复合材料学报 第28卷 第6期 12月 2011年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 28 No. 6 December 2011

文章编号：1000-3851(2011)06-0039-06

纳米微晶纤维素对白炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响

徐苏华，古 菊*，罗远芳，贾德民
（华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510640）

摘 要： 采用硫酸酸解微晶纤维素(MCC)的方法制备了纳米微晶纤维素(NCC)，并将其作为填料部分替代白炭黑(SiO_2)，制备了纳米微晶纤维素-白炭黑/天然橡胶((NCC－SiO_2)/NR)复合材料。结果表明，NCC的加入在保持SiO_2增强NR基本力学性能的同时，使压缩永久变形由11.4%下降到5.9%，压缩疲劳生热则由19.9 ℃下降至10.6 ℃。当NCC与SiO_2的质量比为10∶20时，(NCC－SiO_2)/NR复合材料的一级和六级龟裂屈挠次数分别由SiO_2/NR的2.5×10^4、6.0×10^4次提高到7.0×10^4、1.2×10^5次；老化性能也优于SiO_2/NR复合材料，老化后拉伸强度、撕裂强度及硬度分别上升了40%、21%和25%，永久变形下降了25%，拉伸强度和断裂伸长率则基本不变；动态力学性能测试结果表明，NCC与SiO_2的质量比为0∶30～20∶10时，复合材料0 ℃的胶料抗湿滑性能tanδ基本不变，而60 ℃胶料的滚动阻力tanδ却由0.060下降至0.049。SEM结果表明：NCC－SiO_2在NR的分散性优于SiO_2，与NR基体界面结合更加紧密。

关键词： 天然橡胶；纳米微晶纤维素；白炭黑；复合材料；性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Influence of nanocrystalline cellulose on SiO_2/natural rubber composites

XU Suhua, GU Ju*, LUO Yuanfang, JIA Demin
(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Nanocrystalline cellulose (NCC) was prepared from hydrolysis of microcrystalline cellulose (MCC) using sulfuric acid. NCC can be used as filler partialy to replace SiO_2 and utilized in the preparation of (NCC－SiO_2)/NR (natural rubber) composites. The results show that the composites can not only maintain basic mechanical properties, but also decrease heat build-up from 19.9 ℃ to 10.6 ℃ and permanent set from 11.4% to 5.9%. When the mass ratio was added with NCC∶SiO_2＝10∶20, the grade one and six flex cracking times of (NCC－SiO_2)/NR composite material increase from 2.5×10^4 and 6.0×10^4 (filled by SiO_2) to 7.0×10^4 and 1.2×10^5, respectively. Aging performance is also superior to SiO_2/NR composite materials. After hot air aging, the tensile strength, tear strength and hardness of the composite materials after aging increase by 40%, 21% and 25%, respectively, and the permanent deformation droppes by 25%, while tensile strength and elongation at break remain basically unchanged. Dynamic mechanical performance test shows that when the mass ratio of NCC to SiO_2 is from 0∶30 to 20∶10, the rolling resistance of rubber tanδ at 0 ℃ keep almost constant, but the skid resistance of rubber tanδ at 60 ℃ droppes from 0.060 to 0.049. The results of SEM photographs prove that better dispersion and stronger interfacial interaction were achieved in NR matrix filled by NCC－SiO_2 than by SiO_2.

Keywords: natural rubber(NR); nanocrystalline cellulose(NCC); SiO_2; composite materials; properties

白炭黑因其优秀的增强效果，一直是重要的橡胶补强填料，而且添加白炭黑还可以降低橡胶的生热和滚动阻力[1]，因此，白炭黑在橡胶填料领域一直是不可缺少的产品。但是，白炭黑密度较大，约为2.5 g/cm^3，而通用橡胶生胶的密度约1.1 g/cm^3，这使得白炭黑填充的硫化橡胶密度明

收到初稿日期： 2011-02-22；**收到修改稿日期：** 2011-06-14；**网络出版时间：** 2011-07-20 14:26:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110720.1426.039.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110720.1426.039
项目基金： 国家自然科学基金(51173046)
通讯作者： 古 菊，副研究员，主要从事橡塑复合材料的制备、结构与性能研究 E-mail：psjgu@scut.edu.cn

显增加，在一定程度上增加了高分子材料的质量；并且白炭黑在加工过程中，具有加工时间长、混炼能耗大、加工污染严重等缺点。因此迫切需要找到一些能够克服其缺点并能部分替代其应用的新型补强材料。

天然纤维素，具有与近年来研究较多的新型高分子填料淀粉[2-5]几乎完全相同的化学结构，可再生、产量大、来源易，因此成为近年来国内外学者的研究热点[6-9]。而来源于天然纤维素的微晶纤维素(MCC)以及纳米微晶纤维素(NCC)，应用在橡胶中，力学性能[10,12,16]得到很大提高，且热空气老化性能[13]、加工性能[11-14]、动态力学性能以及生热[14]都得到改善，成为近年来国内外学者研究的另外一个热点[10-18]。因此，本文中采用 NCC 部分替代白炭黑应用到橡胶中具有非常重要的理论和实际意义。Bendahou 等[16]研究了不同纤维素形态对天然橡胶基体复合材料性能的影响，结果显示：微晶纤维素纤维的补强效果要比纤维素晶须好，原因可能是前者具有较大的长径比以及相互之间的缠绕，而且其表面的残留木质素、抽取物以及脂肪酸进一步增强了填料与橡胶基体的相互作用。Li 等[14]则研究了其中一种 MCC 部分替代白炭黑添加到丁苯橡胶中，在不降低复合材料力学性能的同时，使复合材料的门尼黏度、表观剪切应力与表观剪切黏度降低，加工性能得到改善，而且生热降低，高温时的损耗因子也降低，材料的动态力学性能得到改善。章毅鹏等[19]采用国外研究者[20]的方法制备了纳米微晶纤维素，并用共凝沉淀法制备了纳米微晶纤维素/天然橡胶(NCC/NR)复合材料。结果表明，纳米微晶纤维素在天然橡胶中分散均匀，对天然橡胶有较好的补强作用，复合材料的储能模量提高，损耗因子下降，但对天然橡胶的热稳定性影响不大。本课题组[13,21]近年来对 NCC 的制备、表面改性及其在橡胶中的应用进行了一系列相关研究。本文中研究了纳米微晶纤维素部分替代白炭黑后对天然橡胶基本力学性能、热空气老化性能、压缩疲劳性能、曲挠龟裂性能以及动态力学性能的影响。

1　实验部分

1.1　原材料

天然橡胶胶乳(NR)：固含量 59.4%(质量分数)，广州橡胶十一厂提供；MCC：工业品，广东高要市高丽助剂厂；白炭黑 ZQ356(SiO_2)：沉淀法水合二氧化硅，湖南株洲兴隆化工实业有限公司；硫酸(H_2SO_4)：分析纯，广东省化学试剂工程技术研究开发中心；无水氯化钙($CaCl_2$)：分析纯，天津市福晨化学试剂厂。其他助剂均为工业级。

1.2　纳米微晶纤维素及其复合材料的制备

NCC 的制备：将天然 MCC 与 64% H_2SO_4 按固液比 1∶10($g \cdot mL^{-1}$)加入三口烧瓶中，在 45 ℃下搅拌加热 0.5 h，将产物用去离子水洗涤离心分离至溶液 pH 为 6～8 之间，得到 NCC 悬浮液。

NCC/NR 的制备：将天然胶乳与 NCC 悬浮液(用水分测定仪测试 NCC 悬浮液的含水量，然后得出固体含量)以一定比例混合，在室温下搅拌 15 min，倒入洁净的托盘中用 10% $CaCl_2$ 溶液破乳共沉，用清水冲洗 8 h 以上，置于烘箱中 70 ℃干燥至恒重。

(NCC－SiO_2)/NR 基本配方(质量比)：NR 100，SiO_2 5～30，NCC 0～25，填料总量 30，氧化锌 5，硬脂酸 2，促进剂 CZ 1.5，促进剂 DM 0.5，防老剂 4010NA 1.5，硫磺 2。

(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的制备：将制得的 NCC/NR 复合材料在开炼机上按上述基本配方依次加入白炭黑、氧化锌、硬脂酸、促进剂 CZ 和 DM、防老剂 4010NA、硫磺进行混炼。试样停放 24 h 后，用热压成型机对试样进行硫化，硫化温度 143 ℃，硫化时间为 T_{90}。

1.3　材料的测试与表征

将 NCC 悬浮液稀释，然后进行超声处理，取处理后的悬浮液滴加于铜网上制样，采用 Philip CM12 型透射电子显微镜观察 NCC 的微观形貌。

硫化橡胶的拉伸性能、撕裂强度分别按 GB/T 528－2009、GB/T 529－2008 标准执行，试样分别为哑铃型、直角形，拉伸速率为 500 mm/min。测试仪器：优肯公司 U-CAN UT-2060 电子拉力机。硫化橡胶的 Shore A 型硬度按 GB/T 531－2008 标准执行，测试仪器：XY－1 型橡胶硬度计(上海化工机械四厂)。

热空气老化实验按照 GB/T 3512－2001 标准，在优肯公司 U-CAN UA－2071B 老化试验机上进行。老化条件：温度 70 ℃，时间 72 h。老化后力学性能测试条件及仪器同上。

动态压缩疲劳性能按照 GB/T 1687－1993 标准在优肯公司 U-CAN UD－3801 压缩疲劳发热试

验机上进行。

屈挠龟裂性能按照 GB/T 13934－2006 标准(德墨西亚型)在高铁公司 GOTECH GT－7011－D 屈挠试验机上进行。

动态力学性能采用德国 GABO 公司 EPLEXOR 500 N 型动态热机械分析仪测试。测试条件：频率 10 Hz，温度－80 ℃～100 ℃，升温速率 2.5 ℃/min，采用拉伸夹具。

取复合材料拉伸样条，然后进行喷金处理，采用德国 ZEISS 公司生产的 EVO18 型扫描电子显微镜观察复合材料样品拉断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 纳米微晶纤维素 TEM 分析

图 1 是经 64%硫酸酸解后制备的纳米微晶纤维素的透射电镜照片。纳米微晶纤维素呈棒状结构，长度为 300～600 nm，直径为 40～60 nm。

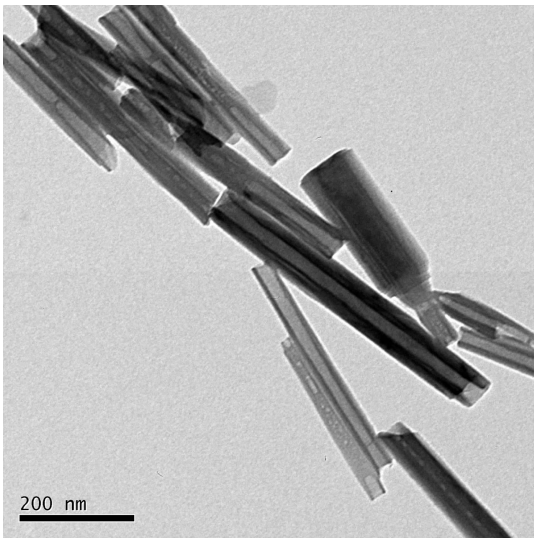


图 1 纳米微晶纤维素(NCC)透射电镜照片

Fig. 1 TEM observation of NCC

2.2 (NCC－SiO_2)/NR 力学性能

图 2 为 NCC－SiO_2 与 NR 质量比固定为 30∶100，NCC 为变量时复合材料力学性能曲线。可知，随着 NCC 加入量的增加，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的拉伸强度、撕裂强度以及断裂伸长率变化不大，而材料的 300%定伸应力的提高却非常显著，当 NCC 与 SiO_2 的质量比由 5∶25 增加到 20∶10时，拉伸 300%定伸应力由 3.85 MPa 提高到5.76 MPa。其原因可能是纳米微晶纤维素为长棒状的纳米针形结构，与球形的白炭黑颗粒相比[22]

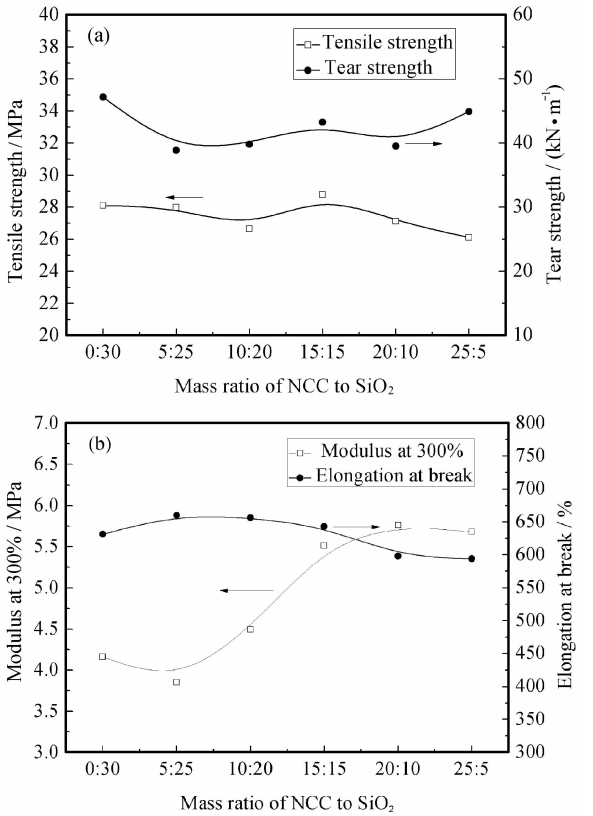


图 2 不同 NCC 与 SiO_2 质量比的(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的拉伸和撕裂性能(a)及 300%定伸应力和断裂伸长率(b)

Fig. 2 Tensile and tear strength(a), modulus at 300% and elongation at break (b) of the (NCC－SiO_2)/NR composites with different mass ratios of NCC to SiO_2

表 1 不同 NCC 与 SiO_2 质量比的(NCC－SiO_2)/NR 复合材料老化后力学性能变化率

Table 1 Rate of mechanical properties change of (NCC－SiO_2)/NR composites with different mass ratios of NCC to SiO_2 after hot air aging %

Property	Mass ratio of NCC to SiO_2					
	0∶30	5∶25	10∶20	15∶15	20∶10	25∶5
Tensile strength	＋3	＋4	＋4	－8	－3	－4
Tear strength	＋3	＋20	＋21	＋19	＋24	＋2
Modulus at 300%	＋27	＋37	＋40	＋22	＋21	＋21
Elongation at break	－3	－5	－7	－12	－6	－10
Permanent set	－30	－30	－25	－25	－27	－50
Hardness(Shore A)	＋11	＋20	＋25	＋24	＋24	＋22

Notes: "＋"Means properties of composites increase after the hot air aging; "－" Means properties of composites decrease after the hot air aging.

不易团聚，具有良好的分散性，与橡胶基体结合较强，导致 300%定伸应力显著升高。

2.3 (NCC－SiO_2)/NR 热空气老化

表 1 列出了(NCC－SiO_2)/NR 复合材料热空气老化(70 ℃老化 72 h)后的力学性能变化率。可

知，复合材料经老化后 300%定伸应力、撕裂强度以及硬度均有提高，永久变形有所下降，拉伸强度和断裂伸长率则变化不大。原因可能是：在 70 ℃、72 h 老化条件下，未充分硫化的复合材料得到进一步硫化，交联密度进一步提高，导致老化后力学性能不降低反而升高。NCC 部分替代白炭黑之后，复合材料经老化后的 300%定伸应力、撕裂强度以及硬度进一步提高，永久变形、拉伸强度和断裂伸长度则基本保持不变。当 NCC 与 SiO_2 的质量比为 10∶20 时，复合材料老化后的 300%定伸应力、撕裂强度以及硬度分别上升了 40%、21%和 25%，比纯白炭黑的 27%、3%和 11%都有较大幅度上升，永久变形则下降了 25%，拉伸强度和断裂伸长率则基本保持不变。这说明纳米微晶纤维素的加入，有助于(NCC－SiO_2)/NR 复合材料热空气老化性能的提高。原因可能是：(1) 随着纳米微晶纤维素的加入，填料与橡胶的结合更加紧密，橡胶分子链更难断裂；(2) 长棒状的 NCC 对空气阻隔作用与球形的白炭黑颗粒相比更加显著，气体更难渗入到复合材料内部。

2.4　(NCC－SiO_2)/NR 动态压缩疲劳性能

表 2 列出了随着 NCC 替代白炭黑量的增加，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料压缩疲劳性能的变化。随着 NCC 替代量的增加，复合材料压缩永久变形以及疲劳温升总体上呈大幅度下降趋势。其中压缩永久变形由纯白炭黑的 11.4%下降到 5.9%，疲劳温升则由 19.9 ℃下降到 10.6 ℃，下降了 9.3 ℃。压缩永久变形变小的原因可能是：应用 NCC 代替 SiO_2 后，使得 300%定伸应力明显提高，这在定载荷的压缩疲劳变形中则表现为变形量变小。以上结论与 Li 等人的研究结果[14]相一致。而增强橡胶的疲劳生热主要来源于增强剂的二次聚集体在高引力场作用下的变形、重组所引起的滞后，分散性越好，变形越小，生热越低。球形颗粒的白炭黑表面由于拥有大量的羟基，易于团聚，分散性差[22]。因此，随着 NCC 替代量的增加，生热降低。

表 2　不同 NCC 与 SiO_2 质量比的(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的压缩疲劳性能

Table 2　Properties of compression fatigue of (NCC－SiO_2)/NR composites with different mass ratios of NCC to SiO_2

	0∶30	5∶25	10∶20	15∶15	20∶10	25∶5
Heat build-up/℃	19.9	22.7	22	16.7	12.1	10.6
Permanent set/%	11.4	11.4	13	10.8	6.4	5.9

2.5　(NCC－SiO_2)/NR 抗曲挠龟裂性能

如图 3 所示，NCC 替代白炭黑后，复合材料的抗曲挠龟裂性能提高非常显著。特别是当 NCC 与 SiO_2 的质量比为 10∶20 时，复合材料的一级和六级龟裂屈挠次数分别由纯白炭黑填充的 2.5×10^4、6.0×10^4 次提高到 7.0×10^4、1.2×10^5 次，提高幅度分别为 180%和 100%。原因可能是白炭黑表面大量羟基极易形成填料网，而高形状系数的纳米针状 NCC 填料有利于打破填料网的形成，更有效的阻碍裂纹扩展[23]，因此抗曲挠龟裂性能提高。

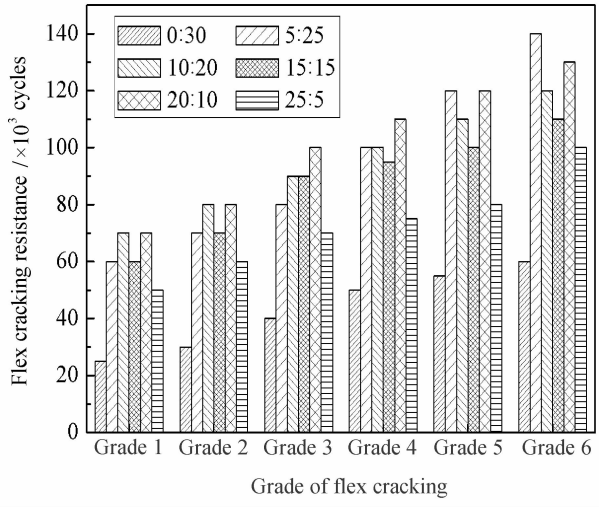


图 3　不同 NCC 与 SiO_2 质量比的(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的抗曲挠龟裂性能

Fig. 3　Flex cracking resistance of the (NCC－SiO_2)/NR composites with different mass ratios of NCC to SiO_2

2.6　(NCC－SiO_2)/NR 动态力学性能

如表 3 所示，随着 NCC 替代量的增加，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的 tanδ 峰值都呈现上升趋势，玻璃化转变温度变化不大。这可以用橡胶壳理论[24]解释：由于 NCC 与橡胶链结合更紧密，随着 NCC

表 3　不同 NCC 与 SiO_2 质量比的(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的 tanδ－T 数据

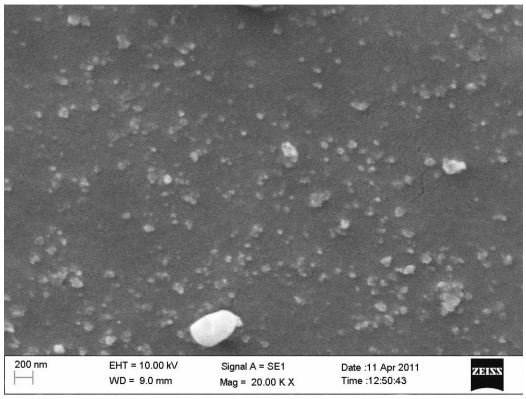
Table 3　Data of the tanδ－T curves of the (NCC－SiO_2)/NR composites with different mass ratios of NCC to SiO_2

NCC∶SiO_2	Peak of tanδ	T_g/℃	tanδ at 0 ℃	tanδ at 60 ℃
0∶30	1.48	－47.7	0.115	0.060
5∶25	1.65	－49.0	0.116	0.064
10∶20	1.79	－47.9	0.119	0.062
15∶15	1.81	－49.0	0.113	0.060
20∶10	1.99	－48.5	0.111	0.049
25∶5	2.01	－47.2	0.103	0.047

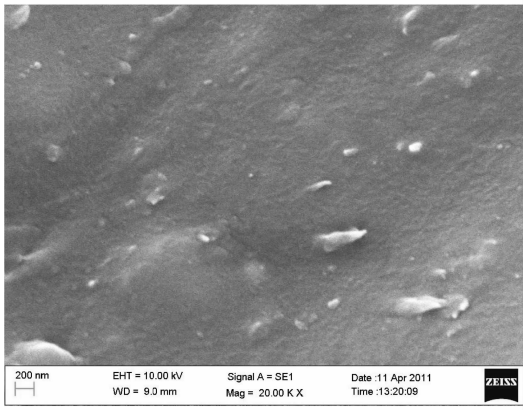
的加入，更多的橡胶链被 NCC 吸收，这些被吸收的橡胶链与 NCC 一起处于玻璃态，而其他橡胶链则处于黏弹态，最终导致 tanδ 峰值上升。同时，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料 0 ℃和 60 ℃的 tanδ 值先是基本不变，然后降低。特别是当 NCC 与 NR 的质量比为 20∶10 时，0 ℃的 tanδ 基本不变，而 60 ℃的 tanδ 却由替代前的 0.060 下降至0.049，表明当(NCC－SiO_2)/NR 复合材料应用到轮胎胎面胶中时，NCC 的加入在保持材料抗湿滑性的同时，却降低了滚动阻力[25]。

2.7 (NCC－SiO_2)/NR 的 SEM 分析

图 4 是纯白炭黑－NCC 与 NR 的质量比为 30∶100时，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的 SEM 照片。替代前，复合材料中白炭黑分散不均匀、较稠密，大部分裸露在 NR 基体表面，且有部分团聚，断面相对光滑；当 NCC 与 NR 的质量比为 20∶100 时，复合材料中白炭黑和 NCC 分散较稀疏，大部分 NCC 都包埋在 NR 基体中，且基本没有团聚产生，有部分 NCC 截面露出，断面比较粗糙。因此，NCC 替代白炭黑后，复合填料与橡胶基体界面结合更加牢固，宏观综合性能也非常好。



(a) NCC∶SiO_2∶NR=0:30:100



(b) NCC∶SiO_2∶NR=20:10:100

图 4 (NCC－SiO_2)/NR 复合材料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of (NCC－SiO_2)/NR composites

3 结 论

(1) 采用纳米微晶纤维素(NCC)部分替代白炭黑(SiO_2)增强天然橡胶，使(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的综合力学性能基本保持不变，但 300%定伸应力却提高非常显著，由 NCC 与 SiO_2 质量比为 5∶25的 3.85 MPa 提高到 NCC 与 SiO_2 质量比为 20∶10 的 5.76 MPa。

(2) NCC 部分替代 SiO_2 后，复合材料的热空气老化性能得到较为明显改善，当 NCC 与 SiO_2 质量比为 10∶20 时，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料老化后的 300%定伸应力、撕裂强度以及硬度分别上升了 40%、21%和 25%，永久变形则下降了 25%。

(3) NCC 部分替代 SiO_2 后，复合材料的压缩疲劳性能改善非常显著，NCC 与 SiO_2 质量比由 5∶25上升到 25∶5 时，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料压缩永久变形由 11.4%下降到 5.9%，疲劳温升则由 19.9 ℃下降至 10.6 ℃。

(4) NCC 部分替代 SiO_2 后，复合材料的抗曲挠龟裂性能得到明显改善，当 NCC 与 SiO_2 质量比为 10∶20 时，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的一级和六级龟裂屈挠次数分别由纯白炭黑填充的 2.5×10^4、6.0×10^4 提高到 7.0×10^4、1.2×10^5 次。

(5) NCC 部分替代 SiO_2 后，复合材料的抗湿滑性得到保持的同时，滚动阻力得到一定的改善。当 NCC 与 SiO_2 质量比为 20∶10 时，(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的 0 ℃的 tanδ 基本不变，而 60 ℃的 tanδ 却由替代前的 0.060 下降至 0.049。

(6) 扫描电镜结果表明，NCC－SiO_2 优于单一 SiO_2 在 NR 的分散性，与 NR 基体界面结合更加紧密，使(NCC－SiO_2)/NR 复合材料的各项性能得到提高。

参考文献：

[1] 焦志民，白英杰，孙 玉，等. 白炭黑对轮胎胶料性能的影响[J]. 轮胎工业，2008，28(9)：548-550.
Jiao Zhimin, Bai Yingjie, Sun Yu, et al. Effect of silica on properties of tire compound [J]. Tire Industry, 2008, 28(9): 548-550.

[2] Mazlina M K, Ibrahim I, Clarke J. Increasing the interaction between starch and the rubber matrix by coupling agent addition [J]. Journal of Rubber Research, 2010, 13(3): 139-

161.

[3] Qi Q, Wu Y P, Tian M, et al. Modification of starch for high performance elastomer [J]. Polymer, 2006, 47(11): 3896-3903.

[4] Liu C, Shao Y, Jia D M. Chemically modified starch reinforced natural rubber composites [J]. Polymer, 2008, 49(8): 2176-2181.

[5] 林　路，古　菊，谢　东，等. 改性淀粉/丁苯橡胶复合材料的制备及性能研究 [J]. 复合材料学报，2010，27(2)：16-23.
Lin Lu, Gu Ju, Xie Dong, et al. Preparation and properties of modified starch/styrene butadiene rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(2): 16-23.

[6] 黄　远，万怡灶，扈　立，等. 天然细菌纤维素增强不饱和聚酯树脂复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报，2008，25(6)：140-145
Huang Yuan, Wan Yizao, Hu Li, et al. Preparation and properties of unsaturated polyester resin composites reinforced by bacterial cellulose [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(6): 140-145.

[7] Bondeson D, Mathew A, Oksman K, et al. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis [J]. Cellulose, 2006, 13: 171-180.

[8] Cao X D, Dong H, Li C M. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne folyurethane [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(3): 899-904.

[9] Ten E, Turtle J, Bahr D, et al. Thermal and mechanical properties of poly (3 - hydroxybutyrate - co - 3 - hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites [J]. Polymer, 2010, 51(12): 2652-2660.

[10] Favier V, Chanzy H, Cavaille J Y. Polymer nanonanocomposites reinforced by cellulose whiskers [J]. Macromolecules, 1996, 28: 6365-6367.

[11] Nair K G, Dufresne A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites 1: Processing and swelling behaviour [J]. Biomacromolecules, 2003, 4(3): 657-665.

[12] Nair K G, Dufresne A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanonanocomposites 2: Mechanical behaviour [J]. Biomacromolecules, 2003, 4(3): 666-674.

[13] 古　菊，李雄辉，罗远芳，等. 天然微晶纤维素晶须补强天然橡胶的研究 [J]. 高分子学报，2009(7)：595-598.
Gu Ju, Li Xionghui, Luo Yuanfang, et al. Reinforcement of natural cellulose whisker on natural rubber [J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(7): 595-598.

[14] Bai W, Li K C. Partial replacement of silica with microcrystalline cellulose in rubber composites [J]. Nanocomposites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40: 1597-1605.

[15] Nair K G, Dufresne A, Gandini A, et al. Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites 3: Effect of chemical modification of chitin whiskers [J]. Biomacromolecules, 2003, 4(6): 1835-1842.

[16] Bendahou A, Kaddami H, Dufresne A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles'morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2010, 46: 609-620.

[17] Samir M, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers: Their properties and their application in nanocomposite field [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 612-626.

[18] Eichhorn S J, Dufresne A, Aranguren M. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(1): 1-33.

[19] 章毅鹏，朱长风，桂红星，等. 纳米晶纤维素补强天然橡胶的研究 [J]. 热带农业科学，2008，28(3)：16-19.
Zhang Yipeng, Zhu Changfeng, Gui Hongxing, et al. Analysis of nano-crystalline cellulose reinforced natural rubber composites [J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2008, 28(3): 16-19.

[20] Penelope P V, Julie C, Richard H, et al. Lycopene content of mini watermelon varieties grown at four locations [J]. HortScience, 2005, 40(4): 1091.

[21] 王　能，丁恩勇，程镕时. 纳米微晶纤维素表面改性研究 [J]. 高分子学报，2006(8)：982-987.
Wang Neng, Ding Enyong, Cheng Rongshi. The surface modification of nanocrystalline cellulose [J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(8): 982-987.

[22] 任肖冬，刘月娥，庞桂林，等. 哈密硅灰石制备白炭黑工艺的研究 [J]. 非金属矿，2010，33(2)：11-14.
Ren Xiaodong, Liu Yue'e, Pang Guilin, et al. Study on preparation process of silica with wollastonite from hami [J]. Non-Metallic Mines, 2010, 33(2): 11-14.

[23] Wu Y P, Zhao W, Zhang L Q. Improvement of flex-fatigue life of carbon - black - filled styrene - butadiene rubber by addition of nanodispersed clay [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291(8): 944-949.

[24] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Surface-energy of fillers and its effect on rubber reinforcement [J]. Kau-tschukund Gummi Kunststoffe, 1994, 47(17): 780-798.

[25] 刘　岚，罗远芳，贾德民，等. 胶乳接枝插层法天然橡胶/蒙脱土/聚丙烯酸丁酯纳米复合材料结构与性能的研究 [J]. 高分子学报，2006(3)：424-428.
Liu Lan, Luo Yuanfang, Jia Demin, et al. Properties of NR / USM/PBA nanocomposites prepared by grafting and intercalating method in latex [J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(3): 424-428.