

Amorf poli-alfa-olefinnel adalékolt polipropilén mátrixú nyújtott nanokompozitok
fejlesztése

Varga L. J., Görbe Á., Bárány T.

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2023

DOI:

VARGA LÁSZLÓ JÓZSEF¹, GÖRBE ÁKOS¹, BÁRÁNY TAMÁS¹

AMORF POLI-ALFA-OLEFINNEL ADALÉKOLT POLIPROPILÉN MÁTRIXÚ NYÚJTOTT NANOKOMPOZITOK FEJLESZTÉSE

DEVELOPMENT OF DRAWN POLYPROPYLENE-BASED NANOCOMPOSITES WITH AMORPHOUS POLY-ALPHA-OLEFIN AS AN ADDITIVE

Amorf poli-alfa-olefinben (APAO) elosztatott szén nanocsövek felhasználásával készítettünk polipropilén alapú nanokompozitokat. A nanokompozitokból készült fóliákat szilárd állapotban megnyújtottuk és vizsgáltuk a nyújtott fóliacsíkok tulajdonságait. Az amorf poli-alfa-olefin önmagában nem változtatta meg a nyújtott polipropilén szalagok szilárdsági tulajdonságait. A szén nanocsövek azonban rontották a nyújtott szalagok szilárdsági tulajdonságait, mivel bár az APAO-ban a nanocsövek kiválóan eloszthatók voltak, a nanocsövek felületén egy vékony APAO bevonat maradt, amely a PP mátrix és a nanocsövek között gyenge szilárdsági tulajdonságokkal rendelkező határfázist hozott létre.

We produced polypropylene-based (PP) nanocomposites using carbon nanotubes dispersed in amorphous poly-alpha-olefin (APAO). The prepared PP nanocomposite film was drawn in the solid state and the properties of the drawn film strips were investigated. The amorphous poly-alpha-olefin alone did not alter the tensile properties of the stretched polypropylene strips. However, the carbon nanotubes deteriorated the tensile properties of the drawn tapes, because although the nanotubes in APAO were highly dispersible, a thin APAO coating remained on the surface of the nanotubes, which formed an interphase with poor mechanical properties between the PP matrix and the nanotubes.

1. BEVEZETÉS

A polipropilén (PP) napjainkban az egyik legszélesebb körben használt műanyag. Sokoldalú felhasználhatóságát alacsony ára, könnyű feldolgozhatósága, kis sűrűsége biztosítja. A polipropilén szilárdsági tulajdonságai erősítőanyag hozzáadásával javíthatók. A leggyakrabban alkalmazott erősítőanyag az üvegszál,

amely lehetővé teszi a PP ipari célokra történő felhasználását [1]. A tulajdonságok (elsősorban a szakítószilárdság és a modulusz) növelésének másik lehetősége a polipropilén molekulák orientálása [2-5].

A molekuláris orientáció a polimer anyagok egy speciális állapota, amikor a polimer lánc molekulái egymással többé-kevésbé párhuzamosan helyezkednek el, ami jelentősen – gyakran két nagyságrenddel – növeli a polimer szilárdságát az orientáció irányában [6-8]. Az ilyen orientáció különböző eljárásokkal érhető el, például oldatos szálképzéssel, ömledékes szálképzéssel és szilárd állapotú nyújtással. A szilárd állapotú nyújtás esetében egy már meglévő polimer terméket – ami lehet szál vagy szalag – nyújtanak ki emelt hőmérsékleten. A megemelt hőmérsékletre azért van szükség, hogy a molekulák kellő mozgékonyással rendelkezzenek. A szilárd állapotú nyújtás legfontosabb jellemzője a húzási arány (λ), azaz a húzott és a nyújtatlan szálak vagy szalagok hosszának aránya [9-11].

A részben kristályos polimerekben a kristályos és az amorf fázis eltérően viselkedik a nyújtás során. A kristályos fázis, amely eredetileg szferulitokat vagy lamellákat alkot egy összetett, mikro-nyakképződéssel járó folyamat során – amelyet először Peterlin írt le [14] –, hosszú fibrillákat képez [14-16]. Az amorf fázis molekulái, amelyek eredetileg statisztikus rendezetlenségben helyezkednek el, a megnövekedett molekuláris mobilitás miatt többé-kevésbé párhuzamosan rendeződnek el [17]. Vannak azonban olyan kötőmolekulák is, amelyek mind az amorf, mind a kristályos fázison áthaladnak. Mivel ezek a molekulák is a kristályos fázisok részét képezik, ezért mozgásuk gátolt, és a húzás során feszes kötőmolekulákká válnak [6, 14-18].

Az amorf poli-alfa-olefinek hasonlóak az ataktikus polipropilénhez, mivel nagyrészt ataktikusan elhelyezkedő propilén (aPP) ismétlődő egységekből állnak, de az aPP-vel ellentétben az APAO-k nem az izotaktikus polipropilén (iPP) gyártásának melléktermékeként jönnek létre; ezeket kifejezetten ömledékragasztóként vagy tömítőanyagként való felhasználás céljából állítják elő. Ez lehetővé teszi a gyártók számára, hogy tulajdonságaikat (például a molekulatömeget, viszkozitást, olvadási hőmérsékletet stb.) tudatosan alakítsák ki [19]. Chen és társai [20, 21] az iPP/aPP keverékek tulajdonságait vizsgálták és megállapították,

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

hogy az aPP kis mennyisége elősegítette az iPP kristályosodását, mivel az aPP kis molekulái növelték az iPP molekulák mobilitását.

A nanoméretű erősítőanyagok olyan erősítőanyagok, amelyeknek legalább egy mérete a nanométeres nagyságrendbe esik és jellemző rájuk, hogy nagy fajlagos felületük miatt már egészen kis mennyiségben is jelentős hatást gyakorolnak a polimerek tulajdonságaira. Azonban éppen a nagy fajlagos felületük miatt a nanorészecskék hajlamosak az aggregálódásra, ezért a polimerekbe történő bekeverésük során jelentős kihívást jelent a megfelelő elosztatásuk. A nanoméretű erősítőanyagok közé tartoznak a szén nanocsövek. Orientált polimer termékekben a nyújtás hatására a szén nanocsövek is képesek a nyújtás tengelyével többé-kevésbé párhuzamosan rendeződni, ami által az orientálatlan esethez képest erősíthetőségük megnövekszik [22, 23]. Kutatásunkban a célunk ennek az erősíthetőségnek a fokozása azáltal, hogy a polipropilénbe a nanocsövek mellett amorf poli-alfa-olefint is keverünk, amely a nanocsövek elosztatását és azok orientációját is megkönnyítheti.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

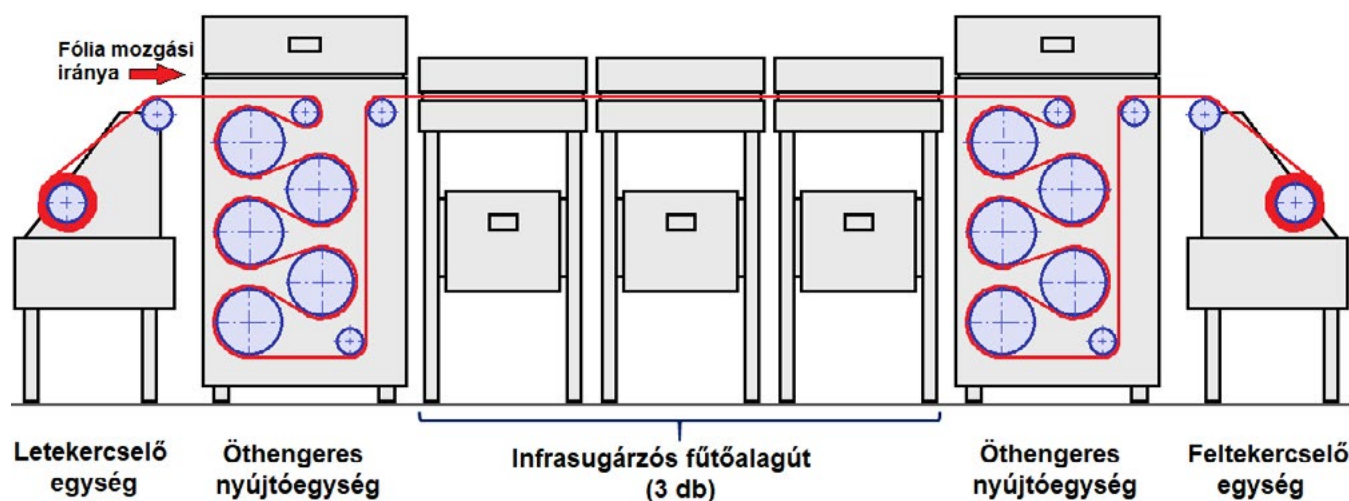
2.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

Alapanyagként TIPPLEN H681F márkanéven forgalmazott (MOL Petrolkémia Zrt., Tiszaújváros, Magyarország) polipropilén homopolimert használtunk. Ennek a polipropilén típusnak a folyási mutatószáma 1,7 g/10 perc (230 °C-on, 2,16 kg terhelés mellett), kristályolvadási hőmérséklete 164,6 °C (DSC-vel meghatározva). Ezen kívül használtunk Vestoplast® 703 márkanéven forgalmazott amorf poli-alfa-olefint (Evonik Industries AG, Essen, Németország). Ennek az APAO típusnak a tömeg szerinti átlagos molekulatömege 34000 g/mol, viszkozitása (190 °C-on) $2,7 \pm 0,7$ Pa·s. A nanokompozitok előállításához Nanocyl NC7000 típusú (Nanocyl SA, Sambreville, Belgium) többfalú szén nanocsövet használtunk.

2.2. MINTAELŐKÉSZÍTÉS

Először kis mennyiségben, Brabender Plasti-Corder (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Németország) belső keverő 55 cm³-es kamrájában, állítottunk elő 40 g tömegű keverékeket, 76%-os töltöttségi fok mellett, majd Teach-Line Platen Press 200E hidraulikus préssel (Dr. Collin GmbH, München, Németország) lemezeket készítettünk belőlük. A keveréshez Roller-típusú keverőelemet használtunk, a keverés 40 1/perc fordulatszámmal történt. A polipropilén és VP703 mátrixba 5 m% szén nanocsövet kevertünk. A keverés hőmérséklete a polipropilén esetében 180 °C volt, az APAO mátrixnál 80 és 120 °C között fokozatosan növeltük a kamra hőmérsékletét. Az APAO esetében a mátrix megközelítőleg 110 °C-on került ömledék állapotba, viszont gyenge mechanikai tulajdonságai révén már 80 °C-os hőmérséklet esetén is gond nélkül üzemeltethető volt a belső keverő, így – a lehető legnagyobb nyírást kialakítandó – ezen a hőmérsékleten kezdtük a nanocsövek bekeverését. A pásztázó elektronmikroszkopos képek alapján (2. ábra) a nanocsöveket az APAO mátrixban sikerült jobban elosztatni, ezért a továbbiakban ennek felhasználásával készítettünk 5 m% CNT-t tartalmazó mesterkeveréket, amelyhez a belső keverő 300 cm³-es kamráját használtuk. A mesterkeverékből 2 mm vastag lapokat préseltünk, amelyeket olyan méretűre daraboltunk, hogy ikercsigás extruderrel feldolgozható legyen. A belső keverő és a préselés további paramétereit a fent bemutatottakkal megegyeztek.

Az LTE 26-44 típusú, egyirányban forgó ikercsigás extruderrel (Labtech Engineering Co., Samutprakarn, Thaiföld) 90 m% H681F típusú polipropilént és 10 m% APAO-t tartalmazó keverékeket állítottunk elő. Ezen kívül 90,0 m% polipropilént, 9,8 m% APAO-t és 0,2 m% szén nanocsövet tartalmazó nanokompozitot is létrehoztunk, amihez először 1 m% tartalmú keveréket készítettünk a belső keverőben előállított mesterkeverék, APAO és polipropilén felhasználásával (a keverék 1 m% nanocsövet, 49 m% VP703-at és 50 m% polipropilént tartalmazott). Az elkészült keverékhez polipropilént adva és újra extrudálva készítettük el a 0,2 m% szén nanocsövet tartalmazó keveréket. Az ikercsigás extrúzió során az extruder zónáinak hőmérséklete 180, 190, 190, 195, 200, 200, 200, 205, 210 és 210 °C, a szerszámhőmérséklet



△ 1. ábra: A nyújtáshoz használt nyújtósor elrendezése

210 °C, az extrudercsiga fordulatszáma 80 1/perc volt. Az azonos hőterhelés végett a tiszta polipropilént is átbocsátottuk az ikercsigás extruderen.

A nyújtáshoz 0,2 mm vastag fóliát állítottunk elő Labtech 25-30C extruderrel és Labtech LCR300 síkfólia gyártószorral (Labtech Engineering Co., Samutprakarn, Thaiföld). Az extruder zónáinak hőmérsékletei rendre 170, 180, 190, 200 és 210 °C voltak, a szerszám hőmérséklete 210 °C volt. A fóliagyártás során 3 m/perc elhúzási sebességet alkalmaztunk, a temperált elhúzóhenger hőmérséklete 85 °C volt. A fóliát a kalibráló-lehűtő hengerson 200 mm szélesre széleztük.

Az előállított fóliát folyamatos üzemben egy laboratóriumi nyújtósoron nyújtottuk meg. A síkfólia gyártószoron készült tekercestet a nyújtósor letekerceselő egységére helyeztük, ahonnan az öthengeres nyújtóegység állandó, 3 m/perces elhúzási sebességgel tekerceselte le (1. ábra). Ezt követően a fóliát a három infra-sugárzó fűtőalagúton (amelyek együttes hossza 1,8 m) a második öthengeres nyújtóegység húzta keresztül, amelynek elhúzási sebességét 6, 12, 18, 24 és 30 m/perc kerületi sebességre állítottuk be, így $\lambda=2$, $\lambda=4$, $\lambda=6$, $\lambda=8$ és $\lambda=10$ nyújtási aránnyal készült fóliákat állítottunk elő. A nyújtott fóliákat a nyújtósor feltekerceselő egységével tekerceseltük. A tiszta polipropilén fóliákat, valamint a PP/APAO fóliákat 195 °C-os kemencehőmérséklettel nyújtottuk meg. A kilépő fólia felületi hőmérséklete ebben az esetben 130 °C volt, amelyet Testo 830-T2 típusú lézeres hőmérővel mértünk (Testo SE&CO, Ledzkirch, Németország). A szén nanocsövek bekeverése ugyanakkor a tiszta polipropilén 0,34 W/mK-es hővezetési tényezőjét 0,38 W/mK-re növelte (az anyagok hővezetőképességét 4 mm vastag fröccsöntött lapok két oldalán, 10 °C-os hőmérsékletkülönbséget létrehozva a hőmérsékletkülönbség fenntartásához szükséges hőáramot mérve határoztuk meg). Ezért a PP/VP703/CNT nanokompozit esetében a kemencék hőmérsékletét 160 °C-ra csökkentettük, hogy a kilépő fólia hőmérséklete ebben az esetben is 130 °C legyen. Az öthengeres nyújtóegységek hengereit 20 °C-os hőmérsékletre temperáltuk.

2.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A belső keverőben készült, 5 m% nanocső tartalmú keverékek kriogén töretfelületét JEOL JSM 6380LA típusú (Jeol Ltd., Japán,

Tokió) pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A minták vezetőképességét biztosítandó a vizsgálat előtt a minták felületét vékony aranyréteggel vontuk be.

A nyújtott és a nyújtatlan polipropilén fóliákat Q2000 DSC berendezéssel (TA Instruments, New Castle, Egyesült Államok) vizsgáltuk. A vizsgálatot fűt-hűt-fűt ciklusban végeztük -40 és 200 °C között, 10 °C/perc fűtési sebesség mellett, 50 ml/perc térfogatáramú nitrogén atmoszférában.

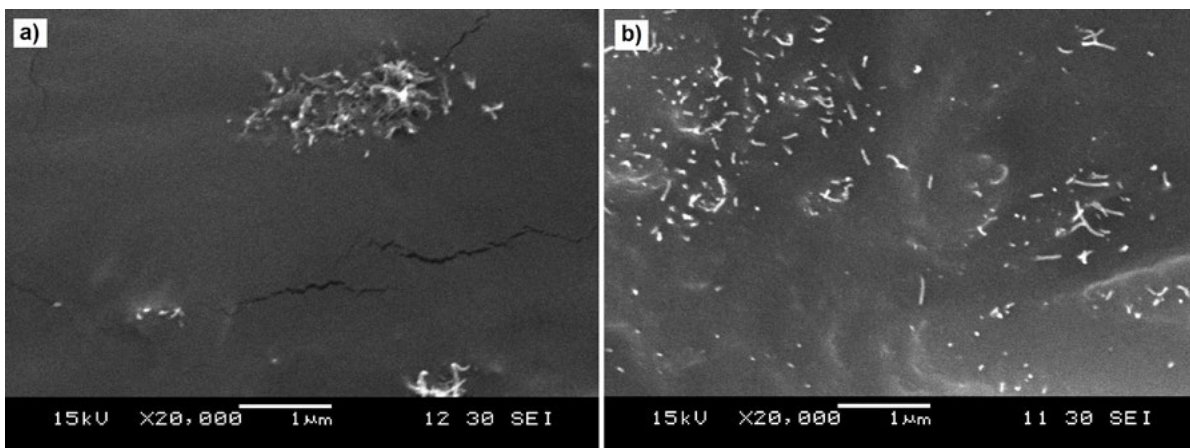
A nyújtott fóliákból készült próbatetek tömegét szárazon, majd alkoholba merítve mértük meg, ezután Arkhimédész törvényével meghatároztuk a sűrűséget. Az alkohol hőmérséklete a mérés során 22,5 °C volt, e hőmérsékleten az alkohol sűrűsége 0,7871 g/cm³.

A nyújtósoron nyújtott fóliákból 100 mm hosszú csíkokat vágunk ki, amelyeket Zwick Z005 szakítógépen (Zwick GmbH, Ulm, Németország) vizsgáltunk 5 mm/perc húzási sebesség mellett szobahőmérsékleten. A próbatetek kezdeti befogási hossza 40 mm volt. A vizsgálatot 5 kN-os erőmérő cellával végeztük 20 kN-os satubefogó használatával. A szakítóvizsgálat során minden mérési pontban öt próbatetet vizsgáltunk.

3. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Az 5 m%-os PP/CNT keverékben, bár láthatók különálló nanocsövek is és egyes helyeken az interkalált állapot is megfigyelhető volt, aggregátumok is előfordultak (2. ábra). Az aggregátumok mérete a μm -es nagyságrendbe esik. Ezzel szemben az elektronmikroszkópos vizsgálat során az APAO/CNT nanokompozitban kizárólag eloszlott nanocsöveket találtunk, aggregátum nem volt megfigyelhető, ezért a kísérletek során a belső keverőben VP703 mátrixba kevertük bele a szén nanocsöveket.

Bár az APAO a keverékek kristályolvadási entalpiáját összességében a tiszta PP-hez képest csökkentette, a PP fázisra vonatkoztatott kristályolvadási entalpiát ellenben megnövelte (3. ábra, 1. táblázat), ami azt jelzi, hogy a kis APAO molekulák a PP molekulák mozgását megkönnyítve segítették azok kristályos fázisba rendeződését [20, 21]. A kristályosodási entalpiában ez a hatás kevésbé figyelhető meg, mivel a DSC vizsgálat során a hűtési sebesség kisebb volt, mint a feldolgozás során,



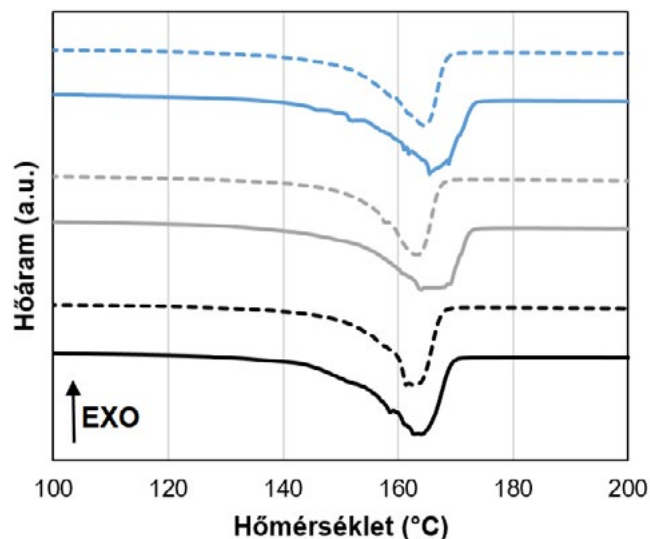
△ 2. ábra: A belső keverőben készült, 5 m% CNT-t tartalmazó PP (a) és VP703 (b) kriogén töretfelületéről készült elektronmikroszkópos képek

1. táblázat: A DSC vizsgálat eredményei

Anyag	Nyújtási arány	Kristályolvadási hőmérséklet (°C)	Kristályolvadási entalpia (J/g)	Kristályosodási hőmérséklet (°C)	Kristályosodási entalpia (J/g)
PP ref.	1	164	78,4	120	93,9
PP ref.	6	164	95,3	nem mért	nem mért
PP ref.	10	165	95,7	nem mért	nem mért
PP/VP703	1	163	76,3	118	85,0
PP/VP703	6	163	91,3	nem mért	nem mért
PP/VP703	10	164	90,0	121	94,2
PP/VP703/CNT	1	163	77,2	122	86,0
PP/VP703/CNT	6	164	94,0	nem mért	nem mért
PP/VP703/CNT	10	164	89,5	122	94,8

így a PP molekuláknak az APAO molekulák nélkül is elegendő idő állt rendelkezésre a kristályos fázisok kialakítására.

A nanocsövek a PP/VP703 blendekhez képest alig növelték a kristályolvadási és kristályosodási entalpiákat (sőt, $\lambda=10$ nyújtási arány esetében a kristályolvadási entalpiát még csökkentették is), annak ellenére, hogy a szakirodalom szerint a nanocsövek jelentős göcképző hatással bírnak. Mivel a nanocsöveket eredetileg APAO mátrixba kevertük bele, ez arra enged következtetni, hogy az ikercsigás extrúzió során egy APAO-ból álló határfázis maradt a nanocsövek körül, ami megakadályozta, hogy a nanocsövek göcképzőként funkcionáljanak és a PP körülöttük kristályosodni kezdjen (az APAO pedig ataktikus mivolta miatt eleve képtelen kristályos fázis kialakítására).



DSC, első felfűtés

- PP ref., nyújtatlan
- PP ref., $\lambda=10$
- PP/APAO, nyújtatlan
- PP/APAO, $\lambda=10$
- PP/APAO/CNT, nyújtatlan
- PP/APAO/CNT, $\lambda=10$

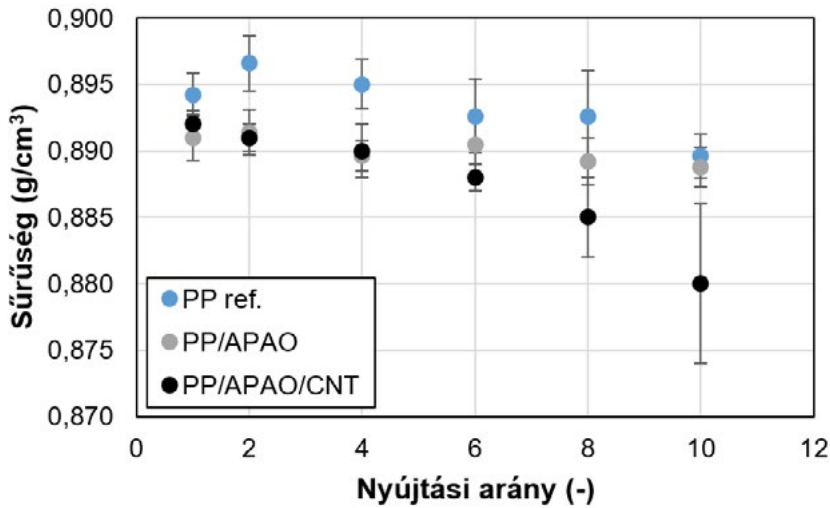
△ 3. ábra: A nyújtatlan és a $\lambda=10$ nyújtási aránnyal nyújtott minták DSC görbéi

A tiszta polipropilén szalagok esetében a sűrűség $\lambda=8$ nyújtási arányig nem változott számottevő mértékben, $\lambda=10$ -nél azonban kismértékben csökkent, feltehetően a mikroüreg-képződés miatt (4. ábra). A nyújtott PP/VP703 keverékek sűrűsége ezzel szemben még nagyobb nyújtási arányok esetében sem csökkent számottevő mértékben, feltehetően azért, mert a kis APAO molekulák a PP molekuláinak mozgását a nyújtás közben megkönnyítették, így kisebb mennyiségben alakultak ki mikroüregek [20, 21]. A PP/VP703/CNT nanokompozitok sűrűsége azonban a nyújtás növelésével jelentősen csökkent. Ezt feltehetően az okozta, hogy a nanocsövek körül a keverés ellenére megmaradt az APAO fázis, amely a nanocsövek és a befoglaló mátrix adhéziós kapcsolatát rontotta, amely a nyújtás során kedvezett a mikroüreg-képződésnek.

Az 5. ábra a jellemző szakítógörbét mutatja be. Megfigyelhető, hogy a várakozásoknak megfelelően a nyújtás növelte a szilárdságot és csökkentette a szakadási nyúlást. A görbékben nem figyelhetők meg a nyakképződés jelei, továbbá a szalagok már $\lambda=2$ nyújtási arány esetén is pillanatszerű tönkremenetelt szenvedtek.

Az APAO hozzákeverése a polipropilén nyújtási irányban mért szakítószilárdságát nem változtatta számottevő mértékben (5. ábra), ellenben a szén nanocsövek $\lambda=8$, de különösen $\lambda=10$ nyújtási arány esetében csökkentették a szakítószilárdságot. Ennek oka a nyújtás során kialakuló mikroüregek lehetnek, amelyek a szakítóvizsgálatkor repedések kiindulópontjaiként szolgáltak. A nanocsövek a kisebb nyújtási arányok tartományában sem növelték meg a szakítószilárdságot, mivel a nanocsövek körülötti, gyenge mechanikai tulajdonságokkal bíró APAO réteg nem tette lehetővé a nanocsövekre történő terhelésátadást, így a nanocsövek erősítő potenciálja kihasználatlan maradt. Bár kisebb nyújtási arányok esetén az APAO a lágyító hatása miatt jelentősen megnövelte a nyújtott szalagok szakadási nyúlását, a PP/VP703/CNT keverékek esetében a szakadási nyúlás nem haladta meg a tiszta PP értékét.

A szakítóvizsgálatot keresztirányban (a nyújtási irányra merőlegesen) kivágott próbatesteken is elvégeztük, azonban ebben az esetben a nagy szórások miatt semmiféle tendencia nem volt megfigyelhető. A várakozásoknak megfelelően a keresztirányban mért szakítószilárdság a nyújtatlan polipropilén 36 ± 2 MPa-os szakítószilárdságát sem érte el ($\lambda=2$ nyújtási aránynál 15-20 MPa között volt). $\lambda=6$ -nál nagyobb nyújtási arányok esetében a



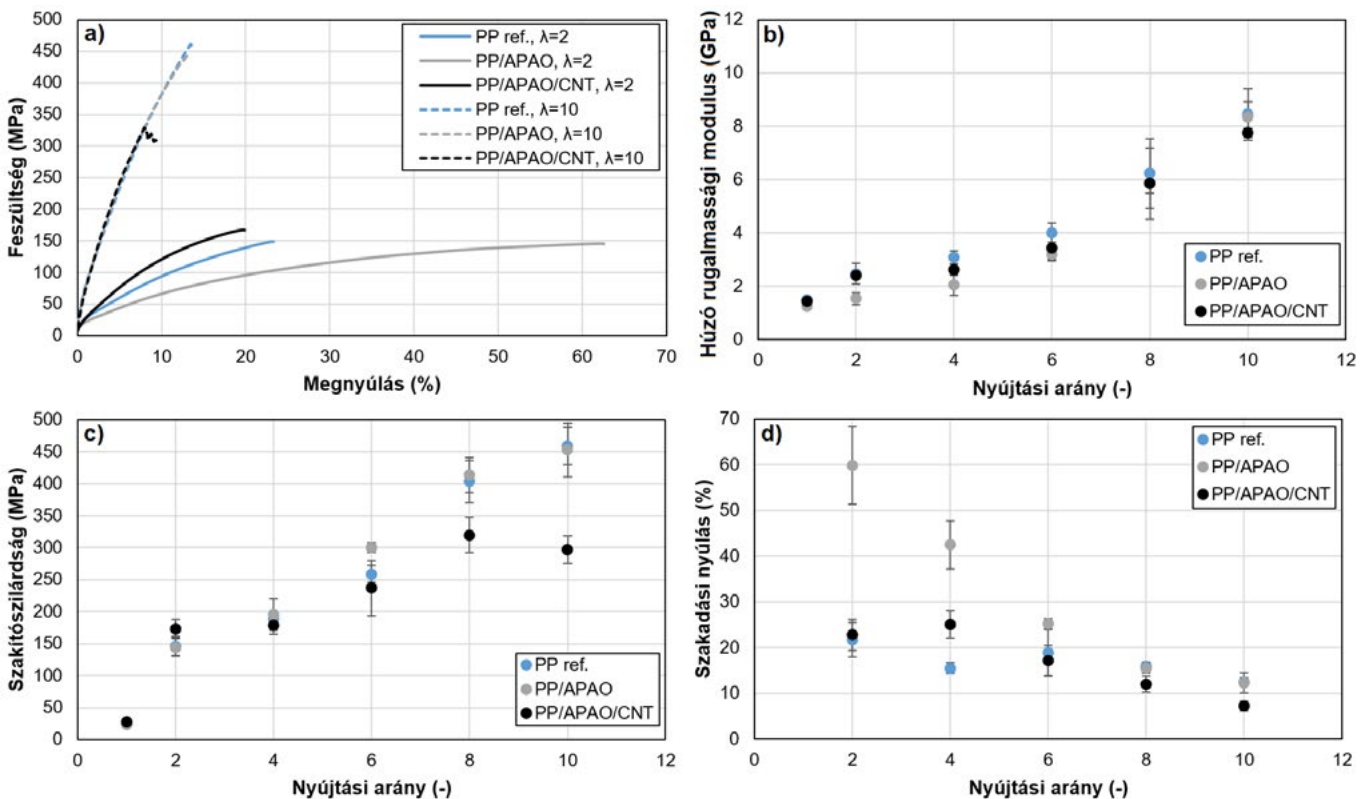
4. ábra: A különböző nyújtási aránnyal nyújtott minták sűrűsége

keresztirányú szakítóvizsgálat nem volt elvégezhető, mivel a szalagok fibrillálódása lehetetlenné tette a próbatestek kivágását.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

5 m% szén nanocsövet belső keverőben amorf poli-alfa-olefinben elosztatva alakítottunk ki mesterkeveréket, amelyhez ikercsigás extruderben polipropilént adagolva 0,2 m% szén nanocsövet tartalmazó nanokompozitot hoztunk létre. A nanokompozitból készült fóliákat folyamatos üzemi nyújtósoron különböző nyújtási arányokkal nyújtottuk meg.

A belső keverőben az APAO-ban kialakuló nagy nyírás miatt a szén nanocsövek jól eloszthatók voltak, ellentétben a tiszta polipropilén mátrixszal, amelyben a keverést követően mikrométeres nagyságrendű nanocső aggregátumok maradtak. Az amorf poli-alfa-olefin önmagában nem befolyásolta a nyújtott szalagok tulajdonságait számottevő mértékben, a nanocsövek hatására azonban a nyújtott szalagok tulajdonságai romlottak. Mivel a nanocsövek kristálygócképző tulajdonsága a differenciális pásztázó kalorimetriával nem volt kimutatható, a tulajdonságcsökkenés oka feltehetőleg az ikercsigás extrúziót követően a nanocsövek körül maradt APAO réteg, amely gyenge szilárdsági jellemzői miatt csökkentette a szén nanocsövek és a polipropilén mátrix közötti kapcsolatot.



5. ábra: A nyújtott és nyújtatlan fóliák jellemző szakítógörbéi (a), valamint rugalmassági moduluszuk (b), szakítószilárdságuk (c) és szakadási nyúlásuk (d) a nyújtási arány függvényében

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A cikk megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00335 pályázata támogatta.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Karger-Kocsis, J.; Bárány, T. (ed.): Polypropylene Handbook. Cham, Switzerland, Springer Nature (2019).
- [2] Fourné, F.: Synthetic fibers: Machines and equipment, manufacture, properties. Hanser, Cincinnati, USA (1985).
- [3] Pinnock, P. R.; Ward, I. M.: Mechanical and optical anisotropy in polypropylene fibres. *British Journal of Applied Physics*, 17, 575 (1966).
- [4] Owen, A. J.; Ward, I. M.: Mechanical anisotropy in oriented polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 7, 417-430 (1973).
- [5] De Candia, F.; Russo, R.; Vittoria, V.; Iannelli, P.: Molecular orientation in drawn smectic and crystalline isotactic polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 28, 974-981 (1988).
- [6] Ward, I. M.: Structure and properties of oriented polymers. Springer Science & Business Media, Dordrecht, The Netherlands (1997).
- [7] McLeod, M. A.: Drawing forces and film properties in semi-sequentially stretched polypropylene. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 22, 275-286 (2006).
- [8] Hamza, A. A.; Fouda, I. M.; Sokkar, T. Z. N.; El-Bakary, M. A.: Effect of annealing on the optical and mechanical properties of cold drawn polypropylene fibres. *Polymer International*, 39, 129-140 (1996).
- [9] Krassig, H.: Film to fiber technology. *Macromolecular Reviews, Part D: Journal of Polymer Science*, 12, 321-410 (1977).
- [10] Schmidt, P.; Baldrian, J.; Scudla, J.; Dybal, J.; Raab, M.; Eichhorn, K. J.: Structural transformation of polyethylene phase in oriented polyethylene/polypropylene blends: A hierarchical structure approach. *Polymer*, 42, 5321-5326 (2001).
- [11] Kormendy, E.; Marcincin, A.; Hricova, M.; Kovacic, V.: Phase morphology of polypropylene-polyethylene terephthalate blend fibres. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 13, 20-23 (2005).
- [12] Peterlin, A.: Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*, 6, 490-508 (1971).
- [13] Jayanarayanan, K.; Jose, T.; Thomas, S.; Joseph, K.: Effect of draw ratio on the microstructure, thermal, tensile and dynamic rheological properties of insitu microfibrillar composites. *European Polymer Journal*, 45, 1738-1747 (2009).
- [14] Apostolov, A. A.; Evstatiev, M.; Denchev, Z.; Friedrich, K.; Fakirov, S.: Effect of composition on transcrystallization with reorientation of polypropylene in drawn PET/PP blend. *Journal of Materials Science*, 42, 1245-1250 (2007).
- [15] Trottier, A. M.; Zwanziger, J. W.; Murthy, N. S.: Amorphous orientation and its relationship to processing stages of blended polypropylene/polyethylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 4047-4057 (2008).
- [16] Speranza, V.; Liparoti, S.; Pantani, R.: A method to obtain the quantitative orientation of semicrystalline structures in polymers by atomic force microscopy. *Express Polymer Letters*, 15, 1114-1125 (2021).
- [17] Yamada, K.; Kamezawa, M.; Takayanagi, M.: Relationship between orientation of amorphous chains and modulus in highly oriented polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 49-60 (1981).
- [18] Alcock, B.; Cabrera, N. O.; Barkoula, N. M.; Peijs, T.: The effect of processing conditions on the mechanical properties and thermal stability of highly oriented PP tapes. *European Polymer Journal*, 45, 2878-2894 (2009).
- [19] Sustic, A.: Amorphous Poly Alpha Olefin (APAO) Based Hot Melts, ASC Hot Melt Short Course, New Orleans, United States, 2016.
- [20] Chen, J. H.; Tsai, F. C.; Nien, Y. H.; Yeh, P. H.: Isothermal crystallization of isotactic polypropylene blended with low molecular weight atactic polypropylene. Part I. Thermal properties and morphology development. *Polymer*, 46, 5680-5688 (2005).
- [21] Chen, J. H.: Isothermal crystallization kinetics and morphology development of isotactic polypropylene blends with atactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1093-1104 (2007).
- [22] Jose, M. V.; Dean, D.; Tyner, J.; Price, G.; Nyairo, E.: Polypropylene/carbon nanotube nanocomposite fibers: Process-morphology-property relationships. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3844-3850 (2007).
- [23] Deng, H.; Bilotti, E.; Zhang, R.; Peijs, T.: Effective reinforcement of carbon nanotubes in polypropylene matrices. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 30-41 (2010).