

聚氨酯黑漆的红外激光损伤机理研究

吴丽雄^{1,2} 叶锡生² 刘泽金¹

¹国防科学技术大学光电学院, 湖南长沙 410073

²西北核技术研究所激光与物质相互作用国家重点实验室, 陕西西安 710024

摘要 为研究有机漆涂层的激光损伤机理, 利用红外连续波激光, 开展了真空低温环境下聚氨酯黑漆涂层的激光辐照实验, 并进行了扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 结合宏观现象、微观形貌分析对损伤等级进行了划分。结果表明, 红外激光对聚氨酯黑漆的作用以热效应为主, 损伤在宏观上表现为涂层色泽下降、颜色变化、烧蚀, 微观上出现了裂纹和颗粒团聚; 辐照升温使涂层组分和化学结构发生了改变, 粘结剂聚氨酯中氨基甲酸酯基团的 C-N 键和 O-C=O 双键在激光辐照加热下容易断裂, 导致材料降解、碳化, 烧蚀产生热解气体和可凝挥发物。

关键词 激光技术; 损伤机理; 聚氨酯黑漆; 热解; 烧蚀

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201138.0302002

Investigation on Infrared Continuous-Wave Laser Damage Mechanism of Polyurethane-Based Black Paint

Wu Lixiong^{1,2} Ye Xisheng² Liu Zejin¹

¹ College of Opto-Electric Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha, Hunan 410073, China

² State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, Shaanxi 710024, China

Abstract Polyurethane-based black paint is a kind of gloss and flat paint used for stray light shielding in optical imaging systems. Experiments of infrared laser irradiation effect on polyurethane-based black paint are carried out in a vacuum cryostat. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are used to investigate the changes of the surface morphology, chemical composition and structure. The mechanism of interaction between laser and polyurethane-based black paint is studied. Based on macro phenomenon and micro-appearance analysis, the degree of damage is proposed. The experimental data and results of simultaneously differential scanning calorimetry-thermogravimetry (SDT) analysis indicate that damage is mainly caused by laser heating; the deposition of heat generated by laser changes color of the coating and leads to pyrogenation, carbonization and thermal ablation. The morphologies obtained from SEM show that surface of the coating is covered by many nondirectional fine cracks and the pigment particles agglomerate together after laser irradiation. XPS analysis for the surface of coating with and without laser irradiation reveals that laser irradiation changes the chemical composition and structure of the coating, and the C-N bonds and O-C=O double bonds of binder are more easily cut off and destroyed.

Key words laser technique; damage mechanism; polyurethane-based black paint; pyrogenation; thermal ablation

OCIS codes 350.1820; 350.3450; 350.5130; 160.5470

收稿日期: 2010-09-17; 收到修改稿日期: 2010-10-30

基金项目: 激光与物质相互作用国家重点实验室基金(SKLLIM1002)和国防预研基金(51311020301)资助课题。

作者简介: 吴丽雄(1980—), 女, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事激光辐照效应方面的研究。

E-mail: wlx97zju@163.com

导师简介: 刘泽金(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高能激光技术方面的研究。E-mail: zejinliu@vip.sina.com

1 引言

聚氨酯具有良好的综合性能,是国民经济及国防工业中的重要材料。近年来,在降解机理研究方面取得了很大进展^[1~3],有较多关于聚氨酯热降解、光降解、化学降解方面的报道^[4~7],也有热分解动力学过程研究的相关报道^[8,9]。聚氨酯黑漆以聚氨酯为粘结剂,碳黑为颜料,表面呈亚光色,主要涂覆在光学仪器内壁,通过吸收杂散光以降低背景噪声,提高仪器的测量精度,在光学成像系统内应用广泛。

随着激光技术的发展,越来越多的材料成了激光与物质相互作用研究的对象。红外连续波激光辐照产生的高升温率和高温状态会导致有机漆涂层发生热损伤,研究其损伤机理对实际应用具有重要意义。目前,通常以表面状态、性能参数等宏观量的变化表征材料的激光损伤;对于一些功能材料,介观、微观结构的变化是其性能发生改变的基础,微观结构分析是损伤机理研究的重要手段^[10~12]。本文根据实验获得的聚氨酯黑漆涂层的激光损伤图像,结合扫描电子显微镜(SEM)微观形貌分析,进行了损伤等级划分;通过X射线光电子能谱(XPS)测试,从微观层面上研究了激光辐照导致的结构变化,对认识激光辐照损伤机理、改进材料抗激光损伤性能具有参考价值。

2 激光辐照实验结果

样品采用40 mm×40 mm×1 mm的LY12硬铝基底喷涂聚氨酯黑漆制成,涂层厚约60 μm。实验真空度在10⁻⁴ Pa量级,环境温度233 K左右;激光辐照采用1-on-1方式,即对同一样品只辐照一次。利用分束镜分光监测靶面激光参数,采用热像仪测量光斑。实验过程中对激光功率、样品背表面温度、实验现象以及真空度等进行同步监测。本研究中采用了1.3, 3.8和10.6 μm 3种波长激光,涂层对此3种波长激光吸收率在0.94~0.98之间;不同波长激光辐照,由于吸收率略有差别,损伤效果有差异但并不大。图1给出了两张典型激光损伤形貌照片和相应的样品背表面中心点温升曲线。

由图1可以看出,由于光斑强度空间分布不均匀,同一样品上出现了几种不同的损伤形态。随着激光功率密度增大,损伤在宏观上依次表现为:涂层表面色泽下降、颜色略微加深;涂层颜色明显加深、表面泛灰色;涂层表面明显碳化;烧蚀产物剥离、附

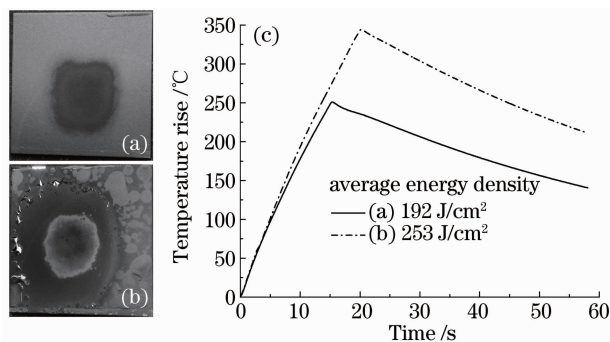


图1 损伤形貌照片及背表面中心点温升曲线

Fig. 1 Photographs of laser induced damage on black paint and temperature rise of the center of rear surface
着物脱落;部分涂层消失。

结合DSC-TGA同步热分析、实验现象以及温度测量结果,分析认为,真空低温环境下,激光辐照聚氨酯黑漆以热效应为主,激光能量的沉积使样品快速升温;达到热解温度后,涂层内部有机粘结剂发生热分解,产生热解气体和可凝挥发物;随着热解、烧蚀程度加深,有机组分逐渐减少,留下颜料或烧蚀产物以未粘结粉末的形式附着在样品表面;严重破坏时,涂层消失,铝基底暴露。对宏观损伤形态进行微观分析,图2给出了不同程度损伤黑漆的典型扫描电子显微镜(SEM)照片。

图2(a)为典型损伤区低倍放大照片,图2(b)~(f)为未辐照和不同程度损伤涂层的微观形貌照片。可以看出,辐照前颜料颗粒较均匀地分布于粘结剂中,表面连续且较平整;激光辐照导致有机组分热解,材料出现碳化、烧蚀,造成粒度增大,严重时聚集块,结构变得疏松,层次感增强。损伤后涂层表面出现了大量不连续、无方向性的微裂纹,部分涂层剥离、脱落;微裂纹多数由里往外翻,这可能与涂层内部有机组分热解产生气体向外膨胀或激光停止辐照后有机物降温收缩有关。比较图2(d)和(e),较浅的裂纹对应于宏观上颜色加深区域,其内部存在丝状连接,可能是涂层热解产生气体释放导致孔洞撕裂引起的,也可能是高温形成的碳/硅化物;较深裂纹造成部分基底暴露,使宏观上损伤区呈浅灰色。上述分析结果表明,聚氨酯黑漆涂层受激光辐照损伤的程度可用表面颗粒度、微裂纹数量及其尺度等来表征。根据宏观现象和微观形貌分析结果,将聚氨酯黑漆涂层的激光辐照损伤等级划分为4级,如表1所示。

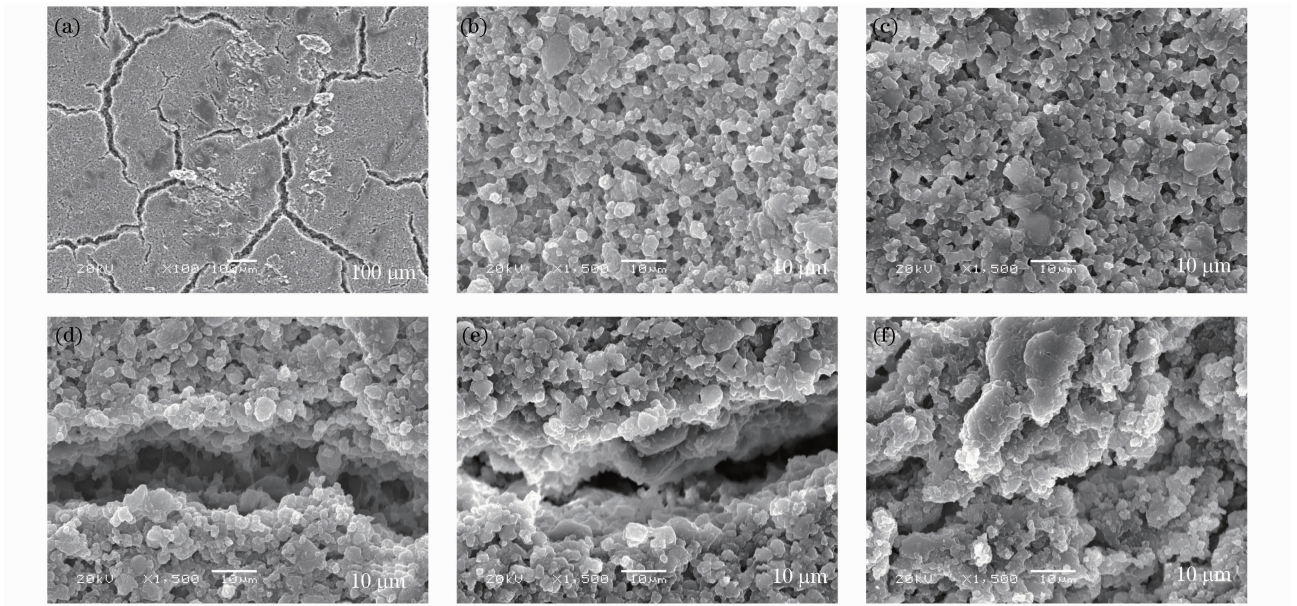


图 2 聚氨酯黑漆涂层的 SEM 照片。(a)典型损伤区,(b)未辐照表面,(c)轻微损伤,(d)颜色加深,(e)颜色泛灰,(f)明显碳化

Fig. 2 SEM morphology images of black paint. (a) typical damaged region, (b) region without irradiation, (c) mildly damaged region, (d) darkened region, (e) light-colored region, (f) charred region

表 1 聚氨酯黑漆涂层的激光辐照损伤等级划分

Table 1 Classification of laser induced damage on polyurethane-based black paint

Damage degree	Macro phenomenon	Micro-appearance	Physiochemical process
I slight damage	dimmed and darkened lightly	particle size increased slightly	partly pyrogenation
II moderate damage	darkened, light-colored	cracks produced, particle size increased	pyrogenation and carbonization
III severe damage	ablation, the resultant peel off	pigment particles agglomerate	pyrolysate peel off
IV destroy	resultant fall off, coating disappear	—	—

3 表面化学结构分析

X 射线光电子能谱(XPS)是一种基于光电效应的表面分析手段,主要用于固体样品的表面分析,能够提供样品表面除 H, He 之外所有元素的组成、含量与形态等信息,分析元素的化学价态和化学结构^[13]。为了研究表观现象的产生机理,利用

Thermo Fisher Scientific 公司的 K-Alpha 型 X 射线光谱仪对聚氨酯黑漆涂层表面进行分析,分析时粒子束直径为 400 μm 。表 2 给出了涂层表面不同损伤点的主要化学组态和元素相对含量。表 2 中图片实际宽度为 4 mm,分析点处于中心位置。

表 2 聚氨酯黑漆涂层表面的化学组态和相对质量分数

Table 2 Relative mass fractions and chemical configuration of different elements in polyurethane-based black paint

Analysis point	A (before irradiation)	B (darkened region)	C (light-colored region)	D (charred region)
Photograph				
C 1s	71.91%	68.63%	60.05%	55.17%
O 1s	25.68%	28.75%	30.74%	32.78%
Si 2p	/	2.62%	9.21%	12.05%
N 1s	2.41%	/	/	/

由表 2 可知,随着损伤程度的加深,样品表面 N 1s 组态几乎消失,碳元素百分比减少,硅、氧比例增大。分析原因,粘结剂聚氨酯中存在酯基、醚基以及脲基甲酸酯、缩二脲、氨基甲酸酯和脲等由异氰酸酯衍生的基团^[6],这些基团的降解温度较低,且多为可逆反应;考虑到真空中自由基难以重新结合,不易发生交联^[14],温度升高时这些基团将会发生断链造成不可逆的降解过程。因此,可以判断激光加热破

坏了有机物的分子结构,涂层表面碳、氮元素以小分子气体和可凝挥发物的形式丧失,导致 C 1s, N 1s 组态相对含量的减少,硅、氧比例增大。

图 3 为 XPS 中各测点的特征峰谱图。横坐标为结合能,纵坐标为光电子强度,以单位时间内接收的光电子数表示。其中光电子峰的强度与产生该信号的元素含量、平均自由程、样品表面原子各能级的光致电离截面等因素有关^[15]。

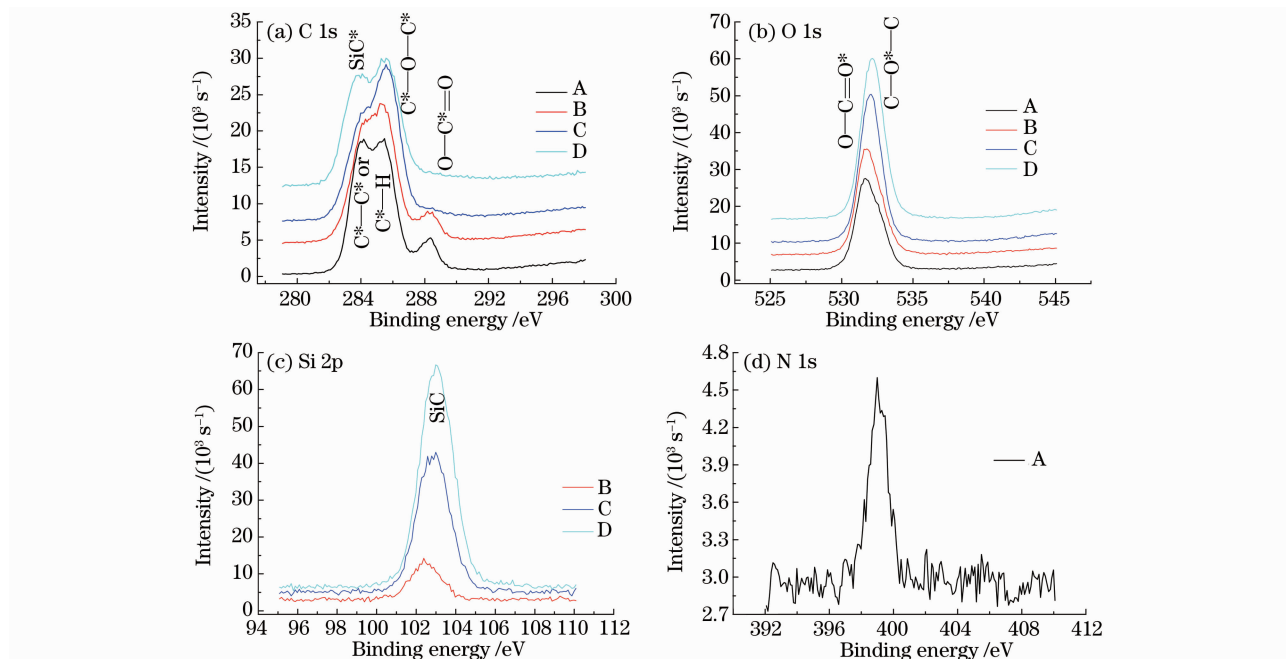


图 3 不同测点聚氨酯黑漆涂层的 XPS 特征峰比较

Fig. 3 XPS spectra of polyurethane-based black paint at different measuring points

从图 3 可以看出,不同测点 C 1s 特征峰形状变化较明显,O 1s 特征峰的形状和位置发生了轻微改变,Si 2p 特征峰逐渐增强且峰的位置改变。为获取更多的信息,对各特征峰进行分峰拟合,C 1s 和 O 1s 的结果如图 4 所示。

采用游离 C 1s 结合能 284.8 eV 定标,对各测试谱峰值进行荷电校正。参考 XPS 谱库和文献^[16]数据,C 1s 第一峰 284.5~284.8 eV 对应于 C-C 或 C-H 相连的碳原子,第二峰 286.3~286.5 eV 可能是 C-N 键和 C-O-C 醚类中的碳,第三峰 289.0~289.1 eV 对应于 O-C=O 羧基中的碳原子;A, B, C 测点 O 1s 第一峰 532.4 eV 对应 O-C=O 中双键的氧原子,第二峰 533.4~535.5 eV 对应 C-O-C 中的氧原子。可以看出,严重损伤的 D 点对应于 O-C=O 键的 C 1s 第三峰和 O 1s 第一峰消失;由于少量碳、硅化物的产生,且这些化合物的结合能都偏小,D 点的 C 1s 第 1 峰以及 C, D 点的 O 1s 第二峰发生了化学位移,向结合能小的方向移动。

通过上述 XPS 结果分析可知,涂层中元素以 C-C 或 C-H, C-N, C-O-C 及 O-C=O 等形式存在,激光辐照损伤后 C-N 消失, O-C=O 减少,并出现硅化物,严重损伤时 O-C=O 消失。

4 结 论

真空低温环境下,红外连续波激光辐照聚氨酯黑漆涂层以热效应为主,宏观上表现为热分解、烧蚀,产生热解气体、可凝挥发物等,微观上出现裂纹和颗粒团聚;激光加热破坏了涂层粘结剂的化学结构,C, N, O 等元素以小分子气体和可凝挥发物的形式释放,造成不可逆的降解过程,形成碳/硅化物。通过 SEM 和 XPS 分析,从微观结构上研究了聚氨酯黑漆激光辐照损伤的热化学过程,加深了对损伤机理的认识。要更深入地了解聚氨酯黑漆激光损伤的物理化学过程,需对辐照过程中产生的气体以及可凝挥发物的成分做进一步分析。

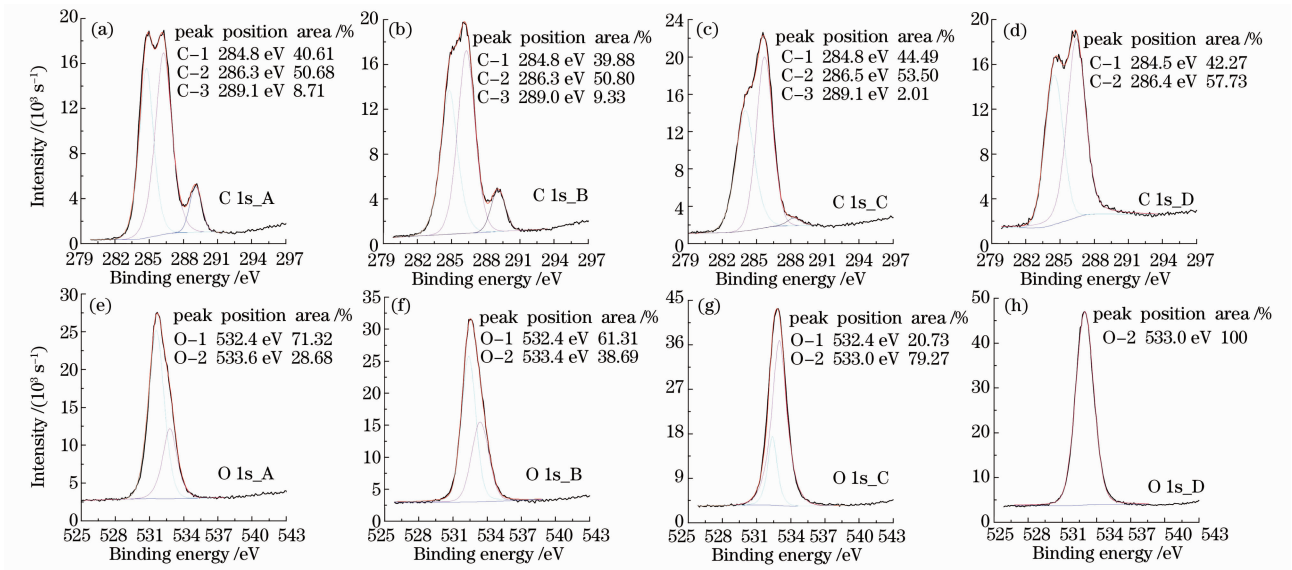


图 4 C 1s 和 O 1s 分峰结果
Fig. 4 XPS spectra of C 1s band and O 1s band

参 考 文 献

1 D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications[J]. *Programm in Polymer Science*, 2007, **32**(3): 352~418

2 Ding Zhuming, Wu Liangyi, Fan Hua *et al.*. Research advance in degradation and stabilization of polyurethanes[J]. *Thermosetting Resin*, 2002, **17**(6): 26~28

丁著明, 吴良义, 范 华 等. 聚氨酯的降解与稳定化研究进展[J]. *热固性树脂*, 2002, **17**(6): 26~28

3 Yuan Kaijun, Jiang Zhi, Li Sufen *et al.*. The thermal degradation of polyurethane [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005, **21**(4): 51~54

袁开军, 江 治, 李疏芬 等. 聚氨酯的热分解研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, **21**(4): 51~54

4 Sophie Duquesne, Michel Le Bras, Serge Bourbigot *et al.*. Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, **74**(3): 493~499

5 R. Chandra, B. P. Thapliyal, R. K. Soni. Stabilization of polyurethane films against thermal and photo-oxidative degradation [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, **39**(1): 93~101

6 Zhu Yonghua, Yao Jinghua, Lin Zhongyu *et al.*. Discussion on mechanism of photoageing of polyurethane top finish[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2005, **35**(6): 44~47

朱永华, 姚敬华, 林仲玉 等. 聚氨酯面漆光老化机理的探讨[J]. *涂料工业*, 2005, **35**(6): 44~47

7 He Chuanlan, Deng Jianguo, Zhang Yinsheng. The aging and degradation of polyurethane materials [J]. *Polyurethane Industry*, 2002, **17**(3): 1~5

贺传兰, 邓建国, 张银生. 聚氨酯材料的老化降解[J]. *聚氨酯工业*, 2002, **17**(3): 1~5

8 Guillermo Rein, Chris Lautenberger, A. Carlos Fernandez-Pello. Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2006, **146**(2): 95~108

9 Li Ailing, Xiong Jinping, Zuo Yu *et al.*. Thermal decomposition kinetics of polyurethane adhesive [J]. *Acta Physico-Chimica*

Sinica, 2007, **23**(10): 1622~1626

李爱玲, 熊金平, 左 禹 等. 聚氨酯胶粘剂的热分解动力学[J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(10): 1622~1626

10 Ma Ping, Chen Songlin, Pan Feng *et al.*. Laser-induced damage performance of $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ high-reflection coating at 355 nm[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1729~1733

马 平, 陈松林, 潘 峰 等. 氧化钪/氧化硅反射薄膜的 355 nm 激光损伤特性[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1729~1733

11 Wu Dongjiang, Niu Fangyong, Zhang Qiang *et al.*. Influence of CO_2 laser bending on glass microstructure[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1229~1232

吴东江, 牛方勇, 张 强 等. CO_2 激光弯曲玻璃薄片微观结构变化分析[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1229~1232

12 Zhang Wenbo, Zhang Qunli, Yao Jianhua. Microstructure characterization and hardening mechanism of Ni-P- Al_2O_3 electroless composite plating treated by pulse laser beam[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3293~3298

张文博, 张群莉, 姚建华. 脉冲 Nd:YAG 激光作用下 Ni-P-纳米 Al_2O_3 化学复合镀层的组织结构特征与硬化机理研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(12): 3293~3298

13 Wang Bin, Chen Ji, Rao Xiaotong. *Modern Analysis and Testing Method*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008. 322~323

王 斌, 陈 集, 饶小桐. *现代分析测试方法*[M]. 北京: 石油工业出版社, 2008. 322~323

14 Zhang Lei, Yan Chuanwei, Chen Rongmin *et al.*. Ground-based investigations of vacuum ultraviolet radiation behaviors of organic protective coatings[J]. *Chinese Space Science and Technology*, 2007, **2**(1): 33~40

张 蕾, 严川伟, 陈荣敏 等. 真空紫外辐射对空间有机防护涂层的降解研究[J]. *中国空间科学技术*, 2007, **2**(1): 33~40

15 Guo Qinlin. X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Physics*, 2007, **36**(5): 405~410

郭沁林. X 射线光电子能谱实验技术[J]. *物理*, 2007, **36**(5): 405~410

16 John F. Watts, John Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* [M]. Wu Zhenglong Transl.. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2008. 94~97

沃茨, 沃斯滕霍姆. *表面分析(XPS 和 AES) 引论*[M]. 吴正龙译. 上海: 华东理工大学出版社, 2008. 94~97