Feature Article

Relationships between Mechanical Properties of Polymer Gels and Polymer Volume Fractions at Preparation and at Interested State

Takuya KATASHIMA*, Manami KURAKAZU*, Yuki AKAGI*, Ung-il CHUNG*, and Takamasa SAKAI*,†

*Department of Bioengineering, School of Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

We investigate the effects of polymer volume fraction on the mechanical properties of polymer gels by varying the volume fraction of network at preparation (ϕ_0) and at interested state (ϕ_m). Furthermore, we investigate the effect of ϕ_0 on the degree of the equilibrium swelling. We employ the Tetra-PEG gels with precisely tuning network strand length and the polymer volume fraction at preparation (ϕ_0) as a model system. The ϕ_0 -dependence of the elastic modulus is almost proportional to ϕ_0/N , which corresponds to the prediction of the classical rubber elasticity theory. The ϕ_m -dependence of the elastic modulus exhibits the crossover at ϕ^* . The dependence in semi-dilute region is stronger than that in dilute regions. The ϕ_0 -dependences of the elastic modulus and the polymer volume fraction at the equilibrium swollen state also exhibit the crossover at ϕ^* . The dependences in semi-dilute region are weaker than those in dilute regions. The Obukhov model successfully describes these dependences by considering the excluded volume effect. On the other hand, the familiar C^* theorem fails to explain the experimental results.

Key Words: Hydrogel / Elastic modulus / Polymer volume fraction / Excluded volume effect / Tetra-PEG gel高分子ゲルにおける調製時および
測定時高分子体積分率と力学特性の関係

片島 拓弥*, 倉員 麻奈実*, 赤木 友紀*, 鄭 雄一*, 酒井 崇匡*,†

(原稿受理: 2013 年 12 月 4 日)

1. はじめに

高分子ゲルは高分子鎖が架橋により 3 次元的網目を形成し、溶媒を保持した物質である。溶媒成分の弾性への直接的な寄与は極めて小さいために、その力学特性は高分子網目の体積分率に強く依存する。よって、ゲルの本質を理解するためには、高分子体積分率が力学特性にどのように影響を及ぼすかを定量的に理解する必要がある。

ゲルの弾性率は測定時 (ϕ_m) とゲル調製時 (ϕ_0) の 2 つの体積分率に依存する。このことは、等しい有効網目鎖密度や架橋点間分子量、 ϕ_m を持つが、 ϕ_0 の異なる 2 種類のゲルが異なる弾性率を持つという実験結果より明らかである。この現象は古くから知られており、Flory らにより理論的な取り扱いがなされてきた。古典的なゴム弾性理論では、ゲルの膨潤・脱膨潤により架橋点がアフィン変形し、全ての濃度領域において網目鎖がランダムコイルという 2 つの仮定の下、弾性率を ϕ_0 , ϕ_m および架橋点間重合度 (N) の関数として予測して

いる。^{1,2)} Obukhov らは排除体積が網目鎖の次元に及ぼす効果を考慮し、古典的ゴム弾性理論を修正したモデルを提案した。排除体積効果は ϕ_0 や ϕ_m の濃度領域によって異なってくる。彼らはこの排除体積効果により、弾性率の ϕ_0 や ϕ_m 依存性が大きく影響されることを示した。³⁾ 一方で実験的には、天然ゴムやポリブタジエンゴムなどを用いて研究がなされてきた。^{4,5)} J.E.Mark らによって単分散の両末端官能性高分子鎖を多分岐架橋剤で架橋する end-linking 法を用いたモデルネットワークが開発されると^{6,7)}、これらを用いた研究が行われ多くの知見が得られてきた。⁸⁻¹⁰⁾ しかし、これらの研究の多くは調製時の濃度が比較的高い濃度で行われており、高分子網目内に多くの絡み合いが存在し、構造パラメータと物性の関係の精密な理解を妨げていた。

ゲルの物理特性を定量的に理解する上で、網目構造に絡み合いや未反応性末端などの不均一性が存在しない「理想網目鎖」を用いた実験は必要不可欠である。近年、我々は理想網目に近い構造を有する Tetra-PEG ゲルの作製に成功した。¹¹⁻¹³⁾ Tetra-PEG ゲルは 2 種類の相互連結可能な 4 分岐ポリエチレングリコール (PEG) 同士の AB 型クロスリンクカップリングによって形成される。これまでの先行研究から、網目構造の空間的な不均一性や結合不均一性が従来のゲルと比べて極めて少ないことがわかった。¹⁴⁻¹⁶⁾ 微小変形領域及び

* 東京大学大学院工学系研究科
東京都文京区本郷 7-3-1

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sakai@tetrapod.t.u-tokyo.ac.jp (T.S.), Tel: +81-3-5841-1899

引裂試験から、網目構造内に絡み合いがほぼなく、弾性に有効な連結点が化学架橋によってのみ形成されていることがわかった。¹⁷⁾ これらの結果から Tetra-PEG ゲルは、高分子ゲルの構造と物理特性の関係を定量的に議論するためのモデル網目として最適であると考えられる。

本稿では Tetra-PEG ゲルを用いて、高分子ゲルの膨潤・脱膨潤を含めた高分子体積分率と力学特性の関係について調べた研究について紹介する。¹⁸⁾

2. 実験

2.1 Tetra-PEG ゲルの作製

Tetra-amine-terminated PEG (TetraPEG-NH₂) と tetra-OSu-terminated PEG (TetraPEG-OSu) は日油株式会社から購入した。プレポリマーの分子量 (M_{pre}) は等しいものを使用した ($M_{pre} = 10$ k, 20 k g/mol)。Tetra-PEG-NH₂・Tetra-PEG-OSu をそれぞれリン酸バッファー (pH7.4)・クエン酸リン酸バッファー (pH5.8) に 60–120 g/L になるように溶解した。このときの各々の調製時高分子体積分率 (ϕ_0) は 0.051–0.096 である (PEG の密度は 1.129 g/cm³ として計算した)。反応速度を制御するためにバッファーのイオン強度を低濃度側 ($\phi_0 = 0.051 - 0.066$) では 50 mM に、高濃度側 ($\phi_0 = 0.081 - 0.096$) では 100 mM に調製した。二液を混合し、混合溶液をモールドの中に注入し、反応終了まで 12 時間ほど静置した。

2.2 制御された膨潤度を有するゲルの作製

不純物を除去するため $\phi_0 = 0.051, 0.096$ のゲル試験片 (重量 w_0) を脱イオン水に浸漬させ、1 日静置した。異なる ϕ_m を持つゲルを得るため、平衡膨潤状態のゲルを空気中にて静置時間を変えつつ保持した。部分的に乾燥させた試験片 (重量: w_s) をマイクロチューブ内にて平衡に達するまで 2 日間静置した。以下の式を用いて、 w_0, w_s から ϕ_m を計算した。

$$\phi_m = \frac{c}{\rho - 1 + \frac{w_s}{w_0}(1+c)} \quad (1)$$

ここで ρ_{PEG} は PEG の質量密度 (= 1.129 g/cm³)、 c は調製時高分子濃度を示す。

2.3 一軸延伸試験

一軸延伸試験は Autograph AG-X plus (SHIMADZU co.) を用いて行った。試験片は短冊状 (長さ: 50 mm, 厚さ: 2.0 mm, 幅: 5.0 mm) のものを用いた。クロスヘッドの速度は 1.0 mm/sec で実験を行った。この歪速度で一定歪を印加した後、静置した際に応力の緩和は見られず、得られた応力は平衡応力であることを確認している。

3. 理論的背景

3.1 高分子体積分率と弾性率の関係について

本章では、膨潤・脱膨潤状態におけるゲルの高分子体積分率と弾性率の関係についての理論を紹介する。記述の多くは文献 10 に則っている。ゲルの弾性自由エネルギー (F_{el}) は次のように表せる。

$$\frac{F_{el}}{a^3} \cong \frac{E}{3} = \nu_{el} F_{el}^0 = \frac{\phi}{a^3 N} F_{el}^0 \quad (2)$$

ここで $a^3, \phi, E, \nu_{el}, F_{el}^0$ はそれぞれモノマーの体積、高分子体積分率、Young 率、有効網目鎖密度、一網目鎖あたりの弾性自由エネルギーを示す。Panyukov モデル¹⁹⁾ によると、網目鎖のエネルギーが Hooke の法則に従うので、 F_{el}^0 は次のように表せる。

$$F_{el}^0 \cong \left(\frac{\lambda R_0}{R_{ref}} \right)^2 k_B T \quad (3)$$

ここで $k_B, T, R_0, R_{ref}, \lambda$ は Boltzmann 定数、絶対温度、調製時 (ϕ_0) の網目鎖 (重合度 N) の平均二乗末端間距離、測定時濃度 (ϕ_m) の溶液における高分子鎖 (重合度 N) の末端間距離、網目鎖の膨潤・脱膨潤による一軸変化率を示す。Obukhov モデルは膨潤・脱膨潤に伴う体積変化により架橋点のアフィン変形することを仮定しており、 $\lambda = (\phi_0/\phi_m)^{1/3}$ と表せる。ゲルを調製時濃度において測定する場合 ($\phi_m = \phi_0$)、(3) 式は $k_B T$ となるため、ゲルの弾性自由エネルギーは式 (4) のようになり、古典的なゴム弾性理論と一致する。

$$\frac{F_{el}}{a^3} \cong \frac{E}{3} = \nu_{el} k_B T = \frac{\phi}{a^3 N} k_B T \quad (4)$$

高分子鎖の末端間距離 (R) の ϕ 依存性はその濃度域により次のように分類される。(1) 良溶媒の希薄溶液では R は ϕ に依存せず、孤立鎖の R に等しい。

$$R \cong a N^\nu \quad (\phi < \phi^*) \quad (5)$$

ϕ^* 及び ν は重なり合い濃度、排除体積指数を示す。(2) 準希薄溶液では ϕ の増加に伴い、排除体積効果による遮蔽が起こる。スケーリング理論により、 R の ϕ 依存性は次のように予測されている。²⁰⁾

$$R \cong a N^\nu \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)^{\frac{2\nu-1}{2(1-3\nu)}} \quad (\phi^* < \phi < \phi^{**}) \quad (6)$$

(3) 排除体積効果が完全に遮蔽される濃厚領域 ($\phi > \phi^{**}$) においては、 R は非摂動状態に等しい。

$$R \cong a N^{1/2} \quad (\phi > \phi^{**}) \quad (7)$$

各濃度域における R の ϕ 依存性の違いから、測定時 ($\phi = \phi_m$) の弾性率 E_m は ϕ_0 と ϕ_m の関数として次のように記述出来る。本稿で問題とする濃度域がすべて ϕ^{**} 以下なので、その領域のみに限って議論を行う。式 (2), (5) (6) より、以下のよう予測される。

$$E_m \sim N^{-1} \phi_0^{\frac{2}{3}} \phi_m^{\frac{1}{3}} \quad (\phi_0 < \phi^* \text{ and } \phi_m < \phi^*) \quad (8a)$$

$$E_m \sim N^{-1} \phi_0^{\frac{2}{3}} \phi_m^{\frac{9\nu-4}{9\nu-3}} \quad (\phi_0 < \phi^* \text{ and } \phi^* < \phi_m < \phi^{**}) \quad (8b)$$

$$E_m \sim N^{-1} \phi_0^{\frac{1}{9\nu-3}} \phi_m^{\frac{1}{3}} \quad (\phi^* < \phi_0 < \phi^{**} \text{ and } \phi_m < \phi^*) \quad (8c)$$

$$E_m \sim N^{-1} \phi_0^{\frac{1}{9\nu-3}} \phi_m^{\frac{9\nu-4}{9\nu-3}} \quad (\phi^* < \phi_0 < \phi^{**} \text{ and } \phi^* < \phi_m < \phi^{**}) \quad (8d)$$

3.2 平衡膨潤状態について

平衡膨潤時におけるゲルの高分子体積分率 (ϕ_s) と弾性率 (E_s) の関係は Flory-Rehner の仮定から導かれる。^{1,21)} Flory-Rehner の仮定では、ゲルの系全体の自由エネルギーは混合の自由エネルギー (F_{mix}) と弾性の自由エネルギー (F_{el}) に分離出来る。スケーリング理論²⁰⁾によると、準希薄領域における混合の自由エネルギーは次のように表せる。

$$\frac{F_{\text{mix}}}{k_B T} \approx \frac{\pi a^3}{k_B T} \sim \phi^{3\nu-1} \quad (9)$$

ここで π は浸透圧を示す。平衡膨潤状態は系全体の自由エネルギーが最小になるように決まる ($\partial F_{\text{mix}}/\partial \phi = \partial F_{\text{el}}/\partial \phi$)。そのため、式 (8a) と (8c) を用いて ϕ_s と ϕ_0 の関係は次のように表せる。

$$\phi_s \sim E_0^{\frac{9\nu-3}{6\nu+1}} \phi_0^{\frac{1-3\nu}{6\nu+1}} \quad (\phi_0 < \phi^*) \quad (10a)$$

$$\phi_s \sim E_0^{\frac{9\nu-3}{6\nu+1}} \phi_0^{\frac{4-9\nu}{6\nu+1}} \quad (\phi^* < \phi_0 < \phi^{**}) \quad (10b)$$

さらに E_s と ϕ_0 の関係は

$$E_s \sim E_0^{\frac{9\nu}{6\nu+1}} \phi_0^{\frac{-3\nu}{6\nu+1}} \quad (\phi_0 < \phi^*) \quad (11a)$$

$$E_s \sim E_0^{\frac{9\nu}{6\nu+1}} \phi_0^{\frac{3\nu(4-9\nu)}{(3\nu-1)(6\nu+1)}} \quad (\phi^* < \phi_0 < \phi^{**}) \quad (11b)$$

と書ける。式 (10), (11) より E_s の ϕ_s 依存性は濃度領域に依らず、式 (12) のようになる。

$$E_s \sim \phi_s^{\frac{3\nu}{3\nu-1}} \quad (12)$$

4. 結果と考察

4.1 弾性率の ϕ_0 依存性について

本章では調製状態のゲルを膨潤・脱膨潤せず、そのまま測定をした時の弾性率について議論をする。弾性率の議論に入る前に、Tetra-PEG ゲルの末端反応率 (p) から架橋点間分子量 (N_p) を見積もり、その ϕ_0 依存性について議論をする。Fig. 1 に赤外分光法により求めた p の ϕ_0 依存性を示す。反応率算出の詳細は先行論文に掲載があるので、本稿では割愛する。¹⁴⁾ p は ϕ_0 に依らず、およそ 0.9–0.95 で一定値を取った。

得られた p を用い、以下の式から架橋点間分子量 (N_p) を見積もった。

$$\rho(\phi_0 - \phi_{\text{sol}}) = m_{\text{PEG}} N_p \nu_{\text{el}} \quad (13)$$

ここで ρ と m_{PEG} はそれぞれ PEG の密度、モノマー分子量を示す。 ν_{el} と ϕ_{sol} は弾性に有効な網目鎖密度とゾル分率を示し、それぞれ樹状構造理論を用いて p から見積もった。^{14,22)} 得られた N_p の ϕ_0 依存性を Fig. 2 に示す。 N_p は ϕ_0 に依らずほぼ一定値を取り、プレポリマー分子量から予測される架橋点間重合度 (プレポリマー分子量からは 10 k, 20 k Tetra-PEG ゲルで $N = 113, 227$ と予測される) に近い値を取った。これは p が ϕ_0 に依らず、高い反応率を示していることを反映している。

Fig. 3 (a) に 10 k, 20 k Tetra-PEG ゲルの E_0 の ϕ_0 依存性を示した。 E_0 は ϕ_0 に対してべき乗則を示し、その依存性はそれぞれ $\phi_0^{1.32}, \phi_0^{1.29}$ となり、式 (4) の予測と比べて大きな値を取っている。これは低濃度領域において弾性に寄与しないループ構造などが形成していることを示唆している。^{14,17,23)} Figure 3 (b) に E_0 の ϕ_0/N_p 依存性を示した。図中の点線は式 (4) の予測値を示しており、実験値が点線に漸近する挙動を示した。マスターカーブからのズレは上記のループ構造の他に、濃度の増大に伴い架橋点の揺らぎが抑制されていることに起因する。^{14,17)} この結果から、特に高い ϕ_0/N_p 領域では調製時の弾性率 E_0 は $(\phi_0/N_p)^1$ でスケールされ、式 (4) に示される古典ゴム弾性理論に従うことがわかった。

4.2 弾性率の ϕ_m 依存性について

本章では調製状態のゲルを測定時の体積分率を固定して、膨潤・脱膨潤させた時の弾性率について議論をする。Figure 4 に 10 k, 20 k Tetra-PEG ゲルの弾性率の測定時濃度 (ϕ_m)

Fig. 1. ϕ_0 -dependences of p for the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels.¹⁸⁾ - Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

Fig. 2. ϕ_0 -dependences of N_p for the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels. Circles and triangles represent the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels, respectively.¹⁸⁾ - Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

依存性を示す。○、及び△印はそれぞれ $\phi_0 = 0.034$, $\phi_0 = 0.096$ のデータである。弾性率は N , ϕ_0 に依らず、 ϕ_m に対してベキ乗則を示し、 ϕ^* 付近 ($\phi_{10k}^* = 0.062$ 及び $\phi_{20k}^* = 0.035$) でクロスオーバーを示した。 ϕ^* は、プレポリマー溶液の粘度測定から固有粘度を求め、剛体球近似を用いて算出した。¹⁷⁾ フィッティングラインの傾きは 0.33 (点線) と 0.57 (実線) となり、それぞれ式 (8a, c), (8b, d) の予測に良く一致した。このとき、平衡膨潤実験から求めた ν の値 (= 0.59) を用いた (4.3 参照)。この結果は Obukhov らの理論の有用性を示すと共に、ベキ乗則のクロスオーバーが排除体積効果に依るものであることを示唆している。

4.3 平衡膨潤状態について

本章ではゲルの平衡膨潤状態が調製時濃度にどのように依存するかについて議論をする。Fig. 5, 6 は 10 k, 20 k Tetra-PEG ゲルの ϕ_s と E_s の ϕ_0 依存性を示している。 ϕ_s , E_s は ϕ_0 に対してベキ乗則を示し、 ϕ^* 周辺でクロスオーバーを示した。10 k Tetra-PEG ゲルは ϕ^* の前後で $\phi_s \sim \phi_0^{0.56}$, $\phi_0^{0.33}$ 及び $E_s \sim \phi_0^{1.3}$, $\phi_0^{0.76}$ のベキ乗則を示した。20 k Tetra-PEG ゲルは ϕ^* 以上の領域で $\phi_s \sim \phi_0^{0.53}$ 及び $E_s \sim \phi_0^{1.2}$ のベキ乗則を示した。このクロスオーバーは Obukhov らの理論予測に良く一致している。式 (10),

(11) を用いると、 $\nu = 0.59$ が得られた。この値は水溶液中の PEG の固有粘度 $[\eta]$ と分子量 M の関係から $[\eta] \sim M^{3\nu-1}$ を用いて、得られた値 (0.58) に非常に近く、妥当な値であると考えられる。²⁴⁾ 一般によく知られている C^* 定理²⁰⁾ はこのクロスオーバーを予測出来ない。 C^* 定理では、 ϕ_0 に依らず平衡膨潤時において重なり合い濃度が最安定状態であると考えているためである。 C^* 定理の破れは、弾性の自由エネルギーが ϕ_0 依存性を明確に持っていることを示している。

Fig. 7 は 10 k, 20 k Tetra-PEG ゲルにおける E_s の ϕ_s 依存性を示している。全てのデータは ϕ_0 , N に依らず傾き 2.3 のカーブ上に載っており、この指数は、 $\nu = 0.59$ とした時の式 (12) の理論予測 ($E_s \sim \phi_s^{2.3}$) と良く一致している。この指数は、良溶媒で平衡膨潤させたゲルを用いた実験にて得られた指数に非常に近く、式 (12) は網目構造の詳細に依らず成り立っている。^{23,25,26)} ここで式 (12) の予測と C^* 定理の予測する指数が等しいことは注意すべき点である。これまでに式 (12) の実験的検証を以て、 C^* 定理の正当性を指示する論文もあったが、^{20,25,26)} 前述のように C^* 定理は E_s 及び ϕ_s の ϕ_0 依存性のクロスオーバーを説明できない。よって、これまでも多くの研究者により指摘されているように、 C^* 定理は正しくないことが本実験からも示された。^{9,10,27)}

Fig. 3. (a) ϕ_0 -dependences of E_0 for the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels. Dashed lines represent the fitting lines. (b) ϕ_0/N_p -dependences of E_0 for the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels. Dashed line represents the prediction of eq. (4). Circles and triangles represent the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels, respectively. ¹⁸⁾ - Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

Fig. 4. The ϕ_m -dependence of E_m for the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels with different ϕ_0 s. ((a) The data for the 10 k Tetra-PEG gels, (b) The data for the 20 k Tetra-PEG gels) The circles and triangles denote the data of the gels with $\phi_0 = 0.034$ and $\phi_0 = 0.096$, respectively. The dashed and solid lines represent the relationships that $E_m \sim \phi_m^{0.33}$ and $\phi_m^{0.57}$, respectively.

5. 結 論

Tetra-PEG ゲルをモデル網目鎖として、高分子ゲルの調製時及び測定時の濃度に対する弾性率の依存性、および平衡膨潤状態の挙動を調べた。その結果、(1) Tetra-PEG ゲルの調製時の弾性率 (E_0) は古典的なゴム弾性理論に従うことがわかった。(2) 弾性率 (E_m) の測定時の高分子体積分率依存性は排除体積効果によるクロスオーバーを示し、Obukhov らの理論を用いてよく説明できた。(3) 平衡膨潤状態の高分子体積分率 (ϕ_s) と弾性率 (E_s) は調製時濃度 (ϕ_0) の影響を受け、排除体積効果を受けてクロスオーバーを示した。この結果も Obukhov らの理論を用いてよく説明できた一方で、de Gennes の提唱した C^* 定理では説明が出来なかった。以上のように、構造の明確な高分子ゲルを用いることにより、高分子ゲルの膨潤・収縮を予測するモデルを実験的に検証することに成功した。

Fig. 5. The ϕ_0 -dependence of ϕ_s for the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels. The circles and triangles denote the data of the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels, respectively. ¹⁸⁾ - Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

Fig. 6. The ϕ_0 -dependence of E_s for the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels. The circles and triangles denote the data of the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels, respectively. ¹⁸⁾ - Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、浦山健治教授（京都工芸繊維大学）から頂いた多数の貴重なご助言に厚く感謝致します。

REFERENCES

- 1) Flory PJ, *Principles of polymer chemistry*, (Cornell University Press, Ithaca, 1953).
- 2) Flory PJ, Rehner J, *J Chem Phys*, **11** (11), 521-526 (1943).
- 3) Obukhov SP, Rubinstein M, Colby RH, *Macromolecules*, **27** (12), 3191-3198 (1994).
- 4) Ong CSM, Stein RS, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **12** (8), 1599-1606 (1974).
- 5) Price C, Allen G, de Candia F, Kirkham MC, Subramaniam A, *Polymer*, **11** (9), 486-491 (1970).
- 6) Mark JE, Flory PJ, *J Appl Phys*, **37** (13), 4635-4639 (1966).
- 7) Hild G, *Prog Polym Sci*, **23** (6), 1019-1149 (1998).
- 8) Johnson RM, Mark JE, *Macromolecules*, **5** (1), 41-45 (1972).
- 9) Urayama K, Kawamura T, Kohjiya S, *J Chem Phys*, **105** (11), 4833-4840 (1996).
- 10) Urayama K, Kohjiya S, *J Chem Phys*, **104** (9), 3352-3359 (1996).
- 11) Sakai T, *Reactive and Functional Polymers*, **73** (7), 898-903 (2013).
- 12) Sakai T, Akagi Y, Matsunaga T, Kurakazu M, Chung U, Shibayama M, *Macromol Rapid Comm*, **31** (22), 1954-1959 (2010).
- 13) Sakai T, Matsunaga T, Yamamoto Y, Ito C, Yoshida R, Suzuki S, Sasaki N, Shibayama M, Chung U, *Macromolecules*, **41** (14), 5379-5384 (2008).
- 14) Akagi Y, Katashima T, Katsumoto Y, Fujii K, Matsunaga T, Chung U, Shibayama M, Sakai T, *Macromolecules*, **44** (14), 5817-5821 (2011).

Fig. 7. The ϕ_s -dependence of E_s for the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels with different ϕ_0 s. The circles and triangles denote the data of the 10 k and 20 k Tetra-PEG gels, respectively. ¹⁸⁾ - Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

- 15) Lange F, Schwenke K, Kurakazu M, Akagi Y, Chung U, Lane M, Sommer JU, Sakai T, Saalwachter K, *Macromolecules*, **44** (24), 9666-9674 (2011).
- 16) Matsunaga T, Sakai T, Akagi Y, Chung U, Shibayama M, *Macromolecules*, **42** (4), 1344-1351 (2009).
- 17) Akagi Y, Gong JP, Chung U, Sakai T, *Macromolecules*, **46** (3), 1035-1040 (2013).
- 18) Sakai T, Kurakazu M, Akagi Y, Shibayama M, Chung U, *Soft Matter*, **8** (9), 2730-2736 (2012).
- 19) Panyukov SV, *Zh Eksp Teor Fiz*, **98**, 668-680 (1990).
- 20) de Gennes PG, *Scaling concepts in polymer physics*, (Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979).
- 21) Flory PJ, Rehner J, *J Chem Phys*, **11** (11), 512-520 (1943).
- 22) Miller DR, Macosko CW, *Macromolecules*, **9** (2), 206-211 (1976).
- 23) Vasiliev VG, Rogovina LZ, Slonimsky GL, *Polymer*, **26** (11), 1667-1676 (1985).
- 24) Kirinčić S, Klofutar C, *Fluid Phase Equilibria*, **155** (2), 311-325 (1999).
- 25) Candau S, Peters A, Herz J, *Polymer*, **22** (11), 1504-1510 (1981).
- 26) Zrinyi M, Horkay F, *Macromolecules*, **17** (12), 2805-2811 (1984).
- 27) Kawamura T, Urayama K, Kohjiya S, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **25** (4), 195-196 (1997).