microgels were determined to be composed of PNIPAM and PAA by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), and the IPN structure in the microgels was confirmed by transmission electron microscopy (TEM). The results obtained by dynamic laser light scattering (DLS) showed that the microgels had good pH/temperature dual stimuli responsiveness without any marked interaction. In the case of the pH of the aqueous media > 5.5, the PAA component in the microgels had no effect on their volume phase transition temperature, but when the pH of the aqueous media was 4.0, their volume phase transition temperature was slightly decreased due to the formation of hydrogen bonds between PNIPAM and PAA. The pH stimuli responsiveness of the microgels was enhanced by the PAA content within the microgels.

Keywords Poly(*N*-isopropylacrylamide), Poly(acrylic acid), Interpenetrating polymer network, Microgel, pH stimuli-responsiveness, Temperature stimuli-responsiveness