

Use of thermoplastic hollow microspheres to boost the NIR reflective features of organic coatings

Uso di microsferiche termoplastiche cave per incrementare le proprietà NIR riflettenti di rivestimenti organici

Luca Contiero¹, Giacomo Ruggeri², Marco Geppi², Fabio Bellina², Andrea Pucci²

¹Cromology Italia S.P.A. - Italy; ²Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa - Italy

Coatings containing near-infrared (NIR) reflective cool pigments are reported as novel solutions to mitigate the warming issues provided by the sunlight exposure, and to provide a cooling effect even higher than 10 °C. Therefore, this approach has been reported to reduce the energy demand and is eventually beneficial for downgrading the urban heat island (UHI) effect. Among NIR reflective coatings those based on inorganic pigments are the most utilized. Nevertheless, the organic counterparts represent nowadays an accessible solution owing to their harmless features, very good compatibility with most polymer coatings, and low cost. Perylene bisimide derivatives (PBIs) are the most investigated owing to their photo, thermal and colour stability. They show colour modulation in the visible and display NIR transparent and reflective properties thanks to their crystallinity degree and dipole moment of the chromophoric assemblies. Nevertheless, to date NIR reflectances of cool perylene coatings on black and dark surfaces are reported to be lower than 40% and efforts are still required to effectively mitigate temperature rise of dark surfaces.

Moreover, the highest NIR reflectances were recorded by using in the coating formulations very large amount of pigment. In order to meet the severe requirements for rising the energy efficiency and downsizing greenhouse gas emission, We have recently proposed the use of Paliogen® Black L0086 (P-black, Fig. 1) in combination with thermoplastic hollow microspheres (THM) Expancel® 461 WE 20 d36 to prepare dark surface coatings with improved cooling effect and energy savings potential. Expancel® THM are well-known blowing agents and lightweight

I rivestimenti contenenti pigmenti freddi riflettenti nel vicino infrarosso (NIR) sono riportati come nuove soluzioni per mitigare i problemi di riscaldamento causati dall'esposizione alla luce solare e per fornire un effetto di raffreddamento delle superfici irradiate anche superiore a 10 °C. Pertanto, questo approccio è stato proposto allo scopo di ridurre la domanda di energia e quindi vantaggioso per la diminuzione dell'effetto urbano dell'isola di calore (UHI). Tra i rivestimenti riflettenti NIR, quelli a base di sistemi inorganici sono ad oggi maggiormente impiegati. I pigmenti a base totalmente organica rappresentano però la soluzione più accessibile grazie alla loro ridotta tossicità, ottima compatibilità con la maggior parte dei rivestimenti polimerici e a basso costo. I derivati del perilene bisimide (PBI) sono tra i più investigati grazie alla loro stabilità all'irraggiamento solare, termica e cromatica. Presentano uno spettro di assorbimento visibile modulabile e, in aggiunta, proprietà di trasparenza e di riflessione nel NIR, queste ultime dovute al loro grado di cristallinità ed al momento di dipolo delle strutture cromoforiche. Tuttavia, fino ad oggi la riflessione NIR di rivestimenti a base di PBI su superfici scure è inferiore al 40%, e ricerche sono ancora necessarie per avere un raffreddamento ancora più marcato. Inoltre, le più alte riflettività NIR sono state registrate utilizzando quantità molto elevate di pigmento nelle formulazioni di rivestimento. Al fine di soddisfare i severi requisiti per l'efficienza energetica e per ridurre le emissioni di gas a effetto serra, il gruppo di ricerca ha recentemente proposto l'uso di Paliogen® Black L0086 (P-black, Fig. 1) come pigmento PBI, in combinazione con microsferiche cave termoplastiche (THM) Expancel® 461 WE 20 d36 per preparare rivestimenti "freddi" di superfici scure. Le THM Expancel® sono noti

fillers but are also useful for designing organic cool roof coatings. These features are depending from their hollow morphology and a large difference in refractive index between the wall and void. Organic coatings were obtained from a transparent Primal™ E-822K acrylic resin as pigment dispersant in combination with Disperbyk 2015 as wetting additive. Different mixtures were prepared as a function of the pigment and hollow microspheres contents and layer thickness.

EFFECT OF THE P-BLACK PIGMENT ON THE COATING REFLECTIVITY

Black pigment dispersions coated over the white Leneta® substrates showed reflectance values of 70-80% at a wavelength around 1000 nm and at the highest P-black content of 10%, thus indicating the NIR transparent nature of the PBI pigment. The obtained coatings were very homogeneous suggesting a good dispersion behavior of the P-black pigment within the selected acrylic polymer matrix. Inspection of the black Leneta® substrates, the recorded reflectance values in the 800-1200 nm region progressively raised up to about 30% at the maximum 10 wt.% content of P-black. Such noteworthy value suggested the NIR reflective feature of the pigment that was attributed to the crystalline nature of the symmetrically substituted PBI derivative and promoted by the intermolecular π - π interactions among perylene cores. X-ray diffraction experiments confirmed the crystalline nature of P-black, with about 20% of crystallinity degree.

EFFECT OF THE THM EXPANCEL® ON THE COATING REFLECTIVITY

THM Expancel® with diameter 25 ± 5 μm were added to the 10 wt.% of P-black formulations in order to increase the reflective properties of black Leneta® substrates.

XRD and solid-state NMR investigations evidenced that the addition of THM Expancel® did not substantially modify the crystalline nature of P-black embedded in the acrylic coating. Only a slight decrease of the long-range molecular packing of the perylene chromophores occurred.

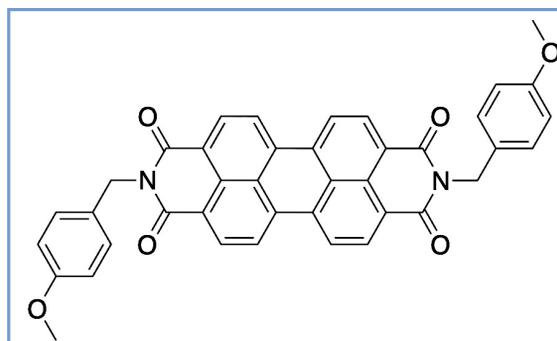


Fig. 1 Chemical structure of Paliogen® Black L0086 (P-black)

Struttura chimica di Paliogen® Black L0086 (P-black)

agenti leggeri espandenti e riempitivi, ma possono anche essere impiegati per la progettazione di rivestimenti organici per tetti "cool". Queste caratteristiche dipendono dalla loro struttura cava (vuota) e dalla grande differenza dell'indice di rifrazione tra il rivestimento esterno e la cavità interna. I rivestimenti organici sono stati ottenuti partendo da una resina acrilica Primal™ E-822K trasparente, come disperdente del pigmento, in combinazione con Disperbyk

2015 come additivo bagnante. Sono state preparate diverse miscele in funzione del contenuto del pigmento, delle microsfere cave e dello spessore dello strato polimerico.

EFFETTO DELL'IMPIEGO DEL PIGMENTO P-BLACK SULLA RIFLETTIVITÀ DEL RIVESTIMENTO

Le dispersioni di pigmento scuro sono state depositate sui fogli bianchi Leneta® ed hanno mostrato valori di riflettanza del 70-80% ad una lunghezza d'onda di circa 1000 nm e con il più alto contenuto di P-black corrispondente al 10%, indicando così la natura NIR trasparente del pigmento. I rivestimenti ottenuti erano molto omogenei e suggerivano l'ottima disperdibilità del pigmento P-black all'interno della matrice polimerica acrilica selezionata. Le dispersioni di pigmento scuro sono state anche depositate sulla porzione nera dei fogli Leneta®, ed i valori di riflettanza registrati nella regione 800-1200 nm sono aumentati progressivamente fino a circa il 30% impiegando il 10% in peso del P-black. Tale significativo valore ha confermato la caratteristica NIR riflettente del pigmento, che è stata attribuita alla natura cristallina del derivato PBI simmetricamente sostituito e promossa dalle interazioni intermolecolari π - π tra i nuclei di perilene. Gli esperimenti di diffrazione a raggi X hanno confermato la natura cristallina del P-black, che risulta avere un grado di cristallinità di circa il 20%.

EFFETTO DELL'IMPIEGO DELLE THM EXPANCEL® SULLA RIFLETTIVITÀ DEL RIVESTIMENTO

Le microsfere THM Expancel® aventi un diametro di 25 ± 5 μm sono state successivamente aggiunte al 10% in peso alle formulazioni di P-black al fine di aumentare le proprietà riflettenti delle porzioni nere dei fogli Leneta®. Le indagini XRD e NMR allo stato solido hanno evidenziato che l'aggiunta di THM Expancel®

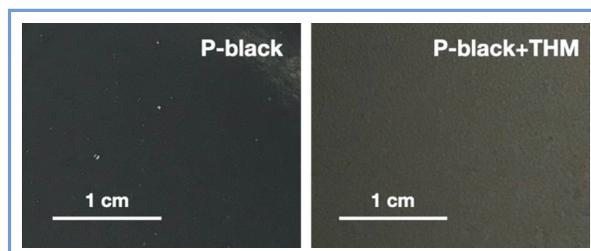


Fig. 2 Optical micrographs of acrylic coatings containing 10 wt.% of P-black (left) and 10 wt.% of P-black + 10 wt.% of THM Expancel® (right)
Micrografie ottiche di rivestimenti acrilici contenenti il 10% in peso di P-black (a sinistra) e il 10% in peso di P-black + 10% in peso di THM Expancel® (a destra)

The addition of the THM Expancel® caused a more textured and brighter surface with respect to the smooth one provided by the bare pigment coating (Fig. 2).

Moreover, the presence of the THM Expancel® increased the overall reflectivity of the P-black coatings over white substrates, most importantly in the 800-1200 nm interval, thus confirming their effective contribution in reflectivity enhancement. A noteworthy increase of the reflectance values measured on coated black Leneta substrates occurred after the addition of 5-10 wt.% of THM Expancel® with a maximum of 40% recorded for the 800-1000 nm wavelength region (Fig. 3).

More than that, the coating layer containing 10 wt.% of THM Expancel® displayed reflectance values >30 % for all the NIR window suggesting the synergic combination of reflective effects between P-black and the THM Expancel® microspheres (Fig. 3 and 4).

This result is particularly interesting because the NIR region represents about 50% of the energy of the NIR component and 25% of the total solar energy (Fig. 3).

Solar reflectances (SR) were eventually measured according to the ASTM G173-03 on black Leneta surfaces coated with the 10 wt.% P-black dispersions containing an equiponderant dose of THM Expancel®.

SR values around 10% were calculated for the neat pigment coating, and it confirmed the data declared by the producer. Notably, an evident increase of the SR up to 20% occurred with the addition of 10 wt.% of THM Expancel® (Fig. 5).

The SR enhancement resulted in the cooling effect provided by the neat pigment and by the mixture containing the 10 wt.% of THM Expancel®.

Notably, a noteworthy decrease of the average temperature of the bare black substrate from 42.3

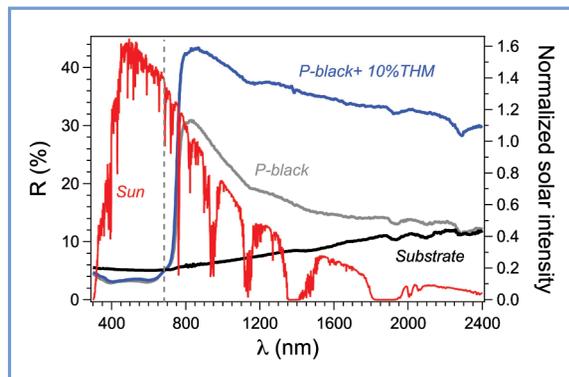


Fig. 3 UV-VIS-NIR reflectance spectra of the neat black substrate (black line), the 10 wt.% P-black coating (gray line) and the same coating filled with 10 wt.% of THM Expancel® (blue line). The solar spectrum is also reported for comparison

Spettro di riflettanza UV-VIS-NIR del substrato scuro (linea nera), del rivestimento con il 10% in peso di P-black (linea grigia), e dello stesso rivestimento caricato con il 10% in peso di THM Expancel® (livello blu). Lo spettro solare è anche riportato per confronto

za misurati sulle porzioni nere dei fogli Leneta® si è verificato dopo l'aggiunta del 5-10% in peso delle microsfele THM Expancel® con un massimo del 40% registrato nell'intervallo 800-1000 nm di lunghezze d'onda (Fig. 3). Inoltre, lo strato di rivestimento contenente il 10% in peso di THM Expancel® ha mostrato valori di riflettanza maggiori del 30% per tutta la regione del NIR, suggerendo che la combinazione tra P-black e le microsfele THM Expancel® ha avuto un effetto sinergico sulle proprietà di riflessione NIR del rivestimento (Fig. 3 e 4). Questo risultato è particolarmente interessante dal punto di vista del risparmio energetico degli edifici in quanto la regione NIR rappresenta circa il 50% dell'energia del componente NIR e il 25% dell'energia solare totale (Fig. 3).

La riflettanza solare (SR) è stata infine calcolata secondo la normativa ASTM G173-03 a partire dagli spettri di riflettanza delle porzioni nere dei fogli Leneta® ricoperte dalla resina acrilica contenente solo P-black e in miscela col 10% in peso di THM Expancel®. Relativamente alla superficie ricoperta di solo pigmento sono stati calcolati valori di SR intorno al 10%, confermando quindi i dati dichiarati dal produttore. Per quanto riguarda i rivestimenti ottenuti con l'aggiunta del 10% in peso di THM Expancel®, si è verificato un evidente aumento dell'SR fino al 20% (Fig. 5). Tale incremento di SR influenza

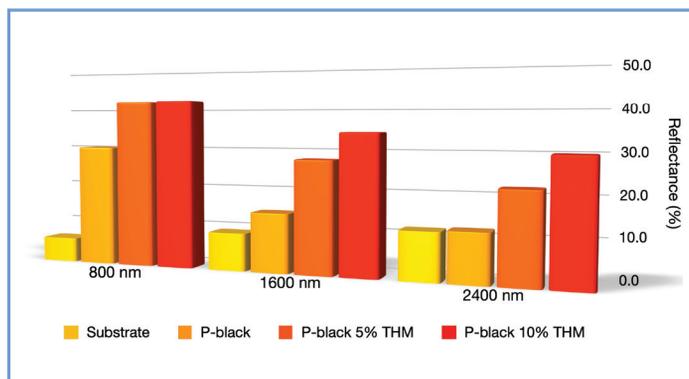


Fig. 4 Reflectance values at 800, 1600 and 2400 nm for the neat black substrate and the different coatings containing 10 wt.% of P-black, and in mixture with 5 wt.% and 10 wt.% of THM Expancel®

Valori di riflettanza a 800, 1600 e 2400 nm per il substrato scuro e i diversi rivestimenti contenenti il 10% in peso di P-black, e la miscela con il 5% in peso e il 10% in peso di THM Expancel®

°C to 37.0 °C was determined by using in the coating formulation the synergic mixture of reflective P-black pigment and THM Expancel® microspheres. In summary, this work demonstrated that the use of a combination of P-black as PBI pigment and thermoplastic hollow Expancel® microspheres is able to confer to black surfaces cooling characteristics thanks to the synergic reflective properties provided by the organic acrylic layer. P-black is confirmed as a dark pigment but with substantial NIR transparent and NIR reflective properties that can be boosted by the use of equiponderal amount of THM Expancel®. This synergic combination increased the solar reflectance up to 20% and cooled down the back side of the coated surface by more than 5 °C.

REFERENCE

P. Minei, M. Lessi, L. Contiero, S. Borsacchi, F. Martini, G. Ruggeri, M. Geppi, F. Bellina and A. Pucci, *Solar Energy*, 2020, 198, 689-695

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Tuscany region POR FESR 2014-2020 COOLSUN - New NIR-reflective "cool" organic pigments.

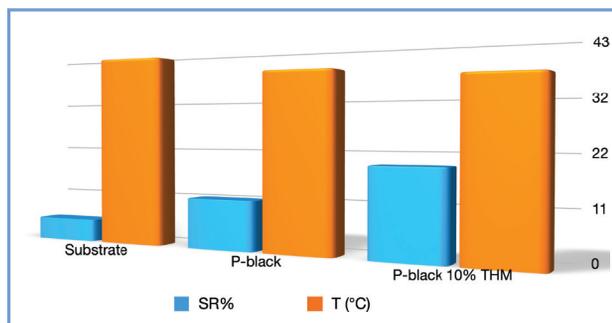


Fig. 5 SR values of the neat black substrate and the different coatings containing 10 wt.% of P-black, and in mixture with 10 wt.% of THM Expancel®, and average temperatures of the back side of the surface after 15 min of irradiation by means of a solar simulator

Valori di SR del substrato nero e i diversi rivestimenti contenenti il 10% in peso di P-black, e in miscela con il 10% in peso di THM Expancel®, e temperatura media della porzione scura della superficie dopo 15 minuti di irradiazione con un simulatore solare

le capacità di raffreddamento della superficie rivestita dal solo P-black e dalla miscela contenente anche il 10% in peso di THM Expancel® (Figura 5). In particolare, si è osservato un importante decremento della temperatura della superficie posteriore della porzione di substrato illuminata da un simulatore solare da 42.3 °C fino a 37.0 °C.

In sintesi, questo lavoro ha dimostrato che l'uso combinato del pigmento P-black e delle microsfere Expancel® termoplastiche cave è in grado di conferire alle superfici scure importanti caratteristiche di raffreddamento grazie alle proprietà riflettenti fornite dallo strato

acrilico organico. Il P-black si è confermato come un pigmento scuro ma con elevata trasparenza e riflettanza nella regione del NIR, caratteristiche che vengono potenziate dall'uso di una quantità equiponderale di THM Expancel®. Questa combinazione sinergica ha aumentato la riflettanza solare fino al 20% e ha raffreddato la parte posteriore della superficie rivestita di oltre 5 °C.

BIBLIOGRAFIA

P. Minei, M. Lessi, L. Contiero, S. Borsacchi, F. Martini, G. Ruggeri, M. Geppi, F. Bellina and A. Pucci, *Solar Energy*, 2020, 198, 689-695.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato dalla Regione Toscana nell'ambito del progetto POR FESR 2014-2020 COOLSUN - Nuovi pigmenti organici "cool" NIR riflettenti.