結晶化したポリ乳酸のタフネス

伊藤 公一^{*1}・阿部 聡美^{*2}・石川 優^{*2}

Toughness of Crystallized Polylactic Acid

Ito, Masakazu^{*1}/Abe, Satomi^{*2}/Ishikawa, Masaru^{*2}

The effect of crystallization due to addition of nucleus agent or the annealing on the toughness of polylactic acid (PLA) blended with acrylic elastomer was examined. It was found that heat-resistance is improved by the increase of crystallinity, but toughness is decreased.

The effect of crystallization on the toughness of PLA modified with acrylic elastomer depended on the condition of crystallization. It was found that the modified PLA crystallized by annealing is excellent in toughness in comparison with the modified PLA crystallized by the addition of nucleus agent. It was pointed out that this difference of toughness due to the condition of crystallization can be understood from the change of orientation hardening.

Key words : polylactic acid/acrylic elastomer/toughness/crystallization/orientation hardening

1. 緒 言

植物由来のポリ乳酸樹脂 (PLA) は、化石燃料の節約および地球温暖化の抑制ができる環境に優しい材料として、今後の成長が期待されている^{1)~3)}。しかしながら、成形時の熱安定性、成形品の種々の環境下での耐久性に劣り、また低いガラス転移温度に由来して耐熱温度も低い。これらの特性は信頼性を必要とする構造材に PLA を用いることへの障害となっている。

高分子材料の破壊は、塑性変形によって形成されるフィブリルを切断する応力が負荷された時に起きることが、著者を含めた研究者により指摘されている^{4),5)}。

高分子材料の成形品に発生する応力は、成形品の形状、境界条件に大きく依存する。一軸引張りでは降伏後に大きく塑性変形するが、変形部にかかる応力がハードニングによりフィブリルの強度を超えたときに破壊は起こる。このような破壊は延性破壊と呼ばれている。一方、切欠きのような先端半径の小さい角のある成形品では、負荷により成

型品の角で容易に塑性変形が起こり、それに原因する塑性拘束による応力集中により小さな変位で高い膨張応力が塑性領域の先端に形成される^{6),7)}。この膨張応力によりボイドが形成され、その後ボイド間の塑性変形により形成されたフィブリルに負荷される応力がその強度に到達することにより破壊が起きる。この破壊は小さな変位で極めて不安定に起こり、脆性破壊と呼ばれている。

市販の分子量の PLA ではフィブリル強度が降伏応力に近いので、一軸引張試験においても、降伏と同時にクレイズが形成され脆性破壊に至る。このような PLA のタフネスの向上は、他の高分子材料と同様に適当なエラストマー添加により向上出来ることは良く知られている。著者らはアクリル系エラストマーのブレンドによるタフニングにおいて、その加工段階で PLA の分子量の低下がタフネスの向上の効率を低下させることを指摘し、分解抑制剤を用いることによりアクリル系エラストマーのブレンドによりタフネスが向上されたポリカーボネート (PC) より優れたタフネスが実現できることを示した⁸⁾。

PLA のタフネスはエラストマーのブレンドにより構造材料としての実用的な値に向上することは可能であるが、その熱変形温度は PLA の低いガラス転移温度に由来して低く、家電、自動車を対照とした構造材料には不向きである。PLA は適当な核剤の添加により、結晶化が進行することが知られている。結晶化は熱変形温度の向上を期待させる⁹⁾。

本研究では核剤の添加、あるいはアニールによるアクリ

^{*1} 三菱レイヨン(株) 中央技術研究所
Mitsubishi Rayon co., LTD. Corporate Research Laboratories
大竹市御幸町 20-1 (〒739-0693)
Otake, Hiroshima, 739-0693 Japan

^{*2} 山形大学大学院 理工学研究科
Yamagata University Faculty of Engineering
米沢市城南 4-3-16 (〒924-0838)
Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510 Japan
2009.5.29 受理

ル系エラストマーブレンド PLA の結晶化がタフネスに及ぼす影響を検討する。

2. 試料と実験方法

2.1 試料および成形方法

PLA は三井化学株式会社（商品名：LACEA H-100, Mw = 12500）、アクリル系エラストマーは三菱レイヨン（株）のアクリル系コアシェル型複合ゴム（商品名：メタブレン W-450 A, ゴム粒子径 100~300 nm）を用いた。結晶核剤には日産化学工業株式会社（株）のフェニルホスホン酸亜鉛（商品名：エコプロモート, 粒径 < 3 μ m）、PLA の分解を抑制するために日清紡ケミカル（株）のポリカルボジイミド（商品名：カルボジライト LA-1）を添加した。

PLA に対する結晶核剤および分解抑制剤のブレンド比率はマトリックスに対し、重量比で 0.5 wt% とした。また、アクリル系エラストマーの添加量は、10, 30 wt% である。PLA は、あらかじめ温風乾燥にて 343 K で一晚乾燥させた。ブレンドはウェルナー & フライデラー社製二軸押出機を用い、バレル温度 453 K から 493 K で溶融混練した。スクリー回転数は 250 rpm, 吐出量は 2 kg/10 min である。

ダンベル型、そして矩形の試験片は、型締力 120 t の（株）名機製作所製射出成形機（NADEM-1200）を用いて、バレル温度 483 K, 金型温度 308 K および 373 K, 1 サイクル 47 sec で作製した。

核剤の添加により PLA を結晶化させるための金型温度は 373 K とした。金型温度を 308 K に設定して成形された PLA は非晶構造を持つ。この試料を結晶化させるために、成形後の試験片を 373 K の温風乾燥機を用いて、60 min アニールを行った。また処理中の試験片の熱変形を防ぐために、試験片の寸法に合わせて切削したアルミ板の型に試験片を置き、同じくアルミ板で蓋をした。試料のブレンド条件を表 1 に示す。

2.2 実験方法

2.2.1 U 字型切欠き試験片によるタフネスの評価

射出成形した長さ 130 mm, 幅 10 mm, 厚さ 5 mm の矩形片からタフネスを評価するために機械加工により U 字型切欠き試験片を作製した。U 字型切欠き試験片は長さ 50 mm, 幅 10 mm, 厚さ 5 mm である。U 字型切欠きの先端半径は 0.5 mm, 切欠き部の試料の厚さ、言い換えるとリガメントの厚さは 3.5 mm である。切欠きは外丸フライスを用いて作製した。なお機械加工においては試料の温度の上昇によって切欠き部の先端が大きく塑性変形し、残留ひずみが生じることを防止するために試料を水で冷やし

つつ出来るだけ低速で加工を行った。

タフネスは U 字型切欠き試験片による三点曲げ試験の変位-曲げモーメント曲線により評価した。変位-曲げモーメント曲線は株式会社島津製作所島津オートグラフ (AG-500 E) を用いてスパン間の長さ（支点間距離）40 mm で三点曲げ試験により評価した。試験温度は 296 K, 曲げ速度 2 mm/min である。

2.2.2 降伏応力の評価

公称応力-ひずみ曲線は島津オートグラフ (AG-500 E) にて、厚さが 1 mm, 幅が 6 mm, 平行部の長さが 20 mm のダンベル型試験片を用いてひずみ速度 0.1/min の一軸引張試験により評価した。試験温度は 296 K である。弾性率と降伏応力はこの応力-ひずみ曲線から推定した。

2.2.3 真応力-ひずみ曲線の評価

脆性的な PLA の大きなひずみまでの応力-ひずみ曲線を一軸引張試験により評価するのは困難である。異なる結晶化の方法で作製した試料の大きなひずみまでの真応力-ひずみ曲線の評価のために、ダイスによる平面ひずみ圧縮試験を行った。ダイスの幅は 6 mm, 長さ 10 mm, 試験片は厚さ 2 mm である。圧縮ひずみ速度は 0.25/min である。これらの力学試験には島津オートグラフ (AG-5 kNE) を用いた。

2.2.4 U 字型切欠き部先端での塑性領域のモルフォロジーの解析

U 字型切欠き試験片の切欠き先端の変形と塑性領域のモルフォロジー解析のためひずみを固定するための曲げ治具（支点間距離 40 mm）を用いて変形させた。負荷を除くことによるひずみの回復によって変形領域の形態の変化をできるだけ防ぐために、負荷を加えた状態でエポキシ樹脂を流し込むことでひずみを固定した。ひずみを固定した試料は、変形状態の塑性領域からマイクロトームにて切片を切り出し光学顕微鏡で観察した。ひずみの固定に用いたエポキシ樹脂はシェール 820, 硬化剤は発熱の小さいアンカマイドである。硬化剤はエポキシ樹脂 100 重量部に対して 60 重量部で混合した。

2.2.5 動的粘弾性測定による耐熱温度の評価

弾性率の温度依存性はレオメトリックス社製の動的粘弾性装置 (RSA-II) を用い、303~403 K の温度範囲で周波数 10 Hz, 昇温速度 2 K/min の条件下で一軸引張試験により評価した。

2.2.6 結晶化度の評価

結晶化度の測定は Rigaku 社製 X 線回折装置 (Micro-Max 007) を用いて X 線回折から評価した。単色化 CuK α 線を用い、波長は 1.5418 Å, 出力は 40 kV, 20 mA, コリメーターは 0.2 mm ϕ である。照射時間は 180 sec, 0~45 度である。

3. 実験結果

3.1 三点曲げ試験によるタフネスの評価

図 1 に金型温度の相違がタフネス（変位-曲げモーメント曲線）に及ぼす効果を示す。核剤を添加し、金型温度 373 K で成形した試料は、全てのアクリル系エラストマーの添加量において 308 K で成形した試料よりもタフネスが低いことが分かる。

Table 1 Composition and Condition of blends

Composition	Elastomer (Acrylic elastomer)	wt%	0, 10, 30	0, 10, 30
	Hydrolysis Stabilizer (Polycarbodiimide)	wt%	0.5	0.5
	Nucleus Agent (Phenyl Zinc Phosphonate)	wt%	—	0.5
Condition	Mold Temperature	K	308	373
	Anneal Treatment	—	373 K 60 min	—

図2に異なる結晶化の方法がタフネスに及ぼす影響を示した。図1と同様にアクリル系エラストマーを添加するとタフネスが向上することがわかる。金型温度 373 K およびアニールにより結晶化したブレンド PLA のタフネスを比較すると、アクリル系エラストマーの添加量が 0, 10 wt %ではアニールによって結晶化させたブレンド PLA の方が優れていることがわかる。アクリル系エラストマー添加量が 30 wt %ではタフネスはほぼ同程度であった。

3.2 変形による U 字型切欠き部先端の塑性領域

図3は光学顕微鏡による曲げ試験片の切欠き先端に形成された塑性領域を示す。アクリル系エラストマーの 10 wt %ブレンドにより金型温度 308 K (a), 373 K (b) (核剤添加) いずれの成形試料において、破断までに大きな塑性領域が形成されることが分かる。塑性変形は、ソフニング由来と推測される不均一変形であり¹⁰⁾、また(a)は(b)と比較して塑性領域の拡張の度合いが大きく、より安定した塑性変形をしている。

3.3 耐熱温度の評価

図4に動的粘弾性測定による PLA の貯蔵弾性率および損失弾性率 ($\tan \delta$) の温度依存性を示す。金型温度が 308

K および 373 K のどちらも 333 K 付近にガラス転移温度が発現している。金型温度 308 K の試料は 333 K 付近から急激に貯蔵弾性率の低下が見られるが、金型温度 373 K の場合その程度が 308 K と比較して緩やかでありその値も高く、耐熱温度の向上が見られる。金型内で結晶化が促進されたためと言える。大きさは異なるがアクリル系エラストマーをブレンドした PLA においても同様な結果が得られている。

3.4 結晶化度の評価

図5に X 線回折の回折像および計算から算出した結晶化度を示す。金型温度 308 K で成形しブレンド PLA の結晶化度は、およそ 1 % とほとんど非結晶状態であるのに

Fig.1 Effect of crystallization due to the addition of nucleus agent on the toughness (bending moment-displacement curves) of modified PLA

Fig.2 Effect of crystallization arising from annealing at temperature of 373 K on the toughness of modified PLA in comparison with that of modified PLA crystallized by the addition of nucleus agent

Fig.3 Effect of crystallized conditions on the morphology of plastic deformation of the modified PLA at the tip of notch

Fig.4 Effect of crystallization on the temperature dependence of both dynamic storage modulus and loss modulus ($\tan \delta$) of PLA

対し、金型温度 373 K およびアニールにより結晶化した試料はそれぞれ 36.1% および 40.7% と結晶化が進行している。アニールにより結晶化した試料がより結晶化度が高い。いずれの回折像からは不均一な同心円状のピークが見られ、幾分配向していることがわかる。金型温度 373 K の試料は小角側に若干のピークが認められることからアニール試料に比べ大きな構造、ここでは球晶ができていたことが予想される。

3.5 降伏応力の評価

図 6 に一軸引張試験による PLA の公称応力—ひずみ曲線を示す。金型温度 308 K で成形された非晶 PLA の降伏応力が最も低い。核剤を添加し、金型温度 373 K での成形、そして金型温度 308 K で成形その後 373 K のアニールにより結晶化させることにより降伏応力は増加し、また剛性も高くなった。最も剛性が高いのは金型温度 373 K で成形した PLA である。これに対して破断ひずみは金型温度 373 K の場合が一番小さく、金型温度 308 K での成形された PLA はそれに比較して破断ひずみは大きい、最も破断ひずみが大きいのはアニールによって結晶化した PLA であった。この結果は、成形時に結晶化させるとタフネスは低下するのに対し、アニールにより結晶化すると、より安定した変形が可能なことを示唆している。

3.6 真応力—ひずみ曲線の評価

図 7 に圧縮試験による真応力—対数ひずみ曲線を示す。金型温度 308 K で成形した試料には降伏後の応力の低下であるソフニングが見られるが、金型温度 373 K およびア

ニールにより結晶化した試料にはそれは見られない。またこれらの結晶化した試料の降伏応力は金型温度 308 K と比較して高い。

一方ハードニングの速度は、金型温度 308 K で成形アニールした試料が一番大きく、金型温度 308 K 試料と 373 K 試料とともにほぼ同等の速度となった。

4. 考 察

高分子材料の脆性破壊は、破壊の前駆体であるクレイズを構成するフィブリルの切断により起こる。一般にクレイズ強度は数平均分子量に比例して増加する。局所的な塑性変形に伴う応力集中の大きさは降伏応力に依存し、高い降伏応力は大きな応力集中を導くので、最大応力がクレイズ強度に達しやすくなり、結晶化の進行はタフネスの低下を導くことが知られている¹¹⁾。それはエラストマーを添加し、タフネスの向上を図った場合でも同様である。

エラストマーを添加すると、系全体の弾性率の低下、エラストマー周辺部の応力集中に伴う可塑化による降伏応力の低下、およびエラストマーのボイド化に伴うひずみの拘束の解放による系全体の応力の抑制という系の変形を安定化させる三つの効果がある。

ボイド化により、系にかかる応力が抑制され系の変形は安定化に向かうが、必ずしも系の変形が安定化するわけではない。高分子材料の構造とそのときの応力状態に依存する。

脆性破壊の前駆体であるボイドとフィブリルから構成されるクレイズは、膨張応力により発生したボイドが拡張する際に塑性不安定条件を満足したときに形成される¹²⁾。ボイドが不安定に拡張する条件はボイドの密度とハードニングの速度に依存する。図 8 はこのボイドを含む塑性領域の安定性の概念を示した。ボイドが膨張応力による塑性変形によって拡張するとき、ボイドの拡張にともなって系に蓄えられた弾性ひずみエネルギー ($\partial U_E / \partial V$) の変化速度がボイドの拡張によって費やされる塑性ひずみエネルギー ($\partial U_P / \partial V$) の変化速度より式 (1) に示すように

$$\frac{\partial U_P}{\partial V} \leq \frac{\partial U_E}{\partial V} \quad (1)$$

大きいとき、系に蓄えられた弾性ひずみエネルギーが自発的に塑性ひずみの増加をもたらすボイドの不安定な拡張が起こり、それがクレイズとなる。負荷の大きさ、あるいは

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of PLA crystallized by the differing crystallized conditions and the crystallinity calculated from these patterns

Fig. 6 Effect of crystallization on the stress-strain curves measured by the uniaxial tensile test

Fig. 7 True stress-strain curves of both amorphous and crystallized PLA

ボイドの密度が小さいときにはこの条件は満足されず、変形は安定であるが、ひとたび上記の条件に到達すると、外からのひずみあるいは応力の制御により変形を制御することは不能になり、ひずみは急速に局部的に集中を起こす。金属ではこのような塑性不安定が起きると、ボイド間が滑り切りを起こすので脆性的な破壊となる。

一方、樹脂のハードニングが十分に大きい場合、塑性変形に伴うエネルギーが大きいので条件

$$\frac{\partial U_p}{\partial V} \geq \frac{\partial U_E}{\partial V} \quad (2)$$

を満足して、ボイドの拡張に伴う塑性変形のエネルギー変化速度が弾性ひずみエネルギーのそれより大きく成る。このときひずみの集中化は抑止され安定にボイドは拡張し、不安定な破壊は抑制される。

4.1 結晶化した PLA の力学特性と耐熱性

図4の弾性率の温度依存性と図5の結晶化度から、結晶化度の増加はPLAの剛性を上昇させ、高温まで高い弾性率を維持し耐熱性を向上することを示している。また図6の一軸引張応力-ひずみ曲線は結晶化すると降伏応力が増加することを示している。

PLAの結晶化温度はおよそ383 Kであるため、それら近傍の温度で結晶化することによって結晶化度は増加する。結晶化度の増加は、一般に結晶を構成するラメラ結晶の厚さが増加する。その結果、負荷をかけたときに結晶の厚さ方向であるC軸の滑りに対する抵抗が大きくなるので降伏応力は増大する。金型温度308 Kで成形したPLAは、X線回折の結果からほぼ非晶状態である。

一軸引張応力試験である図6において、金型温度308 Kの試料とそれをアニールした試料を比較すると、アニール試料は結晶化により降伏応力が増大するので、低伸度でクレイズ強度に達し脆性的に破壊すると予想されるにも関わらず、伸度が大きい結果となっている。

圧縮試験である図7において非晶構造のPLAは降伏後の応力の低下であるソフニングが見られるが、アニールおよび金型温度373 Kで結晶化したPLAは降伏応力が増加し、またソフニングは認められなくなっている。

ソフニングは塑性変形部における変形が局部的に不安定化し変形が集中する現象であるが、変形中に安定化が起こ

らない限り脆性的に破壊する。一軸引張試験である図6の場合、結晶化していないPLAがこれに相当し脆性的に破壊する。一方、アニールにより結晶化させたPLAは、高い降伏応力を持つ微結晶が塑性変形を安定化する、別な言い方をすると局所変形の伝播を阻害しソフニングを抑制すると推定する。

4.2 結晶化条件の影響

図2においては、結晶化させた金型温度373 K試料とアニール試料の差は小さいが、エラストマー添加量が10 wt%の場合、有意な差が認められる。

エラストマーの添加のない非晶状態である金型温度308 K試料は、図1のように脆性破壊することから、結晶化した金型温度373 K試料とアニール試料も、エラストマーを添加しない場合、図2のようにいずれも脆性破壊して差が認められない。一方、エラストマー添加量が30 wt%と多い系では先に述べたエラストマーの三つの効果が顕著となるため、系の応力が大きく低下して系に蓄えられる弾性エネルギーが抑制されるので、金型温度373 K試料とアニール試料ともに結晶化しているにもかかわらず安定的に破壊が進行し延性破壊となり差が認められなくなる。

以上からエラストマー添加量が10 wt%の系は、脆性破壊と延性破壊の転移領域とみなすことができる。このような転移領域においては、結晶構造に由来する高次構造の違いが顕著になり、金型温度373 K試料とアニール試料の差が大きくなったと考える。

図7の真応力-ひずみ曲線は、アニールによって結晶化したPLAのハードニングの速度が金型温度373 Kでの結晶化したPLAのそれよりも大きいことを示している。これはアクリル系エラストマーから形成されたボイドの密度が同じであればアニールによって結晶化したPLAは大きなひずみまで安定して変形することを意味する。

タフネスおよびハードニングは結晶化により形成された構造に依存すると考えることは妥当と思われる。

結晶核剤を添加し結晶化温度付近の金型温度で成形した場合、結晶はその核剤から成長を開始する。図9にそのモデルを示す。成長する結晶は熱運動により活発に分子運動をしている分子鎖を結晶にたぐり寄せる(図9(a))。この熔融状態における絡み合いは、結晶化のために絡み合いがほどける方向に分子運動するものと考えられる。その結果、図

Fig. 8 Illustration of plastic deformation instability for void expansion

5 から若干の配向がかかっているものの結晶核剤を中心に等方的に成長した結晶化度 36.1% の微結晶と絡み合い密度の小さい非晶部とからなる球晶構造になっているものと推定する。

一方、結晶核剤無添加で、金型温度 308 K で成形された PLA を 373 K で 60 分間アニールした場合、試験片表層から温度が上昇し内部に伝わる。アニールによる分子鎖の局所的な拡散運動により結晶化が起きるとき、溶融結晶化の場合とは異なり、内部は表層より温度が低いので分子鎖の動きが拘束された状態で結晶化が進み、絡み合いがほどける可能性は低いと推測される (図 9(b))。その結果、若干配向がかかり不規則であるが等方的な微結晶の集合と絡まり密度の高い非晶部とからなる構造になっているものと推定する。

4.3 試験片形状の影響

図 6 の破断ひずみの関係とは異なり、図 1 と図 2 の比較では、金型温度 308 K 試料の方が、アニール試料よりもタフネスが高い。これは試験片の形状が異なるためと考えられる。図 1, 2 の曲げモーメント曲線は切欠き部における応力状態を反映している。試験片の幅と厚みが大きいので、切欠き部においては、ひずみの拘束による膨張応力が大きくなり降伏後の塑性変形は抑制される方向にある。さらにアニール試料や金型温度 373 K 試料のように結晶化すると、結晶部がひずみの拘束点となり塑性変形の伝播を阻害することから、試験片形状によるひずみの拘束に結晶化によるひずみの拘束が加わり塑性変形が更に抑制されることになる。弾性エネルギーとして蓄積され応力が急激に増加しつつ塑性変形が進展することになるが、応力が破断強度に到達すると弾性エネルギーの緩和とともに亀裂が進展

し脆性破壊するものと考えられる。

それに対して結晶化していない金型温度 308 K 試料は、切欠きがなく厚みのない引張試験の場合、変形部では、ひずみの拘束が小さいため塑性変形に対する抵抗も小さくなり、弾性ひずみエネルギーが蓄積されることなく緩和され図 6 に示すように脆性的に破壊すると考える。一方、切欠きを有する曲げモーメントの測定では、応力が集中する切欠き部で変形が進展するが、そこでは試験片形状由来のひずみの拘束が塑性変形の抵抗となり、弾性エネルギーの蓄積と緩和をバランスさせ図 1 に示すように系の変形を安定化したと思われる。

5. 結 論

結晶核剤を添加して射出成形時に高温金型内で結晶化させた場合のタフネスと結晶核剤を添加せずに低温金型で成形後アニール処理により結晶化させた場合のタフネスを比較検討した。

結晶化により、耐熱性は向上し、またアクリル系エラストマーを添加した系は、非晶状態の場合より程度は小さいがタフネスも向上することがわかった。

非晶状態からアニールによって結晶化させた試料の方が、結晶核剤を添加して射出成形時に高温金型内で結晶化させた試料より優れたタフネスを発現することがわかった。また結晶化の条件によって圧縮試験におけるハードニングに違いが認められた。このハードニングの違いがタフネス発現性に影響していると推定した。

参 考 文 献

- 1) Avella, M., Emanuela, M., Immirzi, B., Falcigno, L. and Paolillo, L.: *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1295 (2000)
- 2) Weir, N. A., Buchanan, F. J., Orr, J. F., Farra, D. F. and Boyd, A.: *Biomaterials*, **25**, 3939 (2004)
- 3) Martin, O. and Averous, L.: *Polymer*, **42**, 6209 (2001)
- 4) Sugimoto, M., Hatada, K. and Ishikawa, M.: *Polymer*, **36**, 3675 (1995)
- 5) Ishikawa, M., Sato, Y. and Higuchi, H.: *Polymer*, **37**, 1177 (1996)
- 6) Ishikawa, M., Ushui, K. and Hatada, K.: *Polymer*, **37**, 1601 (1995)
- 7) Ishikawa, M. and Kobayashi, Y.: *Kobunshi Ronbunshu*, **52**, 141 (1995)
- 8) 伊藤公一, 阿部聡美, 石川優: JSPP' 07 Tech. Papers, 171 (2007)
- 9) Crist, B., Fisher, C. J. and Howard, P. R.: *Macromolecules*, **22**, 1709 (1989)
- 10) Ito, M., Abe, S. and Ishikawa, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 1454 (2010)
- 11) Argon, A. S.: *Phil. Ma.*, **28**, 829 (1973)
- 12) Argon, A. S.: *The Solid State of Polymers* (Ed. P. H. Geil, E. Bear and Y. Wada), 573 (1974), Marcel Dekker

Fig. 9 Schematic representation of molecular weight between entanglements due to the condition of crystallization