

鎖中央に側鎖をもつ長鎖アルカンの合成と結晶構造 解析

山元, 博子
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

根本, 紀夫
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16582>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 22 (1), pp.15-21, 2000-06. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

鎖中央に側鎖をもつ長鎖アルカンの合成と結晶構造解析

山元博子*・根本紀夫*

(平成12年2月28日 受理)

Synthesis of Long Chain *n*-Alkanes with a Branch at the Middle and Their Crystal Structures

Hiroko YAMAMOTO and Norio NEMOTO

We synthesized two samples of branched long chain *n*-alkane with methyl and ethyl side groups at the middle of the main chain with the same carbon number of 39, (abbr. M39 and E39, M: methyl and E: ethyl group) and performed SEM, DSC, and X-ray diffraction measurements on solution- and bulk-crystallized samples. The melting temperatures T_m of M39 and E39 were 54.3°C and 44.3°C, respectively, being considerably lower than $T_m = 78.9^\circ\text{C}$ of corresponding linear *n*-alkane, C39. Direct observation of morphology by SEM as well as X-ray scattering profiles revealed that crystal structure of E39 was more distorted than M39. M39 and E39 crystals both gave a new peak with $d = 4.54 \text{ \AA}$ at $2\theta = 19.6^\circ$ not observed for C39 which takes the orthorhombic type of crystal lattice, and also a broad peak at around $2\theta = 23.5^\circ$. The latter broad peak for M39 tended to split into two peaks with increasing temperature, possibly being due to appearance of the rotational phase near T_m . Those results strongly suggest that the subcells of M39 and E39 are the triclinic type.

1. 序 論

ポリエチレン (PE) は繰り返し構造単位が最も単純な化学構造を持つ高分子であり、平面ジグザグ構造をとる長い高分子鎖が折れたたまってラメラを形成し、斜方晶系副格子構造をとることはよく知られている¹⁾。しかしながら板状菱形結晶という強い異方性を持つ PE の結晶化が速度論でできるのか、熱力学的平衡論で記述できるのか多くの研究があるにもかかわらず結晶核の存在が実験上検知不可能の故に決着がつかない。重合法に由来する分子量分布の広さ、また主鎖にメチル基、エチル基などの短鎖分岐があることなど測定試料そのものにも問題があり、高分子量直鎖 PE の分別試料を用いても明確な結論が得られていない²⁾。

n-アルカン (以下炭素数 *n* の *n*-アルカンを C_n と略す) を PE のモデル化合物として考えるとき *n*-アルカンは高純度の試料の合成が可能であること、また実験条件を適切に選べば熱力学的平衡論が適用できる伸びきり鎖結晶試料の作成が可能であることが利点となる。*n*-アルカンの結晶構造について行われてきた数多くの研究をまとめると³⁾⁻⁸⁾、(1) $n \leq 24$ では三斜晶であるが、それ以上になると副格子は室温で PE と同一の斜方晶系である。(2) $n > 24$ では炭素数が偶数か奇数であるかにより、室温での結晶構造はそれぞれ単斜晶あるいは斜方晶となる。(3) 温度の上昇とともに

に副格子の変化を伴わない固相-固相転移が存在する。転移に伴う結晶の構造変化の詳細は Strobl ら⁹⁾により明らかとなっている。(4) 伸びきり鎖結晶から一折れの折れたたみ鎖結晶への転移は $n = 120$ 以上から生じる⁹⁾。(5) *n* の異なる *n*-アルカン同族体 2 成分系の相図の作成により、炭素数の差が小さければ固溶体を形成するが、大きく異なると共融混合物が得られることがわかっている¹⁰⁾⁻¹⁷⁾。以上の結果より、PE 結晶に存在する分子量分布は充分長い PE 鎖を折れたたませてラメラの形成を容易にするが、結晶内部での欠陥或いは表面での乱れを誘起するという結晶の安定性に関して相反する 2 つの効果を持つことがわかる。

メチレン主鎖に導入された側鎖は結晶内の分子の規則的な配列・空間充填性を乱すが、側鎖間の相互作用により結晶を安定化する可能性がある。アルカン鎖の中央にカルボニル基を持つ対称ケトン (K_n) では 2 重結合で連結した酸素原子が空間中に占める体積が 1 重結合の水素原子の占める空間とそれほど変わらず、カルボニル基間の双極子-双極子相互作用により分子間に引力を与えることから、 K_n 結晶の構造特性が詳細に調べられた¹⁸⁾⁻²²⁾。 K_n 結晶は C_n と格子定数がほぼ同一の斜方晶系であり、融点 T_m を同一炭素数の C_n と比較すると 10°C 以上高くなっており、双極子-双極子相互作用により結晶がより安定化されることがわかった。また、温度を上昇させても C_n 結晶に特徴的な固相-固相転移は存在しないことが明らかとなっている。一方 C_n マトリックス中での K_n 分子の誘電

分散測定からは主鎖に沿っての分子運動は許されていると報告されている^{23)~27)}. 我々のグループは Kn/Cn 2成分系の相図の作成を試み, 結晶化方法—塊状結晶化, 溶液結晶化—により異なった相図が得られ, Kn のモル分率が低いときのみ固相—固相転移を示す固溶体を得られることを明らかにしている^{28)~29)}. さらに中央に水酸基を導入した対称 2 級アルコール (A39) の高純度試料を最近合成し, 水素結合の結晶構造への影響を調べており, 結晶形態は斜方晶であり融点がさらに上昇する等の結果を得ている³⁰⁾. 以上の結果は側鎖が小さく分子鎖の結晶配列をそれほど乱さないとされる系についてである. 最初に述べたように低密度 PE はメチル基・エチル基等の側鎖を持つ枝分かれ高分子であり, 短鎖分岐の結晶構造への影響に関してはいぜんとして結論が得られていない. 従って低密度 PE のモデル物質として, これら比較的バリューでありながら特別な相互作用を持たない側鎖を導入したときアルカン結晶の構造がどのように変化するかを調べることは決して無意味ではないであろう. この問題に関連する仕事として Ungar らの研究は注目に値する³¹⁾. 彼らは $n = 190$ のメチレン鎖の中心付近にメチル基を持つ長鎖分岐アルカンの折れたたみ鎖の結晶化を調べ, メチル基をラメラ表面に押し出すことにより容易に一折れ鎖結晶が形成されることを見いだしている.

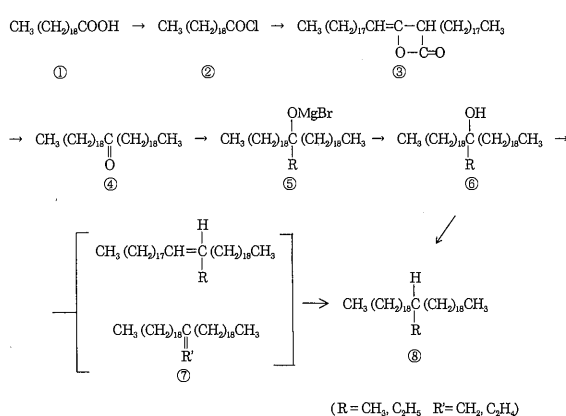
本研究では, 炭素数 $n = 39$ の直鎖アルカンを主鎖とし, 鎖中心にメチル基およびエチル基を側鎖とする分岐対称アルカンの合成法の確立を第 1 目的として実験を行った. 精製後得られた高純度試料の溶液結晶化物について電子顕微鏡により結晶形態観察を, DSC 測定により熱挙動を調べ, さらに X 線回折測定を室温から結晶融解に至る温度範囲で行い結晶構造解析を行った結果について報告する.

2. 実 験

2.1 枝分かれ長鎖 n -アルカン試料の合成

試料の合成にはスキーム I に示すようにケテン二量化反応およびグリニャール反応を用いた. ケテン二量化反応は炭素数が奇数の直鎖 n -アルカンの合成に用いられた反応であり, その詳細は文献 (32) に記述されている. グリニャール反応は側鎖の導入に用いた.

同族体を含まない充分乾燥させた直鎖モノカルボン酸①を出発原料として用い, カルボン酸①と塩化チオニルとをアルゴン雰囲気下で反応させ酸塩化物②とし, さらにこのエーテル溶液に 3 級アミンを加えて脱塩化水素反応を起こさせアルキルケテン二量体③とした後, 加水分解により炭素数 39 の直鎖アルカン分子鎖中央にカルボニル基をもつ対称ケトン④を得た. 炭素数が同



Scheme I

一の直鎖 n -アルカン C39 は④のケトンの Wolf-Kishner 還元により合成した.

窒素雰囲気下でグリニャール試薬 (R-MgBr; R = CH₃, C₂H₅) の *tert*-ブチルエーテル溶液に対称ケトン粉末④を加え室温で 24 時間攪拌反応の後, 塩化アンモニウム飽和水溶液を滴下し生成物⑤の加水分解反応を行なった. 溶媒を留去し得られた生成物が三級アルコール⑥であることを IR および GC 測定より確認した. 酢酸中でヨウ素と赤燐を攪拌した後, 水と三級アルコールを加え室温で 24 時間反応しアルコールの還元を行なった. この反応ではしかしながら, カルボカチオン生成の過程を経て主鎖および側鎖内に二重結合が導入される副反応があるので, さらに水素添加反応を行った (反応⑦→⑧). 得られた生成物をシリカゲルカラムを用いて精製を行い, 目的物を得た. 純度測定は島津製作所のキャピラリー・ガスクロマトグラフ GC-14AHFSC を用い, データ処理装置 C-R6A により解析した. カラムは日本クロマト工業製 1-W15-020 を使用し, 昇温測定法で測定を行った. M39 および E39 の純度は, それぞれ 99.3%, 97.6% であった. 以下, M39 (20 メチルノナトリアコンタン) の合成例について述べる.

塩化エイコサノイル (②) エイコサン酸 (SIGMA 社製 純度 99.0%) 25 g (0.117 mol), 蒸留した塩化チオニル 25 ml (0.344 mol) 及び乾燥ベンゼン 125 ml を 70°C で 5 時間攪拌し反応させた. 過剰の塩化チオニルをベンゼンとともに留去した後, 減圧蒸留により塩化エイコサノイル 18.4 g (0.055 mol) を得た. bp. 166~170°C/0.5 mmHg. 収率 47%

20-ノナトリアコンタン (④) 塩化エイコサノイル 18.4 g (0.055 mol), 乾燥ベンゼン 40 ml にトリエチルアミン 20 ml (0.144 mol) のベンゼン溶液を室温で 1 時間かけて滴下した. 滴下終了後 65°C で一晩攪拌した. トリエチルアミン塩酸塩を濾別洗浄し, ベンゼンを留去し生成物を得た. IR の β ラクトン結合バンド

から二量体の存在を確認した. また GC 測定より二量体の加水分解物であるケトンの含有も確認した. この混合物に無水メチルアルコール 20ml を加え80℃で1時間還流後, さらに水酸化ナトリウム20gの無水メチルアルコール 20ml 溶液を加え5時間80℃で還流した. 空冷後中和し, 白色結晶を得た. ヘプタン-トルエンを溶離液とし50℃シリカゲルカラムで精製し20-ノナトリアコンタノン12.8g (0.022mol) を得た. bp. 90℃ 収率40% GC 純度99.8%

20-メチル20ノナトリアコンタノール (⑥) ALDRICH 社製メチルマグネシウムプロマイド (*tert*-ブチルエーテル 3.0mol 溶液) 100ml に20-ノナトリアコンタノン 3g (0.005mol) を粉末状態で加えた. 系内への水の浸入を防ぐためすべて窒素雰囲気下で反応を行い中間反応生成物⑤を得た. この際攪拌が十分行われるよう, 攪拌速度はできるだけ速くした. 室温で1昼夜攪拌の後塩化アンモニウム飽和水溶液 50ml をゆっくりと滴下し反応を終了させた後, 水およびエーテルを留去し20-メチル20ノナトリアコンタノール 2.8g (0.004 mol) を得た. 収率90%

20-メチルノナトリアコンタン (⑧) 赤燐0.5g, ヨウ素0.2g, 酢酸 10ml を50℃で20分攪拌した後20-メチル20ノナトリアコンタノール2.8g (0.004mol) と水 0.3ml を加え95℃で一昼夜還流した. 空冷後, 溶媒を留去して中和し生成物を得た. この生成物の GC 測定の結果から目的物以外に主鎖及び側鎖への二重結合導入物⑦が確認された. そこで二重結合還元のため加圧条件下で水素添加反応を行なった. 生成物, シクロヘキサン 5 ml および酸化白金 10mg, 攪拌子をオートクレーブ中に入れ, 水素圧 50atm 下で55℃で48時間充分に内容物を攪拌した. 反応後空冷し酸化白金を濾別, シクロヘキサンを留去して白色結晶を得た. ヘプタンを溶離液とし室温でシリカゲルカラムで精製し, 20-メチルノナトリアコンタン0.7g (0.001mol) を得た. bp. 54℃ 収率25% GC 純度99.3%.

2.2 測定

0.8%ブタノン溶液中で徐冷結晶化により析出した結晶試料および融点より20℃上から2K/hの速度で徐冷し塊状結晶化を行った試料の形態観察を SEM (日本電子製 JSM-T100) を用いて行った. DSC 測定には理学電気製高感度示差走査熱量計 DSC8240B を制御・記録装置 TAS100 と組み合わせ使用した. 標準走査速度 1.0K/min, 試料量は約 1.00mg であった. 熱量較正にはインジウムを使用した.

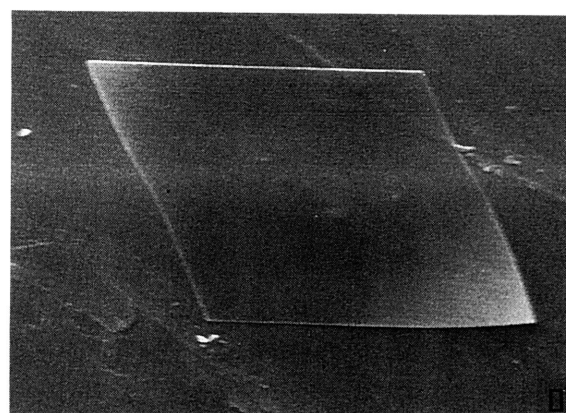
X線回折測定には Ni フィルターの $\text{CuK}\alpha$ を線源とし RIGAKU ガイガーフレックス2027および島津 XD-D1 を用いた. 測定は $1.5^\circ \sim 55.0^\circ$ の角度範囲で, 走査速度は 1 deg/min で行なった. 長周期 L および面

間隔 d_{hkl} は, Bragg 式からそれぞれ $L = n\lambda/2\sin\theta$ ($n=1, 2, 3, \dots$), $d_{hkl} = \lambda/2\sin\theta$ より求めた. 温度変化の測定にあたっては, ガラス試料板に粉末試料を充填した後ベリリウム板で覆い, 加熱による試料表面の変形を防いだ.

3. 結果と考察

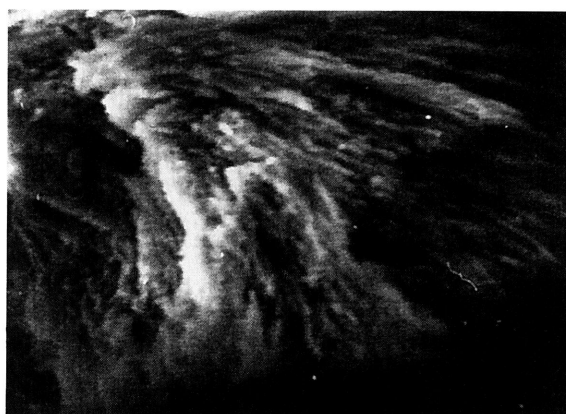
3.1 形態観察

M39 の溶液結晶化物の SEM 写真を Fig. 1(b) に, 比較のために C39 の SEM 写真を Fig. 1(a) に示す. 図から明らかなように, 直鎖 n -アルカンやポリエチレンの溶液結晶化物にみられる菱形の形態とは異なり, M39 は針状結晶様の形態をとることがわかる. 写真としては示してないが, E39 については特徴的な形態がもはや観察されず, さらに乱れた結晶構造であることがわかった.



10 μm

(a)



10 μm

(b)

Fig. 1 SEM photographs for (a) C39 and (b) M39.

3.2 熱量測定

C39, M39 および E39 の溶液結晶化物試料の DSC 曲線を Fig. 2 に示す. C39 の DSC 曲線には結晶の融解に対応する $T_m = 79.8^\circ\text{C}$ での非常に鋭い吸熱ピーク以外に, T_m 以下で A' 相 \rightarrow B 相および B 相 \rightarrow C 相への固相—固相転移に伴う吸熱ピークが明瞭に観測される²⁾. 一方 M39 或いは E39 のいずれの DSC 曲線に対しても C39 に特徴的な固相転移に相当する吸熱ピークは観測されなかった. 吸熱ピークより求めた融点は, M39 では $T_m = 54.3^\circ\text{C}$, E39 では $T_m = 44.3^\circ\text{C}$ と求められ, C39 の $T_m = 79.8^\circ\text{C}$ と比較すると M39 は約 25°C , E39 は約 35°C 低くなっている. さらに M39 は融解に至る前にブロードな吸熱挙動を示し, E39 については最終的に結晶の融解が生じる温度より約 7°C 低い温度でブロードな吸熱ピークが存在することがわかる. M39 および E39 の熱挙動は, 形態観察結果と定性的に矛盾が無く, 結晶構造は $\text{C39} < \text{M39} < \text{E39}$ の順でその乱れ方が大きくなっている. このこと

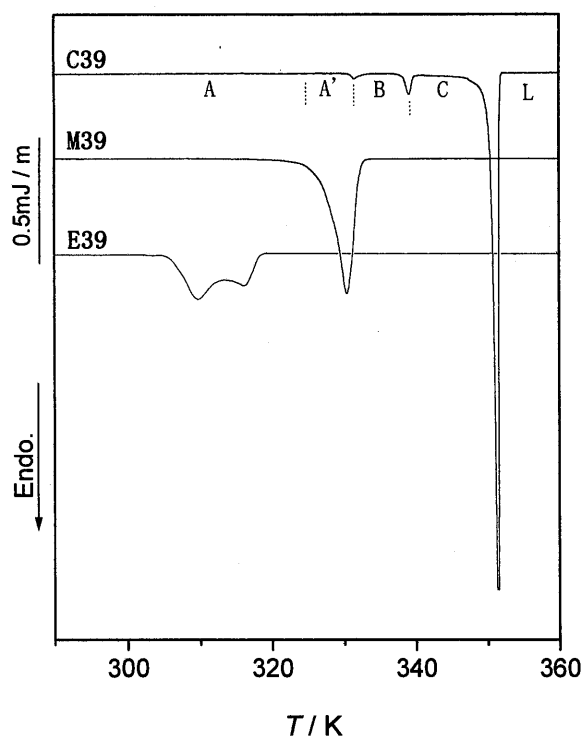


Fig. 2 DSC thermograms for C39, M39, and E39 from the top to the bottom.

Table 1 Enthalpy and entropy changes at T_m for C39, M39, and E39

	C39	M39	E39
$\Delta H / \text{kJmol}^{-1}$	139.7	119.6	92.1
$\Delta S / \text{JKmol}^{-1}$	0.40	0.36	0.30

および SEM 観察から, M39 および E39 結晶には準安定な別の結晶構造が存在しているか或いは温度上昇とともに新たな結晶構造が出現する可能性が示唆される. この点については M39 の結晶構造の温度依存性を調べた結果を記述する際に再び考察する. Table 1 に C39, M39 並びに E39 の融解エンタルピーおよび融解エントロピーの比較を示す. 融解エンタルピー, 融解エントロピーとも M39 さらに E39 の順で低い値となった.

図としては示さないが M39, E39 の塊状結晶化物の DSC 曲線はいずれも Fig. 2 の E39 の曲線と同様の挙動を示し, 結晶の乱れが大きかった.

3.3 結晶構造解析

3.3.1 X線回折測定

Fig. 3 に C39, M39 および E39 の溶液結晶化物粉末試料の室温における X 線回折測定曲線を示す. C39 は, 高次側まで長周期 (00 l) に相当するピークが明瞭に観測された. また, 斜方晶副格子に特有の (200), (110) 面からの回折に対応するピークが $2\theta = 21.50, 23.88^\circ$ にそれぞれ観測されている. M39 の回折曲線を C39 の回折曲線と比較すると, 長周期については (002), (004) のように l が偶数の値しか観測されていない. 副格子の反射においては 3 つのピークがあり, その内, 高角度側の 2 つのピークは C39 の (200), (110) 面からの回折ピークより少し低角度側に現れ, $2\theta = 19.5^\circ$ ($d = 4.54 \text{ \AA}$) の 3 番目のピークは C39 には存在しないピークである. また M39 の $2\theta = 23.5^\circ$ を中心とする回折ピークはかなりブロードであり, 低角度側に肩が存在するようである.

E39 においては長周期に相当するピークは観測されず, ベースラインの乱れも M39 よりさらに大きくなっている. この X 線回折測定結果は, E39 は室温で外形を保持しているということから結晶化物であることには間違いはないが, 巨視的に特徴ある形態をとるほど

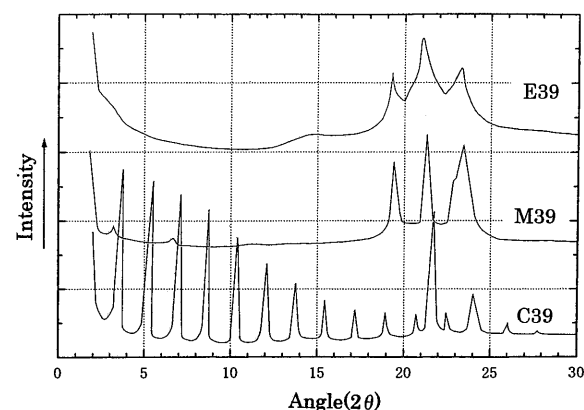


Fig. 3 X-ray diffraction spectra for E39, M39, and C39 at room temperature from the top to the bottom.

までに分子が整然と配列できない試料であるという形態観察結果と矛盾しない。エチル基よりどの程度大きい側鎖を主鎖の中心に導入すれば無定形の粘性流体になるかは今後の課題であろう。一方、副格子に由来すると考えられるピークは、さらにブロードになっているが M39 とほぼ同じ回折角度に現れており、副格子の格子定数は E39 と M39 で同じであると予想される。以後、M39 の結晶構造についてのみ結果を考察することにする。

3.3.2 M39 の結晶構造

Fig. 3 の X 線回折曲線において C39 と M39 の (00 l) 面反射を比較すると、M39 には C39 の長周期 (001) に相当するピークが存在せず、C39 の (002) 面反射に相当するピークが明瞭に観測されている。また、SEM 観察等から C39 と M39 の巨視的形態が異なることが明らかとなっている。従って、M39 の結晶構造が側鎖のない C39 の斜方晶系結晶構造と異なる可能性は高いと思われる。メチレン鎖を主鎖とする脂質が種々の官能基を持ち、その種類・結合位置により様々な結晶多形を示すこと、特に主鎖の末端近くにメチレン基がついたとき鎖末端に存在する自由体積空間を利用してメチレン基を結晶空間に組み込むことが知られている^{33), 34)}。今回用いた試料の主鎖の炭素数は脂質の炭素数の2倍程度であるが、メチル基というかなり嵩高い置換基の導入により同様な組み込みが生じていると仮定し、M39 の長周期方向への分子配列は Fig. 4 (b) に示されるモデル図で模式的に表されるとするならば (001) 面ではなく (002) 面からの回折が長周期方向での最初のピークになるという実験結果を説明できる。Fig. 4 (a) に C39 の長周期方向での分子鎖の配向の模式図を比較のために示す。さらに、側鎖メチル基が入る空間をメチレン鎖4つ分と仮定した時の長周期の計算値、27.17 Å と X 線回折測定の結果 26.63 Å を比較すると主鎖は図のように ab 面に対して傾いていることが考えられる。

副格子に関しては、M39, E39 には C39 にはみられない $2\theta = 19.5^\circ$ ($d = 4.54 \text{ \AA}$) のピークの他に強い回折強度を持つ2つのピークが出現した。 ab 面上での分子配列が平行四辺形であるとしたときに強く出て

くる面間隔と X 線回折測定で強度の強いピークをそれぞれ対応させると Fig. 5 (b) のモデル図が得られる。比較のため斜方晶副格子である C39 の模式図を Fig. 5 (a) に示す。

長周期と副格子の考察から M39 は三斜晶をとっていると考えられる。また、E39 についても同様の結晶系をとっている可能性が高いと思われる。この結果とともに、分子鎖長が C39, M39 および E39 の分子鎖長の約半分であり、三斜晶として知られている C18 の副格子についての格子定数の値を Table 2 に示す。M39 と C18 の格子定数に大きな相違がないことから M39 は少なくとも三斜晶に近い結晶系を含んだものではないかと考えられる。

3.3.3 M39 結晶構造の温度依存性

M39 溶液結晶化物の粉末試料の X 線回折測定を室

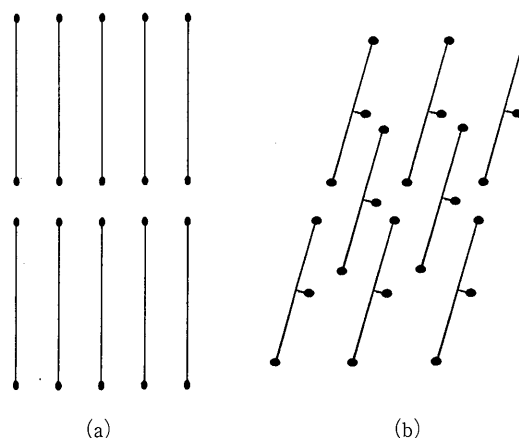


Fig. 4 Chain packing of (a) C39 and (b) M39 along main chain axis.

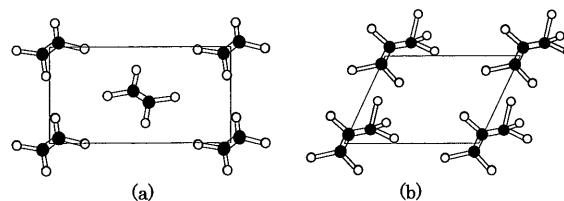


Fig. 5 Subcells of (a) C39 and (b) M39. Filled and unfilled circles represent carbon and hydrogen atoms, respectively.

Table 2 Subcells of C39, M39, and C18

	a/Å	b/Å	c/Å	α	β	γ	結晶系
C39	7.45	4.96	51.37	90.00	90.00	90.00	斜方晶
M39	4.40	4.81	26.63	*	*	109.6	三斜晶
C18	4.28	4.82	23.07	91.10	92.07	107.3	三斜晶

$$*\sin \alpha \times \sin \beta = \sin 101.42^\circ$$

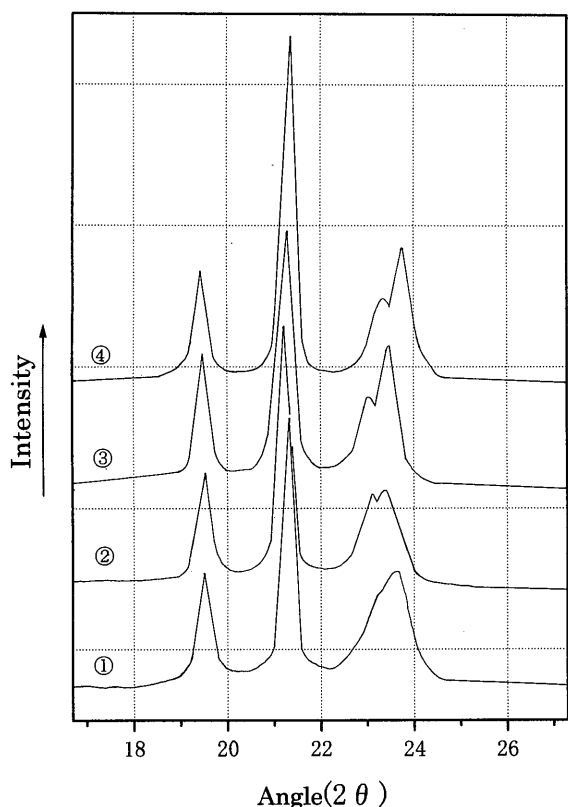


Fig. 6 Changes in X-ray diffraction spectra for M39 with temperature. The measurement was first made at 25.2°C (①), heated and measured at 40.0°C (②) and 53.0°C (③), and then cooled down to 24.5°C (④).

温から融点近傍までの温度範囲にわたり行なった結果の一部を Fig. 6 に示す。測定温度40°C付近から $2\theta = 23.5^\circ$ を中心とするピークが2本に分かれ始め、その1本が昇温とともに徐々に低角度側に移動することが確認された。この温度域はちょうど M39 の DSC 測定において融解前5~6°Cの温度範囲で観測される緩やかな吸熱部分に相当する。炭素数の小さい ($n < 38$) アルカンでは融点直下で回転相転移 (擬六方晶副格子、温度に対して可逆) が発現することが知られている。この相の発現により斜方晶 (110), (200) 面反射の中間位置に新たな回折ピークが観察されることが報告されており、M39 においても昇温の過程において結晶の一部が回転相をとりうる可能性が充分あると考えられる。また、その回折ピークは降温後、室温測定時にも昇温時に発現した位置を保持し、温度に対して不可逆な構造の発現を示した。このことは M39、塊状結晶化物の DSC 曲線の結果からも支持されるものである。さらに E39 の DSC 曲線も同様の結果を示していることから、これについても M39 と同じまたは近い結晶構造を持つことが考えられる。

4. 結 論

炭素数39のアルカン鎖中央にメチル基、エチル基を

もつ枝分かれアルカン M39 および E39 を合成した。M39 の溶液結晶化物は SEM 観察において C39 でみられる菱形結晶ではなく、針状結晶形態を示した。E39 については、定形を示さず M39 よりさらに乱れた構造をとっていることが分かった。M39, E39 の粉末 X線回折測定では、C39 には存在しない $d = 4.54 \text{ \AA}$ のピークが出現した。X線回折データの構造解析結果は M39, E39 はともに C39 副格子である斜方晶系結晶ではなく、三斜晶系であることを強く示唆している。M39 は X線昇温回折測定および DSC より、昇温の過程において結晶の一部が回転相をとっている可能性が示唆された。またその構造は温度に対して不可逆であった。

5. 謝 辞

本研究に関し、合成についてご指導いただきました九州大学大学院工学研究科物質創造工学専攻機能設計化学講座の藤原祐三教授ならびに谷口祐樹博士、九州大学工学部応用理学教室占部美子博士に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 奥居徳昌, “高分子サイエンス One Point-4, 高分子の結晶”, 高分子学会編, 共立出版 (1993).
- 2) 占部美子 学位論文, 九州大学総合理工学研究科 (1996).
- 3) A. Muller, *Proc. Roy. Soc., A*, **138**, 514 (1932).
- 4) C. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482 (1939).
- 5) M. G. Broadhurst, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **66A**, 241 (1962).
- 6) W. Piesczek, G. R. Strobl, and K. Malzahn, *Acta Cryst.*, **B30**, 1278 (1974).
- 7) L. Mandelkern, A. Prasad, R. G. Alamo, and G. M. Stack, *Macromolecules*, **23**, 3696 (1990).
- 8) K. Takamizawa, Y. Ogawa, and T. Oyama, *Polymer J.*, **14**, 441 (1982).
- 9) (a) Y. Urabe, S. Tanaka, S. Tsuru, M. Fujinaga, H. Yamamoto, and K. Takamizawa, *Polymer J.* **29**, 534 (1997). (b) 占部美子, 木原英統, 根本紀夫, 九州大学大学院総合理工学研究科報告, 20巻2号, 1 (1998).
- 10) W. M. Mazee, *Anal. Chim. Acta.*, **17**, 97 (1957).
- 11) H. Luth, S. C. Nyburg, P. M. Robinson, and H. G. Scott, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **27**, 337 (1974).
- 12) G. L. Asbach, H.-G. Kilian, and Fr. Stracke, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 151 (1982).
- 13) D. L. Dorset, *Macromolecules*, **18**, 2158 (1985).
- 14) D. L. Dorset, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1161 (1989).
- 15) D. L. Dorset, J. Hanlon, and G. Karet, *Macromolecules*, **22**, 2169 (1989).
- 16) D. L. Dorset, *Macromolecules*, **23**, 623 (1990).
- 17) D. L. Dorset, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4870 (1997).
- 18) W. B. Saville and G. Shearer, *J. Chem. Soc.*, **127**, 591 (1925).
- 19) A. Muller, and W. B. Saville, *J. Chem. Soc.*, **127**, 599 (1925).
- 20) S. H. Piper, A. C. Chibnall, S. J. Hopkins, A. J.

- Pollard, Andrew, B. Smith, and B. F. Williams, *Biochem. J.*, **25**, 2072 (1931).
- 21) J. W. H. Oldham and A. R. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 328 (1939).
- 22) K. Nakasone, Y. Urabe, and K. Takamizawa, *Thermochim. Acta*, **286**, 161 (1996).
- 23) J. W. H. Oldham and A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc., A*, **176**, 50 (1940).
- 24) R. J. Meakins, *Austral. J. Sci. Res.* **2**, 405 (1949).
- 25) R. J. Meakins, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1964 (1959).
- 26) R. J. Meakins, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1702. (1959).
- 27) R. G. Strobl, T. Ttrezbiatowski, and B. Ewen, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **64**, 219 (1978).
- 28) K. Takamizawa, K. Nakasone, and Y. Urabe, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 293 (1994).
- 29) K. Nakasone, K. Shiokawa, Y. Urabe, and N. Nemoto, *J. Phys. Chem. B*, in press.
- 30) In preparation.
- 31) G. Ungar, X. Zeng, G. M. Brooke, and S. Mohammed, *Macromolecules*, **31**, 1875 (1998).
- 32) 高見沢徹一郎, 仲宗根桂子, 占部美子, 園田豊英, 九州大学大学院総合理工学研究科報告, 12巻, 291 (1990).
- 33) 佐藤清隆, 小林雅通, “脂質の構造とダイナミックス”, 共立出版 (1992).
- 34) S. Abrahamsson, B. Dahlen, H. Lofgren, and I. Pasher, *Prog. Chem. Fats other Lipids*, **16**, 125 (1978).