

푸코이단을 함유한 Clay/아크릴아미드 하이드로젤

황선애 · 이종휘[†]

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부

(2011년 1월 28일 접수, 2011년 3월 1일 수정, 2011년 3월 4일 채택)

Clay/Acrylamide Hydrogels Having Fucoidan

Sunae Hwang and Jonghwi Lee[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 Heukseok-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

(Received January 28, 2011; Revised March 1, 2011; Accepted March 4, 2011)

초록: 하이드로젤은 다양한 분야에 적용가능한 그 잠재성으로 인해 널리 연구되어 왔다. 특히 셸파이드와 같은 기능성기의 도입은 그들의 응용성을 넓혀왔다. 본 연구에서 점토/아크릴아미드 하이드로젤에 푸코이단을 도입하는 연구를 수행하였다. 얻어진 semi-IPN 나노복합 하이드로젤에서 선형사슬형 다당류인 푸코이단은 점토와 강한 이온 상호작용을 가졌다. 단순한 혼합실험에서도 푸코이단은 점토와 화학결합 없이 물리적 가교를 이룰 수 있었다. Semi-IPN 하이드로젤에서 팽창비율은 푸코이단의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 탄성계수는 푸코이단의 함량이 증가함에 따라 초기엔 증가하였고, 더 증가하면 감소하였다. 이러한 하이드로젤의 파괴의 일 값은 강인한 성질을 보여주었다. 본 하이드로젤은 조절 가능한 하이드로젤로서의 성질들과 함께 점막접착성 등의 기능성 특징을 나타낼 수 있다.

Abstract: Hydrogels have been investigated due to their potential in a myriad of applications. The introduction of functional moiety such as sulfide has expanded their applicability. In this study, an investigation was carried out on the introduction of fucoidan into the hydrogels of clay/acrylamide. In the resulting semi-IPN nanocomposite hydrogels, the linear polysaccharide, fucoidan, has strong ionic interactions with clay. It was also confirmed from simple mixing tests that fucoidan can physically crosslink with clay without chemical crosslinks. In the semi-IPN hydrogels, equilibrium swelling ratio increased with the content of fucoidan. Elastic modulus increased with an initial increase in the content of fucoidan, and decreased with a further increase. The work of fracture results of these hydrogels showed their tough properties. These hydrogels could provide functional properties such as mucoadhesiveness with tunable hydrogel characteristics.

Keywords: hydrogel, acrylamide, nanoclay, fucoidan, swelling.

서 론

하이드로젤은 고분자 사슬간의 가교결합을 통한 3차원의 망상구조를 가진 수팽윤 고분자로서 다량의 물을 함유할 수 있으며 물에 녹지 않는 성질을 가진 고분자 복합체이다. 하이드로젤이 뛰어난 흡수성을 나타내는 것은 고분자 사슬 안에 친수성 그룹들이 있기 때문이고 이들의 가교결합을 통해서 흡수된 물들이 사슬 사이에 존재할 수 있게 되는 것으로 이와 같은 흡수체계는 화학적인 작용과 물리적인 작용의 동반 작용에 의해 이루어지게 된다. 이러한 성질에 의해 하이드로젤은 현재 농업이나 산업분야 또는 위생용품이나 의약품, 화장품 등에 주로 사용되고 있다.¹⁻⁴ 폴리아크릴아미드(polyacrylamide)는 뛰어난 흡수성을 지닌 하이드로젤을 형성하는데 폴리아크릴아미드가 나타내는 뛰어난 흡수성에 의해 생체재료, 약물전달과 같은 생물의학분야에 넓게 사용되

고 있다. 또한 콘택트렌즈 등에도 이용되고 있으며⁵⁻⁹ 다른 물질들과 함께 다양한 기능성 분야에 적용되고 있다.^{10,11}

하이드로젤은 물을 머금어 팽창했을 때는 부드럽지만 깨지기 쉬운 성질을 나타낸다. 하이드로젤이 나타내는 낮은 기계적 물성의 단점을 보완하기 위해 점토를 가교제의 역할로서 첨가하여 물성을 강화하는 연구가 다양하게 진행되어 왔다. 이러한 목적으로 널리 사용되고 있는 Laponite® RD는 물속에 분산되어 판상의 구조를 이루고 있으며 약 25 nm의 직경과 1 nm의 두께를 이루고 표면에는 음전하를 띠며 가장자리 부분에는 양전하를 나타내어 고분자 물질과 함께 사용됨으로써 다기능성의 가교제 역할을 하는 물질이다.¹²⁻¹⁵ 점토와 폴리머간의 결합, 점토와 점토간의 결합을 통해 점토를 가교제로 사용하였을 때, 화학적 가교방법을 이용한 하이드로젤보다 젤의 인성(toughness)과 인장률, 인장길이 등이 더 뛰어나게 되어 다양한 분야에 적용 가능한 특징을 나타낸다.^{16,17}

본 연구에서는 이러한 점토/아크릴아미드 하이드로젤에 푸코이단을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jong@cau.ac.kr

라는 다당류의 천연고분자 물질을 첨가해 semi-IPN(semi-inter-penetrating network(반상호침투망))형태의 겔을 제조하고 그 특성을 연구하였다. 푸코이단은 푸코즈라는 기본당과 황산기가 결합된 형태의 다당류로서 그간 연구를 통해 항종양, 항균, 항바이러스 등의 작용을 하는 물질임이 밝혀졌으며, 암치료에도 탁월한 효과를 나타낸다. 이 다당류 물질은 생체적합성, 생분해성, 재생성, 무독성 등의 성질을 가지고 있어 약물전달 연구에 매우 적합하며, 황산기는 점막접착성을 가지는 것으로 알려져 있다. 점토 가장자리 부분의 양전하와 푸코이단이 가지는 음전하의 결합은 하이드로젤 구조를 더욱 밀도 있게 만들어 줄 수 있는 IPN 구조를 통해 물질의 강성과 인성 등의 기계적 물질을 조절할 수 있을 것이라 기대된다.¹⁸

실 험

시약. 본 실험에 사용한 acrylamide(AAm, for molecular biology, >99%)와 *N,N'*-methylene-bisacrylamide(MBAAm)는 Sigma-Aldrich(MO, USA)에서 구입하였다. Irgacure® 2959(Ciba Specialty Chemicals, USA), 푸코이단(해원바이오테크, South Korea), clay(Laponite® RD, Rock Wood, UK, $Na^{+}_{0.7}[(Si_8Mg_{5.5}Li_{0.3})O_{20}(OH)_4]^{-}$)를 사용하였다. 모든 물질은 정제과정 없이 사용되었으며, 물은 2차 증류수를 사용하였다.

하이드로젤의 합성. 다기능성 가교제인 점토와 천연다당류인 푸코이단 고분자를 포함한 하이드로젤의 합성은 아크릴아미드와 점토를 기준으로 8가지의 다른 푸코이단의 무게비율로 합성하였다. 15 g의 아크릴아미드 단량체를 50 mL의 증류수에 30분간 분산시켜 아크릴아미드 용액을 준비한다. 위의 용액에 2.5 g의 Laponite® RD를 조금씩 넣고 2시간 30분동안 교반시켜 균일하게 분산된 아크릴아미드/점토 용액을 만든다. 다른 바이알에 50 mL의 증류수를 넣고 푸코이단을 각각의 조성별(점토/푸코이단=1/0, 1/0.2, 1/0.4, 1/0.8, 1/1.2, 1/1.6, 1/3.2, 1/4 무게비)로 첨가하여 2시간동안 충분한 교반을 통해 균일한 상태의 푸코이단 용액을 준비한다. 위의 용액에 유기가교제인 MBAAm(단량체의 2 mol%)과 광 개시제인 Irgacure 2959(단량체의 2 wt%)를 넣고 1시간동안 더 분산시킨다. 빛을 차단한 등근플라스크에 충분히 분산시킨 푸코이단 용액과 위의 아크릴아미드/점토 용액을 함께 넣고 2시간동안 상온 교반시켜 균일한 상태가 되도록 한다. 위의 용액을 1시간동안 진공을 잡아주어 용액 내에 녹아있는 기체들을 제거한다. 준비된 용액을 몰드 내에서 40분동안 UV 램프(EN-180/FE, Spectrolin, USA)를 이용하여 광가교시킨 후 상온에서 과량의 물에 24시간동안 담가 가교되지 않은 잔여물들을 제거해 낸다(물은 12시간에 한 번씩 교체).

분석.

팽윤거동: 하이드로젤의 흡수도를 확인하기 위해 직경 1 cm, 높이 0.5 cm의 원통형의 겔을 사용하였다. 과량의 증류수에 하이드로젤을 담근 후 겔이 평형 팽윤상태에 도달하도록 8일간 팽윤시켰다. 평형팽윤에 도달한 하이드로젤을 꺼내 젖은 거름종이를 이용하여 겔 표면에 남아있는 증류수를 제거해 주었다. 건조상태 하이드로젤의 무게를 측정하기 위해 팽윤상태의 무게를 측정한 하이드로젤을 50 °C의 대류식 오븐에 24시간 건조시킨 후 상온의 진공 오븐에서 24시간 건조시켜 무게를 측정하였다. 하이드로젤의 평형팽윤비율(흡수도)을 측정하기 위

한 식은 아래와 같다.

$$\text{Equilibrium swelling ratio} = (W_s - W_d) / W_d$$

W_s 는 평형팽윤 상태의 하이드로젤의 무게이며, W_d 는 건조상태의 하이드로젤의 무게이다. 위 식에 의해 하이드로젤의 평형팽윤비율은 하이드로젤의 무게당 포함하고 있는 물의 무게비(g/g)로 이는 하이드로젤의 흡수도를 나타낸다.

유동학 분석: 나노복합체를 형성한 푸코이단/점토/아크릴아미드 하이드로젤 내에서 푸코이단과 점토의 분자간 상호작용을 확인하기 위해 유동계(Rheometer(CVOD 1000NF Rheometer, Malvern Instrument, UK))를 이용하여 점토/푸코이단 혼합 용액으로부터 얻어진 물리적인 결합으로 이루어진 물리적 겔(physical gel)의 탄성계수(elastic modulus)와 점성계수(viscose modulus)를 측정하였다. 아크릴아미드 15%(w/v), 점토 2.5%(w/v)를 분산시킨 용액에(점토/푸코이단=1/0.1, 1/0.15, 1/0.2, 1/0.25, 1/0.3 wt ratio) 비율로 넣어 24시간동안 충분히 분산시킨 용액을 사용하였다. Cone & plate 조건을 이용하여 진동을 가하며 0.1~10 Hz의 진동수 범위에서 15 Pa의 응력(stress) 조건으로 측정하였다.¹⁹

압축탄성계수: 인스트론(Instron(3344, Instron, USA))을 이용하여 하이드로젤의 푸코이단 함량별 압축시험(compression test)을 진행하여 탄성률 값을 확인하였다. 이를 통해 물질의 강성도(stiffness)를 확인할 수 있다. 직경 1 cm, 높이 0.5 cm의 원통형의 하이드로젤을 7일간 충분히 평형상태로 팽윤시킨 후 road cell 100 N, 압축속도 1 mm/min의 조건으로 진행하여 탄성계수(elastic modulus)를 측정하였다.

인성 측정: 하이드로젤의 인성(toughness)을 측정하기 위해 파괴의 일(work of fracture)을 조사하였다. 30×40×1 mm의 필름형태의 하이드로젤을 이용하여 DENT(double-edge-notched test) 실험을 진행하였다. DENT 방법을 통해 균열(fracture)이 발생하면, 이때의 총 에너지 즉 총괄 파괴의 일(total work of fracture)은 본질적인 파괴의 일(essential work of fracture)과 비본질적인 파괴의 일(nonessential work of fracture)의 합이 된다. 물질의 인성을 측정하는데 하이드로젤의 노치(notch)를 만들어 놓은 것은 균열발생(crack initiation)의 조절이 가능하기 때문에 그렇지 않은 것보다 더 용이하게 사용된다.²⁰⁻²³

결과 및 토론

물리적 겔의 유동학적 관찰. 점토/아크릴아미드 하이드로젤에 푸코이단을 도입한 시도는 푸코이단의 선형사슬이 점토로 강화된 하이드로젤에 미치는 효과를 조사하기 위한 목적과 푸코이단 분자 자체가 가지고 있는 독특한 생체활성, 그리고 황산기가 가지고 있는 물성을 활용하기 위함이다. 특히 선형사슬로 들어간 푸코이단은 점토와의 이온 상호작용으로 물리적 가교점을 형성하고 이것은 매우 천천히 방출될 수 있어 향후 생체재료로서의 독특한 성질을 나타낼 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

점토/푸코이단간의 물리적 결합의 영향을 확인하기 위해 유동학적 측정을 진행하였다. 그 결과 각 조성별 물리적 겔들의 흐름 거동을 Figure 1에 나타내었다. 점토/푸코이단의 함량이 (a)1/0.1인 경우 잘 흐

르는 유체가 형성되며 점토/푸코이단의 함량이 (b) 1/0.15, (c) 1/0.2, (d) 1/0.25, (e) 1/0.3인 경우 쉽게 흐르지 않고 형태를 유지하는 물리적 하이드로젤의 모습을 나타내었다. 따라서 이러한 결과를 통해 점토와 푸코이단 사이에 강한 인력이 존재함을 확인할 수 있다. 용액 (b)의 경우 초기분산 시에는 (a)의 용액과 유사한 묽은 형태의 용액을 나타내

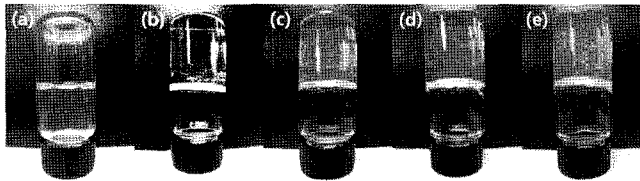


Figure 1. AAm/clay/fucoidan physical gels: clay/fucoidan = (a) 1/0.1; (b) 1/0.15; (c) 1/0.2; (d) 1/0.25; (e) 1/0.3.

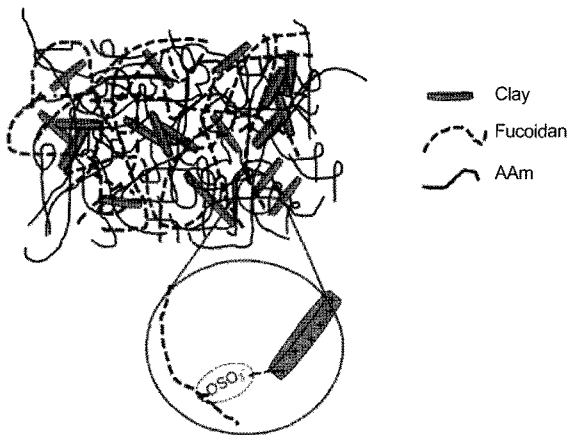


Figure 2. Physical interactions of clay and fucoidan in hydrogels.

지만, 푸코이단과 점토의 충분한 분산 후에는 보다 뛰어난 점성을 나타내며 위와 같은 현상을 보이게 된다. 이와 같이 용액 (a)에서 (b)로 갈 때 용액의 점도 차이가 확연히 드러나게 되는 것은 푸코이단의 함량이 증가함에 따라 푸코이단 고분자 사슬과 점토와의 충분한 상호결합이 가능해 짐으로써 나타나게 되는 현상으로 추측할 수 있다.

Figure 2는 이러한 물리적 젤의 물리적 결합을 나타낸 모식도이다. 양전하를 띠는 점토의 모서리 부분과 황산기를 가지는 푸코이단의 말단기의 음전하간의 상호결합을 통해 화학적 가교 없이도 강한 결합을 이루는 물리적 하이드로젤이 형성됨을 추측할 수 있다.

Figure 3은 Figure 1에서 나타낸 물리적 젤들의 유동학적 측정 결과이다. G' 은 탄성계수 또는 저장계수(storage modulus)를 나타내며, G'' 은 점성계수 또는 손실계수(loss modulus)를 나타낸다. $G' < G''$ 인 경우 주로 점탄성 용액을 나타내며, $G' > G''$ 의 경우 점탄성 고체를 나타내게 된다.

Okay와 Oppermann은 화학적 가교를 통한 아크릴아미드 하이드로젤보다 다기능성 가교제의 역할을 하는 점토를 이용한 나노복합체 형태의 하이드로젤의 탄성계수가 매우 높으며, 아울러 점성 또한 커지는 것을 보고하였다.¹² 특히 손실률(loss factor), $\tan\delta = G''/G'$ 가 일반적인 하이드로젤보다 크다는 것을 보고하였다. 이는 점토를 가교제로서 사용함으로써 전반적인 기계적 물성이 증가하는 구체적인 메커니즘을 제시한다.

Figure 3을 통해 점토/푸코이단의 함량이 1/0.1인 (a)의 경우 점탄성 용액의 거동을 나타내며, 점토/푸코이단의 함량이 1/0.15, 1/0.2, 1/0.25, 1/0.3인 (b), (c), (d), (e)의 경우 점탄성 고체에 가까운 거동을 나타냄을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Figure 1의 결과를 확인시켜 주며, 점토와 푸코이단의 물리적 상호작용을 통해 점탄성 하이드로젤을 형성할 수 있음을 보여준다.

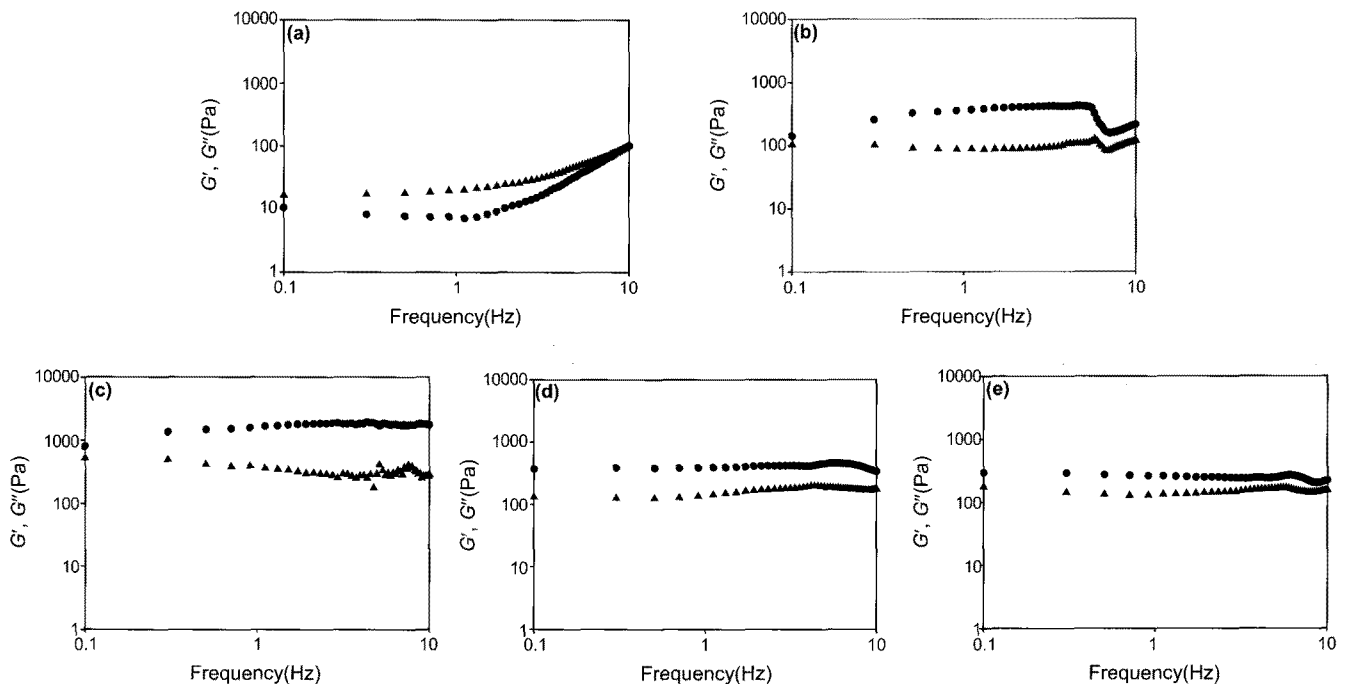


Figure 3. G' (elastic modulus) and G'' (viscous modulus) of physical gels: $G' = \bullet$, $G'' = \blacktriangle$, clay/fucoidan = (a) 1/0.1; (b) 1/0.15; (c) 1/0.2; (d) 1/0.25; (e) 1/0.3.

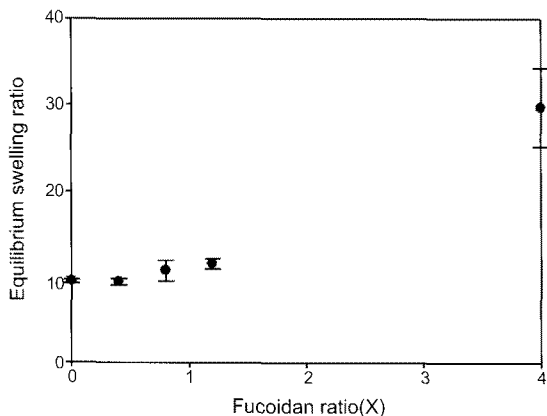


Figure 4. Effect of fucoidan content on the swelling capacity of fucoidan/clay/AAM hydrogels (X =fucoidan/clay weight ratio).

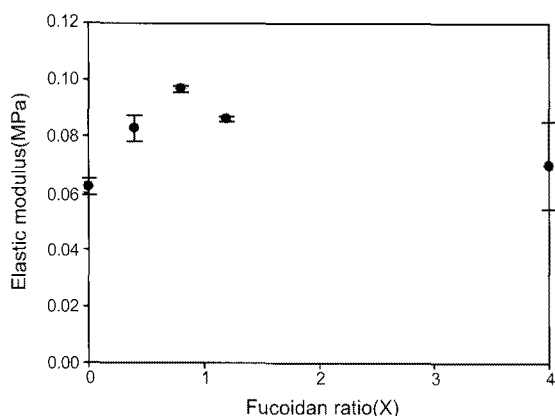


Figure 5. Elastic modulus of fucoidan/clay/AAM hydrogels as a function of fucoidan content (X =fucoidan/clay weight ratio).

하이드로젤의 흡수도. 상온의 중성조건에서 푸코이단의 함량에 따른 푸코이단/점토/아크릴아미드 하이드로젤의 흡수도를 확인하였다. Figure 4를 통해 푸코이단의 함량에 따른 하이드로젤의 흡수도를 확인할 수 있다.

그림에서 가로축은 점토/푸코이단=1/ X 의 무게비율 조건에서 X 의 값을 표기하였다. $X=0$ 인 경우, 즉 푸코이단을 포함하지 않은 하이드로젤의 경우보다 $X=0.4$ 일 경우 하이드로젤의 흡수도가 약간 감소하는 듯한 경향을 보이나 $X=0.8, 1.2, 4$ 일 때, 즉 푸코이단의 함량이 점점 증가함에 따라 젤이 함유할 수 있는 물의 양이 함께 증가함을 알 수 있다. 과량의 푸코이단을 함유한 하이드로젤의 경우($X=4$ 일 때), 흡수도의 증가는 매우 커서, 약 30의 평형팽윤비를 나타내고, 실제 원통형 하이드로젤의 직경이 3배 이상 증가함을 확인하였다.

이러한 결과는 친수성의 푸코이단 사슬의 특징에 따른 것으로, 푸코이단의 함량이 증가함에 따라 점토와의 강한 상호작용에 의한 물리적 결합을 기대할 수 있으나, 반면 팽윤도가 증가할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 푸코이단 사슬의 첨가는 점토와의 상호작용에 따른 하이드로젤 강화효과와 팽윤도 증가에 따른 약화 효과를 동시에 가질 수 있음을 예측할 수 있다.

탄성률. Figure 5는 점토/푸코이단=1/ X 의 무게비에서 X 값을 늘려가며 일축압축시험(uniaxial compression test)을 통해 하이드로

Table 1. Work of Fracture of Hydrogels

Weight ratio	Work of fracture(J/m ²)		
	Ligament size(mm)		
	6	8	
Fucoidan ratio, X	0	5120	7230
	0.2	4250	4840
	0.4	4970	6000
	0.8	6340	6610
	1.6	4330	6020
	3.2	5850	6040

젤의 탄성계수를 측정한 값이다. X 값이 0.4, 0.8의 경우 푸코이단이 함유되지 않은 하이드로젤에 비해 탄성률이 증가하는 경향을 보였고, 1.2 일때에는 탄성률이 감소하기 시작하는 것을 볼 수 있다. X 값이 4인 경우, 즉 상대적으로 많은 양의 푸코이단을 함유한 하이드로젤의 경우 탄성계수 값이 푸코이단을 함유하지 않은 하이드로젤보다는 높으나, $X=0.8$ 인 경우에 비해서는 다소 낮은 값을 보여준다. $X=4$ 인 경우 탄성계수의 에러가 매우 넓은 범위로 나타나는 것을 확인할 수 있는데 이는 푸코이단이 과량 함유된 하이드로젤의 경우 점토에 대한 푸코이단의 상대적인 비율이 매우 높아 수분함량이 높고 따라서 균일한 형태의 하이드로젤을 준비하기 어려웠다. 이로 인해 탄성률 값이 비교적 넓은 범위로 나타나게 되었다. 푸코이단이 상대적으로 적을 때 탄성계수의 증가는 푸코이단과 점토의 상호작용에 따른 강화 효과로 판단되며, 반면에 많은 양의 푸코이단이 함유된 경우 상대적으로 팽윤도가 증가하여 탄성률이 결국 감소한 것으로 판단된다.

인성(Work of Fracture). Table 1은 푸코이단/점토/아크릴아미드의 semi-IPN 하이드로젤의 파괴의 일 결과이다. 파괴의 일은 물질의 기계적 물성 중 인성을 측정하는 효과적이고 간단한 방법으로 이용되고 있다.²⁰⁻²³ 본 연구에서는 샘플의 다양한 ligament 크기에 대한 파괴의 일에 대한 측정이 부족하여 하이드로젤의 본질적인 파괴의 일을 확인하기는 어려웠다. 따라서 Table 1에서는 총괄 파괴의 일에 대한 값이며, 푸코이단 함량과 큰 상관관계를 나타내지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 이 역시 푸코이단의 팽윤도 증가의 영향과 점토와의 상호작용에 의한 네트워크의 강화 효과가 상충해서 나타난 결과로 사료된다. 전체적인 파괴의 일의 값은 높은 팽윤도에도 불구하고 상당한 인성을 보여준다.

이러한 semi-IPN 하이드로젤은 내부에 특정 황산기를 다량 함유하고 화학적 가교와 물리적 가교를 동시에 지니고 있으며, 또한 유기 하이드리드 복합체로서의 강한 물성을 지니고 있어, 다양한 응용에 새로운 소재로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

결 론

다기능성 가교제인 점토를 사용한 아크릴아미드 하이드로젤에 천연 다당류인 푸코이단 고분자를 첨가하여 하이드로젤을 합성하였다. 화학적 가교방법을 진행하지 않은 분산용액상태에서 점토/푸코이단의 함량 비율 1/0.15~1/0.3 부근에 점토와 푸코이단 고분자 사이의 물리적 결합에 의한 점탄성 고체의 거동을 보이는 물리적 하이드로젤이 형성됨을 확인하였다. 물리적 하이드로젤이 형성되는 용액에 AAM 단량체를 첨가해 광가교를 통한 화학적 가교방법을 진행한 후 semi-IPN 하이

드로젤을 성공적으로 준비하였다. 하이드로젤의 탄성계수의 경우 점토와 푸코이단의 무게비율이 1/0.8일 때까지 하이드로젤의 탄성계수는 증가하였으며, 푸코이단의 무게비율이 더 증가할수록 다시 하이드로젤의 탄성계수가 감소함을 확인하였다. 그러나 푸코이단 고분자의 무게비가 높아질수록 평형팽윤도는 크게 증가하였다. 물질의 인성을 나타내는 파괴의 일의 측정 결과에서는 상당한 인성이 얻어졌음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 보건복지부(A090996)와 한국연구재단(2009-0079798, 2009-0087953) 지원에 의해 수행된 연구임. SH는 지식경제부와 한국산업기술재단의 전략기술인력양성사업(2009-0087953)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Pourjavadi and G. R. Mahadvavinia, *Turk. J. Chem.*, **30**, 595 (2006).
2. R. Po, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **34C**, 607 (1994).
3. E. Karadağ and D. Saraydin, *Turk. J. Chem.*, **26**, 863 (2002).
4. S. Zhao, M. K. Lee, and J. H. Lee, *J. Macromol. Sci.*, **47**, 580 (2010).
5. M. D. Blanco, O. Garcia, R. Olmo, J. M. Tejjion, and I. Katime, *J. Chromatogr. B*, **680**, 243 (1996).
6. J. Chen, H. Park, and K. Park, *Inc. J. Biomed. Mater. Res.*, **44**, 53 (1999).
7. L. Ferreira, M. M. Vidal, and M. H. Gil, *Chem. Educator.*, **6**, 100 (2001).
8. B. K. Shin, E. J. Baek, Y. T. Kim, J. W. Jeong, Y. C. Nho, Y. M. Lim, J. S. Park, K. M. Huh, and J. S. Park, *Polymer (Korea)*, **34**, 459 (2010).
9. K. Y. Yuk, Y. T. Kim, S. J. Im, J. Gamer, Y. Fu, K. Park, J. S. Park, and K. M. Huh, *Polymer(Korea)*, **34**, 253 (2010).
10. E. C. Muniz and G. Geuskens, *Macromolecules*, **34**, 4480 (2001).
11. S. Mishra, R. Bajpai, R. Katare, and A. K. Bajpai, *eXPRESS Polym. Lett.*, **7**, 407 (2007).
12. O. Okay and W. Oppermann, *Macromolecules*, **40**, 3378 (2007).
13. K. Haraguchi, T. Takehisa, and S. Fan, *Macromolecules*, **35**, 10162 (2002).
14. K. Haraguchi, R. Farnworth, A. Ohbayashi, and T. Takehisa, *Macromolecules*, **36**, 5732 (2003).
15. K. Haraguchi, H. J. Li, K. Matsuda, T. Takehisa, and E. Elliott, *Macromolecules*, **38**, 3482 (2005).
16. N. A. Churochkina, S. G. Starodoubtsev, and A. R. Khokhlov, *Polymer Gel and Network*, **6**, 205 (1998).
17. Y. Liu, M. Zhu, X. Liu, W. Zhang, B. Sun, Y. Chen, and H. J. P. Adler, *Polymer*, **47**, 1 (2006).
18. W. F. Lee and Y. J. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2487 (2001).
19. S. Zhao and J. H. Lee, *J. Macromol. Sci.*, **17**, 156 (2009).
20. J. H. Lee, C. M. Macosko, and D. W. Urry, *Macromolecules*, **34**, 5968 (2001).
21. B. Cotterell and J. K. Reddel, *Int. J. Fract.*, **13**, 267 (1997).
22. K. B. Broberg, *J. Mech. Phys. Solid*, **19**, 407 (1971).
23. H. J. Kong, E. Wong, and D. J. Mooney, *Macromolecules*, **36**, 4582 (2003).