复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

碳纤维、玻璃纤维/环氧树脂热解及燃烧特性对比

马俊豪 贾旭宏 汤婧 张晓宇 代尚沛 杨晓光

Comparison of pyrolysis and combustion characteristics of carbon fiber, glass fiber/epoxy resin

MA Junhao, JIA Xuhong, TANG Jing, ZHANG Xiaoyu, DAI Shangpei, YANG Xiaoguang

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220325.002

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于锥形量热法的典型碳纤维/环氧复合材料燃烧特性

Combustion characteristics of typical carbon fiber/epoxy composites based on the method of CONE

复合材料学报. 2017, 34(8): 1674–1682 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161109.001

模拟雷电流作用下单向碳纤维/环氧树脂预浸料的电阻特性

Resistance characteristics of unidirectional carbon fiber/epoxy prepreg subjected to simulated lightning currents

复合材料学报. 2020, 37(1): 82–88 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.001

单向碳纤维/环氧树脂预浸料热解特性

Pyrolysis characteristics of unidirectional carbon fiber/epoxy prepreg

复合材料学报. 2018, 35(9): 2442–2448 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171208.004

纳米SiO_2改性环氧树脂复合材料的热稳定性及使用寿命

Thermal stability and service life of nano–SiO_2 modified epoxy composites

复合材料学报. 2017, 34(11): 2421–2427 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170222.006

多壁碳纳米管接枝聚己内酯对聚左旋乳酸结晶行为和热稳定性的影响

Effects of multi–walled carbon nanotubes grafted polycaprolactone on crystallization behavior and thermal stability of poly(L–lactic acid)

复合材料学报. 2020, 37(1): 74–81 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.004

废印刷电路板非金属粉与埃洛石纳米管对不饱和聚酯热稳定性和阻燃性能的影响

Effects of waste printed circuit boards powders and hallosite nanotubes on the thermal stability and flame retardancy for unsaturated polyester resin

复合材料学报. 2017, 34(10): 2187–2193 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161220.003

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 40 卷 第 2 期 2 月 2023 年
Vol. 40 No. 2 Feb 2023

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20220325.002

碳纤维、玻璃纤维/环氧树脂热解及燃烧特性对比

分享本文

马俊豪[1,2], 贾旭宏*[1,2], 汤婧[1,2], 张晓宇[1,2], 代尚沛[1,2], 杨晓光[1,2]

(1. 中国民用航空飞行学院 民机火灾科学与安全工程四川省重点实验室，广汉 618307；
2. 中国民用航空飞行学院 民航安全工程学院，广汉 618307)

摘 要：民用飞机内饰壁板材料主要是纤维/树脂复合材料，该类复合材料具有一定的火灾危险性，因此研究其热稳定性和燃烧特性对于飞机防火具有重要意义。采用热重分析仪研究了不同升温速率对碳纤维/环氧树脂和玻璃纤维/环氧树脂两种典型飞机壁板材料热解的影响，并使用 Kissinger 法得到了分解阶段的表观活化能和指前因子；采用锥形量热仪研究了两种预浸料在不同火灾环境下的燃烧特性，并选取火势蔓延指数 (δ_{FGI})、火险潜在指数 (δ_{FPI})、放热指数 (δ_{THRI})、发烟指数 (δ_{TSPI}) 4 种评价指标评估其火灾危险性；进而分析两种纤维在树脂复合材料热解、燃烧过程中的影响。结果表明：在空气气氛下，升温速率对两种预浸料的热解影响都较大，碳纤维在 556℃ 以上发生分解，玻璃纤维未发生分解。在热解时玻璃纤维预浸料前两阶段的活化能明显高于碳纤维预浸料，表明玻璃纤维预浸料具有更高的热稳定性。碳纤维预浸料的热释放速率、产烟速率、总产热量、总产烟量均大于玻璃纤维预浸料，随着热辐射强度的增加，两种预浸料这些参数之间的差值都不断变大，碳纤维预浸料的δ_{FGI}、δ_{THRI}、δ_{TSPI}均大于玻璃纤维预浸料，δ_{FPI}值则相反。分析发现，两种纤维都对复合材料的热解有一定的抑制作用，但玻璃纤维抑制作用更明显，碳纤维/环氧复合材料火灾危险性更大。

关键词：飞机内饰壁板；环氧树脂预浸料；热稳定性；燃烧特性；火灾危险性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)02-0794-10

Comparison of pyrolysis and combustion characteristics of carbon fiber, glass fiber/epoxy resin

MA Junhao[1,2], JIA Xuhong*[1,2], TANG Jing[1,2], ZHANG Xiaoyu[1,2], DAI Shangpei[1,2], YANG Xiaoguang[1,2]

(1. Sichuan Key Laboratory of Civil Aircraft Fire Science and Safety Engineering, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China; 2. College of Civil Aviation Safety Engineering, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China)

Abstract: Civilian aircraft interior wall panel materials are mainly fibre/resin composites, which have a certain fire hazard, so the study of their thermal stability and combustion characteristics is of great significance for aircraft fire protection. A thermogravimetric analyzer was used to study the influence of different heating rates on the pyrolysis of two typical aircraft siding materials: Carbon fiber/epoxy resin and glass fiber/epoxy resin, and the apparent activation energy and pre-digital factor of the decomposition stage were obtained using the Kissinger method. The cone calorimeter was used to study the combustion characteristics of two prepregs in different fire environments, and four evaluation indicators of fire growth index (δ_{FGI}), fire potential index (δ_{FPI}), thermal heat release index (δ_{THRI}) and thermal smoke produce index (δ_{TSPI}) were selected to evaluate the fire hazard; and then the two types of fibers

收稿日期：2022-01-07; **修回日期**：2022-03-06；**录用日期**：2022-03-19；**网络首发时间**：2022-03-28 16:21:14
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220325.002
基金项目：民航局安全能力建设项目 (0242023); 中国民用航空飞行学院重点项目 (ZJ2021-01)
Civil Aviation Authority Security Capacity Building Project (0242023); Key Program of Civil Aviation Flight Academy of China (ZJ2021-01)
通信作者：贾旭宏, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为民用飞机非金属材料燃烧特性与灭火剂合成研究 E-mail: jiaxuhong02@163.com
引用格式：马俊豪, 贾旭宏, 汤婧, 等. 碳纤维、玻璃纤维/环氧树脂热解及燃烧特性对比 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 794-803.
MA Junhao, JIA Xuhong, TANG Jing, et al. Comparison of pyrolysis and combustion characteristics of carbon fiber, glass fiber/epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 794-803(in Chinese).

were analyzed. Furthermore, the influence of the two kinds of fibers in the pyrolysis and combustion process of the resin composite was analyzed. The results show that in air atmosphere, the heating rate has a greater influence on the pyrolysis of the two prepregs. The carbon fiber decomposes above 556℃, and the glass fiber does not decompose. During pyrolysis, the activation energy of the first two stages of the glass fiber prepreg is significantly higher than that of the carbon fiber prepreg, indicating that the glass fibre prepreg has a higher thermal stability. The heat release rate, smoke production rate, total heat production, and total smoke production of carbon fiber prepregs are greater than those of glass fiber prepregs. As the heat radiation intensity increases, the differences between these parameters of the two prepregs are all keep getting bigger, the δ_{FGI}, δ_{THRI} and δ_{TSPI} of carbon fiber prepreg are larger than glass fiber prepreg, while the δ_{FPI} value is the opposite. The analysis finds that both fibres inhibite the pyrolysis of the composite, but the glass fibre inhibites it more significantly and the carbon fibre/epoxy composite have a greater fire hazard.

Keywords： aircraft interior siding；epoxy prepreg；thermal stability；combustion characteristics；fire hazard

树脂/纤维复合材料凭借其质量轻、强度高的力学性能和良好的耐火性能广泛应用于飞机制造行业[1-4]。据统计，A380 飞机结构部件中复合材料占比 25%，其中碳纤维复合材料高达 22%[5]。FAR25.853[6] 中明确提到，飞机内饰壁板材料主要是碳纤维、玻璃纤维/树脂复合材料。玻璃纤维复合材料最先被应用飞机结构中，随着近些年碳纤维工业的发展和表现出更优异的力学性能[7-8]，碳纤维复合材料正逐步替代玻璃纤维复合材料。然而复合材料中的树脂当处于高温环境下时，易分解，严重影响材料的力学性能，增大了火灾发生的可能性，严重威胁着飞机的运行安全[9]。

国内外学者关于环氧树脂复合材料的热解和燃烧特性展开了一些研究，徐艳英等[10] 做了大量有关碳纤维复合材料的实验，采用热重分析仪研究不同升温速率下碳纤维/环氧树脂预浸料热解性能，发现在空气气氛下热解有 3 个阶段[11]。计智等[12] 则在氮气氛围下对不同铺层结构碳纤维/环氧复合材料的热解特性进行研究，发现几种材料热解均只有一个阶段。Régnier 等[13] 测定了碳纤维/环氧树脂复合材料的热解动力学参数，并采用两种方法计算了空气和氮气气氛下不同分解阶段材料的表观活化能。宋金梅等[14] 在不同气氛和不同升温速率下对碳纤维增强复合材料 (CF/EP) 进行热解分析，发现在相同分解温度下，空气气氛下热解的第一失重阶段与氮气气氛下热解反应机制不同。王一明等[15] 通过 GC-MS 分析了环氧树脂的分解机制主要是酯键的断裂。Wang 等[16] 用锥形量热法和热重法分析碳纤维/环氧树脂复合材料的热解、燃烧特性和反应动力学。Dao 等[17] 研究碳纤维/环氧树脂复合材料的热降解，分析碳纤维含量如何影响复合材料的分解。而对玻璃纤维/环氧树脂复合材料的研究之前主要针对其力学性能，关于燃烧性能的研究近些年才逐步展开，陈敏孙等[18] 描述了玻璃纤维/环氧树脂复合材料在空气和氮气混合气氛中的热分解过程并计算了在空气气氛中的热分解动力学参数。郭云竹等[19] 测量了玻璃纤维/环氧树脂材料的热失重 (TG)，并探究了玻璃纤维含量变化对热性能的影响。张颖等[20] 用热重-差热同步分析仪分析了不同升温速率和载气气氛如何影响玻璃纤维/环氧树脂复合材料的热解特性。Rajaei 等[21] 发现添加剂的加入能够有效降低玻璃纤维/环氧树脂复合材料的火灾危险性。张成林等[22] 对玻璃纤维/环氧树脂预浸料进行 DSC 分析，并建立了唯象固化动力学模型，最终得到预浸料的固化反应温度参数。

纤维的含量对复合材料的力学性能影响较大，而树脂材料相对于纤维更易燃烧，复合材料的耐热性、湿热性能、耐化学性、工艺性能和某些特殊性能主要取决于树脂基体的性能，对复合材料的热解和燃烧性能影响更大[17]。纤维在树脂复合材料中有不同的最佳添加量，研究表明[23-24]，过高和过低的纤维含量都会导致树脂与纤维界面结合不良，纤维含量的适当增多可以使复合材料的弯曲强度和热稳定性提高、耐火性增强，过量的纤维含量则会导致其性能下降。

目前关于碳纤维/环氧树脂复合材料热分解和燃烧特性的相关研究较多，但对玻璃纤维/环氧树脂复合材料主要针对其力学性能，关于两种复合材料对比研究则更少，为了避免火灾发生造成人员伤亡和财产损失，对环氧树脂/纤维复合材料的热稳定性和燃烧特性的研究就显得非常重要。因此本文使用热重分析仪和锥形量热仪研究了两种树脂/纤维复合材料在不同升温速率下的热稳定性

和不同热辐射强度下的燃烧特性，并选取 4 项评价指标对火灾危险性进行了对比分析，以期为飞机结构中防火材料的选取提供一定的理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

复合材料部件大都由纤维预浸料经过特殊工艺制备而成，实验所选用的材料都是 Easy Composites 公司经过特殊工艺处理后的纤维预浸料，分别为碳纤维/环氧树脂预浸料 GXC120-10T/200-2/2-3 和玻璃纤维/环氧树脂预浸料 GXC120-10T/SW210B-120a，两种预浸料中树脂含量相同。

1.2 实验方法

(1) 热稳定性测试

称取碳纤维预浸料、玻璃纤维预浸料块状 8~12 mg，采用美国 Perkin-Elmer 公司生产的热重分析仪 (TGA-4000)，分别将样品置于气流速度为 20 mL/min 的空气气氛下测试，温度范围为 30~850℃，升温速率设置为 2、5、10、15℃·min^{-1}，并对环氧树脂基体进行升温速率为 10℃·min^{-1} 实验，作为对照组。

(2) 燃烧特性测试

采用昆山莫帝斯科燃烧技术仪器有限公司生产的锥形量热仪对两种预浸料在不同火灾环境下进行燃烧实验；将样品裁剪成尺寸 100 mm×100 mm 的方形试样，设置热辐射强度 25、35、50 kW·m^{-2} (环境温度分别对应为 483℃、560℃、657℃)，通过电火花进行引燃，最终测得样品的热释放速率、总热释放量、产烟速率、总产烟量，并对两种材料的燃烧特性参数进行对比和危险性分析，每种材料在相同环境下测试 3 次，实验结果取平均值。

2 结果及分析讨论

2.1 碳纤维预浸料、玻璃纤维预浸料热解反应过程特征

2.1.1 碳纤维预浸料、玻璃纤维预浸料的热稳定性

材料热解会形成热量的积聚，使材料周围环境温度升高，同时产生很多小分子产物导致着火更容易发生，因此作为着火的前期过程，了解热解相关的过程和理论对防止和抑制火灾有重要意义[25-27]。

热重法是材料热解动力学最常用的研究方法，通过热重实验可以定量的分析材料质量随温度或时间变化的情况，进而对材料的热解过程和热稳定性进行分析[28-29]。

图 1 是环氧树脂基体在空气气氛中 10℃/min 升温速率下热重实验所得 TG 和 DTG 曲线。从 TG 曲线可以看出环氧树脂基体分解分为两个阶段，初始分解温度 250℃ 左右，终止温度为 675℃。热解第一阶段失重温度范围为 250~380℃，质量损失从 3.6wt% 开始达到 49wt%；第二阶段失重温度范围为 380~675℃，材料基本分解完全，两个阶段最大失重速率温度分别接近 317℃ 和 562℃。

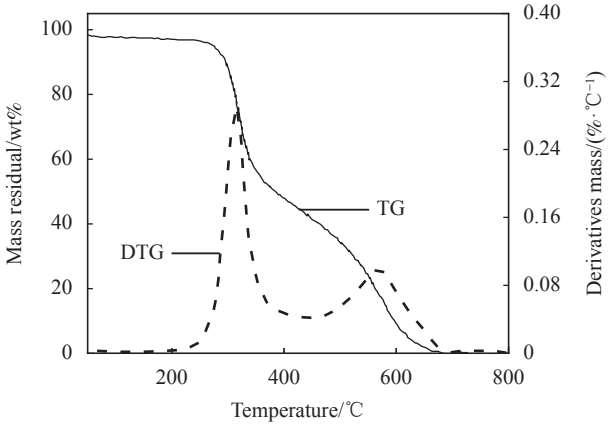


图 1 环氧树脂基体在空气气氛下升温速率 10℃/min 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of epoxy resin matrix in air atmosphere at 10℃/min heating rate

图 2、图 3 是在空气气氛中 4 种升温速率下测得两种预浸料的 TG 和 DTG 曲线，并从中得出两种材料热解阶段的温度，相应数据列于表 1。

碳纤维预浸料热解分为 3 个过程，不同升温速率下初始热解温度约在 296~328℃。第一阶段主要是初始反应中的自由基与氧迅速结合形成新的过氧化氢自由基，过氧化氢自由基发生了降解形成新的聚合物基；第二阶段是聚合物基分子链发生断裂；第三阶段失重率较大，主要由于在高温下，碳纤维中原来规整的石墨结构被热氧化，石墨碳开始向非石墨转化，纤维原有的结构发生了较明显的变化，进而非石墨碳继续被氧化分解生成 CO_2 和水蒸汽[30]。

从玻璃纤维预浸料的 TG 曲线和 DTG 曲线可知，其热解有两个阶段，初始温度约在 302~335℃，玻璃纤维预浸料热解两个阶段是环氧树脂基体的热解，玻璃纤维在 850℃ 以下不发生分解。

从两个热重曲线图可以看出，随着升温速率的提高，热解阶段的最大质量损失温度向高温方向移动，因此达到相同失重率需要的热解温度就

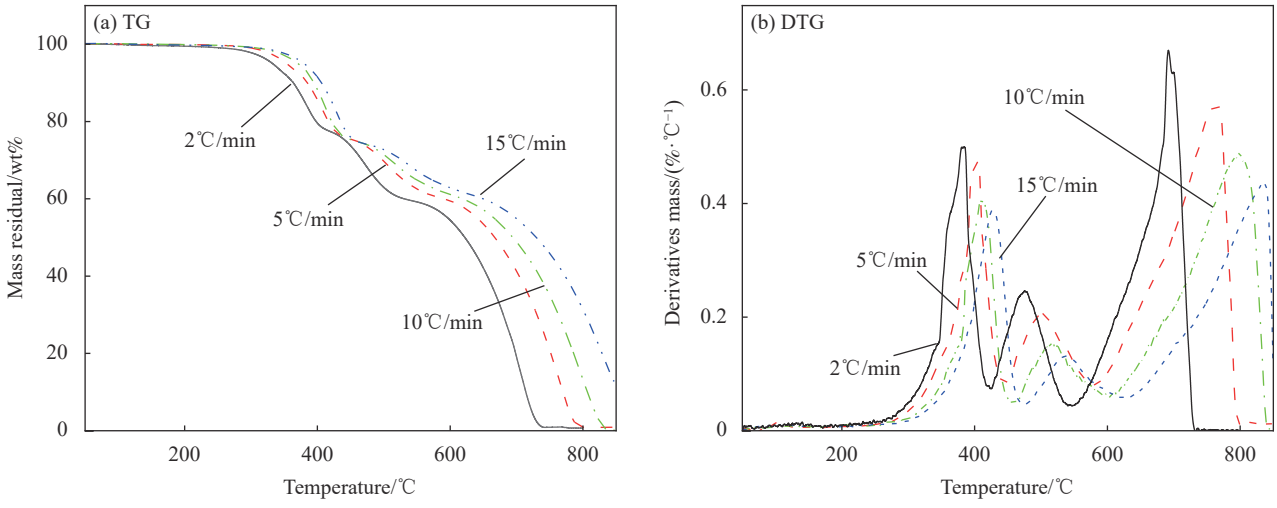


图 2　碳纤维预浸料在不同升温速率下的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 2　TG (a) and DTG (b) curves of carbon fiber prepreg at different heating rates

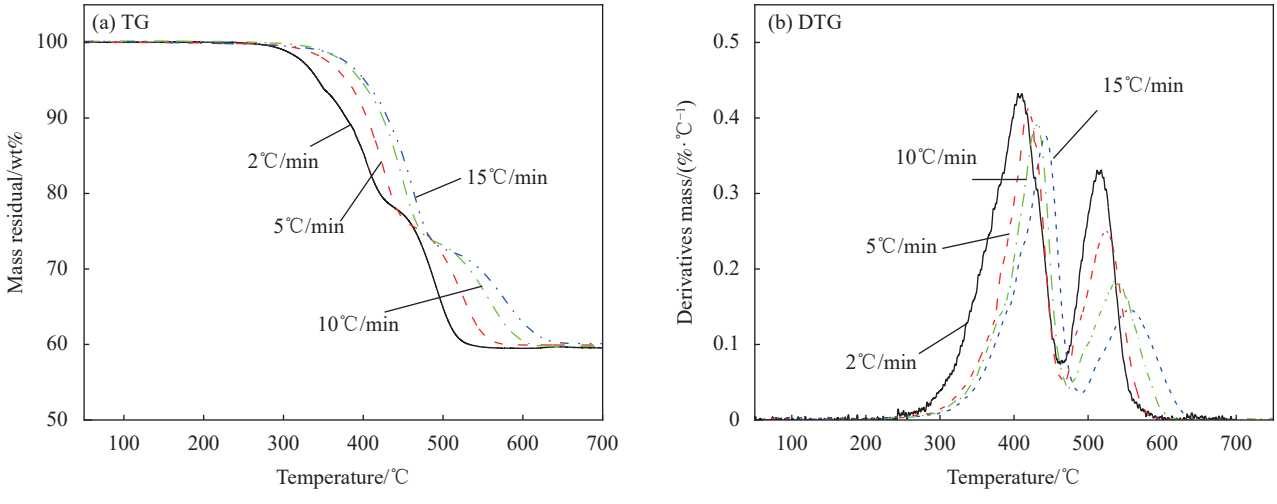


图 3　不同升温速率下玻璃纤维预浸料的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 3　TG (a) and DTG (b) curves of glass fiber prepreg at different heating rates

表 1　两种预浸料热解温度参数

Table 1　Pyrolysis parameters of two prepregs

Material	Heating rate/(℃·min^{-1})	Temperature scope of thermal decomposition/℃			Temperature of maximum mass loss rate/℃		
		First stage	Second stage	Third stage	First stage	Second stage	Third stage
Carbon fiber prepreg	2	296-424	424-556	556-728	378	475	692
	5	305-435	435-568	568-796	396	502	768
	10	317-452	452-595	595-836	412	518	797
	15	328-467	467-628	628	427	538	838
Glass fiber prepreg	2	302-447	447-570	—	402	505	—
	5	316-451	451-584	—	418	524	—
	10	330-463	463-614	—	430	537	—
	15	335-478	478-632	—	443	556	—

越高。碳纤维预浸料初始分解温度较低，每个阶段的最大质量损失温度也要明显低于玻璃纤维预浸料，在分解第一阶段，碳纤维预浸料的失重率都是高于玻璃纤维预浸料，第二阶段两种预浸料的失重率比较接近，之后碳纤维预浸料继续失重，而玻璃纤维预浸料不发生分解，从 3 种材料初始

热解温度可发现两种纤维都对环氧树脂分解有一定的抑制作用，但玻璃纤维抑制作用更明显。

2.1.2 碳纤维预浸料、玻璃纤维预浸料的热解动力学

动力学研究的目的就在于求解出能描述某反应的“动力学三因子”：指前因子 A、活化能 E、反应机制函数 $f(\alpha)$。因此在 TG/DTG 分析基础上，运用热分解动力学方法对热分解动力学参数进行处理，通过定量分析研究材料的热解特性。为了避免在计算材料的表观活化能和表观指前因子时因机制函数假设不同而引起的计算误差，采用 Kissinger 法进行求解热解过程的动力学参数[31-32]。

Kissinger 在动力学方程时，假设反应机制函数为

$$f(\alpha)=(1-\alpha)^n \tag{1}$$

速率常数 k 与反应温度 T (绝对温度) 之间的关系可用 Arrhenius 方程表示：

$$k=A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{2}$$

式中：R 为摩尔气体常量 (8.314×10^{-3} kJ/(K·mol))；α 为转化率；n 为反应级数。

微分形式：$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)$，则相应的动力学方程可表示为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)(1-\alpha)^n \tag{3}$$

方程两边同时微分，当 $T=T_\mathrm{p}$ 时，其一阶导数等于 0，可推出

$$\frac{E\beta}{RT_\mathrm{p}^2}=An(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}\exp\left(\frac{-E}{RT_\mathrm{p}}\right) \tag{4}$$

式中：β 为升温速率；t 为时间 (s)；T_p 为达到峰值时的温度 (K)，Kissinger 研究认为 $n(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}$ 与 β 无关，其值近似等于 1，因此方程可变为

$$\frac{E\beta}{RT_\mathrm{p}^2}=A\exp\left(\frac{-E}{RT_\mathrm{p}}\right) \tag{5}$$

两边同时取对数得到公式如下：

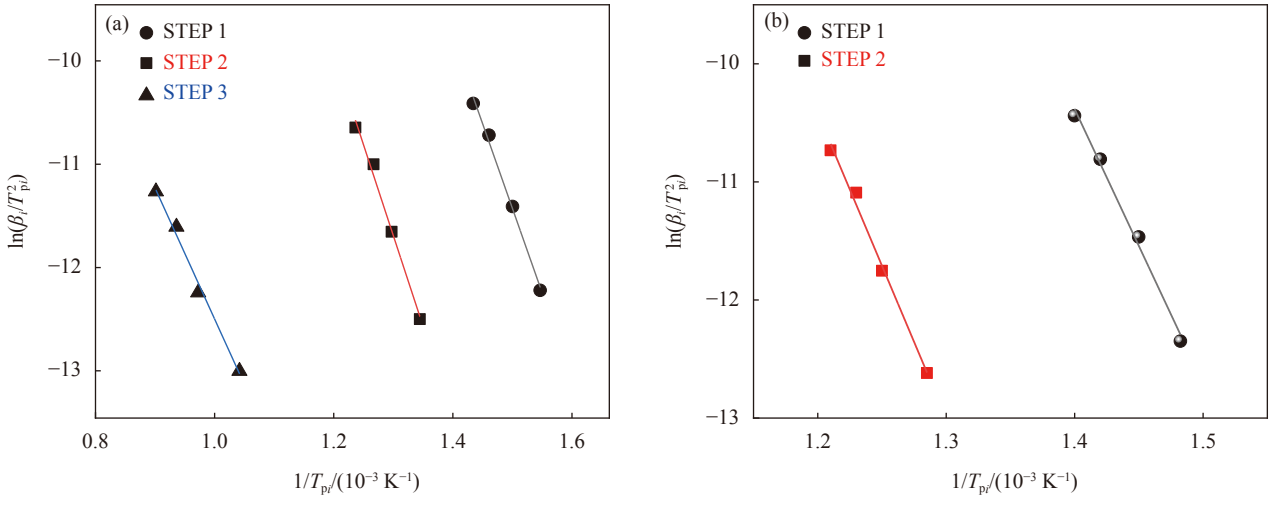
$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\mathrm{p}i}^2}\right)=\ln\frac{A_\mathrm{k}R}{E_\mathrm{k}}-\frac{E_\mathrm{k}}{R}\frac{1}{T_{\mathrm{p}i}} \tag{6}$$

式中：E_k 为表观活化能；A_k 为表观前因子；i 为反应阶段，取 1、2、3。

$\ln(\beta_i/T_{\mathrm{p}i}^2)$ 和 $1/T_{\mathrm{p}i}$ 呈线性关系，将二者数据进行绘图，E_k 可由直线斜率求得，$\ln A_\mathrm{k}$ 和 A_k 可由直线截距求得。

由热解最大质量损失温度可算出两种预浸料在 3 种不同升温速率下的 $\ln(\beta_i/T_{\mathrm{p}i}^2)$ 值和 $1/T_{\mathrm{p}i}$ 值，对数据进行线性拟合，得到图 4，其中 STEP 1、STEP 2、STEP 3 分别表示两种材料热解的第一、二、三阶段，根据拟合曲线可得到斜率 k 和方程组，进而算出热分解动力学参数，列于表 2 中。

从表 2 中可看出，玻璃纤维预浸料前两个阶段的活化能明显高于碳纤维预浸料前两个阶段，热解反应第一阶段玻璃纤维预浸料的活化能比碳纤维预浸料高 54.81 kJ·mol^{-1}，第二阶段玻璃纤维预浸料的活化能比碳纤维预浸料高 66.26 kJ·mol^{-1}，



β—Heating rate; $T_{\mathrm{p}i}$—Temperature corresponding to the maximum mass loss at each stage

图 4 $\ln(\beta_i/T_{\mathrm{p}i}^2)$ 与 $1/T_{\mathrm{p}i}$ 之间的关系：(a) 碳纤维预浸料；(b) 玻璃纤维预浸料

Fig. 4 Relationship between $\ln(\beta_i/T_{\mathrm{p}i}^2)$ and $1/T_{\mathrm{p}i}$: (a) Carbon fiber prepreg; (b) Glass fiber prepreg

表 2 Kissinger 方法计算了两种预浸料的热解动力学参数

Table 2 Pyrolysis kinetic parameters of the two prepregs calculated by Kissinger method

Material	Heating rate/(℃·min^{-1})	Slope k=−E/R	E_k/(kJ·mol^{-1})	lnA_k	R^2
Carbon fiber prepreg	2, 5, 10, 15	−16.613	138.12	16.089	0.9953
		−17.831	148.25	14.197	0.9912
		−12.869	106.99	2.845	0.9909
Glass fiber prepreg		−23.205	192.93	25.249	0.9936
		−25.801	214.51	23.792	0.9926
		—	—	—	—

Notes: k—Slope of the curve fitted to Fig.4; E—Activation energy; R—Molar gas constants; E_k—Apparent activation energy; A_k—Apparent pre-exponential factor; R^2—Degree of fit.

两种纤维树脂材料虽然都进行复合编织，加强了复合材料的稳定性，但明显玻璃纤维对树脂材料的热解影响较大，表明相比较碳纤维预浸料，玻璃纤维预浸料更不易热解，具有更高的热稳定性。

2.2 碳纤维预浸料、玻璃纤维预浸料的燃烧特性

2.2.1 不同热辐射强度对碳纤维预浸料、玻璃纤维预浸料热释放特性的影响

材料的热释放特性可以用于评价材料燃烧的危险性，燃烧的热释放速率不仅对火灾发展起决定性作用，而且会直接影响其他火灾灾害因素，因此研究材料的热释放特性有助于分析火灾的危险性。

图 5 是碳纤维预浸料和玻璃纤维预浸料在 3 种热辐射强度下的热释放速率曲线。可知，在热辐射强度为 25 kW·m^{-2} 时，碳纤维预浸料热释放速率在 38 s 时达到峰值180.42 kW·m^{-2}，而玻璃纤维预浸料在 39 s 时达到峰值 175.70 kW·m^{-2} 左右，相较碳纤维预浸料，峰值降低了 2.7%，当热辐射强度增至 50 kW·m^{-2} 时，碳纤维预浸料热释放速率在 27 s 时就达到峰值 245.73 kW·m^{-2}，而玻璃纤维预浸料在 29 s 时就达到峰值 219.63 kW·m^{-2}，相较碳纤维预浸料，峰值降低了 11.9%。从实验结果可看出热辐射强度对两种材料燃烧的影响都较大，随着热辐射强度的升高，预浸料燃烧时的热释放速率峰值也在不断升高，并且峰值到达的时间都有所提前，两种预浸料之间的热释放速率差值随着热辐射强度的增加不断变大，相同环境下，碳纤维预浸料的热释放速率峰值更高。

热释放速率峰值越高，材料热解速度就越快，导致火势蔓延速度加快，总的产热量也会增多。由图 6 可知，相同环境条件下，碳纤维预浸料总的产热量更多，两种预浸料的总热释放量差值随着热辐射强度的增加不断变大，在 25 kW·m^{-2} 时碳纤维预浸料的总产热量比玻璃纤维预浸料高 0.72%，当增至 50 kW·m^{-2} 时，增加到 7.3%，从上述数据可看出热辐射强度对碳纤维预浸料的热释放量影响更大，在高温下玻璃纤维不进行分解，而碳纤维发生分解，产生热量较多，表明一旦发

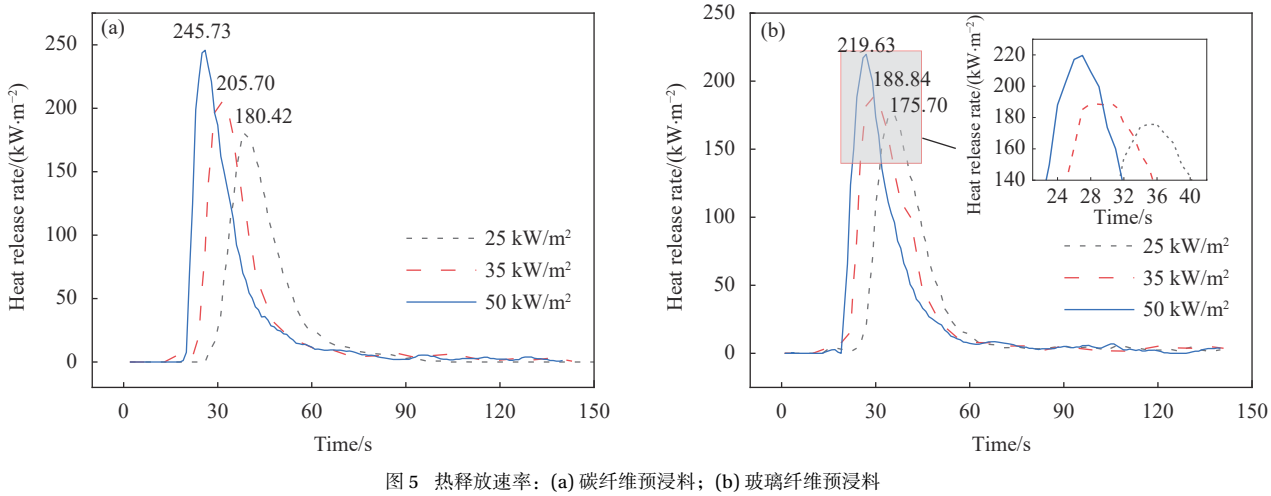


图 5 热释放速率：(a) 碳纤维预浸料；(b) 玻璃纤维预浸料

Fig. 5 Heat release rate: (a) Carbon fiber prepreg; (b) Glass fiber prepreg

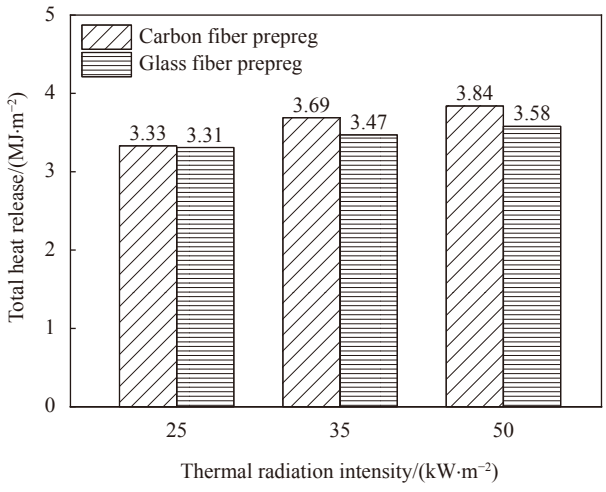


图 6　碳纤维预浸料和玻璃纤维预浸料的总放热量

Fig. 6　Total heat release of carbon fiber prepreg and glass fiber prepreg

生火灾，碳纤维预浸料对火场的热反馈作用会更强、火焰蔓延速度更快、危害性将更大，救援变得更加困难，因此留给消防人员救援的时间会变短。

2.2.2　不同热辐射强度对碳纤维预浸料、玻璃纤维预浸料产烟特性的影响

两种材料都含有环氧树脂，燃烧会产生一定刺激性的烟气，在火灾发生时烟气的含量会影响人员的逃生，火灾中 80% 以上的死亡是由于吸入了有毒气体导致的[33]。经实验发现，两种预浸料燃烧时均会产生有刺激性气味的气体，烟气中包含 CO 等有毒成分，因此产烟特性可以作为衡量一个材料火灾安全性的重要标准。

图 7 是碳纤维预浸料和玻璃纤维预浸料在 3 种热辐射强度下的产烟速率变化曲线，可以看出，在热辐射强度为 25 kW·m^{-2} 时，碳纤维预浸料产烟速率在 21 s 达到了峰值 0.1280 m^2/s，在 39 s 时产烟结束，而玻璃纤维预浸料在 19 s 达到了峰值 0.1080 m^2/s，在 36 s 时产烟结束，相较碳纤维预浸料，峰值减小了 18.5%，当热辐射强度增至 50 kW·m^{-2} 时，碳纤维预浸料产烟速率在 11 s 就达到了峰值 0.1622 m^2/s，在 30 s 时产烟结束。而玻璃纤维预浸料在 9 s 就达到了峰值 0.1323 m^2/s，在 23 s 时产烟结束，相较碳纤维预浸料，峰值减小了 22.6%。

两种预浸料在燃烧过程中产烟速率变化类似，当热辐射强度增强后，产烟速率峰值明显提升并且峰值到达时间会提前。但碳纤维预浸料产烟速率峰值相对较高，达到峰值所需时间和产烟结束时间较长，两种预浸料的产烟速率差值随着热辐射强度的增加不断变大。

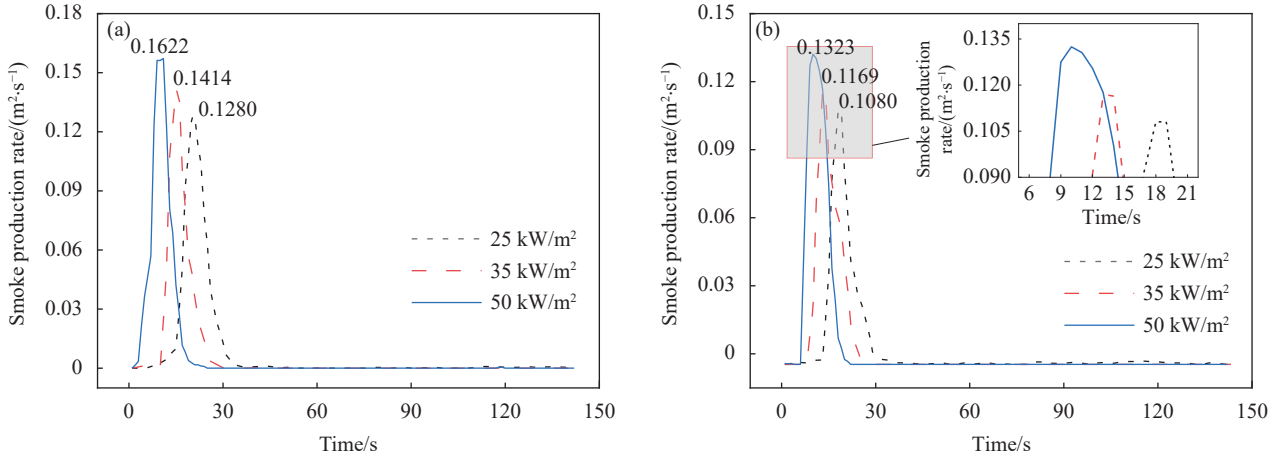


图 7　产烟速率：(a) 碳纤维预浸料；(b) 玻璃纤维预浸料

Fig. 7　Smoke production rate: (a) Carbon fiber prepreg; (b) Glass fiber prepreg

图 8 是两种材料总产烟量的对比。可以看出，两种预浸料的总产烟量随着热辐射强度升高而增大，热辐射强度相同时，碳纤维预浸料的总产烟量高于玻璃纤维预浸料。在 25 kW·m^{-2} 时碳纤维预浸料的总产烟量比玻璃纤维预浸料高 5.4%，当热辐射强度增至 50 kW·m^{-2} 时，总产烟量增加到 8.0%，上述数据表明两种预浸料之间的总产烟量差值都随着热辐射强度的增加不断变大，改变热辐射强度能明显影响两种材料的产烟特性，但对碳纤维产烟特性影响较大。

2.3　碳纤维预浸料、玻璃纤维预浸料的火灾危险性评价

采用 4 种火灾危险性评价指标[34-36](火势蔓延指数 (δ_{FGI})、火险潜在指数 (δ_{FPI})、放热指数

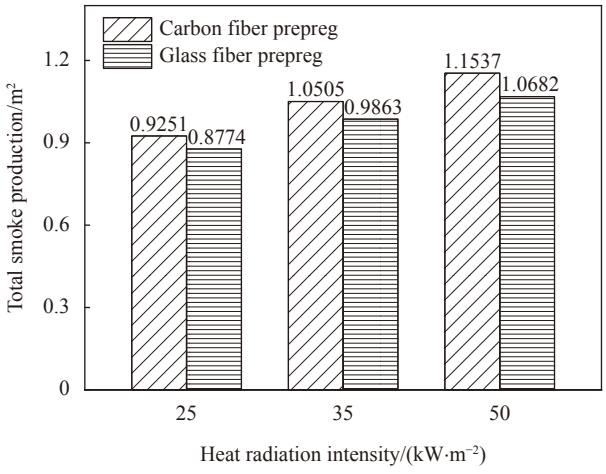


图 8　碳纤维预浸料和玻璃纤维预浸料的总产烟量

Fig. 8　Total smoke production of carbon fiber prepreg and glass fiber prepreg

(δ_{THRI})、发烟指数 (δ_{TSPI})) 对两种材料的危险性进行更准确、更全面地评价。

(1) δ_{FGI}是材料热释放速率的峰值 (p_{kHRR}) 与峰值出现的时间 (t) 的比值。δ_{FGI}越大，即材料的热释放速率更快，表明材料火灾危险性越高。

$$\delta_{FGI} = \frac{p_{kHRR}}{t} \tag{7}$$

(2) δ_{FPI}是材料点燃时间 (t_{ig}) 与 p_{kHRR} 的比值。可表征材料在火灾中的火蔓延快慢，δ_{FPI} 越小，点燃时间越短，火势蔓延速度更快，表明材料具有较高的火灾危险性。

$$\delta_{FPI} = \frac{t_{ig}}{p_{kHRR}} \tag{8}$$

(3) δ_{THRI}是材料试验时前t_s时间内总放热量的对数值，t_s选取 140 s (此时两种材料的总放热量已经趋于定值)。放热指数越大，材料在规定时间内燃烧放热越多，火场温度上升越快，造成的伤害越严重。

$$\delta_{THRI} = \lg(10^{-3} t_{HRR} t_s) \tag{9}$$

式中，t_{HRR} 为取前 t_s 热释放速率的平均值。

(4) δ_{TSPI}是材料实验时前t_s时间内总烟释放量的对数值，t_s选取 140 s (此时两种材料的总产烟量已经趋于定值)。发烟指数越大，在规定时间内生烟总量越多，火灾危险性越大。

$$\delta_{TSPI} = \lg(10^{-1} S_{EA} M_{LR} t_s) \tag{10}$$

式中：S_{EA} 为比消光面积；M_{LR} 为质量损失速率。

由表 3 可以看出，两种材料的δ_{FGI}、δ_{THRI}随热辐射强度的增大而增大，而δ_{FPI}、δ_{TSPI}呈减小趋势。两种材料的指标在相同工况下差距较小，但碳纤维预浸料的δ_{FGI}、δ_{THRI}、δ_{TSPI}都是高于玻璃纤维预浸料，δ_{FPI}值则相反，碳纤维预浸料的点燃时间更短，热释放速率更快，热释放速率的峰值更大，导致材料在火灾中的蔓延速度更快，同时在燃烧过程中产烟较多，具有更高的火灾危险性。

表 3　两种预浸料的火灾危险性评价指数

Table 3　Fire hazard evaluation index of two prepregs

Risk evaluation index		δ_{FGI}/(kW·(m²·s)⁻¹)	δ_{FPI}/((m²·s)·kW⁻¹)	δ_{THRI}/(MJ·m⁻²)	δ_{TSPI}/(s·m⁻²)
Carbon fiber prepreg	25 kW·m⁻²	4.74	0.127	−0.31	4.07
	35 kW·m⁻²	6.23	0.097	−0.29	4.02
	50 kW·m⁻²	9.10	0.073	−0.27	3.93
Glass fiber prepreg	25 kW·m⁻²	4.51	0.137	−0.34	4.03
	35 kW·m⁻²	6.08	0.106	−0.31	3.98
	50 kW·m⁻²	7.57	0.082	−0.30	3.82

Notes: δ_{FGI}—Fire spread index; δ_{FPI}—Fire potential index; δ_{THRI}—Total heat release index; δ_{TSPI}—Total smoke production index.

3　结 论

本文使用热重分析仪和锥形量热仪开展实验，对碳纤维预浸料和玻璃纤维预浸料的热稳定性和燃烧性能进行研究，得出如下结论：

(1) 升温速率对两种预浸料的热解过程都有显著影响，随着升温速率的提高，最大失重率温度向高温方向移动。玻璃纤维预浸料前两个阶段的活化能明显高于碳纤维预浸料前两个阶段，表明玻璃纤维预浸料不易热解，稳定性更高；

(2) 随着热辐射强度的增加，两种预浸料的热释放速率、产烟速率、总产热量、总产烟量均呈上升趋势。但碳纤维预浸料的这些燃烧特性参数均大于玻璃纤维预浸料，主要由于在 556℃ 以上部分碳纤维参与燃烧，因此热辐射强度对碳纤维预浸料的影响更大；

(3) 尽管碳纤维复合材料优势相对较大，但通

过热分析动力学和4项火灾评价指标结果发现，一旦发生火灾，玻璃纤维对其树脂复合材料有明显的抑制作用，而碳纤维预浸料危险性更大。

参考文献：

[1] 吴良义. 先进复合材料的应用扩展: 航空、航天和民用航空先进复合材料应用技术和市场预测[J]. 化工新型材料, 2012, 40(1)：4-9.
WU Liangyi. The application extend of advanced composite materials: Technology markets of and application in aerona-utics, astronaut and civil aviation[J]. New Chemical Materials，2012，40(1)：4-9(in Chinese).

[2] LIU L, JIA C Y, HE J M, et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Science and Technology，2015，121：56-72.

[3] 邢丽英, 冯志海, 包建文, 等. 碳纤维及树脂基复合材料产业发展面临的机遇与挑战[J]. 复合材料学报, 2020, 37(11)：2700-2706.
XING Liying, FENG Zhihai, BAO Jianwen, et al. Facing opportunity and challenge of carbon fiber and polymer mtrix composites industry development[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2020，37(11)：2700-2706(in Chinese).

[4] LIU W, ZHANG T, BAO J, et al. Effects of epoxy resin cross-linked structure characteristics on longitudinal compressive performance of carbon fiber reinforced composites[J]. Journal of Aeronautical Materials，2016，36(1)：75-80.

[5] 孙振起, 吴安如. 先进复合材料在飞机结构中的应用[J]. 材料导报, 2015, 29(11)：61-64.
SUN Zhenqi, WU Anru. Application of advanced composite in aircraft structures[J]. Materials Reports，2015，29(11)：61-64(in Chinese).

[6] Federal Aviation Administration. Department of transportation, federal aviation administration regulations for compartment interiors: FAR.25.853[S]. Washington: Federal Aviation Administration, 2000.

[7] SEBASTIAN E. Influence of carbon fibre orientation on reaction-to-fire properties of polymer matrix composites[J]. Fire and Materials，2012，36(4)：309-324.

[8] SZOLNOKI B, BOCZ K, SOTI P L, et al. Development of natural fibre reinforced flame retarded epoxy resin composites[J]. Polymer Degradation and Stability，2015，119：68-76.

[9] 朱泽宇, 张旭, 王志, 等. 碳纤维/环氧复合材料燃烧及产烟特性研究[J]. 中国胶粘剂, 2020(7): 48-53.
ZHU Zeyu, ZHANG Xu, WANG Zhi, et al. Study on combustion and smoke production characteristics of carbon fiber/epoxy composites[J]. China Adhesives, 2020(7): 48-53(in Chinese).

[10] 徐艳英, 张雷, 王志, 等. 基于锥形量热法的典型碳纤维/环氧复合材料燃烧特性[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8)：1674-1682.
XU Yanying, ZHANG Lei, WANG Zhi, et al. Combustion characteristics of typical carbon fiber/epoxy composites based on the method of CONE[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，34(8)：1674-1682(in Chinese).

[11] 徐艳英, 杨扬, 张颖, 等. 单向碳纤维/环氧树脂预浸料热解特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9)：2442-2448.
XU Yanying, YANG Yang, ZHANG Ying, et al. Pyrolysis characteristics of unidirectional carbon fiber/epoxy prepreg[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(9)：2442-2448(in Chinese).

[12] 计智, 徐艳英, 李金都, 等. 碳纤维/环氧复合材料的热解特性及动力学研究[J]. 消防科学与技术, 2020, 39(7)：994-997.
JI Zhi, XU Yanying, LI Jindu, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of carbon fiber/epoxy composites[J]. Fire Science and Technology，2020，39(7)：994-997(in Chinese).

[13] RÉGNIER N, FONTAINE S. Determination of the thermal degradation kinetic parameters of carbon fibre reinforced epoxy using TG[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry，2001，64(2)：789-799.

[14] 宋金梅, 刘辉, 王雷, 等. 废弃碳纤维/环氧树脂复合材料的热解特性及动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(1)：47-53.
SONG Jinmei, LIU Hui, WANG Lei, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of scrap carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2019(1)：47-53(in Chinese).

[15] 王一明, 刘杰, 吴广峰, 等. 亚临界水介质回收酸酐固化环氧树脂/碳纤维复合材料[J]. 应用化学, 2013, 30(6)：643-647.
WANG Yiming, LIU Jie, WU Guangfeng, et al. Subcritical water medium recovery acid anhydride cured epoxy resin/carbon fiber composite material[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry，2013，30(6)：643-647(in Chinese).

[16] WANG H Y, ZHANG L. Pyrolysis and combustion characteristics and reaction kinetics of carbon fiber/epoxy composites[J]. AIP Advances，2019，9(12)：125110.

[17] DAO D Q, LUCHE J, RICHARD F, et al. Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy resin/carbon fibre composites in cone calorimeter[J]. International Journal of Hydrogen Energy，2013，38(19)：8167-8178.

[18] 陈敏孙, 江厚满, 刘泽金. 玻璃纤维/环氧树脂复合材料热分解动力学参数的确定[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(9)：1969-1972.
CHEN Minsun, JIANG Houman, LIU Zejin. Determination of thermal decomposition kinetic parameters of glass fiber/epoxy composite[J]. High Power Laser and Particle Beams，2010，22(9)：1969-1972(in Chinese).

[19] 郭云竹, 孙远君. 玻璃纤维/环氧树脂复合材料的热性能[J].

纤维复合材料, 2011(2): 33-35.
GUO Yunzhu, SUN Yuanjun. Thermal properties of glass fiber/epoxy composites[J]. Fiber Composites, 2011(2): 33-35(in Chinese).

[20] 张颖, 王志, 徐艳英, 等. 高强玻璃纤维复合材料热解动力学研究[J]. 消防科学与技术, 2017, 36(2)：149-152.
ZHANG Ying, WANG Zhi, XU Yanying, et al. Study on pyrolysis kinetics of high-strength glass fiber/epoxy resin composites[J]. Fire Science and Technology，2017，36(2)：149-152(in Chinese).

[21] RAJAEI M, WANG D Y, BHATTACHARYYA D, et al. Combined effects of ammonium polyphosphate and talc on the fire and mechanical properties of epoxy/glass fabric composites[J]. Composites Part B: Engineering，2017，113：381-390.

[22] 张成林, 董抒华, 李丽君, 等. E-玻璃纤/环氧树脂预浸料固化动力学及其动态热力学性能[J]. 材料工程, 2020, 48(9)：152-157.
ZHANG Chenglin, DONG Shuhua, LI Lijun, et al. Curing kinetics and dynamic thermodynamic properties of E-glass fiber/epoxy resin prepreg[J]. Journal of Materials Engineering，2020，48(9)：152-157(in Chinese).

[23] LI Z Z, ZOU Z Y, QIN Y, et al. The effect of fibre content on properties of ceramifiable composites[J]. Plastics, Rubber and Composites，2020，49(5)：230-236.

[24] DAO D Q, ROGAUME T, LUCHE J, et al. Thermal degradation of epoxy resin/carbon fiber composites: Influence of carbon fiber fraction on the fire reaction properties and on the gaseous species release[J]. Fire and Materials，2016，40(1)：27-47.

[25] 张冰, 杨素洁, 杨亚东, 等. 三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及其热解动力学特性[J]. 复合材料学报, 2021, 38(8)：2505-2516.
ZHANG Bing, YANG Sujie, YANG Yadong, et al. Preparation and pyrolysis kinetics of melamine phytates/rigid polyurethane foam composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2021，38(8)：2505-2516(in Chinese).

[26] HUANG G R, LIU H B, YANG L, et al. Pyrolysis behavior of graphene/phenolic resin composites[J]. New Carbon Materials，2015，30(5)：412-418.

[27] YANG T, YUAN G, XIA M, et al. Kinetic analysis of the pyrolysis of wood/inorganic composites under nonisothermal conditions[J]. European Journal of Wood and Wood Products，2021，79(8)：1-12.

[28] KAUR R, GERA P, JHA M K, et al. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (Ricinus communis) residue using thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology，2018，250：422-428.

[29] LIU L S, ZHANG X Y, ZHAO R X, et al. Pyrolysis of phragmites hirsuta study on pyrolysis characteristics, kinetic and thermodynamic analyses[J]. International Journal of Energy Research，2021，45(10)：15200-15216.

[30] 徐翊桄, 靳玉伟, 张海龙, 等. 碳纤维热氧化行为及其机理[J]. 合成纤维工业, 2010, 33(6)：5-7.
XU Yiguang, JIN Yuwei, ZHANG Hailong, et al. Thermal oxidation behavior and mechanism of carbon fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry，2010，33(6)：5-7(in Chinese).

[31] REN N, ZHANG J J. Progress in datum treatment methods of thermal analysis kinetics[J]. Progress in Chemistry，2006，18(4)：410-416.

[32] MIRANDA M, PINTO F, GULYURTLU I, et al. Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study[J]. Fuel，2013，103(1)：542-552.

[33] 许镇, 唐方勤, 任爱珠. 烟气毒性多气体的改进评价模型[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2011, 51(2)：194-197.
XU Zhen, TANG Fangqin, REN Aizhu. Improved evaluation model of smoke toxicity and multi-gas[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology)，2011，51(2)：194-197(in Chinese).

[34] YANG Z, YI A H, LIU J Y, et al. Study of fire hazard of flooring materials on data of cone calorimeter[J]. Procedia Engineering，2016，135：584-587.

[35] 李禄超, 王志, 徐艳英, 等. 碳纤维环氧复合材料火灾危险综合评价[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(5)：62-66.
LI Luchao, WANG Zhi, XU Yanying, et al. Comprehensive evaluation of the fire risks faced by the typical epoxy resin/carbon fiber composites[J]. Journal of Safety and Environment，2016，16(5)：62-66(in Chinese).

[36] TIAN X A, RWA B, ZHI W A, et al. Comparative analysis of thermal oxidative decomposition and fire characteristics for different straw powders via thermogravimetry and cone calorimetry[J]. Process Safety and Environmental Protection，2020，134(C)：121-130.