

剪切作用下纳米粘土对 LDPE 熔体粘弹响应的影响*

杨红梅 张振威 郑 强**

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 以 LDPE/EVA/纳米粘土复合体系为研究模型,考察了剪切作用下,分散良好的纳米粘土对聚合物基体熔体稳态及瞬态粘弹响应的影响.发现剪切作用下,纳米粘土增加了聚合物熔体粘弹特性对剪切速率、剪切应变及剪切作用史的依赖性,改变了相应的依赖关系.稳态剪切时,纳米粘土的加入使体系第一法向应力差(N_1)在低剪切速率区变为负值,而在高剪切速率区 N_1 与粘土的含量无关.同时就瞬态剪切应力及 N_1 的应变依赖关系而言,复合体系明显不同于聚合物基体.预剪切对聚合物基体瞬态粘弹响应几乎没有影响,而当纳米粘土的加入量大于 3 wt% 后,与未经预剪切的样品相比较,经预剪切的复合体系的瞬态剪切应力值、应力过冲程度以及稳态剪切应力值均明显下降,且预剪切前后复合体系达到稳态时其瞬态剪切应力差值随纳米粘土含量的增高而线性增加.此外,纳米粘土的添加对聚合物熔体受剪切作用的非线性粘弹响应存在影响.复合体系熔体呈现特异非线性粘弹响应,其缘由被认为是由于纳米粘土在聚合物基体中剥离分散,或聚合物分子链插层于粘土片层间,形成局部有序结构,受剪切作用而排列取向.

关键词 纳米粘土, 聚乙烯, 乙烯-醋酸乙烯共聚物, 剪切, 非线性粘弹响应

聚合物基纳米粘土复合材料体系熔体呈现独特的动态及稳态剪切流变行为^[1~9]. (1) 在低剪切速率时,其稳态剪切粘度随粘土含量的增加而增高.而在高剪切速率下,其剪切粘度却与粘土含量无关;(2) 分散良好的剥离(插层)纳米粘土/聚合物复合体系熔体的动态粘弹行为在低频率(末端)区域呈现显著的‘类固’特性;(3) 大振幅振荡剪切使其体系中粘土片层取向,从而使体系末端区‘类固’特性弱化,这一特性与液晶聚合物的流变行为有某些相似之处.流动反向(flow reversal)实验已应用于向列态液晶聚合物体系^[10],通过考察不同应力作用史对其瞬态粘弹响应的影响,研究流动过程的结构演化和松弛,发现为获取向列态液晶聚合物微观结构信息,这种非线性形变的瞬时响应是比稳态剪切更有效的方法.在聚合物基纳米粘土复合材料中纳米粘土分散良好,也存在着局部有序的片层结构,使得复合体系的结构与向列态液晶聚合物有类似之处.迄今,人们对插层型聚丙烯基蒙脱土复合材料的流动反向实验研究中已发现了若干有意义的现象^[9, 11],但相关研究尚待系统和深入.本文通过考察纳米粘土/聚乙烯/乙烯-醋酸乙烯共聚物复合材料体系熔体的瞬态、稳态粘弹响应的变化规律,研究剪切作用下粒子

网络结构的形成与演化.

1 实验部分

1.1 实验原料

低密度聚乙烯(LDPE),牌号 PE-H-18D075(1C7A),熔融指数 MI = 7.1 g/10 min (190℃, 2.16 kg),北京燕山石油化工股份有限公司化工一厂产品.纳米粘土,离子交换能力 CEC = 90 meq/100 g,纯度 $\geq 95\%$,由十六烷基三甲基溴化铵(70 wt%)与十八烷基三甲基溴化铵(30 wt%)混合物共同处理钠基蒙脱土而得,片层直径约 200 nm, X 衍射(XRD)谱图显示其层间距 $d_{001} \approx 2.3$ nm,浙江华特化工有限公司产品;乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA),牌号 H2020,熔融指数 MI = 1.6 g/10 min (190℃, 2.16 kg),新加坡 Polyolefin Co. 产品.

1.2 样品制备

复合体系采用两步熔融插层法制备,即先将增容剂 EVA 与纳米粘土复合,再与聚合物 LDPE 复合.熔融插层在双螺杆挤出机(PRISM TES 16 TC, UK)进行,挤出工艺为料筒温度 140 ~ 180℃,模头温度 170℃,螺杆转速 50 r/min.为了保证所有样品经历相同的热历史,聚合物基体(LDPE/EVA = 77/20 共混物)也在相同的工艺条件下挤出

两遍,同时所有样品中均添加适量抗氧化剂,以避免流变实验过程中样品的热氧化.所有样品中,LDPE/EVA 均为 77/20,纳米粘土的含量则分别为 0 wt%、1 wt%、3 wt%、5 wt%、7 wt%、9 wt%.所得的复合物在 170℃ 下经热压机压制成测试样品.

1.3 测试表征

用高级流变扩展系统(advanced rheology expansion system,ARES,Rheometrics Sci. Ltd.,USA)进行剪切测试,以考察体系熔体的粘弹响应.测试在平行板模式下进行,温度为 150℃,样品为直径 25 mm,厚度 2 mm 的圆片.测试方法分别为(1)稳态剪切,剪切速率 $0.01 \sim 10 \text{ s}^{-1}$,顺时针方向施力.(2)瞬态粘弹响应按‘Step Rate Test’模式进行,对样品施加的应变过程为无预剪切时,在一定剪切速率下,对样品施加一定的剪切应变(顺时针方向),历时 300 s;有预剪切时,在一定剪切速率下,对样品施加一定的剪切应变(顺时针方向),历时 300 s;停止实验,并将样品静置 1800 s;在相同的剪切速率下,对样品再次施加剪切应变(反时针方向),历时 300 s.(3)应变扫描按动态应变扫描测试模式进行,测试频率为 10 rad/s .

2 结果与讨论

2.1 稳态粘弹响应

法向应力差是聚合物熔体弹性的主要表现.根据第一法向应力差 N_1 的定义:

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \Psi_1 \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (1)$$

即

$$\lg N_1 = \Psi_1 + 2 \lg \dot{\gamma} \quad (2)$$

可知,若第一法向应力系数 Ψ_1 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 无关,则 $\lg N_1 - \lg \dot{\gamma}$ 关系是一斜率为 2 的直线.

我们发现^[12,13],所研究的复合体系中纳米粘土分散良好,大部分呈剥离状,同时仍存在部分插层、局部团聚的结构.表明在复合体系中,存在由纳米粘土形成的局部有序结构,这些结构使聚合物分子受限,从而在剪切作用下呈现独特的粘弹行为,特别是随着纳米粘土含量的增加,复合体系熔体的弹性显著增大.为此,将特别关注纳米粘土对体系 N_1 的影响.

图 1 给出了稳态剪切下,聚合物基体和复合体系的 N_1 对剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的依赖关系.结果表明,所有体系 N_1 的 $\dot{\gamma}$ 依赖性有一共同特点,即在高于或低于某一临界剪切速率(约为 $0.2 \sim 0.3 \text{ s}^{-1}$)

时,体系表现出完全不同的 $N_1 - \dot{\gamma}$ 关系.在低 $\dot{\gamma}$ 区域($< 0.2 \text{ s}^{-1}$),随纳米粘土的加入使得复合体系表现出与聚合物基体完全不同的弹性响应,即体系逐渐表现出负的第一法向应力差.同时在 $\dot{\gamma} < 0.07 \text{ s}^{-1}$ 时, $-N_1$ 的数值随纳米粘土含量的增加而增大,在约 0.07 s^{-1} 时出现极值,随后复合体系 $-N_1$ 的数值随纳米粘土含量的增加而减少,在约 0.2 s^{-1} 逐渐向正值转变,且各体系 N_1 的差值也逐渐减小(图 1a).而在高 $\dot{\gamma}$ 区域($> 0.2 \text{ s}^{-1}$),随 $\dot{\gamma}$ 的增加,复合体系的 N_1 逐渐转为正值,而纳米粘土对体系 N_1 的影响也逐渐减弱,甚至几乎没有影响.同时在 $\dot{\gamma} = 0.2 \sim 1 \text{ s}^{-1}$ 范围内, $\lg N_1 - \lg \dot{\gamma}$ 曲线的斜率为 2,但 $\dot{\gamma}$ 继续增大,则曲线斜率逐渐偏离 2(图 1b).

通常,在平行板剪切过程中,柔性聚合物熔体分子链受剪切作用而延伸,达稳态后,由分子链的松弛回复导致的第一法向应力差 N_1 有使平行板分离的倾向, N_1 为正值.但在对向列态液晶聚合物的稳态剪切流变行为研究中发现^[14],在较低 $\dot{\gamma}$ 下,出现负 N_1 的现象.其主要原因被认为是由于液晶分子中存在棒状有序结构(director),使得其在静止状态时呈现非球型结构,而不同于柔性聚合物分子链生成的球型无规线团,因而在受剪切后的松弛回复过程中难以产生对平板的分离倾向.另一方面,剪切流动对液晶聚合物分子中有序结构的影响主要表现为流动导致的排列(alignment)或翻转(tumble),当这种流动导致的排列取向使有序结构尺度变得比初始状态更大时,其 N_1 呈负值,表明此时的流动将导致压缩应力并有使平板“缩拢”的倾向.

由此推测,在复合体系中,具有较大径厚比(> 100)而剥离(插层)分散良好的纳米粘土片层同样可导致体系内部形成微观局部有序结构,剪切作用同样可使粘土片层翻转或沿应力方向排列.在低 $\dot{\gamma}$ 时,无规分散的片层排列缓慢,且伴随片层的运动,聚合物分子链有逐渐取向的趋势,使得此时粘土对体系 N_1 的影响变得显著.同时,受限于片层表面的聚合物分子将制约粘土片层的排列,即聚合物分子取向,但粘土片层有可能不取向,而相对于初始状态更倾向于“立起来”,使有序结构尺度变大,导致 N_1 为负值.而在高 $\dot{\gamma}$ 时,聚合物分子链和片层排列取向很快完成,片层也将沿应力方向取向,有序性增加,有序结构尺度变

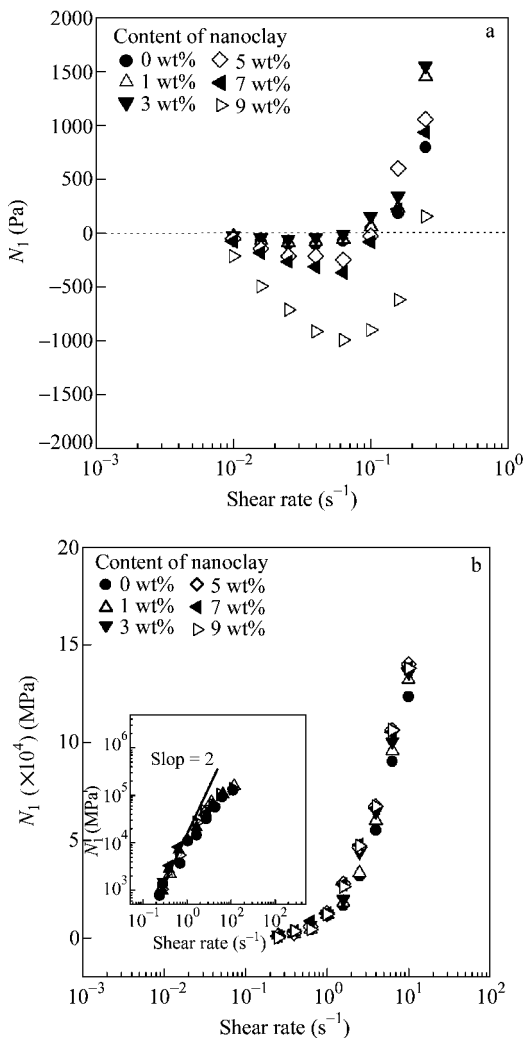


Fig. 1 The dependence of primary normal force difference N_1 on (a) lower and (b) higher shear rate for the polymer matrix (LDPE/EVA blend) and the LDPE/EVA/nanoclay composites with different contents of nano-clay at 150℃

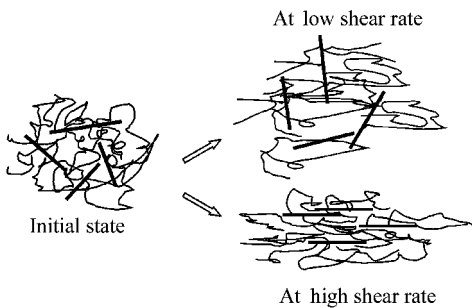


Fig. 2 The schemes of nanoclay layers aligning and tumbling induced by shear flow with lower or higher shear rate

小,导致 N_1 为正值,同时粘土的含量对体系弹性的影响不明显.图 2 给出了上述推测过程的简单示意图,但其真实的机理尚需进一步的实验证实.

2.2 低剪切速率下体系的瞬态粘弹响应

在一定 $\dot{\gamma}$ 下,对样品施加剪切应变,并记录此过程样品的瞬态应力以及 N_1 值,可进一步考察纳米粘土对复合体系瞬态粘弹响应的影响,获得复合体系剪切过程结构演化信息.图 3 给出了聚合物基体及复合体系熔体在 0.1 s^{-1} 下剪切过程的瞬态应力响应以及剪切史对其影响关系.可以看出,未经预剪切时,聚合物基体几乎未呈现出应力过冲(overshoot),但随着纳米粘土的加入,特别是当粘土含量高于 3 wt% 时,复合体系表现出与基体完全不同的瞬态剪切应力响应,且随纳米粘土含量的增加,应力过冲程度、最大应力值、稳态后的应力值均增大,最大应力值由基体的不足 1000 MPa 增加到 9 wt% 粘土含量复合体系的约 2500 MPa,达稳态时应力值则从不足 1000 MPa 增加到约 2200 MPa(图 3a).对样品施加预剪切后,纳米粘土的加入,使得体系的粘弹响应对应力作用史依赖性显著(图 3b).

对聚合物基体而言,应力作用史对其瞬态应力几乎没有影响,不管是否经过预剪切,其应力过冲程度、最大应力值以及稳态应力值几乎均未有明显变化,表明在历经本实验的静置时间(1800 s)后,具有柔性分子链的聚合物基体结构已完全松弛,并回复至初始状态.添加少量纳米粘土(1 wt%)后,体系的瞬态粘弹响应变化不明显,但当粘土含量高于 3 wt% 时,与未经预剪切样品相比较,体系预剪切后的瞬态应力值均较低,即使达稳态后,应力亦无法回复到预剪切前的相应值.同时,由图 4 给出的预剪切前后体系达稳态后的应力差与粘土含量的关系可以看出,其应力差随粘土含量增加几乎呈线性增加.表明纳米粘土含量越高,经预剪切后复合体系结构越难以松弛回复到初始状态.

以 0.1 s^{-1} 预剪切 300 s 后,施加给样品的应变 γ (= 剪切速率 $\times$ 时间)已达 30 应变单位(strain unit),从图 5 给出的应变扫描结果可以发现,此时已大大超出了体系的线性粘弹区域,表明预剪切已破坏了体系的原有结构.而经历时 1800 s 的静置后,未加纳米粘土的聚合物基体的结构虽能够回复到初始状态,但添加纳米粘土的复合体系的结构却不能,而是在经历了结构演化后重新建立了新的结构,显示出分散良好的纳米粘土对聚合物分子有着强的限制作用,意味着剪切导致的体系形态结构演变能在较长时间得以保持.这种作

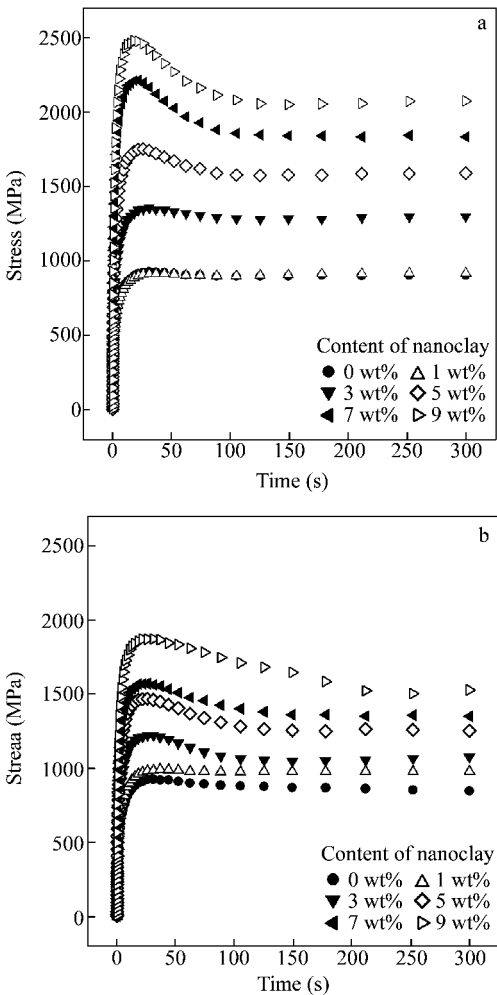


Fig. 3 The transient stress response under shear rate of 0.1 s⁻¹ (a) without and (b) with pre-shear for the polymer matrix (LDPE/EVA blend) and the LDPE/EVA/nanoclay composites with different contents of nano clay at 150°C

用可赋予聚合物熔体弹性,并在粘土含量达一定值后,使复合体系显示出一定的网络结构特性.

为进一步研究纳米粘土对聚合物熔体弹性的影响以及体系弹性响应对应力作用史的依赖性,在上述剪切过实验程中同时考察了体系第一法向应力差 N_1 的变化,并按应变 $\gamma = \text{剪切速率} \times \text{时间}$ 换算成 N_1 的应变依赖关系.图 6 给出了聚合物基体及复合体系熔体在 $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ 下剪切,其过程 N_1 的应变依赖性及其剪切史影响关系.可见,未经预剪切时,尽管 N_1 的应变依赖性存在差异,但所有体系均出现一临界应变值 γ_c ,当达到 γ_c 时, N_1 开始变化(正或负方向增大),且随粘土含量的增加,该 γ_c 值逐渐减小.经与图 5 比较发现,所有体系 N_1 开始变化的 γ_c 值与体系粘弹行为

从线性到非线性转变的临界应变值几乎一致.这表明,聚合物熔体非线性粘弹行为对纳米粘土的存在更为敏感,特别是其含量较高时,尤为明显.

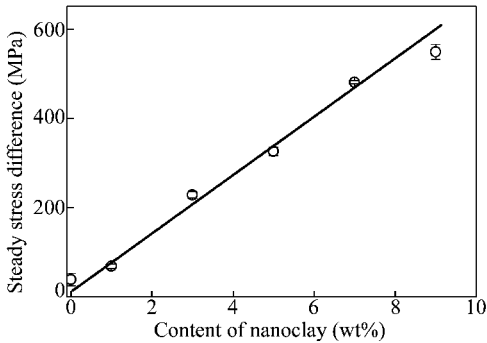


Fig. 4 The difference of transient stress at steady state with and without pre-shear for the polymer matrix (LDPE/EVA blend) and the LDPE/EVA/nanoclay composites with different contents of nano clay at 150°C

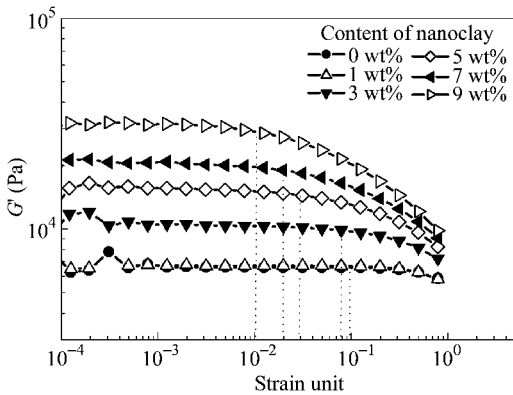


Fig. 5 The dependence of storage module G' on strain for the polymer matrix (LDPE/EVA blend) and the LDPE/EVA/nanoclay composites with different contents of nanoclay at 150°C

从图 6 还可看出,复合体系 N_1 的应变依赖性对剪切应力作用史也十分敏感.未经预剪切时,随着纳米粘土含量的增加,复合体系表现出与聚合物基体完全不同的 N_1 应变依赖性,即在较小的应变时,纳米粘土对体系的 N_1 影响不明显,各体系的 N_1 值几乎都均为零;随着应变增大,聚合物基体 N_1 值增加,并逐渐达到平衡(图 6a) 粘土含量为 1 wt% 的体系,表现出与基体类似的应变依赖性(图 6b) 随着粘土含量的增加,体系的 N_1 值在较大的应变时又逐渐降低,特别是对于粘土含量为 7 wt%、9 wt% 的复合体系,其 N_1 值在某一应变临界点 γ_c 后由 0 变为负值,并在应变继续增加后,出现 N_1 值的振荡(图 6e, f).而经过预剪切后,所有样品的 N_1 值对剪切应变的依赖性几乎

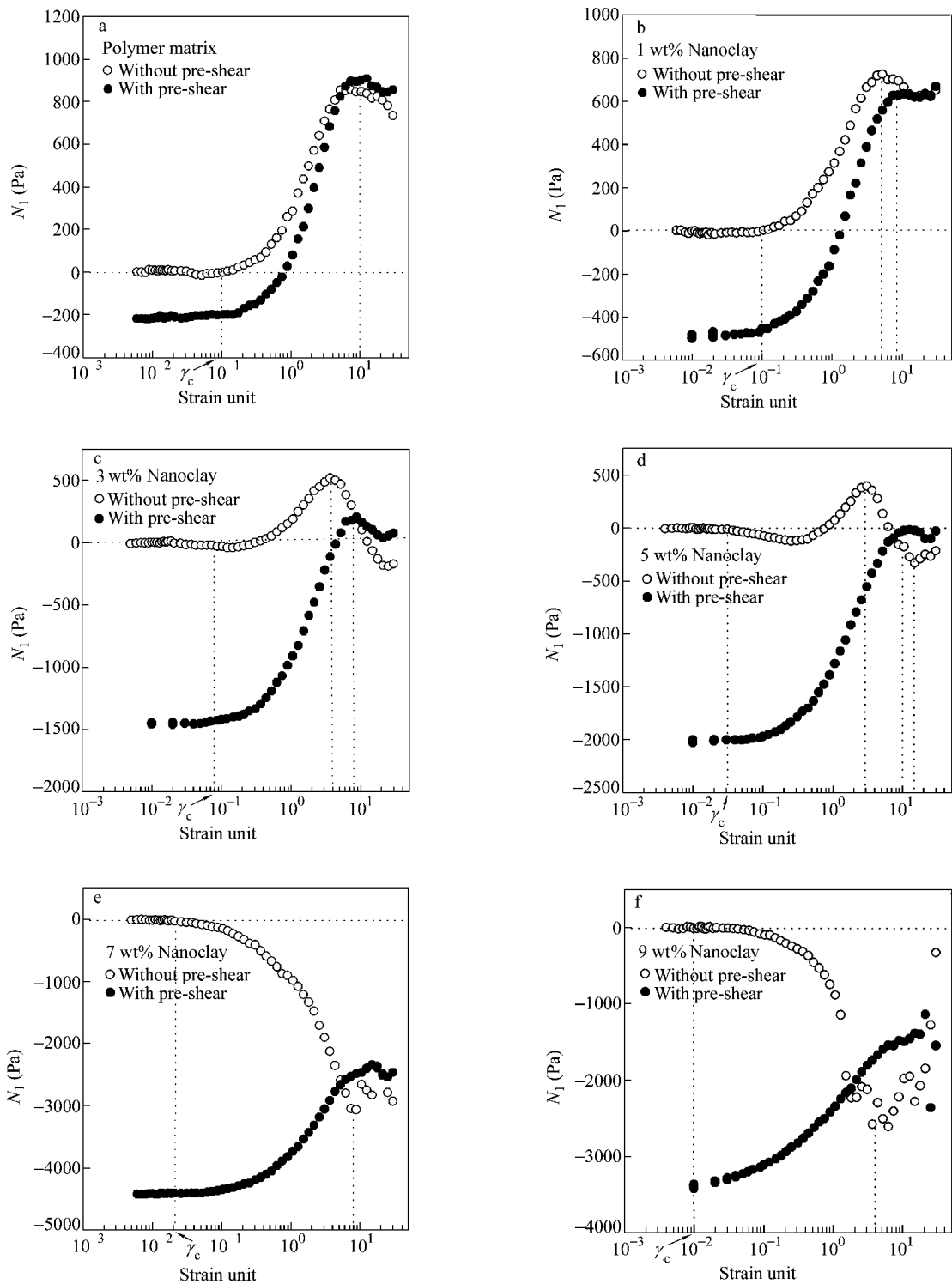


Fig. 6 The primary normal force difference, N_1 , for the polymer matrix (LDPE/EVA blend) and the LDPE/EVA/nanoclay composites sheared under shear rate of 0.1 s^{-1} with or without pre-shear at 150°C

类似,即小应变时, N_1 为负值且不随应变增加而变化 达到临界应变后, N_1 增加,聚合物基体和低粘土含量 ($< 5\text{ wt}\%$) 的复合体系出现正的 N_1 值; 而高粘土含量 ($\geq 5\text{ wt}\%$) 复合体系的 N_1 值在整

个实验应变(时间)范围内均为负值,且在同一应变下,粘土含量越高的体系其 N_1 的绝对值越大. 表明较高含量的纳米粘土增加了复合体系熔体的弹性,样品经预剪切后,无规分散的粘土片层在大

应变作用下发生取向排列,且由于粒子网络的演化或聚合物分子受限的影响,在静止松弛过程中,聚合物分子难以回复到未经剪切时的状态,使得再次剪切时复合体系(特别是高粘土含量的复合体系)的 N_1 在预剪切前后发生很大的变化,并出现负值.

2.3 剪切速率对体系瞬态粘弹响应的影响

由前述讨论可知, N_1 - γ 关系可敏感反映纳米粘土对聚合物复合体系熔体非线性粘弹响应的影响,且与应变速率密切相关.为此,选择粘土含量居中(3 wt%)的样品,分别在更低(0.01 、 0.05 s^{-1})及更高(0.5 、 1 s^{-1})的 $\dot{\gamma}$ 下施加应变,历时 300 s,考察剪切过程的瞬态剪切应力及第一法向应力差.同时,在剪切结束后,静置样品 1800 s,再以相同的 $\dot{\gamma}$ 反向剪切,历时 300 s,同样记录过程的瞬态剪切应力及第一法向应力差.

由图 7 给出的聚合物基体及复合体系熔体以不同剪切速率剪切过程瞬态应力及 N_1 的应变依赖性及其剪切史影响关系可以看出,未经预剪切时,以不同 $\dot{\gamma}$ 剪切,体系瞬态应力及第一法向应

力差均表现出不同的应变依赖性; $\dot{\gamma}$ 不同,瞬态剪切应力出现极大值的应变相异,且小应变时, N_1 仍为 0,仍具有一临界应变 γ_c , N_1 仍在该 γ_c 处开始向正值或负值变化,且该 γ_c 值也与图 5 所示的线性、非线性转变的临界应变值相当.当以极低 $\dot{\gamma}$ (0.01 s^{-1})施加应变时,300 s 后体系受到的总应变为 3 应变单位,尽管已达到非线性区,但由于 $\dot{\gamma}$ 极为缓慢,使得其瞬态应力和 N_1 均呈现出特异性(图 7a),即在实验范围内,体系瞬态应力随应变增加而增加,未出现应力过冲现象;而 N_1 值仍在 γ_c 后出现突变,由 0 变为负值,其 N_1 - γ 关系曲线形状与图 6(e)、(f)所示的高含量(7 wt%、9 wt%)体系在 0.1 s^{-1} 时的 N_1 - γ 关系曲线形状类似.随 $\dot{\gamma}$ 增加,体系瞬态剪切应力过冲现象明显,在极高 $\dot{\gamma}$ (1 s^{-1})时瞬态剪切应力呈现多个极大值; N_1 - γ 关系在极高 $\dot{\gamma}$ (1 s^{-1})下也呈现特异性,在 γ_c 后, N_1 为正值,且其值远大于其他 $\dot{\gamma}$ 下的相应值.

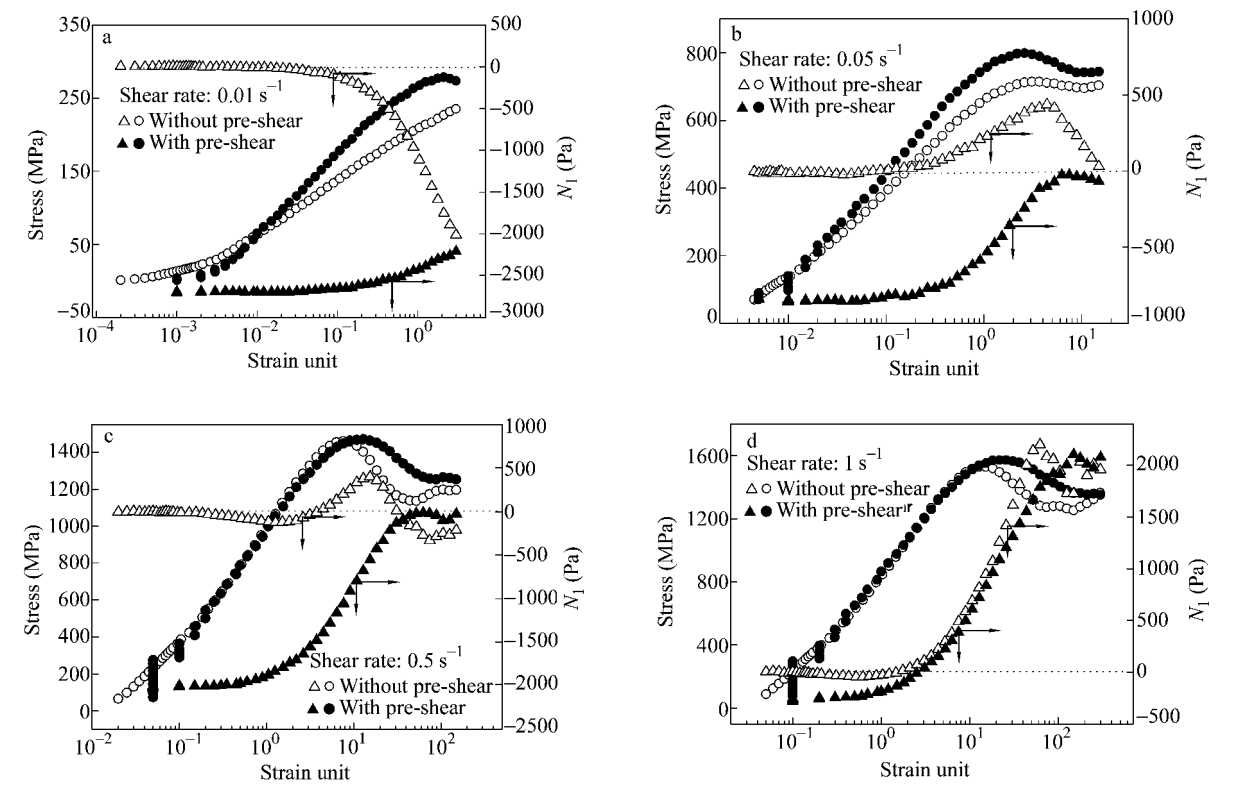


Fig. 7 The transient stress (○●) response and the primary normal force difference (△▲), N_1 , for the LDPE/EVA/nanoclay composite containing 3 wt% nanoclay sheared under different shear rate without/with pre-shear at 150°C

由图 7 还可发现,经以不同 $\dot{\gamma}$ 预剪切后,复合体系熔体瞬态剪切应力,尤其是 N_1 的应变依

赖关系也发生了变化. 小应变时, 体系的 N_1 值不再恒定为 0, 而呈负值; 同时, 当高于 γ_c 值后, 经预剪切的体系其 N_1 值均随应变的增大而增加. 特别是以极低 $\dot{\gamma}$ (0.01 s^{-1}) 对样品施加应变时, 其经预剪切的 N_1 值以及 N_1 的应变依赖性与预剪切前相比较有明显差异; 而以极高 $\dot{\gamma}$ (1 s^{-1}) 施加应变时, 预剪切前后体系 N_1 的应变依赖性差异却不明显. 这表明, $\dot{\gamma}$ 对体系非线性粘弹响应有着较大影响. 我们认为, 这可能与在不同 $\dot{\gamma}$ 下复合体系中粘土片层可能采取的不同运动形式(排列、翻转)对聚合物分子的限制不同有关, 其机制尚需进一步的实验探索和证实.

综上所述, 加入良好剥离分散的纳米粘土, 可使 LDPE/EVA/nano-clay 复合体系形成局部有序的

微结构, 导致其熔体弹性增加, 并在剪切流动下呈现出特异的非线性粘弹行为, 增加了聚合物基体粘弹性对应力作用史的依赖性. 预剪切对聚合物基体瞬态粘弹响应几乎没有影响, 但却使复合体系的瞬态剪切应力值、应力过冲程度及稳态剪切应力值均明显下降; 且预剪切前后, 复合体系的稳态剪切应力差值随纳米粘土含量的增加而增大, 一定剪切速率下第一法向应力(N_1)差对剪切时间(应变)的依赖关系发生明显的变化; 随纳米粘土含量的增加, N_1 逐渐由正值变为负值. 剪切作用下纳米粘土在聚合物基体中剥离分散, 或聚合物分子链插层于粘土片层间, 形成局部有序结构, 并在剪切作用下排列取向, 被认为是导致体系熔体瞬态粘弹响应呈现特异性的可能机理.

REFERENCES

1 Krishnamoorti R, Giannelis E P. *Macromolecules*, 1997, 30: 4097 ~ 4102
2 Ren J, Silva A S, Krishnamoorti R. *Macromolecules*, 2000, 33: 3739 ~ 3746
3 Krishnamoorti R, Ren J, Silva A S. *J Chem Phys*, 2001, 114: 4968 ~ 4973
4 Koo C M, Kim M J, Choi M H, Kim S O, Chung I J. *J Appl Polym Sci*, 2003, 88: 52 ~ 535
5 Prasad R, Pasanovic-Zujo V, Gupta R K, Cser F, Bhattacharya S N. *Polym Eng and Sci*, 2004, 44: 1220 ~ 1230
6 Prasad R, Gupta R K, Cser F, Bhattacharya S N. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 2127 ~ 2135
7 Wu D F, Zhou C X, Yu W, Fan X. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2005, 43: 2807 ~ 2818
8 Sadhu S, Bhowmick A K. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2005, 43: 1854 ~ 1864
9 Solomon M J, Almusallam A S, Seefeldt K F. *Macromolecules*, 2001, 34: 1864 ~ 1872
10 Walker L M, Wagner N J, Larson R G, Mirau P A, Moldenaers P. *J Rheo*, 1995, 39: 925 ~ 952
11 Li J, Zhou C X, Wang G, Zhao D L. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 3609 ~ 3617
12 Yang Hongmei(杨红梅), Song Yihu(宋义虎), Xu Bo(徐博), Zheng Qiang(郑强). *Chem Res Chinese U(高等学校化学研究)*, 2006, 22(3): 383 ~ 387
13 Yang Hongmei(杨红梅), Du Miao(杜淼), Zheng Qiang(郑强). *Chem Res Chinese U(高等学校化学研究)*, 2006, 22(5): 651 ~ 657
14 Jamieson A M, Gu D F, Chen F L, Smith S. *Prog Polym Sci*, 1996, 21: 981 ~ 1033

THE INFLUENCES OF NANOCLAY ON VISCOELASTIC RESPONSE OF LOW DENSITY POLYETHYLENE MELTS UNDER SHEAR

YANG Hongmei, ZHANG Zhenwei, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functional,
Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The viscoelastic responses for the melts of low density polyethylene (LDPE)/ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/nanoclay composites containing different contents of nanoclay were studied. It is found that the viscoelasticity dependence of the melts on shear rate, shear strain and shear history is related with the dispersion and amount of nanoclay added. A negative primary normal force difference (N_1) appears when the composites are sheared at lower shear rate during steady flow, while N_1 is independent of the nanoclay amount at higher shear rates. Moreover, compared with the polymer matrix, the composites exhibit different dependence of transient stress or N_1 on the strain. The viscoelastic responses of polymer matrix are independent of the pre-shear that the samples are exposed to. However, for the composites containing 3 wt% or more nanoclay, the level of transient stress, stress overshoot and the steady stress observed in flow reversal experiments with pre-shear are found to be lower than those of the samples without pre-shear. With the increasing of nanoclay content, the differences of transient stress at steady state increase for the composites with and without pre-shear, and a positive N_1 instead of a negative one appears for the composites subjected to pre-shear. It is believed that the layers of nanoclay are exfoliated or intercalated by polymer chains, resulting in the formation of directors in the polymer matrix. The reason for the composites melts showing abnormal nonlinear viscoelastic response is ascribed to alignment or orientation of the directors under shear stress.

Key words Nanoclay, Polyethylene, Ethylene-vinyl acetate copolymer, Shear, Nonlinear viscoelastic response