

感熱高分子水溶液の水和・相分離・ゲル化に関する理論的研究

(京大院工・高分子化学専攻) ○田中文彦・古賀毅・小島広之・内山亘

1 はじめに

水溶性の感熱高分子ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は、単一鎖のコンホメーション転移温度が生理温度に近いため医学や薬学に広く応用されている。PNIPAM の感熱性の物理的原因は永く謎であったが、我々は最近水和の協同性 (水分子の高分子への水素結合が連鎖状に形成される現象) に由来する鎖のシャープなコイルグロビュール転移によることを指摘し、高分子の協同水和の理論モデル化を行って特異な LCST 現象を説明するのに成功した。本講演の前半では、ポリエチレンオキシド (PEO) と対比しながら、PNIPAM の水和と相分離、水/メタノール混合溶媒中の共貧溶媒性について説明する。

また、Montréal 大学の F.M. Winnik 教授と協力して、PNIPAM の両末端をアルキル鎖で疎水化したテレケリック PNIPAM の会合構造の研究を行ってきた。希薄溶液中での花型ミセルの形成、曇点曲線の降下、高温で現れるメソグロビュール (100 nm 程度の巨大会合体) の光散乱実験、凝縮温度の DSC 測定、蛍光測定の解析とこれらに関する理論モデルの構築を含んでいる。準濃厚領域では末端鎖の疎水凝集によるミセルで架橋されたネットワーク構造が形成され、ゾル・ゲル転移現象と高温相分離 (LCST) 型のマクロ相分離現象が観測される。テレケリック PNIPAM 準濃厚溶液の中性子散乱実験とその解析結果を報告する。

ネットワークのミセル架橋点では末端鎖が熱運動や外力により解離・再結合を繰り返すことができるため、溶液全体としては高分子でパーコレートしているにも拘わらず、特異な運動様式で流動することができる。「組換え網目理論」により、架橋ミセルの揺動・拡散現象や主鎖コンホメーションの変化が溶液の粘弾性に及ぼす効果が解明出来るようになった。本講演の後半では剪断流下における応力のシッキング、歪硬化、オーバーシュートなどのレオロジー測定結果と理論計算との比較検討を行う。

2 純水中の PNIPAM 鎖の温度誘起コイル-グロビュール転移と相分離

PNIPAM は側鎖に疎水性のイソプロピル基を有するので、水分子がその根元付近のアミド基に水素結合する際に協同性が現れる。すなわち、1 個の水分子が水和すればその場所の疎水基が移動し、隣接するアミド基に 2 個目の水分子が結合し易くなり、水素結合の連鎖が形成される傾向が生じる。逆に、脱水和する場合には水分子がランダムに 1 個ずつ解離するのではなく、連鎖として集団脱水和するため、露出したイソプロピル基の疎水凝集が急激に進行する (ドミノ効果)。このような連鎖性の水和は協同水和と呼ばれる。

図 1 に示すように高分子は協同水和により疎水凝集したグロビュールを水和により膨潤したランダム鎖が結合した真珠の首飾りのようなコンホメーションを取る [1, 2]。指数 $i = \{i_\zeta\} \equiv \{i_1, i_2, \dots\}$ 指定されるようなモノマー ζ 個からなるグロビュールと、指数 $j = \{j_\zeta\} \equiv \{j_1, j_2, \dots\}$ で指定されるようなモノマー ζ 個からなる水和コイルが j_ζ 個が交互に鎖上に形成されているモデルを用いて単一鎖のコンホメーション転移の解析を行った。

グロビュール 1 個当たりの自由エネルギーは、 γ を表面張力とすると $\Delta f_\zeta = -\epsilon\zeta + \gamma\zeta^{2/3}$ の形になるので、その統計重率は

$$\lambda_\zeta(T) = e^{-\gamma\zeta^{2/3}} \lambda(T)^\zeta \quad (1)$$

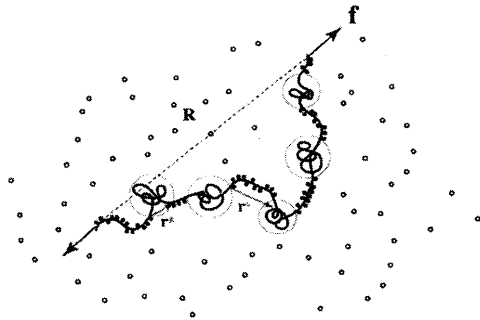


図1 協同水和により真珠の首飾り型コンホメーションをとる PNIPAM 鎖の両末端に張力 f をかけて伸長すると、グロビュールから部分鎖が引き抜かれ水和する。真珠部分は疎水基で凝集した部分鎖、紐の部分は水和したランダムコイル状の部分鎖である。

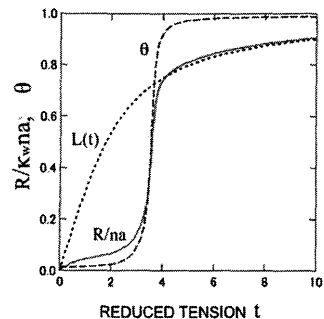


図2 真珠の首飾りコンホメーションの張力-伸長曲線。グロビュールの引き抜き領域で張力にプラトーが生じる。 $L(t)$ は基準にしたランジバン鎖。

の形となる。一方、水和部分に関しては水素結合のエネルギーを $-\epsilon$ 、水素結合により隣接した2つの水分子間の相互作用のエネルギーを $-\Delta\epsilon$ とすると、水素結合連鎖一つ当たりの統計重率は Zimm-Bragg 型

$$\eta_\zeta = \sigma \eta(T)^\zeta \quad (2)$$

の形となる。ここで、 $\sigma \equiv \exp(-\beta\Delta\epsilon)$ は協同性のパラメータ ($\beta \equiv 1/k_B T$)、 $\eta(T) \equiv \exp[-(\epsilon + \Delta\epsilon)/k_B T]$ は会合定数 (水素結合の結合定数) である。隣接分子間に相互作用のない場合は $\sigma = 1$ で PEO にみられるようなランダムな水和に帰着し、 σ の値が小さくなるほど協同性が増す。

自由エネルギーを最小にする連鎖分布 (最確分布) $\mathbf{j} \equiv \{j_1, j_2, \dots\}$ を求め、水和量 $\theta \equiv \sum_{\zeta=1}^n \zeta j_\zeta / n$ と平均末端間距離 $\langle R^2 \rangle$ を求めると、図3のようになる。 $\langle R^2 \rangle$ は 20°C における値で規格化した膨潤因子 α_R でプロットした。協同性が強くなるほど (σ が小さくなるほど) 転移が急激になることが見てとれる。図4は光散乱による実験結果 [3] に理論計算 ($\sigma = 10^{-4}$) をフィットさせた結果である。このような鎖の末端に張力をかけると、ある値でグロビュールから鎖が引き抜かれるので張力曲線に平坦部が現れ (図2)、高剪断流下でのコンホメーション転移が予測される。

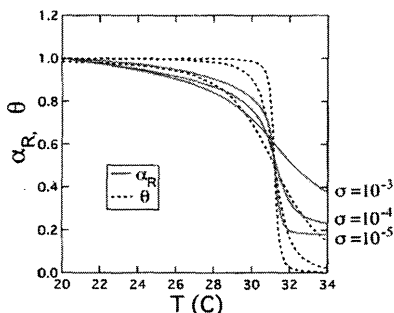


図3 水溶液中での鎖の膨張因子 α_R (実線) と水和量 θ (点線) を温度に対してプロットしたもの。協同性パラメータ σ の値を変えてグラフにしてある。協同性が強い程変化がシャープになることが分かる。

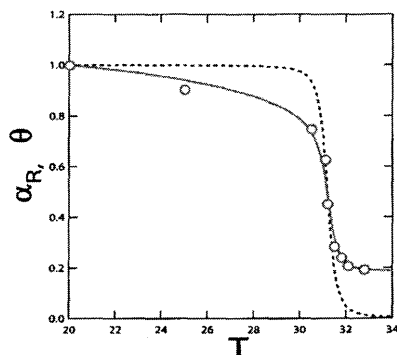


図4 膨張因子 α_R (実線) の理論計算と Fujishige らの実験データ [3] との比較。点線は対応する水和量。

次に、溶液の相分離を調べるために水和の効果を考慮したフローリ-ハギンスの溶液自由エネルギー

$$\beta\Delta F = N_{fw} \ln \phi_{fw} + \sum_{i,j} N(i,j) \ln \phi(i,j) + \beta \sum_{i,j} \Delta A(i,j) N(i,j) + \chi(T) \phi(1 - \phi) \Omega, \quad (3)$$

を考察する。ここで、 N_{fw} は自由水の分子数、 ϕ_{fw} はその体積分率、 $N(i,j)$ は溶液中に存在するインデックス (i,j) で指定された水和タイプの高分子鎖の数、 $\phi(i,j)$ はその体積分率、 $\beta\Delta A(i,j)$ は水和鎖の形成自由エネルギー、 Ω は格子セルの総数、 $\chi(T)$ は背景に存在するファンデルワールス相互作用を表すフローリの χ -パラメータである。

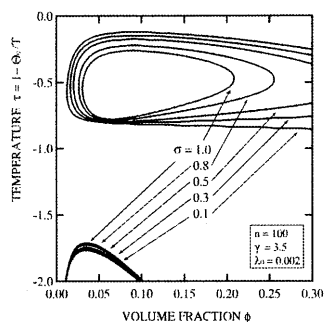


図5 連鎖性水和による LCST 相分離線の平坦化。協同性パラメータ σ を減少させると、ループ型の相分離領域が箱型の相分離領域に変わる。箱型では LCST (箱の底辺にあたる) の分子量の依存性が弱い。理論計算で用いたパラメータは $n = 100$, $\psi = 1.0$, $\lambda_0 = 0.002$, $\gamma = 3.5$ である。

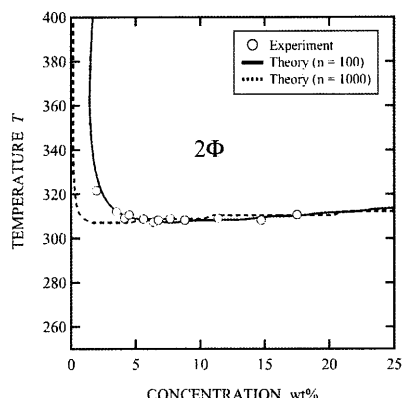


図6 スピノダル線の実測 (Azevedo 他) [4] と協同水和にもとづく理論計算との比較。理論計算で用いたパラメータは $\Theta_0 = 555$, $\lambda_0 = 0.002$, $n = 100$, $\Theta_0 = 565$, $\lambda_0 = 0.003$ for $n = 1000$, $\gamma = 3.5$, $\sigma = 0.3$ である。

自由エネルギーから化学ポテンシャルを求めると、相平衡条件やスピノダル条件を解析することができる。図5には水和の協同性により相分離 (スピノダル) ループがどのように形状を変えるか理論計算した結果を示す。すなわち、 σ が減少するにつれて相分離ループの底の部分が平らになり、 $\sigma = 0.3$ あたりでほとんど水平になることがわかる。これは PNIPAM 水溶液で観測される平らな LCST に対応する。このような考えに基づいてスピノダル線の理論計算と実験結果を比較した結果を図6に示す。分子量にはあまり依存せず、20%wt 程度まで平坦な LCST 曇点曲線が得られ、実験データをうまく再現することが確認された。

3 混合溶媒中の PNIPAM の共貧溶媒性と相分離領域の拡大

PEO や PNIPAM の水溶液は LCST 型の相分離曲線を有するが、第2溶媒 (メタノールなどの良溶媒) の混合や金属塩の添加により曇点曲線が大きく移動する。特に感熱高分子である PNIPAM では平坦な LCST 型の曇点曲線が急激に低温シフトする [5, 6]。第2溶媒として種々のアルコールを混合した場合の曇点移動 (特に曇点降下係数) については、高分子とアルコールとの間に水分子をめぐる水素結合に競合が生じること (競争的水素結合) が原因であると考えられる (図7)。また、塩添加の場合にはアニオンのイオン水和が高分子の水和と競合し、高分子から束縛水を奪うことが原因で曇点が低下するものと考えられる。

溶媒のメタノール組成を変えると、鎖上に吸着する分子数も変化するが、水素結合に協同性がある場合には吸着に競合が起こり、バルクの混合組成のわずかな差が鎖上では非線型に拡大される (非線型

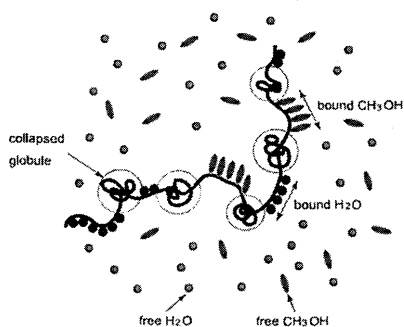


図7 水／メタノール混合溶媒中における PNIPAM 鎖のコンホメーション．高分子と水の水素結合 (p-w) と高分子とメタノールの水素結合 (p-m) が競合する．

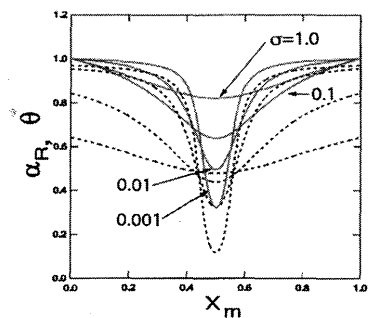


図8 (A/B)2 成分混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子 (実線) と水和量 (点線) を成分 B のモル分率に対してプロット．同一水素結合力，同一分子サイズの対称系に対するモデル計算．

増幅効果). 図8は水和度 (破線) と平均末端間距離に関する膨張因子 (実線) をメタノール組成に対してプロットし，協同性により競合が増大する結果，吸着総量が激減する様子をみたモデル計算である．図9は理論計算と巨大分子を用いた実験結果 (丸印) [7] とを比較検討してある．メタノールのモル分率が0.15あたりで急に脱水和しコイルは収縮する．凝集状態がモル分率0.5あたりまで続き，メタノールの本来の良溶媒性が回復して鎖は急激にコイル状態にもどる．

図10はPNIPAMの水／メタノール混合溶媒中の曇点曲線を異なる分子量の高分子について測定したものである [8]．混合系では p-w (水和)，p-m (メタノール和)，w-m (水-メタノール結合) の3種の水素結合が競合するが，曇点の最低点のメタノール組成 $X_{\min}$ は高分子の分子量に依存するので，メタノールと高分子との相互作用 (p-m) が主要因であることがわかる．メタノールは良溶媒なので，過剰領域では本来の良溶媒性を回復する．

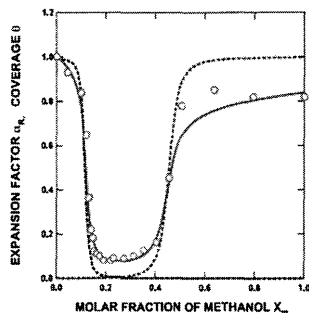


図9 水／メタノール混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子 (実線) と水和量 (青点線)，メタノール和 (赤点線) をメタノールのモル分率に対してプロットし，Zhang らの実験データ [7] と比較したもの．鎖の分子量から $n = 10^5$ ，溶媒の体積比から $p = 2$ とした．

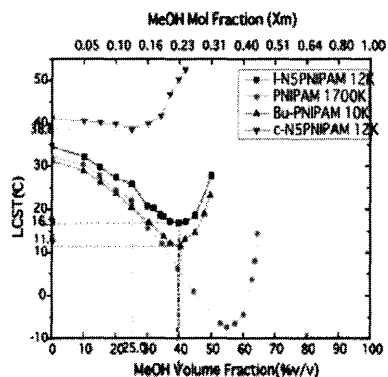


図10 PNIPAMの水／メタノール混合溶液における曇点曲線の測定結果をメタノールの組成に対してプロットしたもの．分子量依存性が高い．

これらの相分離挙動 (共貧溶媒性) を説明するため，安定性の限界条件 $|G| = 0$ よりスピノダル線をメタノールの体積分率 v_m の関数として計算し，実験と比較した [8]．純水中の相分離ループからは LCST の共貧溶媒性を反映した相分離領域の下方シフト (LCST 共貧溶媒性) がみられ，相分離ドームからは UCST 共貧溶媒性による急激な相分離領域の上方拡大 (UCST 共貧溶媒性) がみられた．

4 協同水和と末端会合の共存

PEO や PNIPAM の両末端を疎水基（アルキル鎖）で修飾した水溶性高分子（テレケリック会合高分子）では、主鎖部分への水和と、末端疎水基の凝集によるミセル形成とが共存もしくは競合する。ミセルは高分子の架橋点となるので疎水凝集によりネットワークが形成される。水和が疎水基の凝集を妨げる場合には、疎水凝集のためには脱水和が必要なので高温でゲル化する。水和と疎水凝集が干渉しない場合には低温でゲル化する。いずれの場合も高温で相分離する LCST 型相分離現象が見られる。

我々は、レオロジー測定、光散乱、中性子散乱等の測定結果を参考にして、テレケリック PNIPAM 水溶液の凝集構造や相分離現象、ゾル・ゲル転移について統計力学的理論・シミュレーションの方法で調べた。その結果、低濃度で自己ループが凝集した花型のミセル（フラワーミセル）が出現し、濃度増加とともにミセル間を結合するブリッジ鎖が増加し、ある臨界濃度で成長したネットワークが系全体にパーコレートしたゲル構造に至るゾル・ゲル転移点が存在する事が分かった。図 11 は水和と末端会合（疎水凝集）が共存するテレケリック PNIPAM 水溶液の理論モデルである。

この理論モデルにより水和度 θ や連鎖長 ζ 、分子量分布、ゲル化点、スピノダル線等を計算し、実験結果と比較した。図 12 は高分子の分子量により LCST 相図がどのように変化するか調べた結果で、ランダム水和（図左）と協同水和（図右）の違いが著しい。疎水性の末端会合により平均分子量が増加するため、相分離領域が拡大する（**会合誘起相分離**）。主鎖が PEO の場合（左図）の曇点曲線の低温側へのシフトについては一挙に 100°C 程度下がることが観測されている。これに連動して低温側の UCST スピノダル線が上昇してくるので、両者がちょうど接触するような分子量が存在することが予測される。また、同一長の末端鎖 $n = 12$ に関して異なる分子量の主鎖に対して曇点のシフトを観測すると、低分子量ほど低温シフト量が大きいの、つまり相分離し易いことが知られている。このような分子量に関する逆転現象は、同一の高分子濃度下では低分子量の主鎖ほど末端鎖の数濃度は大きくなるので平均的に大きな会合体を形成するという事で説明できそうである。一方、PNIPAM 水溶液（右図）に関しては、末端疎水化による LCST の低下は $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$ 程度に留まる [9, 10]。DSC 吸熱ピークの位置は 31°C でホモポリマーと同一なので、コイル・グロビュール転移温度は疎水化により変化しない、即ち末端会合現象により感熱性は影響を受けないことがわかる。

5 テレケリック PNIPAM 水溶液の中性子散乱実験結果とその理論解析

テレケリック PNIPAM 水溶液では鎖の感熱性に起因した特徴的な構造や物性の発現が期待される。テレケリック PNIPAM 水溶液の中性子散乱強度の温度変化 ($10 \sim 40^{\circ}\text{C}$) と濃度変化 (1, 10, 50g/L) の測定結果を説明するために、PNIPAM の感熱性を考慮したフラワーミセルとその高次構造（メソグロビュール）形成に対する理論モデルを構築し、実験結果の解析を行った [11]。

相分離温度より十分低温では、PNIPAM 鎖は水和により膨潤しているので、希薄水溶液中では短鎖アルキル鎖をコアとし、その周りを PNIPAM 鎖のループが取り囲むフラワーミセルを形成すると考えられる。この構造を 3 層コア・シェルモデルを用いて近似した。また、温度上昇に伴う脱水和による PNIPAM のコアの周辺への凝集、及びそれに伴うフラワーミセルの会合体（メソグロビュール）形成を考慮したモデルを考案し、散乱関数の計算を行った。

実験データの理論解析により以下のような構造形成が起こっていることが明らかとなった。(1) $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ では会合数 30 程度のフラワーミセルを形成する。コアの周りで PNIPAM の密集した領域（中間領域）があり、その外側に PNIPAM が膨潤したシェル領域がある。(2) $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ では温度上昇

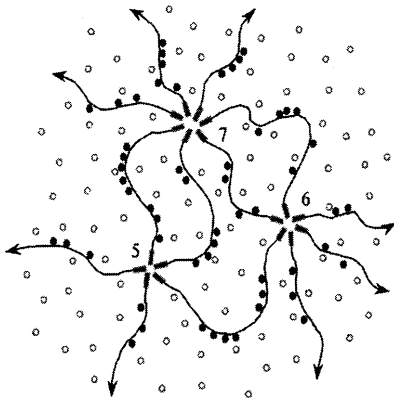


図 11 水和と末端疎水凝集の共存系。協同水和による連鎖状の束縛水ならびに末端凝集によるミセル架橋が共存する。ミセルの傍の数字はその会合数を表し、架橋としての多重度に当たる。実際はミセルを修飾するループ鎖が存在するが、相図の計算にはループの効果を無視した。

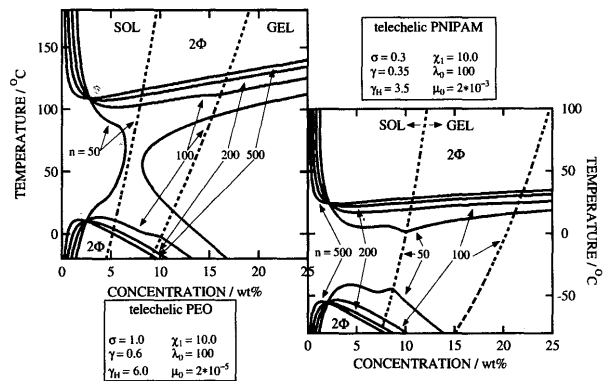


図 12 (左) テレケリック PNIPAM 水溶液の曇点曲線データ。白抜記号は対応する分子量の DSC ピーク温度。曇点の低下は低分子量鎖の方が大きい。(右) LCST (実線) と UCST (破線) の分子量依存性に関する理論計算。PEO とは異なり、二重臨界点は出現しない。

にともなう脱水和によりシェルから中間領域への PNIPAM の凝集が進行し、会合数 2 ～ 3 程度のフラワーミセル凝集体を形成する。(3) 31 ～ 32°C ではミセルが 80 個程度凝集したメソグロビュールを形成する。温度上昇と伴にメソグロビュール中でミセルが融解する。また、メソグロビュールが更に凝集し、フラクタル次元 2 程度の凝集構造を形成する。(4) 34 ～ 40°C メソグロビュール及びその高次凝集体が安定して存在する。

6 テレケリック会合高分子水溶液のレオロジー理論

テレケリック会合高分子の準濃厚溶液中で形成される末端鎖組替えネットワークのレオロジー的研究を行うため、架橋ミセルの揺動や拡散現象を取り込んだ非アフィンネットワーク理論を構築した [12]。

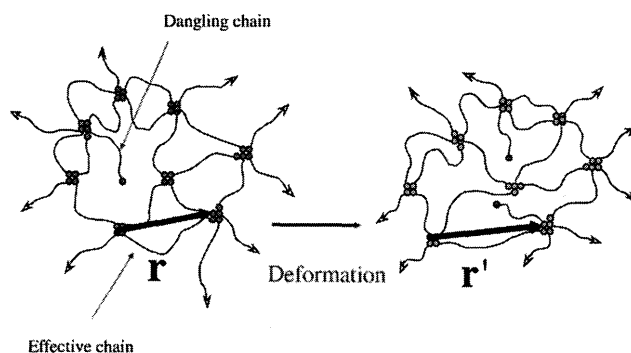


図 13 テレケリック会合高分子ネットワーク中のブリッジ鎖とダングリング鎖の間の流動による変換。ブリッジ鎖の末端にあるミセルに注目して、そのブラウン運動を張力を用いて記述する。

図 13 にあるように、注目するブリッジ鎖の末端が結合している架橋ミセルについてランジバン運動方程式をたて、これを末端ベクトル $\mathbf{r}$ の指定されたブリッジ鎖の確率分布関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ と片末端が解離したダングリング鎖の確率分布関数 $\phi(\mathbf{r}, t)$ に対する時間発展方程式に変換することにより、連立偏微分

方程式

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\bar{\mathbf{v}} \psi(\mathbf{r}, t)] = D \nabla \cdot [\nabla + \mathbf{f}/k_B T + \nabla \ln K(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}, t) - \beta(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) + \alpha(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_1 \nabla \cdot [\nabla + \mathbf{f}/k_B T] \phi(\mathbf{r}, t) + \beta(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) - \alpha(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

を得る [12]. ここで, $\beta(\mathbf{r})$ はブリッジ鎖の解離確率, $\alpha(\mathbf{r})$ はダングリング鎖からブリッジ鎖への再結合確率, $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ は鎖の末端にかかる張力である. 鎖の張力 f は非線型伸長効果を取り入れるため

$$fa/k_B T = 3\tilde{r}[1 + 2A\tilde{r}^2/3(1 - \tilde{r}^2)] \quad (6)$$

の形に仮定した. 振幅 A は非線型伸び切り効果を表し, $A = 0$ はガウス鎖に, $A = 1$ はランジバン鎖になる. ($\tilde{r} = r/na$ は全長で規格化した末端距離.) また, ブリッジ鎖の解離確率は張力と2次の結合

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0(T) [1 + g\tilde{f}(\tilde{r})^2] \quad (7)$$

を仮定する. ここで D はミセルの拡散係数, β_0 は熱運動による末端鎖の引き抜き確率, n は鎖の重合度, a は鎖を構成する統計単位サイズであり, 揺動や拡散効果の大きさを表すパラメータ $\epsilon_D \equiv D\beta_0^{-1}/na^2$ は架橋寿命内にミセルが拡散する領域の平均半径と平均2乗末端間距離との比を表している. $\epsilon_D = 0$ の場合にアフィン仮定 [13] に該当し, $\epsilon_D \rightarrow \infty$ で永久架橋ファントムゴム弾性理論に移行する.

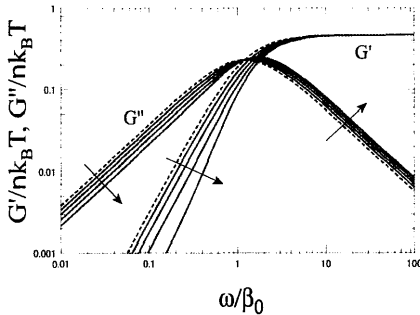


図 14 非アフィン組替えネットワーク理論の複素弾性率. 架橋ミセルの拡散効果でソフトニングが見られる.

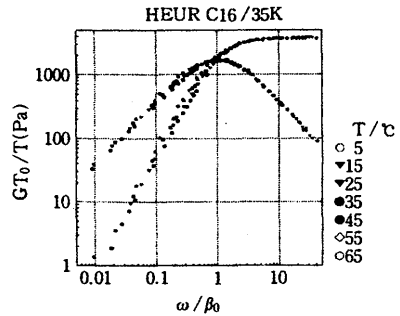


図 15 PEO(C16/35) に対する粘弾性マスターカーブ. 基準温度は 5 °C

図 14 に複素弾性率の数値計算結果を示している. 貯蔵弾性率 G' は高周波数領域で ϵ_D に依らずに一定値を取り, 低周波数領域で ϵ_D と共に減少している. 損失弾性率 G'' は ϵ_D と共に高周波数領域で増加し, 低周波数領域で減少することが分かった. 従って, ゼロ剪断粘性率 η_0 も拡散の効果により減少することが分かる. 緩和時間が揺動効果とともに短くなっているのは, 架橋点が揺らぐことにより末端解離の確率が増大することによる.

図 15 にはテレケリック PEO 水溶液の粘弾性マスターカーブを示す [14]. 線型複素弾性率は τ を緩和時間にもつような単一緩和の Maxwell 液体に近い. 緩和時間はポテンシャル障壁 ΔF (C16 の場合は $\simeq 64$ kJ/mol 程度) できまるような活性化タイプの温度依存性をしめす. 弾性率の絶対値は弾性的に有効な鎖の平均数に比例し, 高濃度では約 60 % に達する.

剪断速度 $\dot{\gamma}$ の関数としての非線形定常粘性率 $\eta(\dot{\gamma})$ は, $\dot{\gamma}$ の関数として極大を示す (shear thickening). また, $\dot{\gamma}$ の大きい領域で一般に線形複素粘性率 $\eta(\omega)$ よりも大きい (Cox-Merz 則の破れ).

非線型応力緩和関数は、変形の大きさ γ に依存する因子と、時間因子との積の形に分離できない。しかし、剪断応力は任意の時刻で第1法線応力差に比例し、Lodge-Meissner の関係 $N_1(t) = \gamma \Sigma_{xy}(t)$ が成立する。

図16にはアフィンネットワーク理論[13]により、剪断開始流に関する数値計算の結果を示す。微小な剪断速度ではオーバーシュートは出現しないが、 $\dot{\gamma} = 3$ あたりにピークが出現し、次第に顕著になる。定常流を急にスタートさせると、応力がオーバーシュートする。剪断流ではまず剪断応力がオーバーシュートし、第1法線、第2法線応力が順にこれにつづく。また、 $\dot{\gamma} = 6$ あたりに歪硬化が起こり、応力曲線は $G'(\infty)t$ で与えられる直線よりも増大し、上に凹型の曲線に変化する。パラメータ $A = 10, g = 0.2$ は定常粘度のシニング領域に位置するので、長時間極限の値は剪断速度とともに単調に減少している。このように、応力のオーバーシュート現象は定常粘度シニング領域に特徴的な過渡現象であると推測される[15]。図17はHEUR水溶液(2 wt%)の剪断開始流中における剪断応力の時間発展について、実験結果と理論を比較したものである。試料の多分散性のため、ピーク位置が理論計算と少し異なるが、全体の時間発展は理論モデルでうまく記述できている。

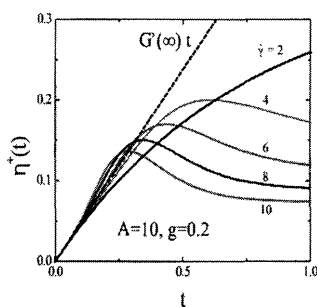


図16 剪断開始流における応力のハードニングとオーバーシュートの起こる様子を組替え網目理論で調べた結果。

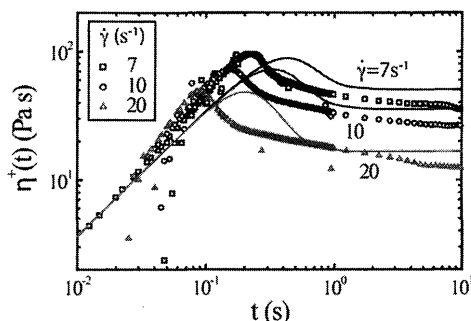


図17 HEUR水溶液の剪断開始流中における剪断応力の時間発展について実験結果と理論を比較したもの。

参考文献

- [1] Y. Okada and F. Tanaka, *Macromolecules* **38**, 4465 (2005).
- [2] F. Tanaka, T. Koga, H. Kojima, and F. M. Winnik, *Macromolecules* **42**, 1321 (2009).
- [3] S. Fujishige, K. Kubota, and I. Ando, *J. Phys. Chem.* **93**, 3311 (1989).
- [4] R. G. de Azevedo, L. P. N. Rebelo, A. M. Ramos, J. Szydlowski, H. C. de Sousa, and J. Klein, *Fluid Phase Eq.* **185**, 189 (2001).
- [5] H. G. Schild, M. Muthukumar, D. A. Tirrel, *Macromolecules* **24**, 948 (1991).
- [6] F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, M. Garcia-Garibay, N. J. Turro, *Macromolecules* **25**, 6007 (1992).
- [7] G. Zhang, G.; C. Wu, *C. J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1376 (2001).
- [8] N. Xue, T. Koga, H. Kojima, F. Tanaka, and F. M. Winnik, in preparation.
- [9] Y. Okada, F. Tanaka and F. M. Winnik, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 244902.
- [10] P. Kujawa, F. Segui, S. Shaban, C. Diab, Y. Okada, F. Tanaka and F. M. Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 341.
- [11] T. Koga, F. Tanaka, R. Motokawa, S. Koizumi and F. M. Winnik, *Macromolecules* **41**, 9413 (2008).
- [12] F. Tanaka and T. Koga, *Macromolecules* **39** (2006) 17.
- [13] F. Tanaka and S. F. Edwards, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **43** (1992) 247, 273, 289.
- [14] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie and D. Whittlestone, *J. Rheol.* **37**, 695 (1993).
- [15] T. Koga, F. Tanaka, I. Kaneda and F. M. Winnik, *Langmuir* **25** (2009) 8626.