

铝合金-丁腈橡胶航空带垫卡箍典型环境 损伤研究

李刚¹, 李明¹, 杨小奎², 向江涛²

(1.中国航空综合技术研究所, 北京 100028; 2.西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要:目的 研究典型环境对丁腈橡胶-铝合金带垫卡箍的损伤效应。方法 通过模拟铝合金-丁腈橡胶航空带垫卡箍使用时的装配结构和应力状态, 应用 GJB 150A—2009 中的湿热和太阳辐射两种典型老化环境, 采用宏观形貌观察、卡箍保持力测试和橡胶衬垫拉伸性能测试方法, 结合扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱技术, 分析带垫卡箍的性能劣化过程。结果 带垫卡箍在湿热和太阳辐射环境中老化 50 d 后, 卡箍橡胶衬垫表面出现大量微孔缺陷, 拉伸性能大幅降低, 导致卡箍保持力分别下降了 35% 和 51%。结论 带垫卡箍在模拟装配状态下进行湿热和太阳辐射环境暴露实验, 卡箍橡胶衬垫内部结构由致密逐渐变得疏松, 部分碳碳双键发生氧化交联反应, 并在一定程度上提高了聚合物的交联密度, 材料硬度提高, 回弹性能减弱, 橡胶衬垫对芯轴的包裹能力降低, 导致卡箍保持力性能降低。

关键词:带垫卡箍; 丁腈橡胶; 湿热; 太阳辐射; 保持力

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.013

中图分类号: TJ07

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0065-07

Damage on Aluminum Alloy-Nitrile Rubber Aeronautic Clamp with Cushion in Typical Environments

LI Gang¹, LI Ming¹, YANG Xiao-kui², XIANG Jiang-tao²

(1. Aviation Industry Corporation of China, Beijing 100028, China;

2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To study damage effect of typical environments on aluminum alloy-nitrile rubber aeronautic clamp with cushion. **Methods** According to the GJB 150A—2009 standard, the damp heat aging experiments and solar radiation aging experiments of aluminum alloy – nitrile rubber aeronautic clamp with cushion were carried out with the simulation of its assemble structure and stress state. The performance degradation process of the clamp was analyzed with macroscopic topography, clamp retention force test and tensile property test of rubber cushion, combined with the technologies of SEM and FTIR. **Results** After 50 days of aging in the damp heat and solar radiation environment, many microporous defects appeared on the surface of the rubber cushion, and the tensile properties were greatly reduced. The retention force of clamp decreased 35% and 51% respectively. **Conclusion** The inner structure of the rubber cushion of simulated assembly state in damp heat and solar radiation environment is gradually loosened, and some carbon-carbon double bonds are oxidized and cross-linked, and to a certain extent, the intercalation reaction of the rubber gaskets is improved. The crosslinking density of the polymer increases, the hardness of the material increases, the rebound resilience

decreases, and the packing capacity of the rubber liner against the mandrel decreases, resulting in a decrease in the retention performance of the clamp.

KEY WORDS: clamp with cushion; nitrile rubber; damp heat; solar radiation; retention force

带垫卡箍具有种类齐全、减震性能优良、安装和拆卸简单等优点,主要用于飞机机身、机翼和发动机的电气、液压系统管线的集束、固定与支撑,是航空领域广泛应用的一种重要紧固标准件^[1-2]。带垫卡箍主要由环形箍带和橡胶衬垫组成,其箍带材料一般选用 LY12, LY16 和 1Cr18Ni9 等具有良好耐蚀性能的铝合金或不锈钢,通常不会出现提前腐蚀失效的现象。资料表明^[1-3],由于衬垫材料性能不足、选用不当等原因,外场飞机使用的卡箍橡胶垫片经常出现变色、喷霜、发脆变硬及表面龟裂等老化现象,导致带垫卡箍的固定和减震性能大幅降低,已经成为引起航空带垫卡箍故障的主要原因。

目前的研究通常将与卡箍橡胶衬垫材料相同的板材或哑铃状试样作为实验对象,集中探讨丁腈橡胶、硅橡胶等典型衬垫材料的环境老化行为。例如,中航工业沈阳发动机设计研究所^[4]将航空发动机用丁腈橡胶、氟橡胶和硅橡胶压制哑铃状拉伸试样,分析了三种橡胶材料经长期储存后在实验室湿热环境下的老化行为;南昌航空大学的孟江燕教授^[5]将航空用 NBR5870 丁腈橡胶混炼胶板材暴露在紫外辐照环境下,研究了丁腈橡胶在紫外辐照条件下的性能演变规律;北京航空航天大学的朱立群教授^[6]以丁腈橡胶制成的哑铃状拉伸试样为实验对象,研究了航空发动机常用的乙二醇防冻液对丁腈橡胶的老化规律。这些研究没有考虑卡箍衬垫使用时的装配结构和应力状态,不能考核衬垫自身形状、尺寸,以及使用时受到的弯曲应力和紧固应力对衬垫老化行为的影响。研究表明,卡箍衬垫等橡胶制品的老化行为和使用寿命与它的形状,以及承受的应力载荷等因素密切相关^[7-9]。

文中以航空领域常用的丁腈橡胶-铝合金环形带垫卡箍为研究对象,模拟带垫卡箍使用时的装配结构和应力状态。应用 GJB 150A—2009 中的湿热和太阳辐射两种典型老化环境,通过宏观形貌观察、卡箍保持力测试和橡胶衬垫拉伸性能测试,结合扫描电子显微镜微观形貌分析和傅里叶红外光谱技术,研究了丁腈橡胶-铝合金带垫卡箍在典型环境中的老化行为。

1 试验

1.1 试验件准备

试验材料为常用的 Q/611S 422 型航空带垫夹紧固卡箍,箍带为 LY12 铝合金骨架,直径为 22 mm,衬

垫为丁腈橡胶,厚度为 2 mm。将铝合金环形带垫卡箍装配在公称直径相等的芯轴上,模拟卡箍使用时的连接和受力状态。芯轴为铝合金管材,表面进行硫酸阳极氧化(重铬酸盐溶液封闭)处理,阳极氧化膜厚度为 7~10 μm。卡箍用普通螺纹的 30CrMnSiA 六角头螺栓和螺母固定,卡箍两脚之间装入厚度为 (1.6±0.1) mm 的 30CrMnSiA 垫片,拧紧力矩为 3.4 N·m,卡箍间距为 80 mm。试验件装配状态如图 1 所示。

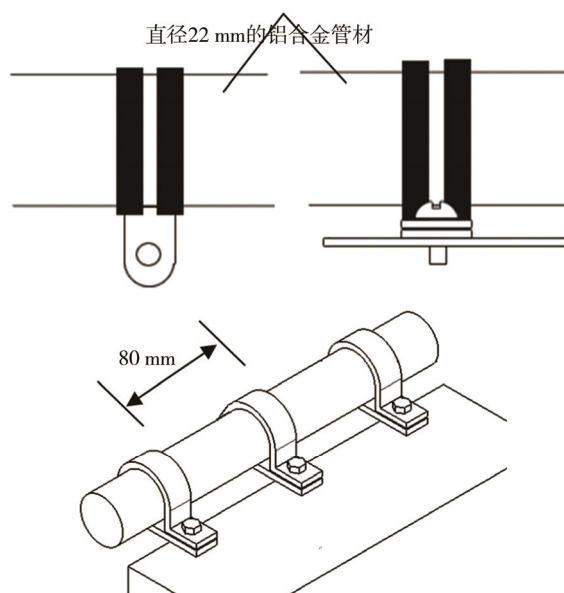


图1 带垫卡箍装配样件

1.2 环境试验

1.2.1 湿热试验

湿热试验按照 GJB 150.9A—2009《军用装备环境试验方法第9部分:湿热试验》进行,试验条件:低温为 (30±2)℃,高温为 (60±2)℃,相对湿度为 90%~98%。每 24 h 为一个循环周期,每个周期内完成一次高、低温交替,共进行 50 个周期。

1.2.2 太阳辐射试验

太阳辐射试验参照 GJB 150.7A—2009《军用装备实验室环境试验方法第7部分:太阳辐射试验》中的程序 II(稳态试验)进行,模拟太阳辐射对带垫卡箍的光化学效应,试验条件:温度为 49℃,总辐射强度为 1.12(1±10%) kW/m²,光谱能量分布见表 1。每 24 h 为一个循环周期,其中辐照 20 h,保持黑暗状态 4 h,共进行 50 个周期。

表 1 太阳辐射试验中的光谱能量分布和允许容差

特性	光谱范围			
	紫外线	可见光	红外线	
波长范围/ μm	0.28~0.32	0.32~0.40	0.40~0.78	0.78~3.00
辐照度/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-2})$	5	63	560	492
允差/%	± 35	± 25	± 10	± 20

1.3 性能测试

1.3.1 表面形貌观察

将不同老化时间后的卡箍装配样件取出、拆卸，使用索尼 RX100 II 数码相机观察不同老化时间后铝合金-丁腈橡胶带垫卡箍的宏观表面形貌，并拍照记录。

1.3.2 卡箍保持力测试

将不同老化时间后的卡箍装配样件取出、拆卸，按照 HB 7647—2004《固定导管的环形卡箍通用规范》进行卡箍保持力测试。将拆卸后的卡箍安装在和卡箍公称直径相等的钝化表面不锈钢芯轴上，卡箍两脚之间装入厚度为 (1.6 ± 0.1) mm 的 30CrMnSiA 垫片，并使用普通螺纹的 30CrMnSiA 六角头螺栓和螺母将卡箍固定，拧紧力矩为 $3.4\text{ N}\cdot\text{m}$ 。以 20 mm/min 的速度沿轴向缓慢推动芯轴，使其在卡箍内滑动，弹性垫不能打卷或从箍带上脱落。记录芯轴滑动 25 mm 时的力。

1.3.3 橡胶衬垫拉伸性能测试

将不同老化时间后的卡箍装配样件取出、拆卸，按照 GB 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》对橡胶衬垫进行拉伸性能测试。从拆卸后的卡箍上剥下橡胶衬垫，并使用 GB 528 中的 2 型裁刀将其压制成哑铃状试样。采用济南东测 PWS-5 电子伺服动静态万能试验机，以 500 mm/min 的移动速度在室温环境下进行拉伸性能测试，记录橡胶衬垫的断裂拉伸强度和扯断伸长率。

1.4 微观特征分析

1.4.1 扫描电子显微镜测试

将不同老化时间后的卡箍装配样件取出、拆卸，从拆卸后的卡箍上剥下橡胶衬垫。橡胶衬垫中段在卡箍装配使用过程中受到的弯曲应力最大，因此选择该区域为微观形貌观察测试区域。选取橡胶衬垫的中心部分，将其切割为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的观测样品，采用北京中科科仪 SBC-12 型离子溅射仪对样品表面进行喷金处理，采用 QUANTA 400 型环境扫描电子显微镜进行表面微观形貌观察。

1.4.2 傅里叶红外光谱测试

将不同老化时间后的卡箍装配样件取出、拆卸，

从卡箍上剥下橡胶衬垫。称取橡胶衬垫中段区域 1 g 样品，采用 KBr 压片法制样，使用 Nicolet Magna-IR 750 型傅里叶红外光谱仪，在 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 光谱范围内进行傅里叶红外光谱测试。

2 实验结果

2.1 宏观形貌

图 2、图 3 分别为铝合金-丁腈橡胶卡箍在湿热和太阳辐射两种环境下暴露不同时间后的宏观形貌图。与初始试样相比，丁腈橡胶衬垫随着卡箍在两种环境下暴露时间的延长，表面光泽均逐渐减淡，表面颜色发生不同程度变化，但均未出现鼓泡、裂纹、脱层等现象。其中，太阳辐射环境下老化 50d 后，丁腈橡胶衬垫表面颜色显著加深。

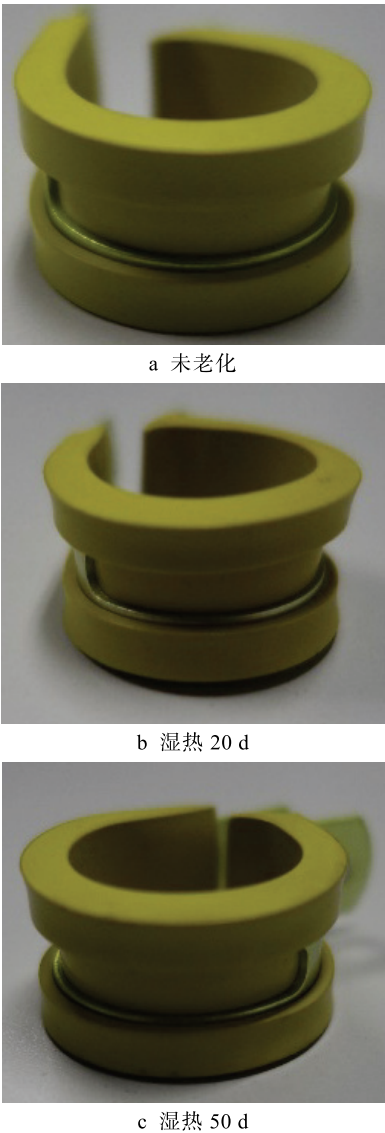
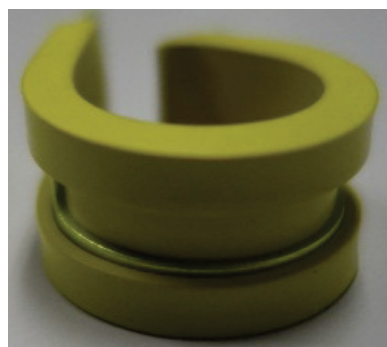
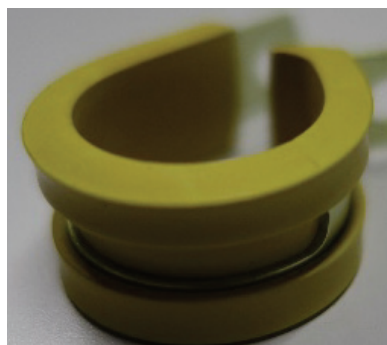


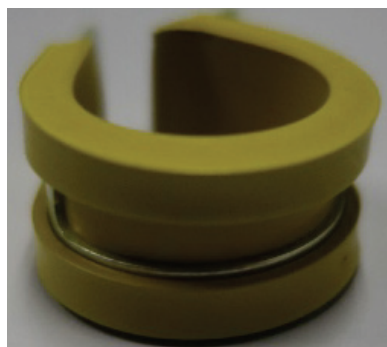
图 2 铝合金-丁腈橡胶卡箍在湿热环境下各老化周期的宏观形貌



a 未老化



b 太阳辐射 20 d



c 太阳辐射 50 d

图3 铝合金-丁腈橡胶卡箍在太阳辐射环境下各老化周期的宏观形貌

2.2 卡箍保持力

保持力表征卡箍的集束、固定和支撑能力,是评价带垫卡箍使用性能高低的重要指标。铝合金-丁腈橡胶卡箍在湿热环境下保持力随老化时间的变化如图4所示。可以看出,带垫卡箍保持力随着老化时间的增加而持续下降,大致表现出匀速降低的趋势。湿热环境中老化50 d后,卡箍保持力从222 N降至144 N,下降了35%。

太阳辐射环境下铝合金-丁腈橡胶卡箍保持力随老化时间的变化如图5所示。铝合金-丁腈橡胶卡箍保持力在太阳辐射环境中老化10 d后开始出现明显降低,且在老化20 d后下降幅度进一步加大,之后呈现出波动下降的趋势。老化20 d后,卡箍保持力从222 N下降到了135 N。老化50 d后,卡箍保持

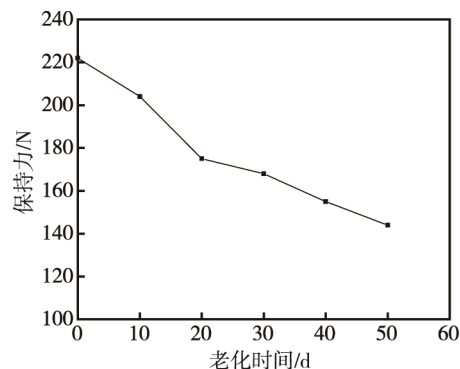


图4 铝合金-丁腈橡胶卡箍在湿热环境下保持力随老化时间的变化

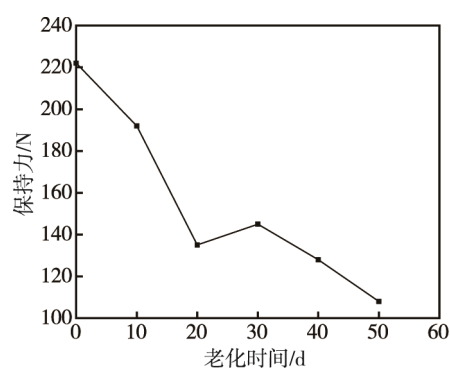


图5 铝合金-丁腈橡胶卡箍在太阳辐射环境下保持力随老化时间的变化

力继续降低,下降幅度达到51%。

2.3 橡胶衬垫拉伸性能

橡胶的拉伸强度是表征其抵抗拉伸破坏的极限,卡箍橡胶衬垫的拉伸性能对于评价卡箍在受到持续载荷作用时的使用性能具有重要意义。湿热环境下丁腈橡胶衬垫拉伸性能随老化时间的变化如图6所示。可以看出,丁腈橡胶衬垫在湿热环境下的断裂拉伸强度和扯断伸长率随着老化时间的增加而持续下降,下降过程缓慢,下降幅度较小。湿热环境中老化50 d后,橡胶衬垫的断裂拉伸强度和扯断伸长率分别下降了20%和13%。

太阳辐射环境下丁腈橡胶衬垫拉伸性能随老化时间的变化如图7所示。与同周期湿热环境暴露结果相比,丁腈橡胶衬垫的拉伸性能在太阳辐射环境下的下降幅度明显更大。在太阳辐射环境下老化10 d后,橡胶衬垫的断裂拉伸强度由25.75 MPa降低至20.55 MPa,下降幅度为20%,同时扯断伸长率降低了9%。老化20 d后,橡胶衬垫的断裂拉伸强度和扯断伸长率的下降幅度进一步加大,分别降低了53%和18%。之后,二者呈现出波动降低的趋势。在老化50 d后,断裂拉伸强度降低至8.5 MPa,下降幅度高达67%,同时扯断伸长率降低了62%。

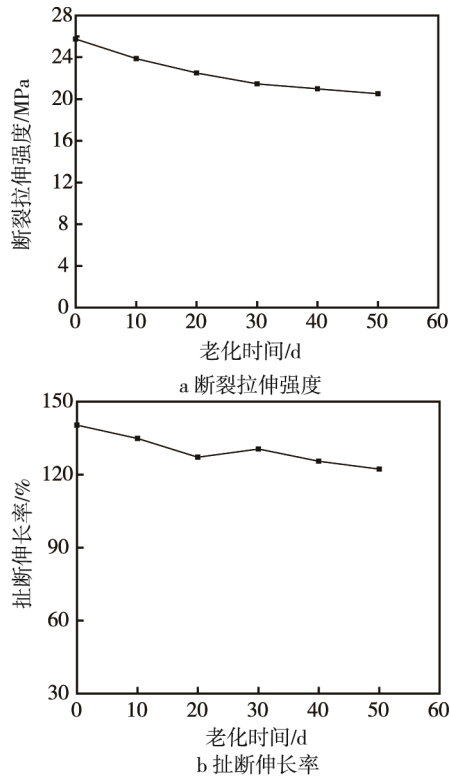


图 6 丁腈橡胶衬垫在湿热环境中拉伸性能随老化时间的变化

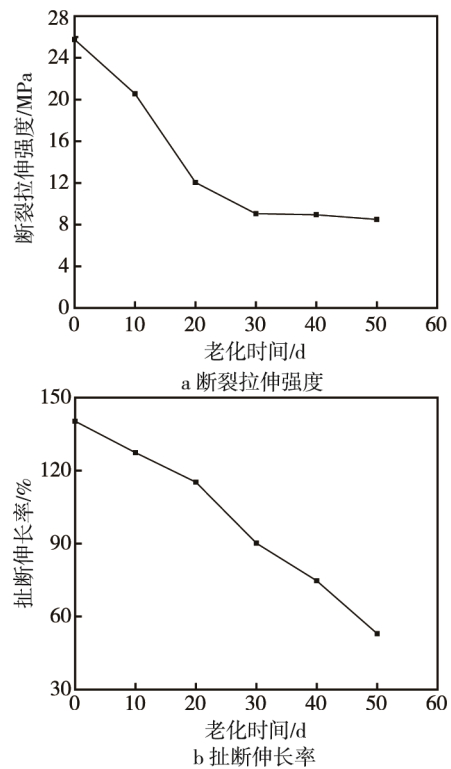


图 7 丁腈橡胶衬垫在太阳辐射环境中拉伸性能随老化时间的变化

3 典型环境损伤特征分析

3.1 湿热环境下卡箍损伤特征分析

图 8 为丁腈橡胶衬垫在湿热环境下老化前和老化 20, 50 d 后的表面微观形貌。其中, 白色点状颗粒为橡胶制备过程中加入的 SiO₂ 等添加剂。可以看出, 未老化的丁腈橡胶表面平整, 添加剂颗粒分布均匀, 添加剂颗粒与橡胶基体间结合良好。在湿热环境下老化 20 d 后, 橡胶表面开始出现轻微粉化和表面起伏, 并出现大量微小孔洞。老化 50 d 后, 橡胶表面粉化现象加剧, 添加剂颗粒脱落明显, 出现较大面积的孔洞, 局部区域出现微裂纹。

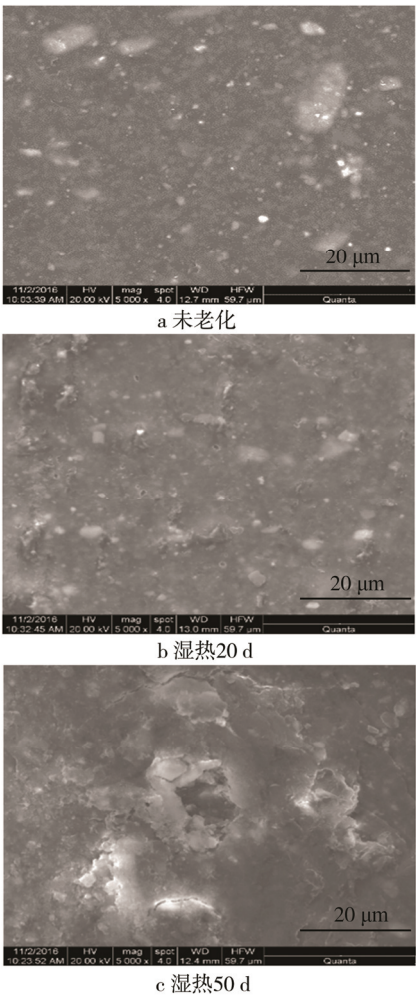


图 8 丁腈橡胶衬垫在湿热环境中各老化周期的表面微观形貌

图 9 为丁腈橡胶衬垫在湿热环境下老化和老化 20, 50 d 后的傅里叶红外光谱图。其中, 3443 cm⁻¹ 处是仲氨基 (—NH—) 的特征吸收峰, 2918, 2850, 1464 cm⁻¹ 处分别是丁腈橡胶衬垫中亚甲基 (—CH₂—) 的不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动

峰, 2237 cm^{-1} 处是氰基 ($\text{—C}\equiv\text{N}$) 的伸缩振动峰, 1736 cm^{-1} 处是羰基 (—CO—) 的伸缩振动峰, $1540, 1262\text{ cm}^{-1}$ 分别是仲酰胺 (—CO—NH—) 中酰胺 II 带、酰胺 III 带的特征吸收峰, 968 cm^{-1} 处是不饱和烯烃中碳氢键 ($=\text{CH—}$) 的面外变形振动峰^[10-13]。可以看出, 在湿热环境中暴露 50 d 后, 丁腈橡胶衬垫大部分特征基团的吸收强度都没有出现明显的减弱或消失现象, 只是个别基团的吸收强度发生了变化。其中, 1540 cm^{-1} 处的酰胺 II 带吸收峰在湿热环境中老化 20 d 后几乎消失。 3443 cm^{-1} 和 1262 cm^{-1} 处的氨基和酰胺 III 带特征吸收峰小幅减弱, 说明丁腈橡胶侧链中的酰胺基发生水解。 2918 cm^{-1} 和 1464 cm^{-1} 处的亚甲基振动峰出现轻微减弱, 说明主链上碳碳双键被部分氧化, 主链上亚甲基数量减少。 2237 cm^{-1} 处的氰基振动峰几乎没有减弱, 说明氰基在湿热环境下稳定性较高, 没有出现氧化降解现象。

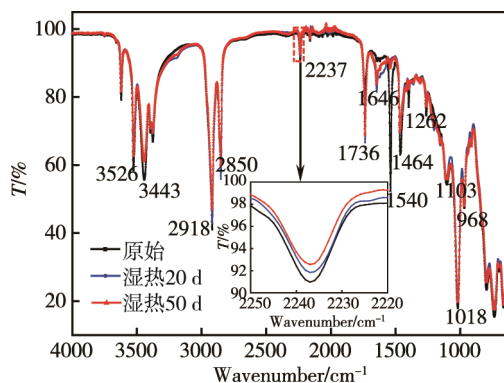


图9 丁腈橡胶衬垫在湿热环境中各老化周期的红外光谱

橡胶材料的拉伸断裂主要是其内部存在的空穴、裂缝、气泡等“薄弱环”所致^[14], 因此拉伸性能是橡胶材料内部结构致密程度的重要表征。湿热环境下, 卡箍保持力和橡胶衬垫拉伸性能出现小幅降低, 主要是因为丁腈橡胶受到温度和水汽的影响, 表层高聚物发生了酰胺基降解和轻微的碳碳双键氧化交联反应^[15-16]。碳碳双键被氧化交联, 导致橡胶衬垫硬度提高, 回弹性能减弱, 削弱了橡胶衬垫对芯轴的包覆能力, 卡箍保持力降低。同时, 随着聚合物中的酰胺基出现水解, 表层大分子链段逐渐降解为小分子链段, 橡胶基体对添加剂颗粒的包覆能力减弱, 颗粒物向表层迁移, 在凝结水汽作用下逐渐脱落形成微孔缺陷, 导致橡胶衬垫拉伸性能减弱。

3.2 太阳辐射环境下卡箍损伤特征分析

图 10 为丁腈橡胶衬垫在太阳辐射环境下老化前和老化 20, 50 d 后的表面微观形貌。相对于未老化橡胶表面平整、添加剂颗粒分布均匀的表面状态, 在太阳辐射环境中老化 20 d 后, 橡胶衬垫表面出现了明显的粉化现象, 添加剂颗粒向表面大量迁移, 颗粒

析出严重。老化 50 d 后, 表面粉化和起伏现象进一步加剧, 局部出现了较深的孔洞。

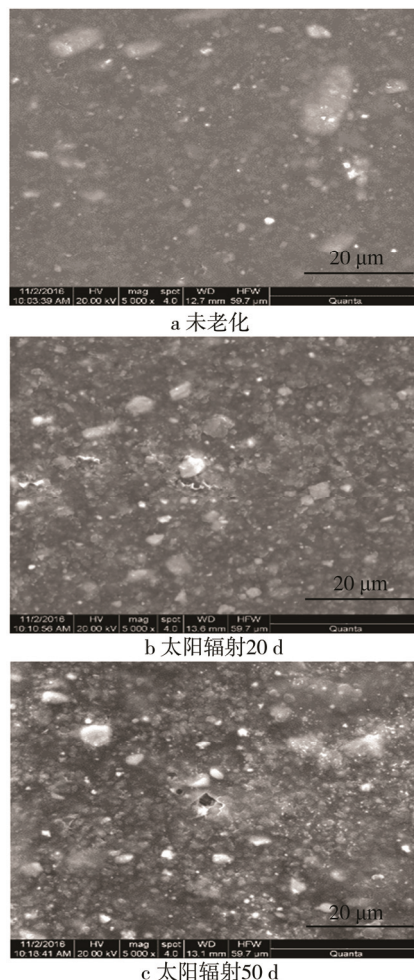


图10 丁腈橡胶衬垫在太阳辐射环境中各老化周期的表面微观形貌

图 11 为丁腈橡胶衬垫在太阳辐射环境下老化前和老化 20, 50d 后的傅里叶红外光谱图。与同周期的湿热环境暴露结果相比, 太阳辐射环境下丁腈橡胶衬垫各基团的特征吸收峰出现了更加显著的变化。在太阳辐射环境中暴露 20 d 后, 3443 cm^{-1} 处的氨基明显

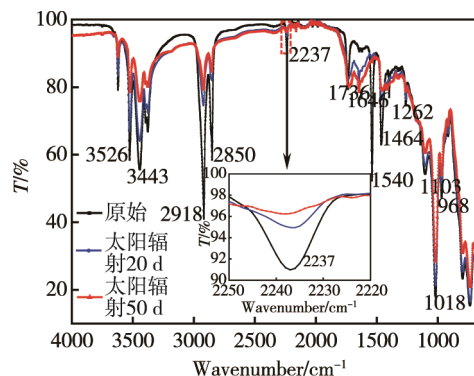


图11 丁腈橡胶衬垫在太阳辐射环境中各老化周期的红外光谱

减弱, 1540, 1262 cm^{-1} 处的酰胺 II 带和酰胺 III 带振动峰几乎消失。说明丁腈橡胶中的酰胺基同样发生了水解, 且水解程度随老化时间延长而增大。2237 cm^{-1} 处氰基的特征吸收强度大幅减弱, 说明氰基在太阳辐射条件下被部分氧化。968 cm^{-1} 处不饱和烯烃中碳氢键的吸收强度大幅减弱, 2918, 2850, 1464 cm^{-1} 三处的亚甲基吸收峰也明显减弱, 说明太阳辐射作用下丁腈橡胶主链上的碳碳双键也被部分氧化。

太阳辐射环境下, 卡箍保持力和橡胶拉伸性能均大幅降低, 主要是因为丁腈橡胶受到模拟太阳光照射、温度, 以及微量水汽的影响, 聚合物中的碳碳双键、氰基和酰胺基都发生了不同程度的降解。丁腈橡胶中的碳碳双键断裂, 发生部分氧化交联反应, 导致聚合物的交联密度增大, 橡胶材料硬度增加, 回弹性能减弱, 降低了橡胶衬垫对卡箍的包覆能力。虽然橡胶表面状态由平整致密逐渐转变为颗粒起伏后粗糙度增大, 有助于提高橡胶衬垫与芯轴间的界面摩擦系数, 但衬垫对芯轴包覆能力的降低直接削弱了箍带对芯轴的紧固力, 最终导致卡箍保持力大幅降低。此外, 伴随着丁腈橡胶中氰基氧化、酰胺基水解, 聚合物中的大分子链段逐渐降解为小分子链段, 添加剂颗粒向表面大量迁移, 橡胶内部结构由致密逐渐变得疏松, 致使橡胶衬垫的拉伸性能显著降低。

4 结论

1) 以带垫卡箍模拟装配试样为试验件, 更加真实地重现了卡箍使用时的装配结构和应力状态, 能够更好地模拟暴露环境对带垫卡箍的损伤效应。

2) 铝合金-丁腈橡胶带垫卡箍在湿热和太阳辐射两种典型环境下暴露, 卡箍橡胶衬垫高分子聚合物中的碳碳双键、氰基和酰胺基等基团出现了不同程度的老化降解现象, 橡胶衬垫内部结构逐渐由致密变得疏松, 拉伸性能降低。同时, 部分碳碳双键发生氧化交联反应, 在一定程度上提高了聚合物的交联密度, 橡胶衬垫硬度提高, 回弹性能减弱, 对芯轴的包裹能力降低。在湿热和太阳辐射两种环境中暴露 50 d 后, 卡箍保持力分别下降了 35% 和 51%。

参考文献:

- [1] 郑敏, 景绿路, 孙忠志, 等. 新型带垫卡箍的研究[J]. 飞机设计, 2008, 28(4): 28—33.
- [2] 刘嘉. 航空橡胶与密封材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 232—233.
- [3] 郑敏, 王宗武, 张艳, 等. 航空卡箍选用装配研究[J]. 航空标准化与质量, 2015(2): 23—26.
- [4] 沈尔明, 李晓欣, 王志宏, 等. 长期储存后橡胶材料湿热老化分析[J]. 材料工程, 2013(7): 87—91.
- [5] 孟江燕, 严寒, 王云英, 等. 丁腈橡胶混炼胶 5870 紫外辐照行为研究[J]. 失效分析与预防, 2013, 8(4): 202—205.
- [6] 朱立群, 黄慧洁, 赵波. 丁腈橡胶硫化胶在乙二醇中的加速老化失效及寿命预测[J]. 航空材料学报, 2007, 27(3): 69—73.
- [7] 熊英, 付宝强, 郭少云, 等. 丁腈橡胶应力加速老化行为的研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(3): 52—55.
- [8] MARUNGSRI B, SHINOKUBO H, MATSUOKA R, et al. Effect of Specimen Configuration on Deterioration of Silicone Rubber for Polymer Insulators in Salt Fog Aging Test[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2006, 13(1): 129—138.
- [9] 朱忠猛, 蒋成凯, 蒋晗. 温度和应变作用下氢化丁腈橡胶的加速老化行为研究[J]. 应用数学和力学, 2014(S1): 213—216.
- [10] BUDRUGEAC P, SEGAL E. Thermooxidation and Non-isothermal Kinetic Study of Thermally Aged Nitrile Butadiene Rubber[J]. Thermochimica Acta, 1991, 184(1): 25—31.
- [11] HU P, CHEN Q, ZHANG T Y, et al. Investigation on Thermal Aging and Scaling of NBR in Alkaline Solution[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2009, 14(1): 65—69.
- [12] 游海军, 张保岗, 马楠楠, 等. 3#标准油对丁腈橡胶性能的影响[J]. 弹性体, 2015, 25(4): 42—45.
- [13] YING X, CHEN G, GUO S, et al. Lifetime Prediction of NBR Composite Sheet in Aviation Kerosene by Using Nonlinear Curve Fitting of ATR-FTIR Spectra[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 19(5): 1611—1616.
- [14] 纪波, 刘鹏起. 橡胶拉伸应力试验法中若干技术问题[J]. 橡胶工业, 2000(3): 172—174.
- [15] CHOI S S. Influence of Rubber Composition on Change of Crosslink Density of Rubber Vulcanizates with EV VureSystem by Thermal Aging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(11): 1378—1384.
- [16] GWAILY S E, BADAWY M M, HASSAN H H, et al. Influence of Thermal Aging on Crosslinking Density of Boron Carbide/Natural Rubber Composites[J]. Polymer Testing, 2003, 22(1): 3—7.