

聚丙烯/多壁碳纳米管复合材料的热性能和流变性能*

王彪¹ 孙广平¹ 孙国恩¹ 何晓峰¹ 刘景江^{2**}

(¹ 吉林大学材料科学与工程学院 长春 130025)

(² 高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 用熔融共混法制备了聚丙烯/多壁碳纳米管(PP/MWNTs)复合材料,TGA研究表明在氮气气氛下碳纳米管显著增加了聚丙烯基体的热稳定性.3 wt% MWNTs可使PP热分解起始温度提高44℃.非等温结晶研究表明MWNTs对PP基体的结晶行为没有明显的影响.流变测试结果表明PP/MWNTs复合材料的储能模量G'和损耗模量G''随着MWNTs含量增加逐渐增大.1 wt% MWNTs的PP聚合物的零剪切粘度最低,5 wt% MWNTs的PP聚合物的零剪切粘度最高,PP和3 wt% MWNTs的PP纳米聚合物的零剪切粘度居于二者之间,随着频率的增加,剪切稀化作用越来越明显,呈现出假塑性流体行为.含5 wt% MWNTs的PP复合材料的体积和表面电阻率与纯PP相比分别下降了9个和4个数量级,表明少量的MWNTs可以显著改变PP的电学性能.

关键词 碳纳米管,聚丙烯,纳米复合材料,熔融共混,流变行为

碳纳米管(carbon nanotube,CNTs)是一类新型纳米碳,它的结构是由石墨层卷曲形成中空两端封闭的圆柱体.它包括单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)两种形式.单壁碳纳米管是由单层石墨层卷曲而成,多壁碳纳米管是由同轴的多层石墨层卷曲形成.由于碳纳米管具有优良的力学性能和电学性能及很高的长径比,较大的比表面积,较高的硬度、热稳定性等,目前很多研究都使用CNTs作为纳米填料来改善聚合物基体的性能并赋予其新的性能^[1~3].例如,利用碳纳米管可以提高聚合物的热稳定性和阻燃性能^[4].由于成本低的优势,多壁碳纳米管比单壁碳纳米管应用得更广泛一些.

在众多的通用聚合物材料中,由于其具有均匀的物理和机械性能以及生产成本低的优点,聚丙烯(PP)已成为一种高消耗的热塑性塑料.对于PP/CNTs体系,Assouiline等用溶液共混的方法制备了PP/MWNTs复合材料,填加1 wt% MWNTs,其成核影响非常显著且PP/MWNTs复合材料的晶粒为纤维状而非通常的球粒状^[5].Bhattacharyya等用熔融共混的方法制备了PP/SWNT复合材料,并研究了该体系的结晶性能,SWNT的加入并没有改变PP的结晶晶型,但SWNT作为成核剂使体系结晶速度增加了一个数量级,球晶的尺寸变小、分布变窄^[6].Jacob等用溶液法制备了PP/SWNT复合材

料,用熔融纺丝法得到具有超常力学性能的PP纤维,SWNT含量为1 wt%时PP/SWNT复合纤维的抗拉强度增加40%,模量增加55%^[7].可见,CNTs对PP性能的影响同纳米复合材料的制备方法有关.文献中均得到CNTs对PP性能有显著影响的结果,但是并没有一致的结论.因此,应该进一步深入研究这种纳米复合材料的结晶行为、热稳定性以及流变性能等.本文采用熔融共混的方法制备了不同MWNTs含量的PP/MWNTs纳米复合材料,并研究了MWNTs对PP基体热稳定性、非等温结晶行为以及流变行为的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(1300),由北京燕山石油化工有限公司生产,熔融指数为1.2 g/10 min,密度为0.91 g/cm³(25℃).

多壁碳纳米管,深圳市纳米港有限公司,直径为10~30 nm,长度为0.5~40 μm,纯度为≥95%,灰度为≤0.2%,比表面积为40~300 m²/g,无定形碳<3%.

1.2 样品制备

采用熔融共混的方法,将PP和不同质量百分比的MWNTs(1%,3%,5%)在190℃下共混10 min,空气中冷却.然后在190℃、15 MPa下用平板

* 2004-12-06 收稿,2005-04-18 修稿; ** 通讯联系人,E-mail:jliu@ciac.jl.cn

硫化机压片。

PPM1、PPM3 和 PPM5 分别表示 MWNTs 含量为 1 wt%、3 wt% 和 5 wt% 的 PP/MWNTs 纳米复合材料。

1.3 性能测试

热稳定性用美国 Perkin-Elmer TGA-7 型热分析仪来测试。测试温度范围为室温至 600℃, 升温速率为 10 K/min, N₂ 气氛。结晶行为用美国 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪来测试。升温程序, 从 50℃升至 220℃, 保持 5 min 消除热历史, 然后再降温至 50℃, 记录 T_c , 再一次升温至 220℃, 记录 T_m , 升、降温速率均为 20 K/min。流变性能测试在德国 Physica MCR 300 旋转流变仪上进行, 采用平行板(Φ 25 mm), 测试间隙设定在 0.8~1 mm 之间, 动态测试应变振幅为 5%, 频率范围为 0.001~1 GY/s。稳态测试剪切速率范围是 0.01~100 s⁻¹, 所有测试均在氮气下进行。导电性能用 Keithley 6517A Electrometer/High Resistance meter 来测试, 测试电压为 1.0 V, 样品厚度约 1 mm。测试数值是 3 个样品的平均值。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

PP 和 3 种不同含量的 PP/MWNTs 纳米复合材料的 TG 和 DTG 结果曲线如图 1。

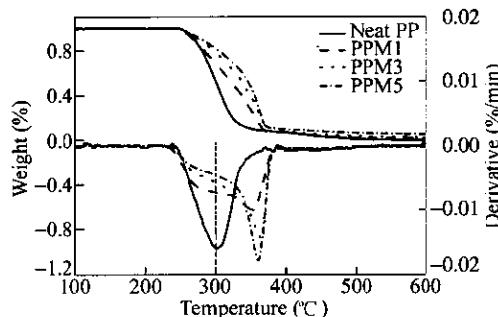


Fig. 1 The TGA and DTG thermograms of PP and its nanocomposites with MWNTs

由 TG 曲线的斜率可见, PP/MWNTs 纳米复合材料的分解速率较纯 PP 明显降低, PP/MWNTs 纳米复合材料的起始分解温度随着碳纳米管的含量增加而增加。在微分曲线(DTG)上, 纯 PP 的 DTG 曲线只有一个较宽的单峰, 其峰值为 300.35℃。这一结果还证明, 从微观结构的观点分析, MWNTs 在 PP 中的分散是不均匀的。

材料的微分曲线明显都含有两个分解峰, 而且低温分解峰峰值都在 300℃左右与 PP 相同, 高温分解峰峰值随着 MWNTs 的含量增加而增加且成为热分解的主峰。质量百分比为 1%, 3% 和 5% 的 PP/MWNTs 纳米复合材料的 DTG 曲线峰值分别比纯 PP 高 54℃, 66℃ 和 61℃。显然, 碳纳米管的加入使得 PP 基体的热稳定性显著提高。表 1 总结了相关参数。

Table 1 The thermal decomposition temperature of Plain PP and PPMs

Sample	T_{onset} (℃)	T_{peak} (℃)
Neat PP	268.9	300.4
PPM1	279.2	353.7
PPM3	312.7	366.7
PPM5	324.3	361.2

PP/MWNTs 纳米复合材料的热稳定性的提高与碳纳米管在 PP 基体中的分散有关。Lai 等^[8]研究了聚(β -羟基丁酸酯- β -羟基戊酸酯)(PHBV) MWNTs 纳米复合材料的热稳定性得出这种纳米复合材料的 DTG 曲线的峰值温度比纯 PHBV 高 16℃, 在 PHBV 分解过程中, 基体中分散较好的 MWNTs 对燃气的渗透和传导起到阻碍作用, 从而提高了热稳定性。这种阻碍分解产物的传输, 使其向气相转化的过程大大减缓的作用在 Zanetti 等研究 PP/PP-g-MA/Clay 体系中也曾被报道过^[9]。

Shaffer 等^[10]在研究聚乙烯醇 PVOH/CNTs 纳米复合材料的热稳定性时指出, PVOH/CNTs 纳米复合材料的热分解温度的提高很可能是在 PVOH 分解过程中, 自由基在活性炭表面上引发的吸附作用造成的。在本文中, 我们认为由于碳纳米管比表面积大, PP 分子与纳米管均为非极性物质, 它们表面之间存在较强的物理吸附作用是 PP/MWNTs 纳米复合材料热稳定性提高的主要原因。研究结果表明, 在 PP/MWNTs 纳米复合材料中, PP 大分子具有两类不同热稳定程度的聚集态结构, 一类同纯 PP 相同, 另一类其热稳定性则显著提高。前者为远离 MWNTs 或 MWNTs 含量甚微的 PP 基材, 后者为同 PP 紧密接触的纳米管增强 PP。这部分 PP 附近的 MWNTs 对于热分解自由基的吸附作用及对分解产物传输的阻滞作用变得显著。随着复合材料中 MWNTs 含量增加, 高温分解逐渐成为热分解的主峰。这一结果还证明, 从微观结构的观点分析, MWNTs 在 PP 中的分散是不均匀的。

2.2 非等温结晶行为

图 2 为 PP/MWNTs 纳米复合材料的结晶和熔

融曲线。表2为相关热力学参数。图2和表2的结果表明,除结晶峰半高宽 ΔW 值外,MWNTs对PP的结晶、熔融参数均没有显著的影响。表明MWNTs不会改变PP的结晶晶型、片层厚度及结晶结构。

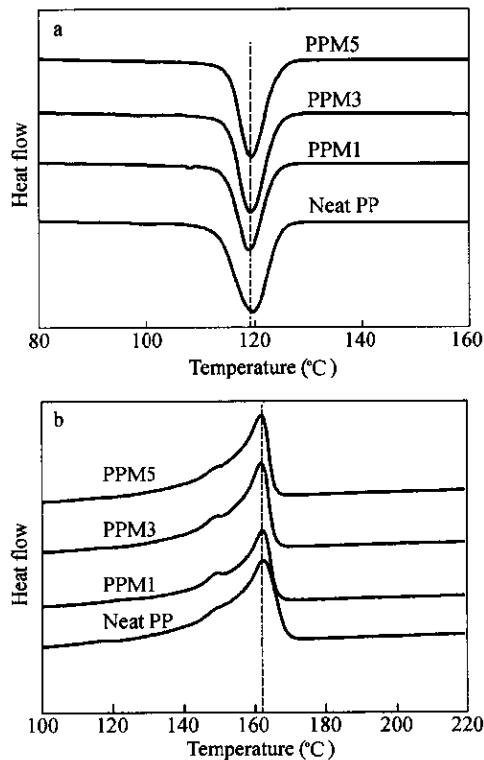


Fig. 2 The DSC traces for PP and PPMs during heating and cooling
a) Crystallization curve of PP and PP/MWNTs;
b) Second melting curve of PP and PP/MWNTs

Table 2 The DSC thermal properties of PPMs

Sample	T_c (wt%)	T_m (°C)	T_{onset} (°C)	ΔW (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Neat PP	119.90	162.27	124.81	6.68	82	88	59
PPM1	118.91	161.98	123.80	5.31	84	88	59
PPM3	119.26	161.61	124.25	5.18	85	85	57
PPM5	119.59	161.59	124.35	5.25	82	85	57

表2中的 T_c ,结晶峰温度; T_m ,熔融峰温度; T_{onset} ,起始结晶温度; ΔW ,结晶峰半高宽; ΔH_c ,结晶焓; ΔH_m ,熔融焓; X_c ,结晶度。相似的结果是经硫酸处理的SWNTs对PEO基体的结晶行为也没有太大的影响^[11]。Goh等^[12]在研究FPEOF/MWNTs复合材料的结晶行为时也得到类似的结果,当MWNTs的含量达到7 wt%时,结晶峰在26°C到25°C之间,而熔融峰在44°C左右变化甚小。

从图2中还可以看到,PP/MWNTs纳米复合材料的结晶峰和熔融峰都比纯PP要窄,这说明

MWNTs的加入使得复合材料中的球晶尺寸分布要比纯PP窄。结晶峰半高宽 ΔW 可表征体系球晶尺寸的分布, ΔW 值越小则球晶尺寸的分布越窄,Bhattacharyya等^[6]研究PP/SWNTs体系的结晶性能时,也发现类似的现象,这是由于CNTs的高热传导性引起的,至少在一定程度上,在含有CNTs的样品中热量分布将会更加均匀。

2.3 流变行为

2.3.1 线性流变性能 纯PP和PPM5的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随频率的变化如图3。在所测试的频率范围内PPM5的储能模量和损耗模量要比纯PP的高许多。根据高聚物的线性粘弹性理论,所有样品的储能模量和损耗模量都随频率的增加单调增加。 G' 、 G'' 的曲线交点处所对应的 ω 与高分子链的松弛特性有关,特征松弛时间 $\tau = 1/\omega$ 。在低频区体系表现出粘性行为($G'' > G'$),在高频区体系表现出弹性行为($G' > G''$)。对于PPM1、PPM3纳米聚合物有相似的结果。交叉点通常是流变性能从弹性(solid-like)向粘性(liquid-like)转变,同大分子链的流动特性相关。这种转变随着MWNTs的含量增加而向低频移动,对PP和PPM5这种转变点所对应的松弛时间相对比值是0.76。因此,随MWNTs含量的增加,大分子的流动性变差,松弛时间增加。

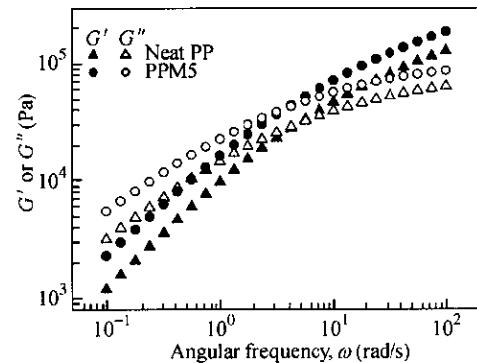


Fig. 3 The plots of $\lg G'$ and $\lg G''$ versus angular frequency for neat PP and PPMs at 200 °C

松弛谱低频区 G' 随纳米粒子含量增加而升高的行为已在许多纳米复合材料中观察到^[13]。通常是由两种结构因素所造成的。一是大分子同无机填料之间的物理化学相互作用造成的分子受限,例如,无机粒子对大分子端基的偶联和交联。另外一个原因是大分子长程运动过程中在纳米粒子间的内摩擦。这种摩擦阻力不仅使耗能模量增加,同时使链的运动受阻,表现出与弹性相关的

G' 增加.如果是第一个原因引起的 G' 增高,高分子的结晶行为应该发生较大的改变.因为受限大分子的结晶完善性变差,结晶度降低,熔点下降,结晶过冷度降低等.但是这些效应在 PP/MWNTs 复合材料中并没有检测到.因此,MWNTs 同 PP 基材之间的内摩擦是引起复合材料 G' 、 G'' 增加,松弛时间增长的主要原因.

图 4 显示了 $\lg G' - \lg G''$ 曲线,Han 等^[14,15]用这种曲线来研究在均聚物、嵌段共聚物和共混物的微观结构中温度引起的变化,如果微观结构不随温度变化,则 $\lg G' - \lg G''$ 曲线在不同温度下应该相一致.这种曲线也可用来解释在确定温度下,聚合物结构的变化.例如,Harrell 和 Nakayama 使用 $\lg G'' - \lg G'$ 曲线来研究支链和宽分子量分布对聚乙烯微观结构的影响,得出在给定 G'' 的条件下,储存模量 G' 随长支链的增加而增大^[16,17].在图 4 中,PP 和 PP/MWNTs 纳米复合物的 $\lg G' - \lg G''$ 曲线都比较相似且斜率都近似为 2.因此,可以说在本文所研究范围内,对不同含量的 PP/MWNTs 纳米复合物和 PP 都保持均一的特性.换言之,MWNTs 的含量不会影响 PP/MWNTs 纳米复合物的形态.

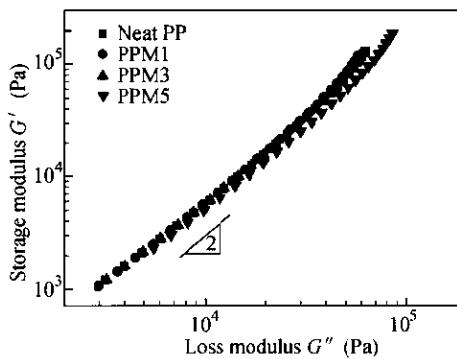


Fig. 4 The relationship of $\lg G'$ and $\lg G''$ for PP and PPMs at 200 °C

2.3.2 非线性流变性能

与动态频率扫描中小应变条件下的线性粘弹性相比,稳态剪切性能通常可以为这种纳米材料在生产加工方面提供更有价值的信息.大部分聚合物流体在很低的剪切速率下都具有牛顿流体的性质,粘度不随剪切速率而改变.这时的粘度称为零剪切粘度, η_0 ,它只是温度的函数.图 5 为 PP 及 PP/MWNTs 纳米复合物的粘度-剪切速率曲线,在低剪切速率范围内粘度基本保持不变,其值即是零剪切粘度,列在表 3 中.从图 5 中还可以看到,在低频区,1 wt% 的 PP/MWNTs 纳米聚合物的稳态剪切粘度最低,而

5 wt% PP/MWNTs 纳米聚合物的稳态剪切粘度最高,PP 和 3 wt% 的 PP/MWNTs 纳米聚合物的稳态剪切粘度居于前二者之间.随着频率的增加,由于大分子间的滑移所引起的剪切稀化作用越来越明显,呈现出假塑性流体的特征,而且曲线的斜率基本相同.再一次表明,CNTs 的加入并未造成 PP 大分子的受限.

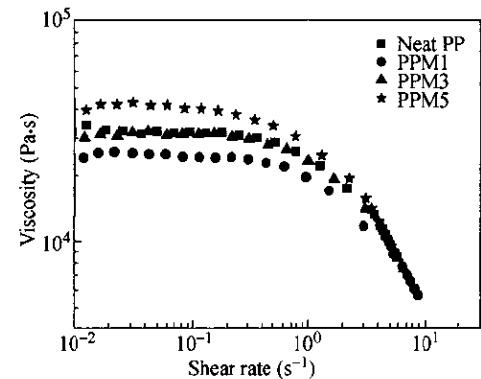


Fig. 5 The plots of viscosity against shear rate for PP and PPMs at 190 °C

Table 3 Zero-shear viscosity of PP and PPMs at various temperature (Pa·s)

Sample	180 °C	190 °C	200 °C	210 °C	220 °C
Neat PP	33000	31000	23800	21000	17200
PPM1	33700	24100	21600	18500	16600
PPM3	35100	30600	24000	20600	19700
PPM5	42400	40200	39500	26700	24000

高聚物的粘度随温度变化而变化.对牛顿流体和高温下(远远高于玻璃化温度和熔点, $T > T_g + 100$)的聚合物熔体来说,粘度与温度的关系符合 Arrhenius 方程:

$$\eta = K e^{E_a / RT} \quad (1)$$

K 是某一剪切速率下与高聚物分子结构和分子量有关的常数, E_a 是流动活化能.流动活化能是表征粘度对温度的依赖关系的物理量,分子链越柔顺, E_a 值越小;反之,随着分子链刚性的增大或侧基侧链的增加 E_a 值也会增大.用零剪切粘度计算出的 E_a 其物理意义是将一条高分子链从一无规高分子线团中拉出使其流动所需要突破的能量位垒.图 6 是根据式(1),用 $\ln \eta_0$ 对 $1/T$ 作图所得到.通过图中直线斜率即能求得流动活化能 E_a .经计算 $E_{a(PP)} = 36.7 \text{ kJ/mol}$, $E_{a(PPM1)} = 23.8 \text{ kJ/mol}$, $E_{a(PPM3)} = 35.5 \text{ kJ/mol}$, $E_{a(PPM5)} = 50.5 \text{ kJ/mol}$.可见,PPM1 的流动活化能最低,PPM3 的流动活化能比纯 PP 的略小,PPM5 的流动活化能最高.此结果

与 Galgali 等研究 PP/clay 复合材料的流动活化能结果相一致^[18]. 这可能是由于在低含量(1 wt%)时,CNTs 在 PP 基体中分散较均匀,CNTs 之间以及 CNTs 与 PP 基体之间相互作用较小,在外应力作用下,CNTs 更易自由旋转从而促进 PP 链段运动使得 PP 分子链变得更加柔顺. 随着 CNTs 含量增加,CNTs 趋向于成束或聚集形成空间交叉网络结构,从而使 CNTs 之间的作用力增强,因此,对 PP 大分子的运动形成较大的能量壁垒,使得 PP 分子链柔顺性变差,流动活化能增大.

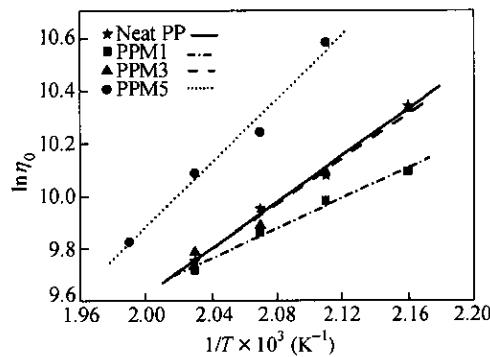


Fig. 6 The dependence of Zero-shear viscosity on temperature for PP and PPMs

2.4 导电性能

图 7 显示了 MWNTs 对体积电阻率和表面电阻率的影响. 当 MWNTs 含量为 1 wt% 时, 体积电阻率和表面电阻率均下降了一倍以上, 当 MWNTs 含量为 3 wt% 时则下降了一个数量级, 当 MWNTs 含量为 5 wt% 时, 电阻率分别下降了 9 个和 4 个数量级. 在 5 wt% 处电阻率的跃迁可能同逾渗通道和相互连接网络结构的形成有关. 由于结构不同, 碳纳米管可能是导体也可能是半导体, 根据 CNTs 的直径和螺旋角度大约有 1/3 是金属导电性的, 而 2/3 是半导电性的. 因此, 在 MWNTs 含量

为 3 wt% ~ 5 wt% 之间, PP/MWNTs 复合材料中形成了较完善的 CNTs 导电通路, 因而高浓度电子可以较容易的通过样品, 从而使体积电阻率和表面电阻率显著下降. Pötschke 等^[19] 在研究 MWNTs/PC 复合材料时也得到类似的结果. 可见, MWNTs 可以使 PP 功能化, 少量的 MWNTs 就可以显著改变其电性能.

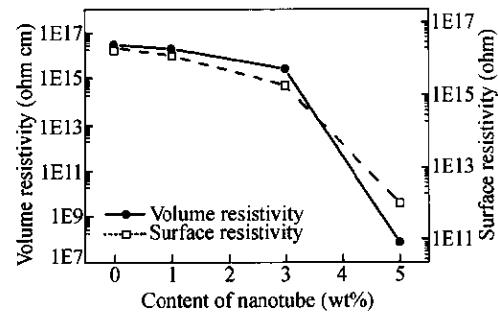


Fig. 7 Effect of MWNTs content on volume and surface resistivity

综上所述, 通过熔融共混方法制备的 PP/MWNTs 纳米复合材料, TGA 研究表明其热稳定性比纯 PP 显著提高. MWNTs 对 PP 基体的结晶行为没有明显的影响, PP/MWNTs 复合材料中 PP 的球晶尺寸分布略微减小. 由于 MWNTs 同 PP 基材间的内摩擦作用使得 PP/MWNTs 纳米复合材料的 G' 和 G'' 比纯 PP 高很多. 在低频区, 1 wt% 的 PP/MWNTs 纳米聚合物的零剪切粘度最低, 而 5 wt% 的 PP/MWNTs 纳米聚合物的零剪切粘度最高, PP 和 3 wt% 的 PP/MWNTs 纳米聚合物的零剪切粘度居于前二者之间, 随着频率的增加, 剪切稀化作用越来越明显, 呈现出假塑性流体的特性. 5 wt% 的 PP/MWNTs 复合材料的体积和表面电阻率与纯 PP 相比分别下降了 9 个和 4 个数量级, 表明少量的 MWNTs 可以显著改变 PP 的电学性能.

REFERENCES

- Potschke P, Bhattacharyya A R, Janke A. Polymer, 2003, 44: 8061 ~ 8069
- Sreekumar T V, Liu T, Min B G, Guo H, Kumar S, Hauge R H, Smalley R E. Adv Mater, 2004, 16: 58 ~ 61
- Kumar S, Dang T D, Arnold F E, Bhattacharyya A R, Min B G, Zhang X, Vaia R A, Park C, Adams W W, Hauge R H, Smalley R E, Ramesh S, Willis P A. Macromolecules, 2002, 35: 9039 ~ 9043
- Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Harris R, Awad W, Douglas J. Macromol Rapid Commun, 2002, 23: 761 ~ 765
- Assouline E, Lustiger A, Barber A H, Cooper C A, Klein E, Wachtel E, Wagner H D. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2003, 41: 520 ~ 527
- Bhattacharyya A R, Sreekumar T V, Liu T, Satish Kumar, Ericson L M, Hauge R H, Smalley R E. Polymer, 2003, 44: 2373 ~ 2377
- Kearns J C, Shambaugh R L. J Appl Poly Sci, 2002, 86: 2079 ~ 2084
- Lai M, Li J, Yang J, Liu J, Tong X, Cheng H. Polym Int, 2004, 53: 1479 ~ 1484
- Zanetti M, Camino G, Reichert P, Mühlaupt R. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 176 ~ 180

- 10 Shaffer M S P, Windle A H. *Adv Mater*, 1999, 11: 937 ~ 941
- 11 Geng H Z, Rosen R, Zheng B, Shimoda H, Fleming L, Liu J, Zhou O. *Adv Mater*, 2002, 14: 1387 ~ 1390
- 12 Goh H W, Goh S H, Xu G O, Pramoda K P, Zhang W D. *Chem Phys Lett*, 2003, 379: 236 ~ 241
- 13 Krikorian V, Pochan D J. *Macromolecules*, 2004, 37: 6480 ~ 6491
- 14 Han C D, Kim J, Kim J K. *Macromolecules*, 1989, 22(1): 383 ~ 394
- 15 Chuang H K, Han C D. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29: 2205 ~ 2229
- 16 Harrell E R, Nakajima N. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29: 995 ~ 1010
- 17 Nakayama N, Harrell E R. Modified Cole-Cole plot as a tool for rheological analysis of polymers. In: Ottenbrite R M, Utracki LA, Inoue S, eds. *Current Topics in Polymer Science, Rheology and Polymer Processing/Multi-Phase Systems*, Vol II. Munich: Carl Hanser, 1987. 149 ~ 165
- 18 Galgali G, Ramesh C, Lele A. *Macromolecules*, 2001, 34(4): 852 ~ 858
- 19 Pötschke Petra, Fornes T D, Paul D R. *Polymer*, 2002, 43: 3247 ~ 3255

THE THERMAL CHARACTERIZATION AND RHEOLOGY BEHAVIOR OF PP/MWNTs NANOCOMPOSITES

WANG Biao¹, SUN Guangping¹, SUN Guo'en¹, HE Xiaofeng¹, LIU Jingjiang²

(¹ College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Nanocomposites based on polypropylene (PP) and multi-walled carbon nanotube (MWNTs) were manufactured by melt blending. Thermal gravimetric analysis (TGA) showed that carbon nanotubes significantly enhanced the thermal stability of polypropylene in nitrogen. The temperature of onset decomposition was 44 K higher than that of neat PP for nanocomposites with 3 wt% of MWNTs loaded. The effect of MWNTs on the crystallization and melting behavior of polypropylene was not observed. Rheological behavior of PP/MWNTs nanocomposites showed that storage modulus (G') and loss modulus (G'') increased with increasing nanotube content. At low frequency, the steady shear viscosity of nanocomposites with 1 wt% of MWNTs was minimal and that of the sample with 5 wt% nanotube was maximal. Shear thinning tendency increased with increasing frequency. The volume resistivity and surface resistivity of nanocomposite with 5 wt% MWNTs were 9 and 4 order of magnitude, respectively lower than those of the neat PP. It shows that the electrical conductivity can be improved obviously by incorporating a little MWNTs.

Key words Carbon nanotube, Polypropylene, Nanocomposite, Melt blending, Rheological behavior