

УДК 539.2:537.31

10.15407/polymerj.41.02.116

## Вплив нанонаповнювача на механізм кристалізації систем на основі поліпропілену та аеросилу

*P.B. Дінжос<sup>1</sup>, Е.А. Лисенков<sup>1</sup>, Н.М. Фіалко<sup>2</sup>, В.В. Клепко<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Миколаївський національний університет імені В.О. Сухомлинського вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна

<sup>2</sup>Інститут технічної теплофізики НАН України вул. Марії Капніст (Желябова), 2а, Київ, 03057, Україна

<sup>3</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна

*Неізотермічна кристалізація чистого ізотактичного гомополімеру поліпропілену і нанокомпозитів, що містять 0,2÷1,0 % аеросилу, досліджено стандартним методом ДСК при охолодженні систем із розплаву з постійною швидкістю. Аналіз параметрів кристалоутворення, отриманих із залежностей швидкості охолодження і площ під екзотермами кристалізації, показав збільшення бар'єру кристалоутворення для ламелярної кристалізації поліпропілену в просторі між сусідніми наночастинками нескінченного кластера нанокомпозиту, що відповідає сильному обмеженню транспорту сегментів ланцюга поліпропілену в області кристал/розплав. Дані валової кристалізації нанонаповненого поліпропілену підтвердили припущення, що кристалізація відбувається за двома механізмами: початкової кристалізації (незбуреної) і вторинної (збуреної, обмеженої).*

**Ключові слова:** кінетика кристалізації, нанокомпозити, показник Аврамі, аеросил, поліпропілен.

### Вступ.

Полімерні нанокомпозити, як новий клас матеріалів, є об'єктами інтенсивних досліджень протягом останнього десятиліття [1]. Зростання інтересу до вивчення таких систем пояснюється тим, що вони мають кращу механічну стійкість і вищу термостабільність у порівнянні з ненаповненими полімерами. Покращення характеристик полімеру відбувається вже при введенні малої кількості наповнювача (~1–2 %) [2].

Відомо, що деякі неорганічні наповнювачі, які дисперговані у полімерну матрицю, зазвичай слугують нуклеаційними агентами, тобто центрами, які прискорюють кристалізацію [3, 4]. Тому, залежність кристалізації термопластичних полімерів від умов введення та характеру розподілу наповнювача при виготовленні нанокомпозитів є надзвичайно важливою характеристикою. Так, вплив нанонаповнювача на кристалізацію полімеру досліджено у роботі [5] на прикладі системи поліетилен (ПЕ)–наноглина. Показано, що наноглина прискорює утворення зародків кристалізації і спричиняє сферичний ріст кристалітів, причому цей ефект більш виражений за низького вмісту нанонаповнювача. У роботі [6] отримані подібні ефекти для системи на основі ПЕ та одношарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Також була зафіксована висока нуклеаційна

активність ВНТ, які сприяли зростанню швидкості кристалізації та приводили до зниження розмірності кристалітів зі сферичної на дископодібну. У роботі [7], для системи поліпропілен–наношаруватий гідротальціт було показано, що введення наповнювача приводить до зростання кристалічності та прискорення росту сферолітів. У роботі [8] на прикладі системи ПЕ–ВНТ показано, що введення нанонаповнювача спричиняло підвищення температури і зниження енергії активації при кристалізації. Крім того, значення показників Аврамі були низькими для нанокомпозитів порівняно з ненаповненим ПЕ. Введення ВНТ прискорювало кристалізацію ПЕ, зменшуючи розміри кристалітів і змінюючи їх морфологію.

Однак, через низьку щільність концентраційних рядів деякі ефекти впливу нанонаповнювача на механізми кристалізації залишаються не вивченими. Тому метою цієї роботи було вивчення впливу наповнювача на механізми кристалоутворення і ріст кристалів у пе-реохолодженному розплаві нанокомпозиту поліпропілен–аеросил.

### Експериментальна частина.

Для дослідження кінетики кристалізації нанокомпозитів використовували системи на основі поліпропілену

(ПП) та пірогенного аеросилу.

Поліпропілен  $M_w = 300000$  був обраний полімерною матрицею. Пірогений аеросил (A-175) виробництва Ltd. «Evonik» (Німеччина). Питома поверхня  $175 \text{ m}^2/\text{г}$ , зовнішній діаметр  $\langle d \rangle \approx 40 \text{ нм}$ . Зразки були виготовлені методом змішування у розплаві за температурі  $200^\circ\text{C}$  за допомогою екструдера. Вміст наповнювача становив  $0,2 \div 1,0\%$  мас. (далі %).

Кінетику неізотермічної кристалізації вивчали за допомогою екзотерм кристалізації, які отримували, використовуючи диференціальний сканувальний калориметр Perkin Elmer DSC-2 (модифікований та оснащений програмним забезпеченням IFA GmbH, Ulm). Кожен зразок перед охолодженням попередньо нагрівали приблизно на  $50 \text{ K}$  вище за температуру плавлення ( $T_m \approx 440 \text{ K}$ ), витримували 3 хв, а потім охолоджували у стандартному режимі ДСК до  $T = 360 \text{ K}$  за однієї з п'яти швидкостей  $v_{kp}$  (від 0,5 до  $20,0 \text{ K}/\text{хв}$ ).

#### Результати дослідження та їх обговорення.

##### Параметри кристалоутворення.

Екзотерми кристалізації для ненаповненого ПП і нанокомпозитів, які містять різну кількість аеросилу

(рис. 1), відраховували від температури початку (тобто, початку кристалоутворення) кристалізації ( $T_N$ ) і проходили через температуру максимальної швидкості кристалізації ( $T_{max}$ ); як очікується,  $T_N$  і  $T_{max}$  зменшилися зі збільшенням швидкості охолодження  $q^-$ .

Як показано в [9–11], залежності швидкості охолодження від  $T_N$  повинні задовольняти таке рівняння:

$$\ln\{q[(m+1)T_N - T_m^0](T_m^0)^m/T_N^2(\Delta T)^{m+1}\} = \ln(K_m/a_m) - a_m(T_m^0)^m/T_N(\Delta T)^m, \quad (1)$$

де:  $T_m^0$  – рівноважна температура плавлення;  $\Delta H_m^0$  – відповідна ентальпія плавлення “нескінченно великих” кристалів полімеру;  $\Delta T = T_m^0 - T_N$  – ступінь переохолодження;  $a_m = Z_m / k(\Delta H_m^0)^m$  – зведений параметр нуклеації;  $m$  – безрозмірне ціле, що залежить від розмірності кристалоутворення (тобто  $m = 1, 2$  чи  $4$  для випадків поверхневої, двовимірної нуклеації; блокової, чи тривимірної нуклеації; кристалоутворення в напруженій матриці відповідно);  $Z_m$  – бар’єр кристалоутворення;  $K_m \sim \exp(-\Delta E/kT_N)$  – зведений транспортний бар’єр (зазвичай прийнятий температурно-незалежним в області  $T_m^0$ );  $\Delta E$  – відповідна ентальпія активації;  $k$  – стала Больцмана. На рис. 2 змодельована кристалізація для двох

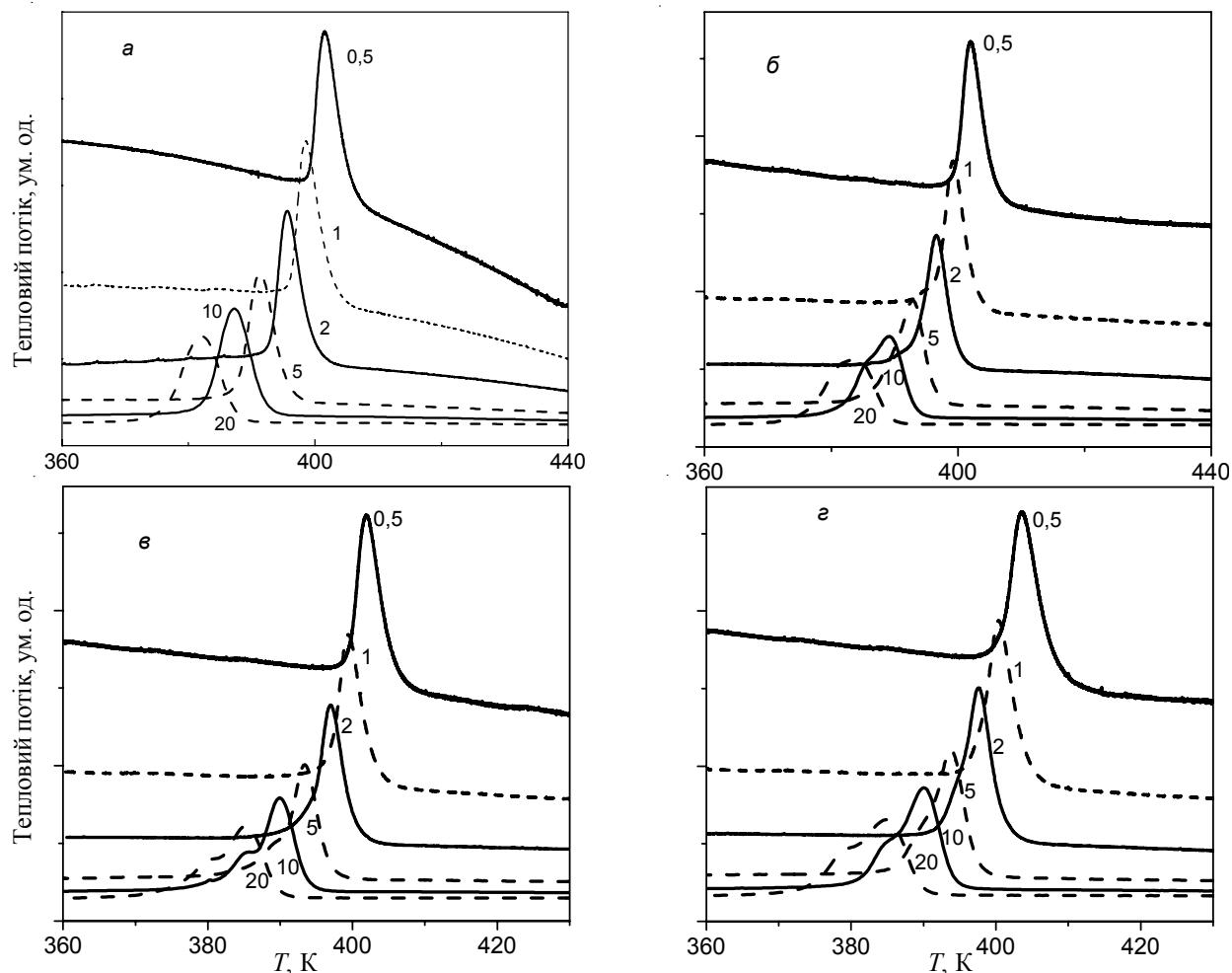


Рис. 1. Екзотерми кристалізації для ненаповненого ПП (a) та нанокомпозитів, які містять: 0,2 (б), 0,3 (с) і 1,0 % аеросилу (д); числа біля кривих ДСК вказують відповідні швидкості охолодження (у  $\text{K}/\text{хв}$ )

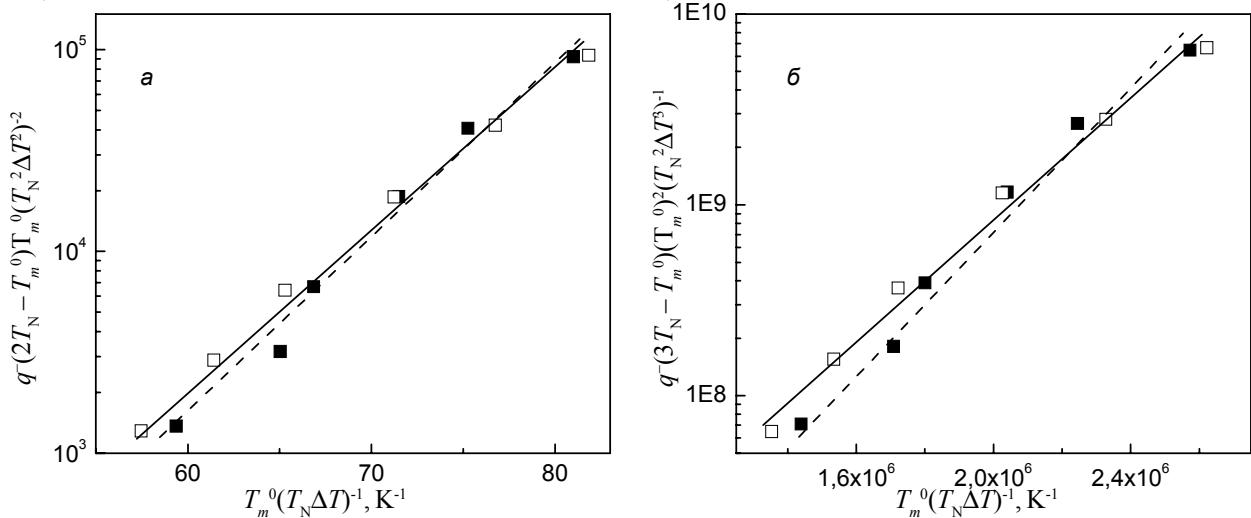


Рис. 2. Збіги експериментальних значень  $T_N^0$  за різних швидкостей охолодження з рівняння (1) для ненаповненого ПП (незафарбовані квадрати) та ПП+1 % аеросилу (зафарбовані квадрати), де  $m = 1$  (а) та  $m = 2$  (б)

моделей нуклеації. Для кожного зразка кореляція даних для обох режимів кристалізації була допустима (коєфіцієнти кореляції  $R > 0,91$ ) (у розрахунках прийнята  $T_m^0 = 461 \text{ K}$  [12]).

Більш високі значення  $a_m$  для нанокомпозиту припускають невелике збільшення бар'єру кристалоутворення для ламелярної кристалізації ПП в об'ємі, обмеженому двома сусідніми наночастинками нескінченного кластера, у той час як нижчі значення  $K_m$  (а, отже, великі значення  $\Delta E$ ), ймовірно, пов'язані з обмеженнями транспорту сегментів ПП через поверхню розділу розплав/кристал. Отримані результати підтверджують співіснування в переохолодженню розплаві нанокомпозиту первинних областей кристалоутворення, характерних для чистого ПП і областей кристалоутворення іншої природи.

#### Кінетика кристалізації.

Гладкі унімодальні екзотерми кристалізації для ненаповненого ПП (рис. 1а) були проаналізовані в рамках

стандартного рівняння Колмогорова–Аврамі [9, 10, 12]:

$$\alpha(\theta) = 1 - \exp[-K_n \theta^n], \quad (2)$$

де:  $\alpha(\theta)$  – об'ємна частка розплаву, що перейшла у кристал за приведений час  $\theta$  ( $\text{y K}$ );  $K_n$  – ефективна константа швидкості ( $\text{y K}^{-n}$ );  $n$  – безрозмірний параметр форми. Як видно з рис. 3, експериментальні дані за всіх швидкостей охолодження ( $q^-$ ) відповідають рівнянню (3), як видно із надзвичайно низьких значень статистичного параметра ( $\chi^2$ ) (таблиця). Більшість розрахункових значень нецілочисельного параметра форми  $n$  лежать у відносно вузькому інтервалі між 4 і 5, що відповідає припущення про ідентичний механізм кристалоутворення і зростання кристалів у всьому діапазоні значень  $q^-$ . Фактично, судячи з відповідного значення  $\chi^2$  (таблиця), якість збігу даних помітно не погіршилася, коли нецілочисельний параметр  $n$  був змінений на ціле значення  $n = 5$ .

На відміну від ненаповненого ПП, екзотерми кристалізації для системи ПП+1 % аеросилу (рис. 1г) виявилися

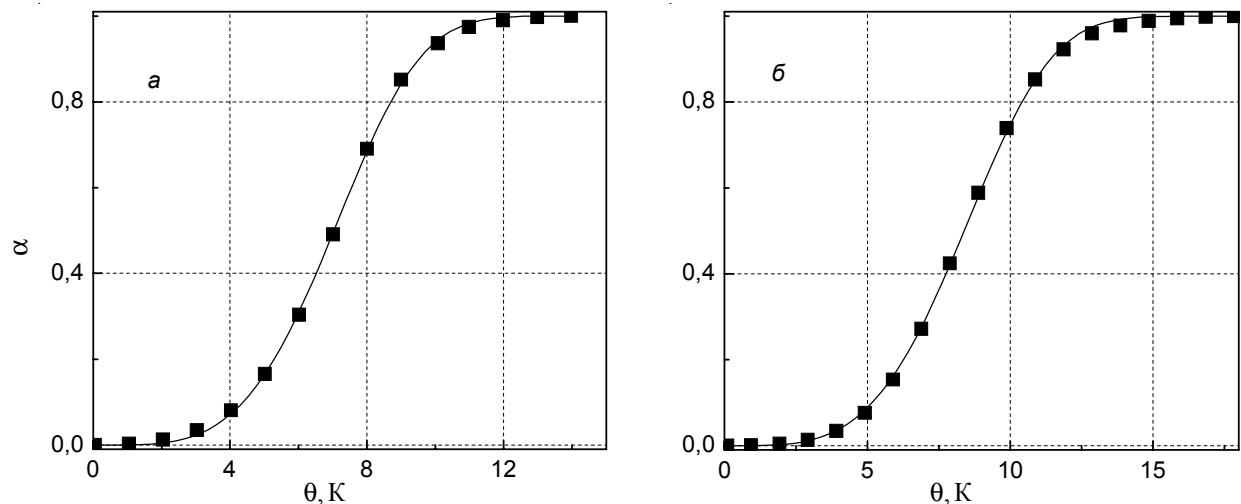


Рис. 3. Відповідність експериментальних екзотерм для ненаповненого ПП з рівняння (2) за швидкості охолодження 0,5 (а) та 20 K/h (б)

Таблиця. Параметри структуроутворення для рівнянь (2), (2a) та (2б)

| $q^-/K \text{ хв}^{-1}$ | Рівняння (2) |                     |               | Рівняння (2a) |       |                         | Рівняння (2б) |      |                      |       |              |
|-------------------------|--------------|---------------------|---------------|---------------|-------|-------------------------|---------------|------|----------------------|-------|--------------|
|                         | $n$          | $10^5 K_n / K^{-n}$ | $10^5 \chi^2$ | $f$           | $n''$ | $10^5 K_n'' / K^{-n''}$ | $10^5 \chi^2$ | $f$  | $10^5 K_n' / K^{-5}$ | $n''$ | $\theta''/K$ |
| ПП                      |              |                     |               |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| 0,5                     | 5,1          | 5                   | 24            |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| 1                       | 5,1          | 12                  | 17            |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| 2                       | 5,0          | 16                  | 12            |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| 5                       | 4,9          | 13                  | 5             |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| 10                      | 4,9          | 24                  | 5             |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| 20                      | 4,7          | 19                  | 18            |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| ПП+0,2% аеросилу        |              |                     |               |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| 0,5                     | 4,9          | 213                 | 78            | 0,78          | 4,6   | 689                     | 37            | 0,77 | 12                   | 4,5   | 2,1          |
| 1                       | 4,9          | 205                 | 67            | 0,78          | 4,4   | 622                     | 39            | 0,76 | 14                   | 4,5   | 1,8          |
| 2                       | 4,8          | 195                 | 75            | 0,79          | 4,2   | 751                     | 24            | 0,76 | 16                   | 4,3   | 1,6          |
| 5                       | 4,8          | 168                 | 64            | 0,82          | 4,1   | 730                     | 15            | 0,80 | 23                   | 4,2   | 1,9          |
| 10                      | 4,6          | 154                 | 61            | 0,80          | 4,0   | 690                     | 23            | 0,81 | 21                   | 4,1   | 1,6          |
| 20                      | 4,5          | 148                 | 64            | 0,81          | 4,0   | 630                     | 27            | 0,82 | 23                   | 4,1   | 1,4          |
| ПП+1% аеросилу          |              |                     |               |               |       |                         |               |      |                      |       |              |
| 0,5                     | 5,0          | 243                 | 81            | 0,79          | 3,3   | 597                     | 29            | 0,76 | 3                    | 3,2   | 1,9          |
| 1                       | 5,0          | 216                 | 84            | 0,79          | 3,3   | 589                     | 31            | 0,79 | 2                    | 3,2   | 1,9          |
| 2                       | 4,8          | 203                 | 74            | 0,77          | 3,2   | 524                     | 21            | 0,82 | 3                    | 3,1   | 2,0          |
| 5                       | 4,8          | 201                 | 75            | 0,83          | 3,1   | 536                     | 40            | 0,81 | 9                    | 3,0   | 1,6          |
| 10                      | 4,6          | 197                 | 62            | 0,81          | 3,1   | 519                     | 23            | 0,81 | 8                    | 3,0   | 1,4          |
| 20                      | 4,5          | 164                 | 59            | 0,82          | 3,0   | 504                     | 34            | 0,84 | 6                    | 2,9   | 1,8          |

не тільки значно ширшими, але також і бімодальними (особливо за високих швидкостей охолодження). Крім того, значення параметра  $n$  зменшилися, їх розкид збільшився і відповідність даних рівняння (2) погіршилась (тобто  $\chi^2$  параметр різко збільшився) з ростом  $q^-$  (рис. 4 і таблиця). Ці результати розглядали як доказ прийнятого співіснування двох принципово різних поверхонь кристалоутворення в переохолодженню розплаві ПП нанокомпозиту. Тому, експериментальні дані для системи, яка містить 1 % аеросилу, розглядали, припускаючи, що сумарний ступінь перетворення полімеру

є суперпозицією двох внесків, кожен з яких описується окремим рівнянням (2) із власної ефективної постійної швидкості і параметром форми [13]:

$$a(\theta) = f \left[ 1 - \exp(-K_n' \theta^{n'}) \right] + (1-f) \left[ 1 - \exp(-K_n'' \theta^{n''}) \right]. \quad (2a)$$

У рівнянні (2a),  $f$  – внески першого і другого механізмів (символи з одним і двома штрихами відповідно); значення параметрів методу найменших квадратів показані в таблиці (у розрахунках прийняте  $n' = 5$  для всіх швидкостей охолодження). Як і очікувалося, відповідність даних з рівняння (2a) стало значно

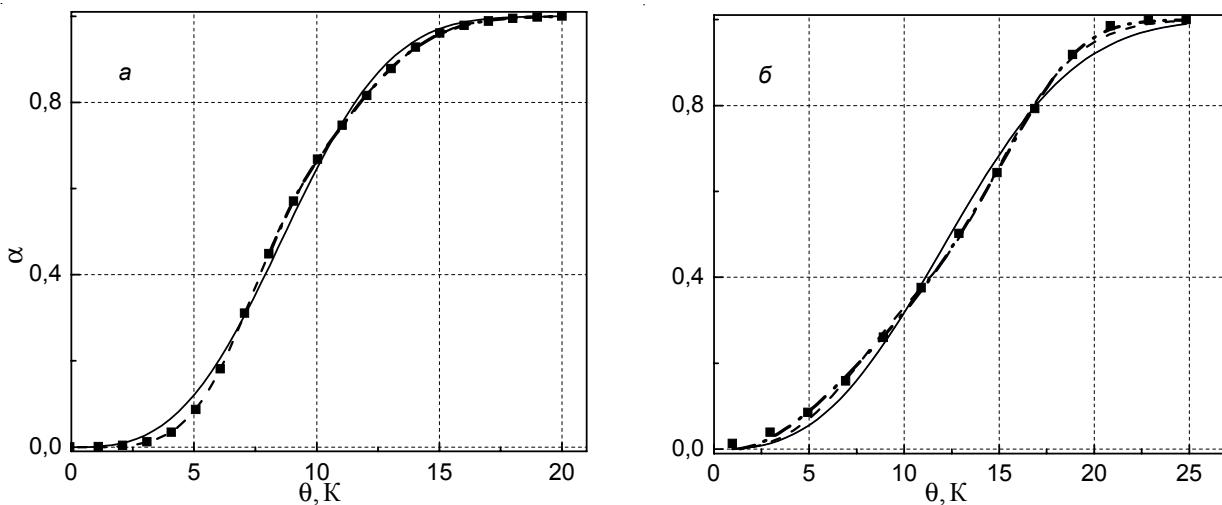


Рис. 4. Відповідність експериментальних екзотерм для ПП+1 % аеросилу з рівняння (2) (суцільні лінії), (2a) (пунктирні лінії) і (2б) (штрих-пунктирна лінія) за швидкості охолодження 0,5 (а) та 20,0 К/хв (б)

кращим (рис. 4 і таблиця). Очевидно, походження цієї невідповідності закладене у рівняння (2a) через одночасний початок обох типів кристалоутворення, тоді як вид екзотерм кристалізації для ПП, наповненого 1 % аеросилу (зокрема поява другого піка за високих  $q$  на рис. 1 $\sigma$ ) показує, що початок другого механізму трохи відстає за часом.

Для пояснення цього запізнення рівняння (2a) було переписано зі зміною параметра  $\theta''$  [3]:

$$a(\theta) = f \left[ 1 - \exp(-K_n \theta^{n'}) \right] + (1-f) \left[ 1 - \exp(-K_n (\theta - \theta'')^{n'}) \right]. \quad (2b)$$

Як видно з рис. 4 і таблиці, експериментальні дані для ПП + 1 % аеросилу для всіх швидкостей охолодження щонайкраще задовольняють рівняння (3b), де значенням параметрів можна надати фізичну інтерпретацію. Фактично, низькі значення  $n'$ , що коливаються близько 3, є наслідком значних стеричних перешкод для другого механізму кристалоутворення (у порівнянні з  $n' = 5$  для безперешкодного кристалоутворення, прийнятого для першого механізму); в результаті, майже для всіх швидкостей охолодження (крім випадку  $q = 10 \text{ К/хв}$ ) початок другого механізму зміщений на  $\theta'' = 1-2 \text{ K}$  у бік низьких температур.

Слід зазначити, що за другої стадії кристалізації експериментальні екзотерми кристалізації розглядали в припущені наявності двох механізмів кристалоутворення, перший з яких пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці (що реалізується на флюктуаціях густини полімеру) і другий – з кристалізацією,

центраторами якої стають частинки наповнювача. Отримані дані (таблиця) свідчать про те, що для композитів на основі ПП, наповнених 0,2 і 1,0 % аеросилу, реалізуються механізми напруженої матриці і об'ємний (тривимірний) відповідно.

### Висновки.

У результаті проведеної роботи вивчено вплив наповнювача на механізми кристалоутворення і ріст кристалів у переохолодженному розплаві нанокомпозиту поліпропілен–аеросил. Аналіз параметрів кристалоутворення, отриманих із залежностей швидкості охолодження зразків від площин під екзотермами кристалізації, показав збільшення бар'єру кристалоутворення ламелярної кристалізації ПП в об'ємі між сусідніми наночастинками нескінченного кластера нанокомпозиту, що відповідає сильним обмеженням транспорту сегментів ПП через поверхню розділу розплав/кристаліт. Кінетика кристалізації для системи, яка містить 1 % аеросилу, підтвердила припущення про суперпозицію внесків початкового (безперешкодного), і вторинного (обмеженого) механізмів кристалоутворення відповідно. Отримані результати підтвердили співіснування в переохолодженному розплаві ПП нанокомпозиту початкового механізму кристалоутворення, характерного для ненаповненого ПП, і принципово інших областей кристалоутворення. Для композитів на основі ПП, наповнених 0,2 і 1,0 % аеросилу реалізовані механізми напруженої матриці і об'ємний (тривимірний) відповідно.

## Література

1. Puggal S., Dhall N., Singh N., Litt M.S. A Review on Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Mechanical Properties. Indian Journal of Science and Technology. 2016, **9**, no. 4: doi: 10.17485/ijst/2016/v9i4/81100. <https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i4/81100>
2. Müller K., Bugnicourt E., Latorre M. et al. Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields. Nanomaterials. 2017, **7**, no. 4: 74-1–74-47.
3. Privalko V.P., Dinzhos R.V., Privalko E.G. Enthalpy relaxation in the cooling/heating cycles of polypropylene/organosilica nanocomposites I: Non-isothermal crystallization. Thermochimica Acta. 2005, **432**: 76–82.
4. Hao W., Yang W., Cai H., Huang Y. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/silicon nitride nanocomposites. Polymer Testing. 2010, **29**: 527–533. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.03.004>
5. M. Abareshi, S. M. Zebarjad and E.K. Goharshadi. Non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene-clay nanocomposites prepared by high-energy ball milling. Bull. Mater. Sci. 2014, **37**, no. 5: 1113–1121. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0051-0>
6. Iguchi M., Watanabe Y. Kinetics of the epitaxy and the over-growth of polyoxymethylene from molten state on needle-like single-crystals. Br. Polymer J. 1977, **9**: 251–257. <https://doi.org/10.1002/pi.4980090316>
7. Hagenmueller R., Fischer J.E., Winey K.I. Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Nucleating and Templating Polyethylene Crystallites. Macromolecules. 2006, **39**: 2964–2971. <https://doi.org/10.1021/ma0527698>
8. Zheng Y., Chen Y. Preparation of polypropylene/Mg-Al layered double hydroxides nanocomposites through wet pan-milling: non-isothermal crystallization behaviour. R. Soc. open sci. 2018, **5**: 171070-1–171070-17. <https://doi.org/10.1098/rsos.171070>
9. de Menezes B.R.C., Campos T.M.B., do Amaral Montanheiro T.L. et al. Non-Isothermal Crystallization Kinetic of Polyethylene/Carbon Nanotubes Nanocomposites Using an Isoconversional Method. J. Compos. Sci. 2019, **3**: 21-2–21-18.
10. Privalko V.P., Kawai T., Lipatov Yu.S. Crystallization of filled nylon 6. III. Non-isothermal crystallization. Colloid & Polymer Sci. 1979, **257**: 1042–1048. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0051-0>
11. Privalko V.P., Kawai T., Lipatov Yu.S. Crystallization of filled nylon 6. III. Non-isothermal crystallization. Colloid & Polymer Sci. 1979, **257**: 1042–1048. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0051-0>

- 10.1007/BF01761115  
12. Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. Polymer. 1971, **12**: 150–158. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(71\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90041-3)  
13. Wunderlich B. Macromolecular physics. Vol. 3, Crystal melting. New York; London: Academic Press, 1980, 363 p.  
14. Privalko V.P., Dinzhos R.V., Privalko E.G., Usenko A.A. Nonisothermal Crystallization of the Polypropylene/Organosilica Nanocomposite. J. of Macromol. Sci., Part B: Physics. 2005, **43**, no. 4: 859–869. <https://doi.org/10.1081/MB-120030909>

Надійшла до редакції 18 березня 2019 р.

## Влияние нанонаполнителя на механизм кристаллизации систем на основе полипропилена и аэросила

Р.В. Динжос<sup>1</sup>, Э.А. Лысенков<sup>1</sup>, Н.М. Фіалко<sup>2</sup>, В.В. Клепко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Николаевский национальный университет имени В.А. Сухомлинского  
24, ул. Никольская, Николаев, 54030, Украина

<sup>2</sup>Институт технической теплофизики НАН Украины  
2а, ул. Марии Кагнист (Желябова), Киев, 03057, Украина

<sup>3</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Неизотермическая кристаллизация чистого изотактического гомополимера полипропилена и нанокомпозитов, содержащих 0,2 ÷ 1,0 % аэросила, была исследована стандартным методом ДСК при охлаждении систем с расплава с постоянной скоростью. Анализ параметров кристаллообразования, полученных из зависимостей скорости охлаждения и площадей под экзотермами кристаллизации, показал увеличение барьера кристаллообразования для ламеллярной кристаллизации полипропилена в пространстве между соседними наночастицами бесконечного кластера нанокомпозита, что соответствует сильному ограничению транспорта сегментов цепи полипропилена в области кристалл/расплав. Данные валовой кристаллизации нанонаполненного полипропилена подтвердили предположение, что кристаллизация происходит по двум механизмам: начальной кристаллизации (невозмущенной) и вторичной (возмущенной, ограниченной).*

**Ключевые слова:** кинетика кристаллизации, нанокомпозиты, показатель Аврами, аэросил, полипропилен.

## Influence of nano-filler on the mechanism of crystallization of systems based on polypropylene and aerosil

R.V. Dinzhos<sup>1</sup>, E.A. Lysenkov<sup>1</sup>, N.M. Fialko<sup>2</sup>, V.V. Klepko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>V.O. Sukhomlinskyi Mykolaiv National University  
24, Nikolska str., Mykolayiv, 54030, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Technical Thermophysics, NAS of Ukraine  
2a, Maria Kapnist (Zhelyabova) str., Kyiv, 03057, Ukraine

<sup>3</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*The dependence of crystallization of thermoplastic polymers on the conditions of introduction and the nature of the distribution of the filler in the production of nanocomposites is an extremely important characteristic. However, due to the low concentration of concentration series, some effects of the influence of the nanofiller on the mechanisms of crystallization remain unexplored. Therefore, the purpose of this work was to study the influence of the filler on the mechanisms of crystallization and the growth of crystals in the overcooled melt nanocomposite.*

*To study the kinetics of crystallization of nanocomposites, systems based on polypropylene (PP) and pyrogenic aerosil, which specific surface was 175 m<sup>2</sup>/g, and an outer diameter of  $\langle d \rangle \approx 40$  nm, were used. The samples were made by mixing in a melt at a temperature of 200 °C using an extruder. The content of the filler was (0,2  $\div$  1,0) wt. % The kinetics of nonisothermal crystallization was studied using crystallization exotherm, which was obtained by differential scanning calorimetry.*

*As a result of this work, the influence of the filler on the mechanisms of crystallization and the growth of crystals in the overcooled melt of nanocomposite polypropylene-aerosil was studied. The analysis of the parameters of crystallization obtained from the dependences of the rate of cooling of samples from the areas under the crystallization exotherms showed an increase in the barrier of crystallization of the lamellar crystallization of the PP in the volume between adjacent nanoparticles of an infinite nanocomposite cluster, which corresponds to a strong restriction to transport of PP segments across the melt/lamellar crystal interface.*

*The exotherm of crystallization for the non-filled PP was analyzed in the framework of the standard Kolmogorov-Avrami equation. From the kinetics of crystallization for a system containing 1% of the aerosil, the assumption, based on the superposition of the contributions of the initial (unimpeded) and the secondary (limited) mechanisms of crystallization, respectively, is confirmed. The obtained results confirm the coexistence in the overcooled melt PP of a nanocomposite of the initial mechanism of crystallization, characteristic of the unpolished PP, and of essentially other areas of crystallization. For composites based on PP filled with aerosil, at 0,2 % the mechanism of a strained matrix is realized, at 1 % a three-dimensional mechanism is realized.*

**Keywords:** crystallization kinetics, nanocomposites, Avrami exponent, aerosil, polypropylene.