

pH 响应性 P(MMA-co-MAA-co-HEMA) 微凝胶的制备及其性能^{*}

杨振芳 申迎华^{**} 杜海燕 翟志国 刘妙青 刘旭光

(太原理工大学化学化工学院 太原 030024)

摘 要 利用预乳化乳液法制备了不同单体配比的聚(甲基丙烯酸甲酯-co-甲基丙烯酸-co-甲基丙烯酸羟乙酯)(P(MMA-co-MAA-co-HEMA))微凝胶分散液;采用透射电子显微镜、动态光散射仪研究了微凝胶的微观形态、粒径大小及其溶胀率;利用试管倒转法对微凝胶分散液的凝胶化相转变行为进行了研究,借助椎板流变仪考察了所形成胶态凝胶的储能模量与单体配比、微凝胶分散液浓度和温度的关系.结果表明,所制备的微凝胶的数均粒径为 90 nm 左右,当 MMA 与 MAA 的投料质量不变时,随着 HEMA 含量的增加,分散液凝胶化所需的临界最小浓度增大,临界最大 pH 值减小,胶态凝胶的储能模量增加.当保持单体 MMA 与 HEMA 的投料质量不变时,随着单体 MAA 投料质量的增多,微凝胶的数均粒径和溶胀率增大,胶态凝胶的储能模量先升高后降低;当 MAA 占单体总摩尔数的 25% 时,浓度为 15 wt% 的微凝胶分散液在扫描频率为 100 rad/s 时,胶态凝胶的储能模量最高可达 2×10^4 Pa. 这类微凝胶分散液在组织工程支架材料方面有潜在的应用价值.

关键词 预乳化乳液法, pH 响应性微凝胶, 相转变, 储能模量

目前,水凝胶应用于组织工程材料方面的研究较为广泛^[1-3]. 相比水凝胶而言,微凝胶具有比表面积大、响应速度快、分散液黏度低以及良好的生物相容性等优点,因此在可注射材料方面的应用引起了更为广泛的关注. pH 响应性微凝胶溶胀于溶剂水中,在一定 pH 值下可发生体积相转变,当微凝胶浓度高于一定值时,可形成具有一定力学强度的胶态凝胶. 因此, pH 响应性微凝胶材料是可注射组织工程支架材料的一大研究热点^[4,5],而目前此种材料的一大缺点是形成的凝胶力学强度较低,有待进一步提高^[6,7]. 甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)结构中带有亲水性基团—羟基,其不仅能够提高微凝胶的力学性能^[8-10],且较多的氢键结合点可使微凝胶的网络结构变得更加紧凑. 另外, PHEMA 具有良好的生物相容性. 因此, HEMA 在组织工程方面的应用引起了广泛的关注^[11,12].

Saunders 等^[13]采用种子乳液聚合法合成了 pH 响应性聚(甲基丙烯酸甲酯-co-甲基丙烯酸)(P(MMA-co-MAA))微凝胶,通过调节体系的 pH 值使其发生凝胶化相转变. 考察了聚合物在分散液中的体积分数 Φ_p 为 0.037 ~ 0.16,在 pH = 7 时

不同扫描频率下胶态凝胶的储能模量,研究发现当 $\Phi_p = 0.16$,扫描频率为 100 rad/s 时储能模量达到最大,其值为 10000 Pa. Shen 等^[14]通过反相微乳液聚合得到 P(MAA-co-HEMA)微凝胶,着重研究了高浓度微凝胶分散液凝胶化相转变机理,在对凝胶力学强度的影响因素研究中得出,当 pH 约为 7,浓度为 14 wt% 的 P(MAA-co-HEMA)微凝胶在单体摩尔配比 $n_{\text{HEMA}}:n_{\text{MAA}} = 8:2$ 时储能模量最大,其值为 7.58×10^3 Pa.

本文以 MMA, MAA 及 HEMA 为单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂,采用预乳化乳液聚合的方法制备稳定性好的 P(MMA-co-MAA-co-HEMA)纳米级微凝胶,并重点研究了单体 HEMA 与 MAA 的量对凝胶储能模量的影响. 对于此种三元聚合物微凝胶的制备及流变性能研究,目前尚鲜见文献报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MAA,天津市博迪化工有限公司, HEMA,上海嘉辰化工有限公司, MMA,天津市福晨化学试剂厂,3 种物质均减压蒸馏后使用;EGDMA,烟台

^{*} 2012-10-18 收稿,2012-12-24 修稿;山西省自然科学基金(基金号 2010011032-2,2012011020-3)和太原市科技项目(项目 120247-25)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: shenyinhua@tyut.edu.cn

云开化工有限责任公司,直接使用;过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,天津化学试剂三厂,重结晶;去离子水电导率为 $4.3\text{ }\mu\text{s}/\text{cm}$. PHS-3C 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;透析袋(截留分子量为 $8000\sim 14000$),国药集团化学试剂有限公司;Zetasizer 3000 型激光粒度分析仪,英国 Malvern 公司;傅里叶变换红外光谱仪,TENSOR27 型,德国 BRUKER 公司;JEM-100CX 型透射电镜,日本 JEOL 公司;RS-75 椎板流变仪,德国 HAAKE 公司.

1.2 微凝胶的制备

预乳化乳液聚合具体实验步骤如下:预乳化液的制备是取乳化剂 SDS 总质量(基于单体总质量的 $2\text{ wt}\%$)的 $1/3$ 溶于 30 mL 去离子水中,并将此均匀混合液加入到装有冷凝装置、电动搅拌装置及 N_2 导管的四口烧瓶中,搅拌并升温至 $35\text{ }^\circ\text{C}$. 将预设投料比例(见表 1)的 3 种单体与交联剂 EGDMA(基于单体总质量的 $1\text{ wt}\%$)混合并超声 2 min ,通过恒压滴液漏斗以 $1\text{ mL}/\text{min}$ 的滴速将混合液滴入四口烧瓶中,并不断搅拌形成稳定乳

液. 微凝胶乳液的制备是将占总质量 $2/3$ 的 SDS 溶于 30 mL 去离子水中,取占总体积 10% 的预乳化液溶于含有此混合液的四口烧瓶中,加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,通入 N_2 充分除氧,加入引发剂($1\text{ wt}\%$ 单体总质量),反应 30 min 后将剩余预乳化液以相同的速度滴加进入,不断搅拌,滴加完毕后,保温 1 h ,得乳白色泛蓝光的乳液,乳液过滤后在去离子水中透析以除去低聚物、未反应的单体以及其它小分子等物质. 即得一系列不同配比的微凝胶乳液.

表 1 给出了制备不同配比微凝胶的单体及交联剂的质量, $\text{P}(\text{MMA-co-MAA-co-HEMA})$ 微凝胶编号分别为 $\text{G}(\text{HEMA-}x)$ 与 $\text{G}(\text{MAA-}y)$, $\text{G}(\text{HEMA-}x)$ 代表 MMA 与 MAA 的投料质量保持不变,改变 HEMA 的质量所得的微凝胶分散液,其中 x 代表 HEMA 占单体总摩尔数的百分数; $\text{G}(\text{MAA-}y)$ 代表 MMA 与 HEMA 的投料质量保持不变,改变 MAA 的质量所得的微凝胶分散液, y 代表 MAA 占单体总摩尔数的百分数.

Table 1 Nominal feed composition of microgels

Code	MMA		MAA(g)		HEMA(g)		EGDMA ^c (g)	Solid content(%)
	<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)		
G(HEMA-25)/G(MAA-25) ^{a,b}	5.61	56	2.41	28	3.64	28	0.116	14.7
G(HEMA-16) ^a	5.61	56	2.41	28	2.08	16	0.101	14.3
G(HEMA-4.5) ^a	5.61	56	2.41	28	0.52	4	0.085	14.6
G(MAA-16) ^b	5.61	56	1.38	16	3.64	28	0.106	14.1
G(MAA-10) ^b	5.61	56	0.80	9	3.64	28	0.101	14.1
G(MAA-4.5) ^b	5.61	56	0.26	4	3.64	28	0.095	14.3

^a The feed mole ratios of HEMA in each case are 25% ,16% and 4.5% , respectively; ^bThe feed mole ratios of MAA in each case are 25% ,16% ,10% and 4.5% , respectively; ^c EGDMA content is 1 wt% with respect to total monomer mass in each case.

1.3 微凝胶的表征

1.3.1 透射电镜(TEM)

配制浓度 c_p 为 $0.2\text{ wt}\%$, $\text{pH}=4$ 的微凝胶分散液,超声使其充分分散.用吸管吸取少量分散液滴于铜网上,自然风干 1 h 后,将浓度为 $2.0\text{ wt}\%$ 的醋酸双氧铀滴加于铜网进行染色,室温下自然干燥 24 h ,利用 TEM 对其形貌进行观察.微凝胶数均粒径用公式(1)计算得到.

$$d_n = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N}$$

(1)

1.3.2 动态光散射(DLS)

将拟采用的不用配比的微凝胶分别稀释 100 倍,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 溶液调节体系的 pH 为固定值,将其分别置于 10 mL 比色管中,放置 12 h 使其完全溶胀,超声分散 30 min ,测定微凝胶的流体力学直径(d)及其粒径分布.测试条件:温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,散射角度 $90\text{ }^\circ\text{C}$,折光指数 1.333 ,波长 632.8 nm . 微凝胶的溶胀率由公式(2)计算得到.式中 d 代表溶胀粒子的粒径, d_n 为收缩态粒子的粒径,由 TEM 照片得出.

$$q = \left(\frac{d}{d_n}\right)^3$$

(2)

1.4 微凝胶分散液的凝胶化相转变及储能模量测试

1.4.1 试管倒转法确定凝胶化相图

将不同单体配比的微凝胶分别稀释为不同浓度的分散液于一系列试管中,最小浓度为 1 wt% . 使用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液调节固定浓度分散液的 pH 值,倒转试管,直至分散液体系失去流动性视为凝胶化,此 pH 值为该浓度下的凝胶化临界最小 pH 值($\text{pH}_{\text{c,min}}$). 增大 pH 值,分散液恢复流动,此 pH 值为该浓度下的凝胶化临界最大 pH 值($\text{pH}_{\text{c,max}}$). 确定不同浓度微凝胶分散液的 $\text{pH}_{\text{c,min}}$ 与 $\text{pH}_{\text{c,max}}$;以相同方法确定不同 pH 值的微凝胶分散液凝胶化最小临界浓度($c_{\text{p,min}}$)和临界最大浓度($c_{\text{p,max}}$). 将确定的各个临界点连接起来形成的封闭区域即为微凝胶分散液的凝胶化区域.

1.4.2 高浓度分散液的储能模量测试

分别将不同配比的微凝胶配制 c_{p} 为 10 wt% 的分散液并置于具塞瓶中,使用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液调节微凝胶分散液 pH 值达 7.5 左右,此时微凝胶分散液转变为不流动的胶态凝胶. 密封放置 12 h 后使用椎板流变仪测试其储能模量. 测试条件:温度(25 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$,转子 C35/2 $^{\circ}$,频率(ω)扫描范围 0.01 ~ 100 Hz,应力(σ)扫描范围 0 ~ 100 Pa.

2 结果与讨论

2.1 微凝胶的形貌及溶胀率

微凝胶 G(HEMA-25)的 TEM 照片如图 1 所示. 通过计算可知,微凝胶的数均粒径 d_{n} 约为 90 nm 左右. 从图中可以看出,微凝胶颗粒呈非球形,这是因为处于溶胀态的微凝胶颗粒干燥之后会出现不同程度的收缩,最终导致微凝胶颗粒发生一定程度的变形. 另外,颗粒之间发生一定程度的团聚,这可能是由于分子之间形成的氢键以及分子间范德华力等作用引起的.

图 2 为微凝胶 G(MAA-25), G(MAA-16) 及 G(MAA-4.5) 数均粒径随 pH 值的变化曲线,从图中可看出,微凝胶粒径在 $\text{pH}\approx6.7$ 时发生较大突跃,这主要是由于高分子链上有羧基的作用^[16]. 对于此 3 种微凝胶而言,投料中单体 MMA 与 HEMA 的质量保持不变,随着 MAA 的质量减少,相应的微凝胶大分子链上的羧基减少,微凝胶体系所带电荷相应减少,静电排斥力减弱,溶胀率减小^[17],具体数据见表 2.

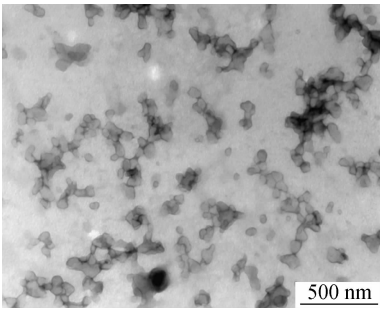


Fig. 1 TEM micrograph of G(HEMA-25)

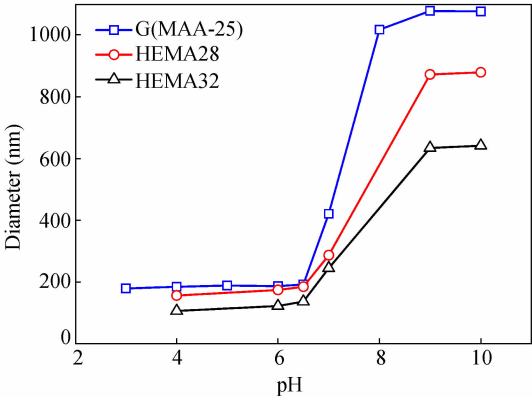


Fig. 2 The effect of pH values on the particle size of microgels

Table 2 The particle size and swelling data of microgels

Code	d_{n}^{a} (nm)	d^{b} (nm)	q^{c}
G(MAA-25)	90	1000	1371
G(MAA-16)	82	890	1277
G(MAA-4.5)	75	600	512

^aNumber-average particle size from TEM data at pH 4; ^bHydrodynamic diameter measured at pH = 9; ^cThe swelling ratio calculated at pH = 9 and using Eq. (2)

2.2 微凝胶分散液的凝胶化相转变行为

图 3 为微凝胶 G(HEMA-25), G(HEMA-16) 及 G(HEMA-4.5) 分散液的凝胶化相转变图. 从图中可以看出,当保持 MMA 与 MAA 的单体投料质量不变时,随着 HEMA 质量的减少,微凝胶分散液发生凝胶化相转变的 $c_{\text{p,min}}$ 逐渐减小, $\text{pH}_{\text{c,max}}$ 逐渐增大;微凝胶 G(HEMA-25) 的 $c_{\text{p,min}}$ 最大,其值为 4.9 wt%, $\text{pH}_{\text{c,max}}$ 最小,其值为 12. 这是由于一方面随着微凝胶中 HEMA 单体含量的减少,相应的 MAA 所占的摩尔比例增大,使得微凝胶的溶胀率以及溶胀后的粒子体积都增大,因此达到凝胶态的 $c_{\text{p,min}}$ 减小;另一方面,羧基开始解离所需的 pH 降低^[18],所以微凝胶分散液达到胶态凝胶的 pH 减小.

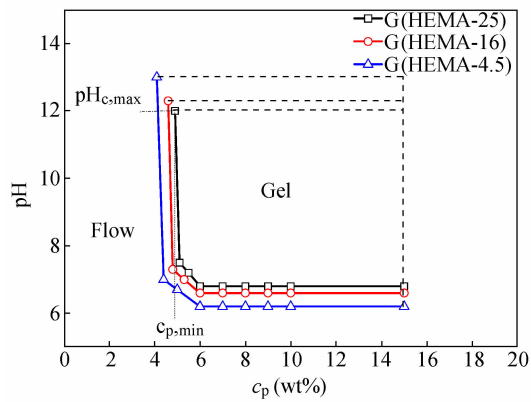


Fig. 3 Fluid-to-gel phase diagrams for different microgels

2.3 微凝胶的力学性能的研究

通过椎板流变仪确定微凝胶分散液所形成的凝胶为类固态,具有一定的力学强度.图4为G(HEMA-25)分散液在 $\sigma = 5\text{ Pa}$, $\text{pH} = 7.5$ 时形成的胶态凝胶储能模量(G')及损耗模量(G'')随扫描频率(ω)的变化图.从图中可以看出, G' 和 G'' 值随频率变化呈线性上升趋势,此种模量的变化特点符合固态样品的模量变化特征,说明此体系已不具有流动性,微凝胶分散液已形成胶态凝胶.当材料的储能模量 G' 比损耗模量 G'' 大时,材料表现为不流动类固态,且可说明此状态下形成的胶态凝胶具有一定的力学强度,属于类固态材料.

下面将考察不同因素对胶态凝胶储能模量的影响,从而间接反映此类因素对力学性能的影响.

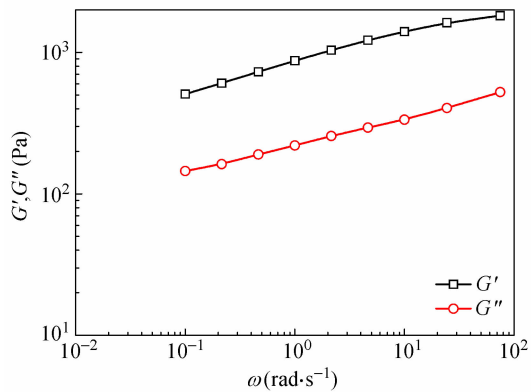


Fig. 4 Variations of G' and G'' as a function of frequency for G(HEMA-25) at $c_p = 10\text{ wt\%}$, $\text{pH} = 7.5$ and $\sigma = 5\text{ Pa}$

2.3.1 HEMA 含量的影响

图5为微凝胶分散液浓度为 $10\text{ wt\%}$, $\text{pH} = 7.5$ 时,G(HEMA-25),G(HEMA-16)及G(HEMA-4.5)形成胶态凝胶的 $G'-\omega$ 曲线.由图可知,当保持MMA与MAA的投料质量不变时, G' 随着

HEMA含量的增大而升高.这是因为随着羟基引入量的增加,微凝胶颗粒间、微凝胶颗粒与水之间形成更多的氢键,使凝胶网络结构更稳定;另外,随着HEMA单体投料质量的增加,MAA所占单体总摩尔量的比例减小,微凝胶的溶胀率随之减小,使得网络结构更加紧密.

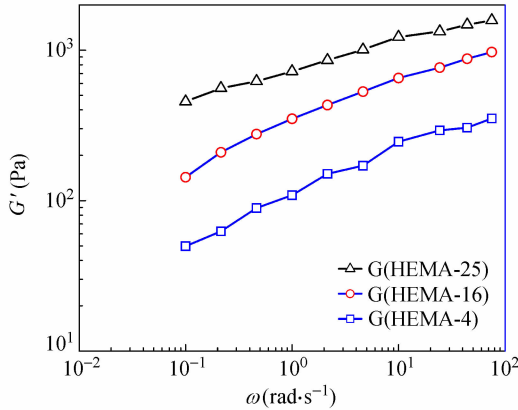


Fig. 5 The variation of G' as a function of frequency for different microgels at $c_p = 10\text{ wt\%}$, $\text{pH} = 7.5$ and $\sigma = 5\text{ Pa}$

2.3.2 MAA 含量的影响

图6是G(MAA-25),G(MAA-16),G(MAA-10)及G(MAA-4.5)形成胶态凝胶的 G' 随MAA所占单体总摩尔数百分比的变化关系图.其中 $\text{pH} = 7.5$,分散液浓度为 $10\text{ wt\%}$,扫描应力 $\sigma = 5\text{ Pa}$, $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$.由图可知,当保持单体MMA及HEMA的投料质量不变,随着MAA的投料质量增加, G' 先增大后减小.这是由于当MAA在单体总摩尔数中占的比例较小($4.5\% \sim 10\%$),随着MAA摩尔百分比的增加,由于HEMA与MAA之间产生的氢键的增多使得聚合物网络结构的物

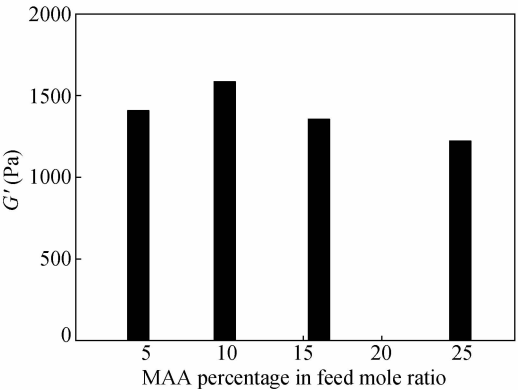


Fig. 6 The variation of G' as a function of MAA percentage in feed mole ratio for different microgels at $c_p = 10\text{ wt\%}$, $\text{pH} = 7.5$, $\sigma = 5\text{ Pa}$ and $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$

理交联增强,从而使得凝胶的力学强度增强;当 MAA 的摩尔百分比超过 10% 时,由于—COOH 的显著作用,使得微凝胶的溶胀率增大,凝胶网络结构中吸入了一定量的水分,从而降低了凝胶的力学强度.

2.3.3 微凝胶分散液浓度的影响

图 7 为微凝胶 G (HEMA-25) 分散液在相同 pH 值下浓度分别为 5 wt% , 10 wt% , 15 wt% 时 $G'-\omega$ 曲线. 由图 7 可知,对于已经完成凝胶化相转变的微凝胶分散液, G' 随着浓度的增大而升高,说明其力学强度增强.这是由于随着分散液浓度的增加,单位体积内微凝胶颗粒增多,一方面由于羟基的增多使得颗粒间、颗粒与水分子之间形成的氢键结合点数目增多,微凝胶的网络结构更加稳定,另一方面羧根的增多以及颗粒间距的减小使得颗粒间的静电斥力作用增强.

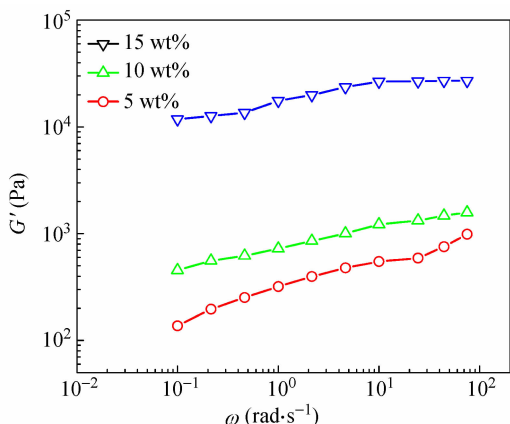


Fig. 7 The variation of G' as a function of frequency for different concentrations of G (HEMA-25) dispersions at $\sigma = 5$ Pa, pH = 7.5

2.3.4 温度的影响

本文对人体正常体温 (37 $^{\circ}\text{C}$) 和室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 下的凝胶的 G' 进行对比. 图 8 是 c_p 为 15 wt% 微凝胶 G (HEMA-25) 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 37 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $G'-\omega$ 曲线. 研究温度对凝胶力学强度的影响对于微凝胶分散液作为可注射型材料具有指导意义.

由图8可知, G' 在一定剪切应力下,随扫描频

率的增加而逐渐增大,在0.1 ~ 100 rad/s 范围内一直较稳定. 37 $^{\circ}\text{C}$ 下凝胶储能模量显然低于 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的储能模量,但其储能模量仍然可稳定在 9000 Pa 左右. 升高温度凝胶储能模量降低,这是由于温度的升高,分子运动能增加,克服了凝胶网络结构上氢键,使网络结构没有低温状态下紧密,从而表现为 G' 减小.

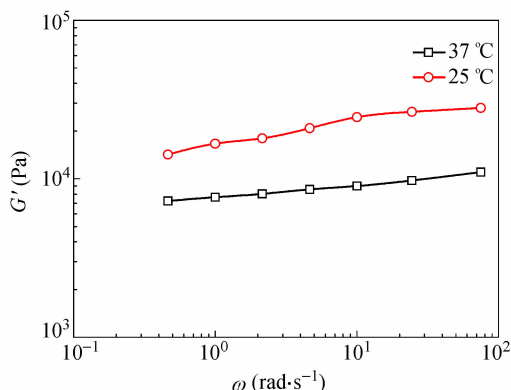


Fig. 8 The variation of G' as a function of frequency for G (HEMA-25) at $c_p = 15$ wt% , $\sigma = 5$ Pa and pH = 7.5 at different temperature

3 结论

利用预乳化乳液法制备了稳定性良好的 P (MMA-co-MAA-co-HEMA) 微凝胶分散液. 该微凝胶的粒径随 pH 变化较大,具有良好的 pH 响应性;在 3 种不同配比的单体合成的微凝胶 G (HEMA-25) , G (HEMA-16) 及 G (HEMA-4.5) 中,G (HEMA-25) 发生凝胶化所需的 $c_{p,min}$ 最大, $\text{pH}_{c,max}$ 最小. 通过研究诸因素对储能模量 G' 的影响得知,除了微凝胶分散液浓度及温度对 G' 有影响外,此三元聚合物中 MAA 及 HEMA 单体的量对 G' 也起着非常重要的作用. 保持单体 MMA 与 MAA 的投料质量不变, G' 随着 HEMA 投料质量的增加而升高;保持单体 MMA 与 HEMA 的投料质量不变时, G' 随着 MAA 投料质量的增加先升高后降低;微凝胶 G (HEMA-25) 分散液浓度为 15 wt% 时,胶态凝胶的储能模量 G' 最高可达 2×10^4 Pa.

REFERENCES

- Waters D J, Engberg K, Houben R P, Hartmann L, Toney M F, Frank C W. *Macromolecules*, 2010, 43: 6861 ~ 6870
- Garty S, Kimelman-Bleich N, Hayouka Z, Cohn D, Friedler A, Pelled G, Gazit D. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 1516 ~ 1526
- Ma Z W, Nelson D M, Wagner W R. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 1873 ~ 1881
- Tony J F, Brian R S. *Soft Matter*, 2008, 4: 919 ~ 924

5 Saunders J M,Tong T,Fremont T J,Saunders B R. Soft Matter,2007,3,486 ~ 494

6 Kretlow D J,Hacker C M,Klouda L,Ma B B,Mikos A G. Biomacromolecules,2010,11:797 ~ 805

7 Anna G,Thomas J L,Buddy D R. Biomacromolecules,2010,11:2583 ~ 2592

8 Young C D,Wu J R,Tsou T L. Biomaterials,1998,19:1745 ~ 1752

9 Gursel I,Balcik C,Arica Y,Akkus O,Akkas N,Hasirci V. Biomaterials,1998,19:1137 ~ 1143

10 Johnson B,Beebe D,Crone W. Mater Sci Eng,C,2004,24:575 ~ 581

11 Brahim S,Narinesingh D,Guiseppi-Elie A. Biomacromolecules,2003,4:497 ~ 503

12 Lahooti S,Sefton M V. Tissue Eng,2000,6:139 ~ 149

13 Lally S,Mackenzie P,LeMaitre C L,Fremont T J,Saunders B R. J Colloid Interface Sci,2007,(316):367 ~ 375

14 Shen Yinghua(申迎华),Liu Huimin(刘慧敏),Li Guoqing(李国卿). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报),2011,27(8):1919 ~ 1925

15 Tan B H,Ravi P,Tan L N,Tam K C. J Colloid Interface Sci,2007,(309):453 ~ 463

16 Li Shengfang(李胜方),Yang Yajiang(杨亚江),Yang Xiangliang(杨祥良),Xu Huibi(徐辉碧). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(7):897 ~ 902

17 Shen Yinghua(申迎华),Zhang Xiangying(张项英),Li Xiaoqin(李晓琴),Wu Liuwang(武六旺). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(9):917 ~ 921

18 Saunders B R,Laajam N,Daly E,Teow S,Hu X,Stepto R. Adv Colloid Interface Sci,2009,147 ~ 148,251 ~ 262

PREPARATION AND PERFORMANCE OF pH-RESPONSIVE
P(MMA-co-MAA-co-HEMA) MICROGELS

Zhen-fang Yang, Ying-hua Shen, Hai-yan Du, Zhi-guo Zhai, Miao-qing Liu, Xu-guang Liu
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract pH-responsive microgels are cross-linked polymer colloids that swell when the pH approaches the pKa of the particles. They have potential application for injectable gels for tissue repair. They can undergo volume phase transition as a function of pH and concentration. However, a major drawback of such materials is the lower mechanical strength. Pre-emulsion technology was used to prepare the pH-responsive poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid-co-2-hydroxyethyl mthacrylate) (P (MMA-co-MAA-co-HEMA) microgels. The morphology, particle size as well as the swelling ratio were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS). The TEM data showed the number-average size of the microgel particles was about 90 nm when the mole fraction of MAA was 25% ,numbered G (HEMA-25) or G (MAA-25). When keeping the mass of MMA and HEMA the same, the particle size increased with the increasing of the MAA content. The maximum swelling ratio (q) of G (MAA-25) can be up to 1371. The microgels exhibit good pH responsibility and swelling properties. Fluid-to-gel phase diagrams for the G (HEMA-25), G (HEMA-16) and G (HEMA-4.5) dispersions were determined as a function of concentration (c_p) and pH using tube-inversion measurements. The results showed that the critical minimum concentration ($c_{p,min}$) increased and the critical maximum pH ($pH_{c,max}$) decreased when gelatinization occurred. The storage modulus of the gelled dispersions was investigated by using rheometry. The results show that storage modulus of gels increases with the increasing of HEMA contents. Because hydrophilic hydroxyl groups of HEMA may increase the hydrogen bond sites, which not only improve mechanical properties of microgels, but also make the network structure more stable. The storage modulus also depends on the MAA content. The storage modulus increased when the MAA mole fraction increased from 4.5 mol% to 10 mol% and then decreased. The storage modulus decreased with increasing temperature. When the mole fraction of MAA was 25% based on the total monomer and the concentration of G (HEMA-25) was 15 wt% , the storage modulus of colloidal gel reached 20000 Pa at scanning frequency (ω) = 100 rad/s.

Keywords Pre-emulsion technology, pH-responsive microgel, Phase transition, Storage modulus