

聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶微球体积相变的研究*

高 均

(中国科学技术大学 合肥 230026)

吴 奇

(香港中文大学化学系 香港)

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘 要 窄分散的聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶微球用乳液聚合方法制备,并用动态和静态光散射对其体积相变进行了研究.与水中聚(N-异丙基丙烯酰胺)线性单链比较,水中凝胶微球的体积相变温度较高,对温度的响应比较平缓.相变是连续的,有别于大块凝胶非连续的体积变化.在体积相变过程中,凝胶微球始终是密度均一的热力学稳定球体.从相变过程网络密度的变化可以确定,绝大部分的水在收缩过程被排了出来,但在紧缩的凝胶微球中仍含有约 70%的水.

关键词 聚(N-异丙基丙烯酰胺),凝胶微球,体积相变,激光光散射

1968年,Dusek和Patterson预言^[1]:某些聚合物凝胶具有非连续体积相变.近来的研究表明^[2~5],微小的环境变化诸如温度^[6]、pH^[7]、电场变化^[8]或光照^[9],确能引起一些聚合物凝胶可逆地溶胀与收缩,体积变化率可高达一千倍^[10].这些凝胶具有各种潜在的应用前景,如药物受控释放、选择性吸收与化学记忆,以及制作传感器和人造肌肉等.这些凝胶中一个有趣的例子便是聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)水凝胶^[13~25]. Hirotse等人最早^[13]用Flory不可压缩晶格模型预言了PNIPAM凝胶的塌缩(collapse).可惜这个模型不能完全解释塌缩温度区的实验数据,因为它忽略了混合过程的体积变化以及凝胶网络的拓扑限制.Marchetti等人^[15]引入晶格空位及有限链伸展的模型并考虑混合过程的非零体积变化,从而合理地拟合了PNIPAM凝胶发生较大变形后的数据.Grosberg^[16]等人则把凝胶的塌缩看成是相邻交联点之间的链段(亚链)从伸展到蜷缩(coil-to-globule)的转变,讨论了拓扑限制对这一过程的贡献.这些理论都从某一方面描述了相转变过程.迄今为止,绝大部分实验都基于宏观尺寸的PNIPAM凝胶的溶胀与收缩,并动用了各种实验手段,如显微镜^[7]、膨胀计^[18]、差示扫描量热计^[19]、磨擦测量^[20]、小角中子散射^[21]及核磁共振分析^[22].然而,有关PNIPAM微凝胶(尺寸小于1个微米)的体积相变研究却鲜有报道^[23~26].Tanaka等人^[27~30]的工作表明,对一颗球形凝胶颗粒,膨胀或收缩所需的时间与颗粒半径的平方成正比.因此,微凝胶对环境变化的响应速度要快得多.不难想象,凝胶的溶胀和收缩是其中三维高分子网络链段的伸展和蜷缩的宏观表现.因此,通过比较水中单根高分子链和微凝胶网络的相转变,我们将能从分子水平上理解凝胶的溶胀和收缩过程.

1 理论部分

凝胶体积相变热力学:聚合物凝胶的溶胀和塌缩可以用膨胀因子 $\alpha = (V/V_0)^{1/3} =$

*1997-03-15 收稿;本文得到香港政府研究基金的资助

(v/v_T)^{1/3}来表征,其中 v 和 v_T 分别是 T 温度和 T 温度下凝胶网络的体积分数. 在平均场理论中,中性聚合物网络溶胀过程中的自由能变化 G 可表为混合自由能 G_m 与链弹性自由能 G_{el} 两项之和^[4,16],

$$G_m = k_B T [(1 - v) \ln(1 - v) + v \ln v] N \quad \text{和} \quad G_{el} = 3 k_B T [v^{2/3} - 1 - \ln v] / (2 N) \quad (1)$$

其中, N 是两个交联点之间链段的平均聚合度, χ 为 Huggins 相互作用参数. 温度对 G 的影响可以表为

$$\frac{\partial G}{\partial T} = G_m / (2 k_B T) = (H_m - T S_m) / (2 k_B T) \quad (2)$$

式中 H_m 和 S_m 分别为聚合物-溶剂的混合焓和混合熵. 另一方面,渗透压可表为

$$\Pi = \frac{\partial G}{\partial v} \quad (3)$$

溶胀平衡时, $\Pi = 0$. 综合方程(1)至(3)得到

$$\frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial v} = \frac{S}{H} + \frac{k_B}{H} \left[\frac{0}{N} (v^{3/2} - 2 v^5) - 2 v^6 \ln \left(1 - \frac{0}{3} \right) - 2 v^0 \right] \quad (4)$$

由此可计算出模型网络的相图.

静态光散射:对高分子稀溶液或胶体稀分散液,小角度下测量所得到的时间平均净散射光强(即瑞利比 $R_{vv}(q)$)与重均摩尔质量的关系为^[31,32]

$$\frac{K C_A M}{R_{vv}(q)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \right] + 2 A_2 C \quad (5)$$

式中 $K^2 = 4 \pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda_0^4)$, $q = (4 \pi n_0 / \lambda_0) \sin(\theta/2)$, N_A 、 n 、 λ_0 和 θ 分别为 Avogadro 常数、溶剂的折光指数、真空中光的波长和散射角, C 是浓度(g/ml), R_g^2 (亦可写作 R_g) 是平均旋转半径, A_2 是第二维里系数.

动态光散射:在动态光散射中,实测的是光强时间相关光谱^[33,34],即

$$G^{(2)}(t, q) = A [1 + |g^{(1)}(t, q)|^2] \quad (6)$$

其中, A 是测量基线, γ 是仪器的相关因子, t 是相关时间, $g^{(1)}(t, q)$ 是归一化的电场时间相关函数. $g^{(1)}(t, q)$ 与线宽分布 $G(\omega)$ 的关系为

$$g^{(1)}(t, q) = \int_0^\infty G(\omega) e^{-\omega t} d\omega \quad (7)$$

式中线宽 ω 通常是 C 和 q 的函数^[35]. $G^{(2)}(t, q)$ 的 Laplace 反演可得 $G(\omega)$. 如果弛豫是受控于扩散,则 ω/q^2 等于 $C \rightarrow 0$ 和 $q \rightarrow 0$ 条件下的平动扩散系数 D . 此时, $G(\omega)$ 可转化为平动扩散系数分布 $G(D)$, 或者进一步通过 Stokes-Einstein 公式 $R_h = k_B T / (6 \eta D)$ 得到流体力学半径分布 $f(R_h)$, 式中 k_B 和 η 分别为 Boltzmann 常数和溶剂的粘度.

2 实验部分

2.1 试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM,由日本 Kohjin 公司赠送)用苯-正己烷混合溶剂重结晶三遍. 交联剂 N,N-亚甲基二丙烯酰胺(BIS)用甲醇重结晶. 引发剂过硫酸钾(KPS,分析纯, Aldrich 公司)和分散剂十二烷基硫酸钠(SDS,纯度 99%, BDH 公司)均未经处理.

2.2 合成

PNIPAM 微凝胶粒子由乳液聚合方法制备. 3.84 g NIPAM、0.0730 g BIS、0.0629 g SDS 加入到 240 ml 已除尘的去离子水中. 然后, 将溶液在通氮的条件下搅拌(每分钟约 200 转)40 min 脱去氧气, 再加入含 0.1536 g KPS 的 25 ml 无尘水溶液, 反应在 70 °C 下进行 4.5 h. 最后, 将所得的微凝胶颗粒稀释到 $\sim 1 \times 10^{-6}$ 至 $\sim 1 \times 10^{-5}$ g/ml, 留作光散射测试之用.

2.3 激光光散射测量

实验采用改进后的德国 ALV 公司激光光散射光谱仪^[36], 配以 ALV-5000 型数字时间相关器和固体激光光源(ADLAS DPY425 型, 波长 532 纳米, 输出功率 400 毫瓦). 入射激光的偏振方向与散射光检测平面垂直, 入射光强可用衰减器加以调节. 动态光散射仪器的相关因子为 0.87. 该仪器可以 6 ~ 154 ° 的散射角度范围内连续地进行静态和动态光散射测量. 在这一研究中, 可测得小角度范围(6 ~ 20 °)特别有用, 因为所测微凝胶的粒径相对较大, 只有在小角度下, qR_g 才能远小于 1, 从而可精确测得 M_w 、 R_g 和 D .

3 结果与讨论

图 1 显示了 PNIPAM 微凝胶的特征线宽分布 $G(\Gamma/q^2)$ 对角度的依赖关系. 当角度 20 ° 时, 只看到一个峰 Γ/q^2 位于 $\sim 9.95 \times 10^{-9}$ cm²/s. 这个峰对应于水中微凝胶粒子的平动, 从中可以计算流体力学半径分布 $f(R_h)$; 当 90 ° 时, 在 $\Gamma/q^2 \sim 1.45 \times 10^{-7}$ cm²/s 的位置上出现了第二个小峰, 其对应于微凝胶内部密度的涨落. 第一个峰很窄, 并且其峰位和分布宽度在 8 ° < θ < 110 ° 范围内与角度无关, 表明微凝胶颗粒是球形对称的. PNIPAM 微凝胶粒子在 15 °C 的平均流体力学半径 $\langle R_h \rangle$ 为 190 ± 5 nm.

图 2 显示了水中微凝胶的 $\langle R_h \rangle$ 对温度的依赖关系. 在 $T < 31$ °C 时, 微凝胶随温度的升高仅轻微地收缩. 当温度从 31 °C 升至 35 °C 时, 则因发生相转变而迅速塌缩. 可是, 与宏观尺寸的 PNIPAM 凝胶的非连续体积相变相比, 微凝胶尺寸的变小虽然很快但却不是非连续的. 微凝胶的相转变温度为 ~ 33.0 °C, 高于水中线性 PNIPAM 长链的相转变温度 (~ 32 °C). 当 $T > 35$ °C 时, $\langle R_h \rangle$ 基本上是一个常值 ~ 65 nm. 测得了 $\langle R_h \rangle$ 随温度变化

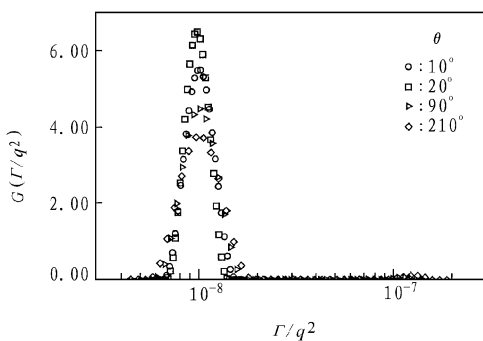


Fig. 1 Line-Width distribution of PNIPAM microgel in water at different angles $T = 15$ °C, $C = 1.182 \times 10^{-5}$ g/ml

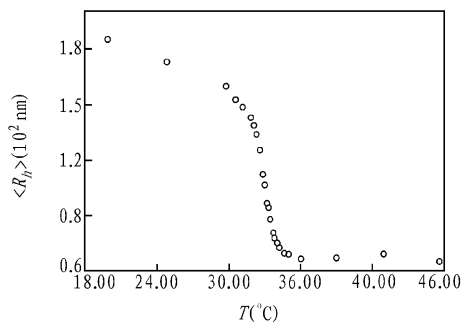


Fig. 2 Temperature dependence of $\langle R_h \rangle$ of PNIPAM microgel

的规律,我们又用静态光散射对溶胀-塌缩的三个不同阶段中的 PNIPAM 微凝胶进行了表征.

图 3 是在 35 °C 的条件下所测得的 PNIPAM 微凝胶在水中的典型的 Zimm 图. 在所测角度和浓度范围内, $KC/R_{90}(\theta)$ 与 q^2+kC 都成线性关系,利用式(5)可以求得 M_w 、 $\langle R_g \rangle$ 和 A_2 . 由图 2 可见,当 $T = 30$ °C 时,溶胀的微凝胶的 $\langle R_h \rangle$ 很大,因而要在小角度范围($6 \sim 20$ °)内对 $KC/R_{90}(\theta)$ 进行外推.表 1 列出了 30 °C (溶胀状态下)和 35 °C (收缩状态下)静态光散射的结果.从 30 °C 到 35 °C, dn/dc 从 0.181 ml/g 增至 0.201 ml/g.从表 1 的 $\langle R_h \rangle$ 和 $\langle R_g \rangle$ 值我们计算出:溶胀状态的微凝胶网络内所含的水约有 94% 在相变过程中被排斥出凝胶之外. M_w 不随 T 变化,则表明相变过程中并没有出现聚集.随温度从 30 °C 升至 35 °C, $\langle R_g \rangle$ 和 A_2 都减小. $\langle R_g \rangle$ 的降低清楚地反映出微凝胶颗粒的收缩, A_2 从正值变成负值,表明水在 35 °C 已成为不良溶剂,这与 PNIPAM 单链在水中的情形相同.从 A_2 随温度的变化可以估计 PNIPAM 微凝胶网络的 T_c 温度约为 31 °C,和 PNIPAM 单链类似.

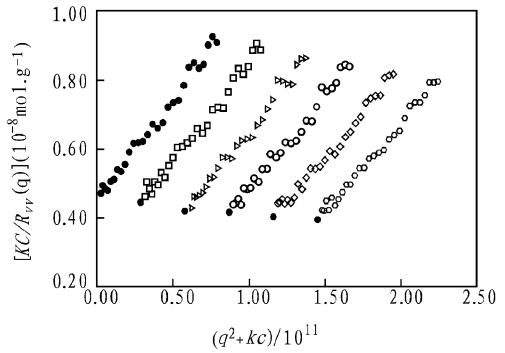


Fig. 3 Typical Zimm plot of PNIPAM microgel in water $T = 35$ °C, 2.95×10^{-6} g/ml $C = 1.48 \times 10^{-5}$ g/ml

Table 1 Scattering of PNIPAM microgel at two different temperatures

T (°C)	Microgel						Linear chain			
	$\frac{dn}{dC}$ (ml/g ⁻¹)	$\frac{M_w}{(g/mol)}$	$\frac{A_2}{(ml \cdot ml/g^2)}$	$\frac{R_g}{nm}$	$\frac{R_h}{nm}$	R_g/R_h	$\frac{dn}{dC}$ (ml/g ⁻¹)	$\frac{R_g}{R_h}$	$\frac{dn}{dC}$ (ml/g ⁻¹)	$\frac{dn}{dC}$ (ml/g ⁻¹)
30.01	0.181	2.19×10^8	3.02×10^{-6}	124	160	0.78	0.021	1.52	0.0063	0.167
35.01	0.201	2.25×10^8	-2.25×10^{-5}	57	70	0.81	0.30*	0.65*	0.20*	0.171*

* Values after shrinkage

现在我们可以比较表 1 中 PNIPAM 微凝胶和线性高分子链 (M_w 为 1.08×10^7 g/mol, M_w/M_n 为 1.05) 的结果,PNIPAM 微凝胶的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 值 ($\sim 0.78 \pm 0.03$) 非常接近均匀硬球的理论值 (0.774)³⁷, 而且与温度无关. 这表明,即使是在溶胀状态,微凝胶颗粒的密度也是均匀的,且其中所含的水随着微凝胶网络一起移动.恒定的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 值还意味着,微凝胶颗粒中心的坍塌速度与表面的坍塌速度相同.这和水中 PNIPAM 线性单链形成鲜明对照,后者在同样的温度范围内, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 比值随温度的升高从 ~ 1.52 急剧降至 ~ 0.65 . 因为,在 $T < 30$ °C 时,水对于 PNIPAM 线性高斯链是良溶剂,在舒展的高分子链所占据的体积内的大部分水分子不随链一起运动,导致 $\langle R_h \rangle$ 减小,从而 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 升高.在链收缩过程中,部分的水被挤出,线团的渗透性 (draining) 下降, $\langle R_h \rangle$ 趋近于收缩的高分子线团的外部半径.线团中央部分收缩较快,因此,收缩单链球的中心密度比表面的稍高,结果收缩线团的 $\langle R_g \rangle$ 小于密度均匀球

体的 $\langle R_g \rangle$, 从而导致 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 的值小于 0.774. 从表 1 中可知, 即使在完全收缩的情形下, PNIPAM 微凝胶网络的密度也只有 $\sim 0.30 \text{ g/cm}^3$, 这与小角中子散射对大块凝胶的研究结果一致^[21]. 与 PNIPAM 线性的链密度相比, 微凝胶的链密度稍大, 但仍远小于本体 PNIPAM 的密度 ($\sim 1 \text{ g/cm}^3$). 然而在溶胀的状态, 微凝胶的密度则为线性链的四倍, 这种溶胀能力的差别可通过膨胀因子的变化来说明.

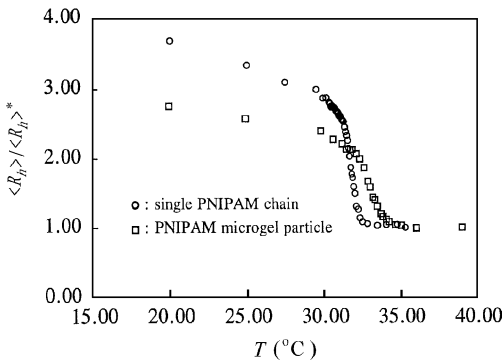


Fig. 4 Expansion factor of PNIPAM microgel and single chain ($M_w = 1.08 \times 10^7 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.05$) $[\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle^*]$ at different temperatures

图 4 为膨胀因子 $[\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle^*]$ 随温度变化的曲线, 其中 $\langle R_h \rangle^*$ 为 $T =$ 时的流体力学半径. 图中, “圆圈”代表 PNIPAM 线性链 (M_w 为 $1.08 \times 10^7 \text{ g/mol}$, M_z/M_w 为 1.05, 浓度为 $4.60 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$); “方块”代表微凝胶 (浓度 $1.18 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$). 两者的相转变都是连续的. 由图 4 可得三点结论. 第一, 在良溶剂区域, 线性链的溶胀比微凝胶大得多; 这点容易理解, 因为微凝胶中的高分子链被交联在一起. 第二, 微凝胶的相转变没有线性链那么陡峭. 过去, 这一差别被归为微凝胶尺寸的不均匀和表面的不规则. 如果真是这样, 那么 PNIPAM 线性链的

相转变应该更平缓才对, 因为线性链的构象是一个不窄的分布. 我们相信, 微凝胶较为平缓的相转变乃是由于微凝胶网络中的链段长度不均所造成, 因为在给定聚合物浓度的条件下, 相变温度随链长而变. 第三, 微凝胶的相转变温度比 PNIPAM 单链的高了约 1.5, 这一温差同样能用链长的不同来解释, 因为, 与 PNIPAM 高分子单链相比, 微凝胶网络相邻交联点之间的链段长度要小得多. 还可以从式 (1) 出发, 定量地解释相转变温度的升高. 对线性链, $G = G_m$, 而对微凝胶, $G = G_m + G_{el}$. 在良溶剂中, $G < 0$, 线性链和微凝胶都溶胀; 当 $G > 0$ 时, 链段-链段相互作用比链段-溶剂相互作用要强, 线性链和微凝胶都发生收缩. 根据式 (1), 当凝胶溶胀时, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle^* > 1$, 从而, $G_{el} > 0$, 链弹性对良溶剂中凝胶链段的伸展起阻滞作用; 而当凝胶收缩时, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle^* < 1$, 从而, $G_{el} < 0$, G_{el} 对 G 的贡献为负值, 链弹性反过来有利于溶胀而不利于凝胶在不良溶剂中的收缩, 因此, 凝胶的塌缩要比线性链更难一些. 式 (1) 表明 G_{el} 与 N 成反比, 即, 在不良溶剂中, 凝胶网络的交联密度越高, 相转变温度越高, 实验已经显示了这一点^[38].

图 5 显示了微凝胶的平均散射光强 $\langle I \rangle$ 随温度的变化. 在 $T >$ 时, 光强的增加可归因于 dn/dc 的增加, 即 35 的 dn/dc 约为 30 的 dn/dc 的 1.2 倍. 相反, 在 $T >$ 时, 线性 PNIPAM 链的 dn/dc 与温度无关. 温度对 dn/dc 的影响不同, 意味着单根 PNIPAM 线性链与 PNIPAM 微凝胶颗粒可能有着不同的收缩状态. 我们的结果还显示微凝胶流体力学半径的分布与时间无关的, 即, 在 39 下放置一周, 收缩的微凝胶也不聚集, 说明收缩的微凝胶微球处于热力学稳定状态. 相反地, 单根 PNIPAM 线性链在温度高于 33 时是不稳定的, 即使在很稀的溶液中, 收缩的单根链也会逐渐聚集^[39].

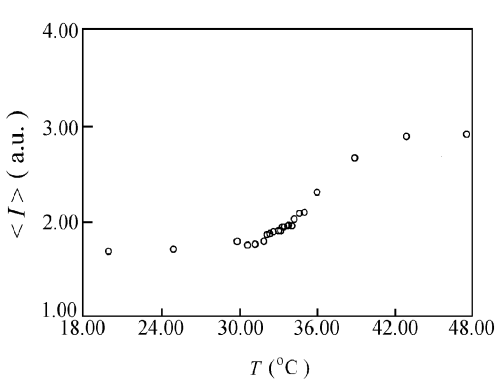
图 6 通过 $\langle R_h \rangle$ 的变化显示了微凝胶颗粒收缩和溶胀过程的动力学. t 代表时间,温

Fig. 5 Temperature dependence of average intensity of scattered light $\langle I \rangle$ of PNIPAM microgel $C = 1.182 \times 10^{-5}$ g/ml, $\theta = 20^\circ$

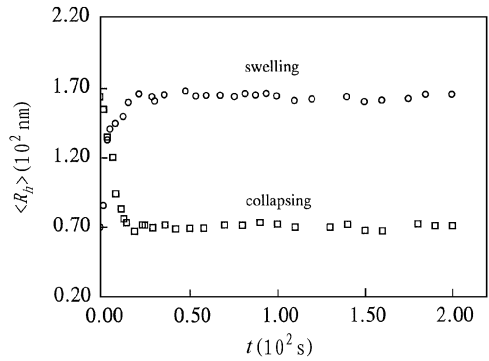


Fig. 6 Swelling and shrinking kinetics of PNIPAM microgel in water when temperature was raised abruptly from 30.0 to 35.0, or was dropped suddenly from 35.0 to 30.0

度从 35 骤冷到 30, 或者从 30 突升至 35. 为了加速温度的平衡,用了特制的薄壁小散射池. 尽管这样,过程仍然太快而无法进行追踪. 如前所述,对球形凝胶, $t = R^2 / (\pi^2 D)$. 在 $T =$ 时,微凝胶颗粒的半径仅为 150 nm,扩散系数约为 10^{-7} cm^2/s ,因此 $t \sim 10^{-4}$ s. 相比之下,PNIPAM 单链的 coil-to-globule 的转变慢得多. 产生差异的原因在于:微凝胶中相邻交联点之间的平均链段长度要比高分子量的 PNIPAM 单链小三个数量级. 另外,凝胶在渗透压的趋动下发生溶胀或收缩的速度受溶剂进入凝胶的扩散速度所控制,微凝胶的比表面远大于宏观尺寸的凝胶,从而使得它们的溶胀或收缩变快.

REFERENCES

- 1 Dusek K, Patterson D.J Polym Sci Polym Phys Ed,1968 ,6 :1209
- 2 Hasa J ,Ilavsky M ,Dusek K.J Polym Sci Polym Phys Ed,1975 ,13 :253
- 3 Tanaka T. ACS Symp Ser ,1991 ,480 :1
- 4 Shibayama M ,Tanaka T. Advances in Polym Sci ,1993 ,109 :1
- 5 Osada Y ,Ross-Murphy S B ,Sci Am ,1993 ,264 :42
- 6 Ilavsky M. Macromolecules ,1982 ,15 :782
- 7 Tanaka T ,Fillmore D ,Sun S T ,et al. Phys Rev Lett ,1980 ,45 :1636
- 8 Tanaka T ,Nishio I ,Sun S T ,et al. Science ,1982 ,218 :467
- 9 Suzuki A ,Tanaka T ,Nature ,1990 ,346 :345
- 10 Erman B ,Flory P J ,Macromolecules ,1986 ,19 :2342
- 11 Hirokawa Y ,Tanaka T ,Matsuo E S.J Chem Phys ,1984 ,81 :6379
- 12 Freitas R F S ,Cussler E L. Sep Sci Technol ,1987 ,22 :911
- 13 Hirotsu S ,Hirokawa Y ,Tanaka T.J Chem Phys ,1987 ,87 :1392
- 14 Otake K ,Inomata H ,Konno M ,et al.J Chem Phys. 1990 ,91 :1345
- 15 Marchetti M ,Prager S ,Cussler E L. Macromolecules ,1990 ,23 :1760 ,3445
- 16 Grosberg A Yu ,Nechaev S K. Macromolecules ,1991 ,24 :2789
- 17 Otake K ,Inomata H ,Konno M ,et al. Macromolecules ,1990 ,23 :283
- 18 Hirokawa Y ,Sato E ,Hirotsu S ,et al. Polym Mater Sci Eng ,1985 ,52 :520

- 19 Li Y, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1989, 90:5161
- 20 Tokita M, Tanaka T. *Science*, 1991, 253:1121
- 21 Shibayama M, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1992, 97:6829
- 22 Badiger M V, Rajamohanam P R, Kulkarni M G, et al. *Macromolecules*, 1991, 24:106
- 23 Tanaka T, Sato E, Hirokawa Y, et al. *Phys Rev Lett*, 1985, 55:2455
- 24 Sato F, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1988, 89:1695
- 25 Hirose Y, Amiya T, Hirkawa Y, et al. *Macromolecules*, 1987, 20, 1342
- 26 Snowden M J, Vincent B, Morgan J C. *U K Pat*, 1993, GB2262117A
- 27 Pelton R H, Chibante P. *Colloids Surf*, 1986, 20:247
- 28 Mephee W, Tam K C, Pelton R H. *J Colloid and Interface Sci*, 1993, 156, 24
- 29 Murray M, Pana F, Haq I, et al. *J Chem Soc Chem Commu*, 1994, 18:1803
- 30 Rodriguez B E, Wolfe M S. *Macromolecules*, 1994, 27:6642
- 31 Zimm B H. *J Chem Phys*, 1948, 16:1099
- 32 Debye P. *J Phys & Coll > Chem*, 1947, 51:18
- 33 Pecora R. *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, New York:1976
- 34 Chu B. *Laser Light Scattering (2nd Ed.)*, Academic Press, New York:1991
- 35 Stockmayer W H, Schmidt M. *Pure Appl Chem*, 1982, 54:407; *Macromolecules*, 1984, 17:509
- 36 Wu C, Chan K, Xia K Q. *Macromolecules*, 1995, 28:1032
- 37 Schmidt M, Neger D, Burchard W. *Polymer*, 1979, 20:581
- 38 Shibayama M, Morimoto M, Nomura S. *Macromolecules*, 1994, 27:5060
- 39 Wu C, Zhou S Q. *Macromolecules*, 1995, 28:8381

STUDY OF THE PHASE TRANSITION OF POLY (N ISOPROPYLACRYLAMIDE) SPHERICAL MICROGEL IN WATER

GAO Jun

(*University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

WU Qi

(*The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories, Hong Kong*)

(*University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Narrowly distributed spherical microgel particles of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) were prepared by emulsion polymerization in water. The volume phase transition of the microgel particles was studied by static and dynamic laser light scattering. The results were compared with the coil-to-globule transition of individual long linear PNIPAM chains. The microgel particles have a higher transition temperature, but a less sharp phase transition in comparison with that of long linear chains. This difference has been attributed to both the short length and the broad length distribution of the subchains inside the microgels. A combination of static and dynamic laser light scattering results revealed that even in a highly collapsed state the microgel particles retained ~ 70 % of water and the density of the microgel networks increased from 0.021 g/ml to ~ 0.3 g/ml during the phase transition. The phase transition of the microgel particles is continuous, in contrast to the discontinuous volume phase transition in bulk PNIPAM gels. The microgel particles are thermodynamically stable even at their collapsing limit. The behavior of microgel particles is compared with that of individual PNIPAM chains.

Key words Poly(N-isopropylacrylamide), Microgel, Volume phase transition, Laser light scattering