

温度和 pH 双重敏感性 P(DEA-co-DMAEMA) / Na₂WO₄ 水凝胶的合成与表征

马建军¹, 王 丰^{1*}, 徐世美^{2*}

(1. 新疆大学 化学化工学院 石油天然气精细化工教育部自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046;
2. 四川大学 化学学院, 四川 成都 610065)

摘要: 以 *N,N*-二乙基丙烯酰胺 (DEA) 和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 为单体, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS) 为交联剂, 采用一锅法制备了温度和 pH 双重响应性 P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ 水凝胶。考察了 Na₂WO₄ 的引入对水凝胶的结构、温度和 pH 响应性能的影响。结果表明: 复合水凝胶中除了化学交联外, 还存在 Na₂WO₄ 与聚合物间由于氢键和配位作用产生的物理交联; 复合水凝胶的低临界相转变温度 (LCST) 随着 Na₂WO₄ 质量分数的增加呈线性降低, 当 Na₂WO₄ 质量分数从 0 增至 3% 时, LCST 由 41.6 °C 降至 34.4 °C; 复合水凝胶表现出双重 pH 响应性, 即在酸性条件下溶胀, 中性条件下溶胀率减小, 碱性条件下溶胀率又升高。

关键词: 水凝胶; 温敏性; pH 响应性; Na₂WO₄; 功能材料

中图分类号: O633 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 07-1116-05

Synthesis and Characterization of Temperature- and pH-sensitive P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ Hydrogels

MA Jian-jun¹, WANG Feng^{1*}, XU Shi-mei^{2*}

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China; 2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: A series of temperature- and pH-sensitive P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ hydrogels were synthesized by one pot method with *N,N*-diethylacrylamide (DEA) and dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) as monomers, *N,N*-methylene bisacrylamide (BIS) as crosslinking agent, respectively. The effect of Na₂WO₄ content on the structure, temperature and pH dual-responsive behavior of hydrogel was investigated. The results showed that besides chemical cross-linking in composite hydrogel, there was a physical cross-linking caused by hydrogen bonding and coordination between Na₂WO₄ and polymer. Furthermore, low critical solution temperature (LCST) of composite hydrogel decreased linearly with increasing of Na₂WO₄ content. When the Na₂WO₄ content increased from 0 to 3%, the LCST decreased from 41.6 °C to 34.4 °C. In addition, the composite hydrogel exhibit double pH-responsive properties, *i.e.*, swelling ratio of composite hydrogel increased under acidic condition, then it decreased under neutral condition, but increased again under alkaline condition.

Key words: hydrogel; temperature sensitivity; pH sensitivity; Na₂WO₄; functional materials

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (21366031)

智能水凝胶是一种能够对外界刺激做出响应的
水凝胶, 典型的刺激包括温度^[1]、pH^[2]和光^[3]等。温
敏性水凝胶是指可以随外界温度改变而发生响应行

为的一类智能水凝胶, 它在相转变温度〔包括低临
界相转变温度 (LCST) 和高临界相转变温度
(UCST)〕前后表现出截然不同的性质, 如透明度

收稿日期: 2017-06-05; 定用日期: 2017-11-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170471

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21366031)

作者简介: 马建军 (1991—), 男, 硕士生。联系人: 王 丰 (1962—), 女, 教授, E-mail: wangfeng62@126.com; 徐世美 (1973—), 女, 教授, E-mail: xushmei@gmail.com。

和体积的改变^[4]。其相变原理主要是由于不同温度下聚合物与水分子相互作用发生改变,从而造成了亲水和疏水的转化,表现出温敏特性。当温敏性水凝胶中含有 pH 响应基团时,可同时对温度和 pH 做出响应^[5],这种敏感材料在药物控制释放^[6]、传感器^[7]和酶的固定化^[8]等方面有潜在应用。

为了拓展温度和 pH 敏感性水凝胶的应用范围,调节水凝胶的相转变温度和平衡溶胀度,在凝胶中引入亲水性单体是一种有效的途径^[9]。但是随着亲水性基团比例的增加,凝胶的 LCST 和 pH 敏感性会减小甚至消失^[10]。目前已有文献报道采用不同无机物对水凝胶进行改性,通过调节与聚合物的相互作用来实现对温敏性的调节,如 AlCl₃^[11]、Fe₃O₄^[12]等。

本文拟将 Na₂WO₄ 引入到温度和 pH 双重敏感性水凝胶聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺 (DEA)/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 中,通过配位作用和氢键作用实现 Na₂WO₄ 的固载,考察 Na₂WO₄ 用量改变对水凝胶温度和 pH 响应性能的影响。由于 Na₂WO₄ 的引入,该水凝胶可望用于传感器、光致变色材料等领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

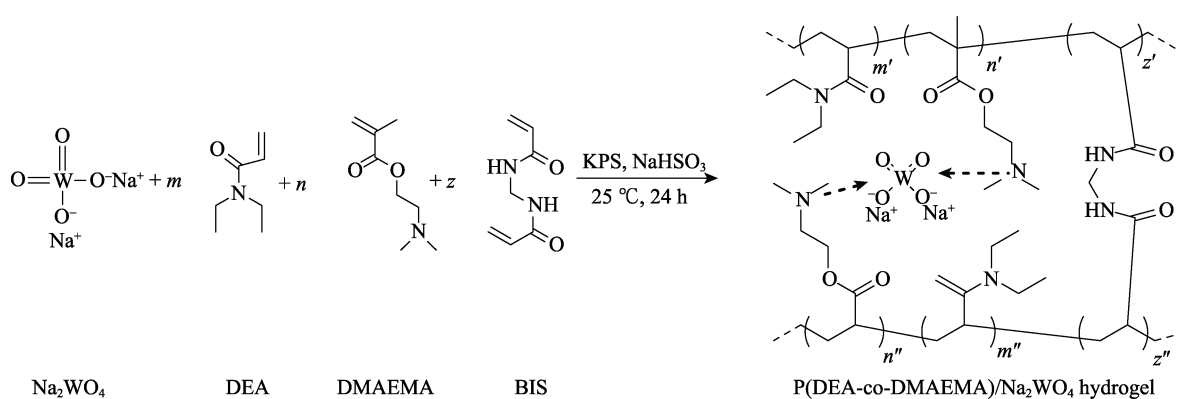
N,N-二乙基丙烯酰胺 (DEA), 质量分数 98%, TCI 上海化成工业发展有限公司; 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA), 质量分数 99%, Aladdin

化学试剂公司; 钨酸钠 (Na₂WO₄ · 2H₂O), 分析纯, 天津光复精细化工研究所; *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS), 分析纯, 天津化学试剂研究所; 过硫酸钾 (KPS)、亚硫酸氢钠 (NaHSO₃), 分析纯, 天津恒兴化学试剂厂。

Nexus 470 红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; FD-1-50 冷冻干燥机, 天津比朗实验仪器制造有限公司; LEO-1450VP 扫描电镜仪, 德国 LEO 公司; DC2006 低温恒温循环水浴, 赛飞(中国)有限公司; TU-180 紫外可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; DHR-1 流变仪, 美国 TA 公司; Hittachih-600 透射电子显微镜, 日本 Hittachih 公司。

1.2 P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ 水凝胶的制备

准确称取 2.8 g DEA 和 1.5 g DMAEMA 单体溶解在 16.5 mL 去离子水中,加入 0.4 g 质量分数 16.67% 的 Na₂WO₄ 溶液,混合均匀后,依次加入 2 mL 质量分数 1% BIS (0.13 mmol)、1 mL 质量分数 2% KPS (0.07 mmol) 和 0.28 mL 质量分数 2% NaHSO₃ (0.05 mmol), 室温下聚合反应 24 h 后成胶。敲碎试管取出水凝胶,切成厚度为 2 mm 的薄片,置于去离子水中浸泡 5 d, 每天更换两次去离子水以除去未反应的单体与引发剂。最后,将溶胀完全的水凝胶置于真空干燥箱烘干并研磨至相应目数。合成的凝胶标记为 Dx : yWz, 其中, x : y 表示总物质的量一定时单体 DEA 和 DMAEMA 的物质的量比, z 表示 Na₂WO₄ 质量占体系中水的质量分数。按照以上过程合成不加 Na₂WO₄ 的对照样品 Dx : y, 合成过程如下所示:



1.3 性能测试

1.3.1 水凝胶的结构表征

将干燥至恒重的凝胶研磨成粉末并用 KBr 压片,用红外光谱仪测定凝胶的结构。将洗涤溶胀后的凝胶冷冻干燥,用扫描电子显微镜观察断面样品形貌。用流变仪对水凝胶的黏弹性进行测定,实验中使用的平行板直径为 20 mm,间隙设为 1 mm;时间扫描在频率 1 Hz、温度 25 °C 下进行;温度扫描

在 10~70 °C、频率 1 Hz、升温速率 1 °C/min 下进行;应变均为 1%,以保证测试在线性黏弹区进行。将干燥凝胶样品用环氧树脂包埋,超薄切片机将其切割成薄片后,用透射电子显微镜观察 Na₂WO₄ 在水凝胶中的分散情况。

1.3.2 温度和 pH 敏感性能测试

在 10 mm (比色皿内宽) 的比色皿中合成水凝胶,置于紫外-可见分光光度计中测试不同温度下水凝

胶的透光率。检测波长为 600 nm，每 12 min 升高 2 °C。水凝胶的 LCST 定义为最大透光率与最小透光率中间值所对应的温度；称取 0.1 g 80~100 目的水凝胶分别在盐酸配制的 pH=1、3、5、7 和 10 的溶液中溶胀 72 h，称重并记录。根据公式 (1) 计算水凝胶平衡溶胀度 (ESR)，每个样测试 3 组，取平均值作为结果。

$$ESR = (M_s - M_d) / M_d \quad (1)$$

式中： M_s 和 M_d 分别表示溶胀平衡后水凝胶的质量和干凝胶的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的合成

根据传统凝胶点定义的方法，可将储能模量 (G') 与损耗模量 (G'') 的交点定义为凝胶点，对应的时间定义为凝胶化时间^[13]。Dx : y 的储能模量和损耗模量随时间的变化曲线如图 1 所示。由图 1 可知，DEA 与 DMAEMA 的物质的量比对 P(DEA-co-DMAEMA) 凝胶化时间与凝胶化程度有极大的影响。由于 DMAEMA 单体活性较低，随着 DMAEMA 用量的增加，凝胶化时间逐渐延长，D9 : 1、D8 : 2、D7 : 3 和 D6 : 4 的凝胶化时间分别为 300、355、531 和 942 s。 G' 曲线的最终平台随着 DMAEMA 用量的升高而逐渐降低，在 D5 : 5 中体系的 G'' 始终大于 G' ，没有交点，说明此比例下 P(DEA-co-DMAEMA) 未成凝胶。因此，为了使凝胶具有良好的力学强度，且能够提供更多与 Na_2WO_4 相互作用的位点，本文选择 D7 : 3 水凝胶来复合不同含量的 Na_2WO_4 。

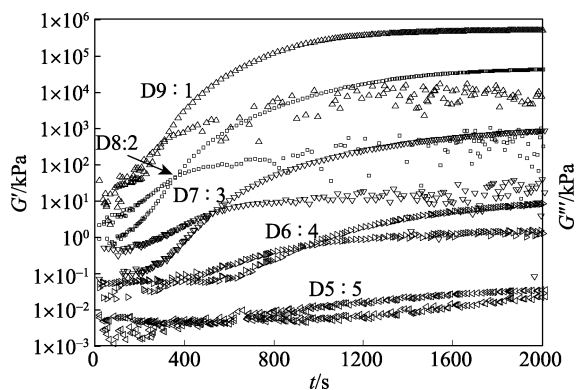


图 1 Dx : y 的储能模量 (G' , 实心线) 和损耗模量 (G'' , 空心线) 随时间的变化曲线
Fig. 1 Storage modulus (G' , solid line) and loss modulus (G'' , hollow line)-time curves

当应变变为 1%、频率为 1 Hz 时，D7 : 3Wz 水凝胶的储能模量 (G') 随温度变化曲线见图 2。由图 2 可知，在整个温度扫描范围内，水凝胶的 G' 随着

Na_2WO_4 用量的升高而增大。在 20 °C 时，D7 : 3、D7 : 3W1、D7 : 3W2 和 D7 : 3W3 的 G' 分别为 1.37、1.66、1.87 和 2.26 kPa，说明 Na_2WO_4 的引入增强了凝胶强度，并充当了交联剂的作用。随着温度的升高，凝胶的 G' 均急剧增大，在 70 °C 时 D7 : 3、D7 : 3W1、D7 : 3W2 和 D7 : 3W3 的 G'_{max} 分别达到了 6.50、8.00、9.53 和 10.89 kPa。从理论角度来看，温敏性水凝胶 G' 的突变是大分子链构象变化的宏观体现，反映了体系中相互作用力的变化。在温度较低时，聚合物链充分舒展，呈无规线团存在于三维网络中，此时网络内部空间较为“宽松”。随着温度的升高，聚合物逐渐疏水，开始蜷缩，从而导致网络内部变得“紧凑”，因此，聚合物的 G' 急剧升高^[14]。可以推断出，聚合物在形成化学交联的同时与 Na_2WO_4 作用，单体中叔胺基的 N 可与 Na_2WO_4 形成金属配位键，所以在凝胶的形成过程中， Na_2WO_4 部分充当了物理交联剂的作用。

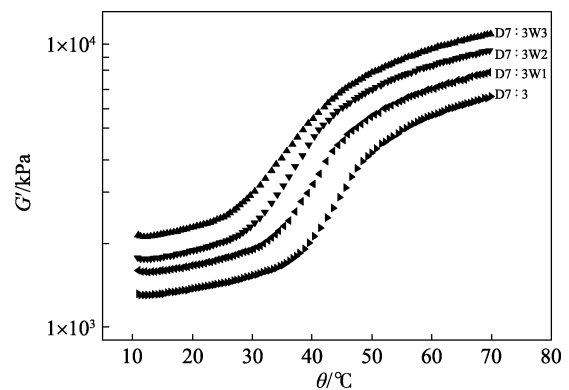


图 2 D7 : 3Wz 水凝胶的储能模量 (G') 随温度变化曲线
Fig. 2 Changes in storage modulus (G') of D7 : 3Wz hydrogels under different temperatures

2.2 水凝胶的红外表征

水凝胶的红外光谱图见图 3。

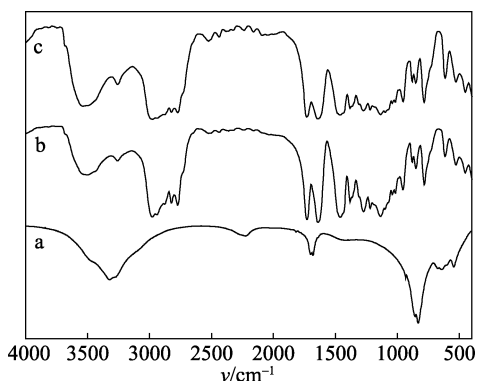


图 3 (a) Na_2WO_4 ; (b) D7 : 3; (c) D7 : 3W2 水凝胶的红外光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of (a) Na_2WO_4 ; (b) D7 : 3; (c) D7 : 3W2 hydrogel

图 3c 中 D7 : 3W2 凝胶中单体 DEA 的 C=O 的伸缩振动峰出现在 1640 cm⁻¹ (酰胺 I) 处, 1381 cm⁻¹ 处为酰胺中 C—N 的伸缩振动峰; 2820 和 2770 cm⁻¹ 处为 —N(CH₃)₂ 上甲基的伸缩振动峰; 1730 cm⁻¹ 处归属于 DMAEMA 中 —COOR 基的吸收峰。

1098 cm⁻¹ 归属于 DMAEMA 中叔胺基团的 C—N 伸缩振动峰。以上表明, P(DEA-co-DMAEMA) 水凝胶成功制备。对比 D7 : 3 发现, D7 : 3W2 水凝胶中 1098 cm⁻¹ 附近特征吸收峰变宽变强, 这可能是由于 Na₂WO₄ 中 WO₄²⁻ 的吸收峰重叠所致。

2.3 水凝胶的形貌及 Na₂WO₄ 的分散性

水凝胶的 SEM 图见图 4。

如图 4 中插图所示, D7 : 3 的溶胀度明显大于 D7 : 3W1、D7 : 3W2 和 D7 : 3W3, 并且 Na₂WO₄ 含量越多, 溶胀平衡后凝胶的直径越小。D7 : 3 水凝胶经冷冻干燥后, 单独的聚合物网络强度不足以维持孔结构形状, 继而发生坍塌, 孔壁皱缩在一起 (图 4a)。在相同条件下, D7 : 3W_z 水凝胶均具有较为稳定的孔结构, 并且 Na₂WO₄ 用量越多, 孔结构越小且密集, 表现出与溶胀尺寸的一致性 (图 4b~d)。显而易见, 孔结构的变化与 Na₂WO₄ 的引入有关, 凝胶中的 Na₂WO₄ 与聚合物之间的氢键和配位作用构成物理交联网络, Na₂WO₄ 相当于物理交联点, 用量越多, 构成的交联网络就越密集。

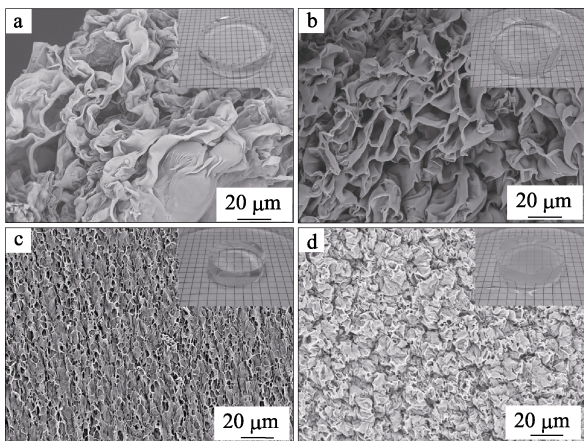


图 4 (a) D7 : 3; (b) D7 : 3W1; (c) D7 : 3W2; (d) D7 : 3W3 水凝胶的 SEM 图 (插图分别为溶胀平衡的水凝胶)

Fig. 4 SEM images of hydrogels (a) D7 : 3; (b) D7 : 3W1; (c) D7 : 3W2; (d) D7 : 3W3 (The inserts are fully swollen hydrogels)

P(DEA-co-DMAEMA) 水凝胶中含有叔胺和酰胺基等基团, 能与 Na₂WO₄ 形成配位键和氢键, 因此可以将 Na₂WO₄ 固载到 P(DEA-co-DMAEMA) 中。P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ 水凝胶的透射电镜照片见图 5。由图 5 可以看出, Na₂WO₄ 聚集成小球,

均匀地分散在水凝胶网络内部, 小球的粒径在 20~30 nm。

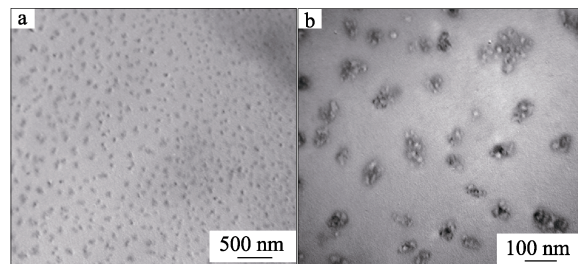


图 5 P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ 水凝胶的 TEM 图
Fig. 5 TEM images of P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ hydrogel

2.4 P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ 水凝胶的温度响应性

不同 Na₂WO₄ 用量的复合水凝胶透光率随温度的变化曲线见图 6, 内插图分别为 D7 : 3W2 凝胶在室温和高温时的光学照片。

由图 6 可知, 随着温度的升高, D7 : 3、D7 : 3W1、D7 : 3W2 和 D7 : 3W3 凝胶由透明无色或半透明转变为乳白色, 透光率由 90% 以上降至 1% 左右, 表现出温度敏感性。文献中 PDEA 水凝胶的 LCST 为 31 °C 左右^[15], 而 D7 : 3 水凝胶的 LCST 为 41.6 °C, 主要是由于 DMAEMA 为亲水性单体, 将 DMAEMA 与 DEA 共聚增加了水凝胶的亲水性, 从而使 LCST 升高。相比之下, D7 : 3W1、D7 : 3W2 和 D7 : 3W3 的 LCST 分别为 38.3、36.3 和 34.4 °C, 说明 Na₂WO₄ 的引入降低了水凝胶的 LCST。DMAEMA 中的叔胺基有很强的质子接受能力, 当网络中 Na₂WO₄ 和叔胺基形成配位键时, 阻碍了叔胺基与水分子间氢键的形成, 使聚合物链变得疏水, 导致 LCST 降低。结果表明, 随着 Na₂WO₄ 用量的增加, LCST 呈线性降低, 说明可以在一定范围内通过改变 Na₂WO₄ 的含量来调节水凝胶的 LCST。

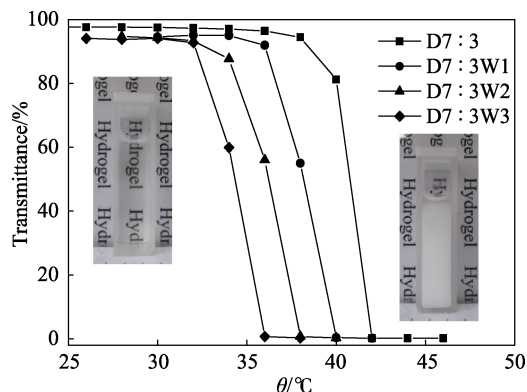


图 6 D7 : 3W_z 水凝胶的透光率随温度变化曲线
Fig. 6 Change of transparency dependence of D7 : 3W_z hydrogels with temperature

2.5 P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ 水凝胶的 pH 响应性

P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ 水凝胶同样表现出 pH 敏感性, 不同 pH 下 D7 : 3Wz 水凝胶的溶胀率曲线见图 7。由图 7 可知, D7 : 3 的溶胀率曲线分为两部分: pH < 3 时, 凝胶的溶胀率随 pH 的增大而增大; pH > 3 后, 凝胶的溶胀率随 pH 的增大而减小。DMAEMA 是一种弱碱性聚合物单体, 结构中含有可质子化的叔胺基, 其 pKa=7.2^[16]。当溶液 pH < 7.2 时, 叔胺基转化为季铵基, 此时聚合物带上正电荷, 亲水性增强, 由于正电荷之间的静电排斥作用使得水凝胶的溶胀率增加; 当溶液 pH > 7.2 后, 叔胺基不发生质子化, 此时 DMAEMA 的疏水性相对增强而亲水性减弱, 所以水凝胶的溶胀率减小。然而, 在 pH < 7 时, 凝胶的溶胀率并未随 pH 减小而单调增加, 而是在 pH < 3 时出现下降趋势。由 Donnan 平衡理论可知^[17], 水凝胶的溶胀率主要由凝胶内外自由离子浓度差所产生的渗透压决定。在 pH < 3 的强酸环境下, 环境中自由离子的浓度 (H⁺、Cl⁻) 大于凝胶内部的自由离子浓度, 因此, 外界的渗透压使凝胶脱水收缩, 溶胀率减小。

观察 D7 : 3Wz 的溶胀率曲线, 在不同 pH 下, 水凝胶的平衡溶胀率随 Na₂WO₄ 用量的增多而减小, 这是因为 Na₂WO₄ 的交联作用限制了水凝胶的溶胀。在 pH < 7 时, 复合水凝胶表现出与 D7 : 3 水凝胶同样的溶胀率变化趋势, 说明该变化规律主要受聚合物性质的影响。但溶液 pH = 10 时, 平衡溶胀率反而增大, 推测原因是在碱性条件下, DMAEMA 中叔胺基去质子化的同时, 聚合物网络中 WO₄²⁻ 与 WO₄²⁻ 之间的静电排斥起主导, 使得网络中的负电荷密度增高, 从而容纳更多的水, 溶胀率增加。

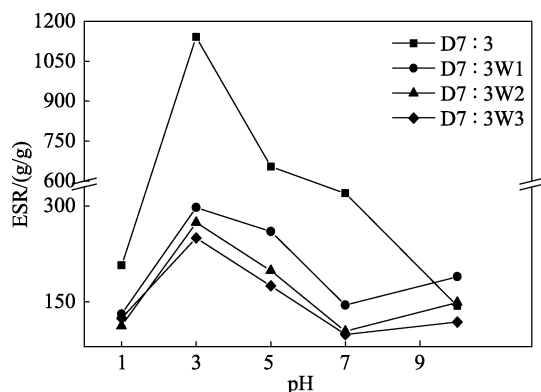


图 7 不同 pH 下 D7 : 3Wz 水凝胶的溶胀率曲线

Fig. 7 Swelling ratio of D7 : 3Wz hydrogels at different pH values

3 结论

采用一锅法成功制备了 P(DEA-co-DMAEMA)/Na₂WO₄ 水凝胶, 合成的水凝胶表现出温度和 pH 双

重响应性能。通过 Na₂WO₄ 与 DMAEMA 的配位作用, 构成物理交联网络, Na₂WO₄ 充当物理交联点。引入 Na₂WO₄ 后的水凝胶孔结构随 Na₂WO₄ 用量的增加而逐渐减小。由于 Na₂WO₄ 的物理交联作用, 复合水凝胶的力学性能得到显著提升。当 Na₂WO₄ 质量分数为 3% 时, 复合水凝胶的储能模量达到了 2.26 kPa。改变 Na₂WO₄ 用量可以调节水凝胶的温敏性能, LCST 随 Na₂WO₄ 质量分数的增加呈线性降低, Na₂WO₄ 质量分数为 3% 时, 复合水凝胶的 LCST 降低至 34.4 °C。引入 Na₂WO₄ 后, 复合水凝胶表现出双重 pH 响应性能。

参考文献:

- [1] Garg T, Singh S, Goyal K. Stimuli-sensitive hydrogels: an excellent carrier for drug and cell delivery[J]. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 2013, 30(5): 369-409.
- [2] Richter A, Paschew G, Klatt S, *et al.* Review on hydrogel-based pH sensors and microsensors[J]. *Sensors*, 2008, 8(1): 561-581.
- [3] Wu Z L, Gong J P. Hydrogels with self-assembling ordered structures and their functions[J]. *NPG Asia Material*, 2011, 3(3): 57-64.
- [4] Ashraf S, Park H K, Park H, *et al.* Snapshot of phase transition in thermo-responsive hydrogel PNIPAM: role in drug delivery and tissue engineering[J]. *Macromolecular Research*, 2016, 24(4): 297-304.
- [5] Zhang Z, Li C, Deng M, Bai Y, *et al.* Biodegradable thermo- and pH-responsive hydrogels for oral drug delivery[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2011, 49(13): 2941-2951.
- [6] Guo B L, Gao QY. Preparation and properties of a pH/temperature-responsive carboxymethyl chitosan/poly(N-isopropylacrylamide) semi-IPN hydrogel for oral delivery of drugs[J]. *Carbohydrate Research*, 2007, 342(16): 2416-2422.
- [7] Guenther M, Kuckling D, Corten C, *et al.* Chemical sensors based on multiresponsive block copolymer hydrogels[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2007, 126(1): 97-106.
- [8] Lai E, Wang Y, Wei Y, *et al.* Covalent immobilization of trypsin onto thermo-sensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) microspheres with high activity and stability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(21): 43343.
- [9] Li W, Wang J, Zou L, *et al.* Synthesis and characteristic of the thermo- and pH-sensitive hydrogel and microporous hydrogel induced by the NP-10 aqueous two-phase system[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(11): 3688-3699.
- [10] Yoo M K, Lee Y M, Cho C S, *et al.* Effect of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature of poly(N-isopropyl acrylamide) in the poly(NIPAAm-co-acrylic acid) hydrogel[J]. *Polymer*, 2000, 41(15): 5713-5719.
- [11] Zheng W J, An N, Yang J, *et al.* Tough Al-alginate/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with tunable LCST for soft robotics[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 1758-1764.
- [12] Karimi A R, Azadikhah F, Rahimi L, *et al.* Fabrication of new Fe-phthalocyanine oligomer-magnetite hybrid magnetic nano particles and their effects on the LCST behavior of thermo-sensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) magnetic nanocomposites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 484: 304-312.
- [13] Tung C-Y M, Dynes P J. Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermo-setting systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(2): 569-574.
- [14] Hu B, Wright R A E, Jiang S, *et al.* Hybrid micellar network hydrogels of thermosensitive ABA triblock copolymer and polymer brush-grafted nanoparticles: effect of LCST transition of polymer brushes on gel property[J]. *Polymer*, 2016, 82: 206-216.
- [15] I Idziak, Avoco D, Lessard D, *et al.* Thermosensitivity of aqueous solutions of Poly(N, N-diethylacrylamide)[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(4): 1260-1263.
- [16] Van d W P, Moret E E, Schuurmans-Nieuwenbroek N M, *et al.* Structure-activity relationships of water-soluble cationic methacrylate/methacrylamide polymers for nonviral gene delivery[J]. *Bioconjugate Chemistry*, 1999, 10(10): 589-597.
- [17] Ricka J, Tanaka T. Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan theory[J]. *Macromolecules*, 1984, 17(12): 2916-2921.