Author/Autore
Massimo Calovi
DEPARTMENT OF INDUSTRIAL ENGINEERING – UNITN

Enhancing heat efficiency in organic roof coatings via design for improved durability of thermochromic pigments

Miglioramento dell'efficienza termica di roof-coatings attraverso una progettazione mirata ad aumentare la durabilità di pigmenti termocromici

The research article is an extensive, thorough investigation focused on advancing the thermal efficiency of organic roof-coatings through a dedicated emphasis on fortifying the durability of thermochromic pigments. These specialized pigments possess a unique capability to alter their color in response to temperature fluctuations, which in turn influences the absorption and reflection of solar radiation, thereby impacting the overall thermal regulation within buildings. However, despite their potential to optimize thermal performance, an enduring challenge lies in their susceptibility to degradation over time, hindering their sustained efficacy in maintaining the desired thermal properties essential for these coatings. The primary objective of this ambitious and comprehensive research initiative was to develop innovative methodologies and design strategies that would effectively enhance the durability of thermochromic pigments, ensuring their prolonged functionality and efficacy. This multifaceted endeavor involved a systematic and rigorous exploration of diverse formulations and tailor-made design adaptations meticulously engineered to bolster the resilience of these pigments against an extensive array of prevalent environmental stressors.

SAMPLE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

The study delves deeply into the realm of thermochromic pigments embedded within coatings, unravelling an extensive and intricate exploration of their composition, behavior, and application within various environmental contexts.

At its heart, this research delves into the microstructural intricacies of thermochromic pigments, unveiling their

Questo studio rappresenta un'ampia e approfondita indagine mirata al miglioramento dell'efficienza termica delle coperture organiche dei tetti, attraverso un'attenzione specifica alla consolidazione della durabilità dei pigmenti termocromatici. Questi pigmenti specializzati hanno la capacità unica di modificare il loro colore in risposta alle variazioni di temperatura, influenzando l'assorbimento e la riflessione della radiazione solare e, di conseguenza, incidendo sulla regolazione termica complessiva all'interno degli edifici. Tuttavia, nonostante il loro potenziale nell'ottimizzare le prestazioni termiche, una sfida persistente risiede nella loro suscettibilità alla degradazione nel tempo, ostacolando la loro efficacia duratura nel mantenere le proprietà termiche desiderate fondamentali per questi rivestimenti. L'obiettivo principale di questa ambiziosa e completa iniziativa di ricerca era sviluppare metodologie innovative e strategie progettuali che potessero efficacemente migliorare la durabilità dei pigmenti termocromatici, garantendo la loro prolungata funzionalità ed efficacia. Questo sforzo ha coinvolto un'esplorazione sistematica e rigorosa di diverse formulazioni e adattamenti progettuali su misura, meticolosamente studiati per rafforzare la resilienza di questi pigmenti contro un'ampia gamma di stress ambientali.

PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

Lo studio approfondisce il mondo dei pigmenti termocromici incorporati all'interno dei rivestimenti, svelando un'ampia ed intricata esplorazione della loro composizione, comportamento e applicazione in vari contesti ambientali. Al centro di questa ricerca si trovano le intricate microstrutture

distinctive features, particularly their spherical particle composition. These particles, with a diameter less than 10 µm, predominantly comprise carbon and oxygen, as revealed by EDXS elemental analysis. The fascinating property of these pigments lies in their transformative ability—shifting from a colored state to complete transparency at the critical temperature of 28° C. This unique behavior, well-established in prior research, underscores the pivotal role of these spherical particles in dictating the pigments' chromatic alterations, displaying intriguing potential across a spectrum of applications.

Sample *Campione*	First layer *Primo strato*	Second layer *Secondo strato*	Third layer *Terzo strato*
B	White Primer *Primer bianco*	Top-coat + 5 wt.% black pigment *Finitura + 5% in peso di pigmento nero*	/
T	White Primer *Primer bianco*	Top-coat + 5 wt.% thermochromic pigment *Finitura + 5% in peso di pigmento termocromico*	/
TT	White Primer *Primer bianco*	*Top-coat + 5 wt.% thermochromic pigment* *Finitura + 5% in peso di pigmento termocromico*	Clearcoat *Finitura trasparente*

Tab. 1 - Samples nomenclature and composition
Nomenclatura e composizione dei campioni

Thus, the study meticulously examines three distinct coating samples (B, T, and TT), each engineered with specific layers and pigments, as described in Table 1. The comprehensive analysis delves into their structural differences, coating thicknesses, and the resultant aesthetic variations. These distinct characteristics are intrinsically linked to the types of pigments utilized and the compositions of the layers, highlighting the profound influence of formulation on visual attributes and structural integrity. Figure 1 reveals the appearance of the three series of samples in both the cold and hot state.

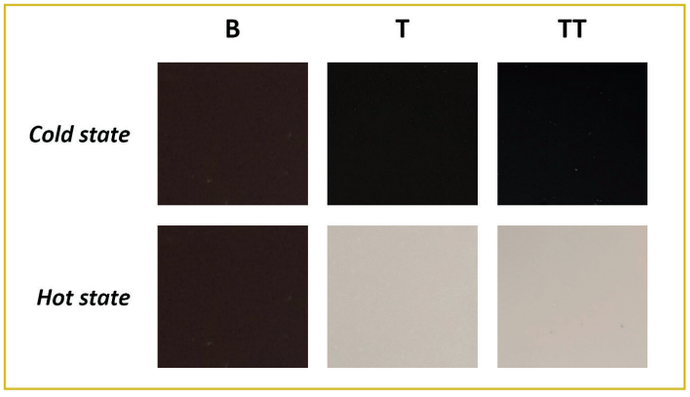

Fig. 1 - Photographs of the samples both in cold and hot states. With permission from Elsevier [1]
Fotografie dei campioni sia nello stato freddo che in quello caldo. Con il permesso di Elsevier [1]

Expanding its horizon, the research delves deep into the protective attributes of these coatings, employing sophisticated Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to glean profound insights. Notably, sample TT emerges as a standout, showcasing superior protective abilities attributed to the inclusion of a clearcoat layer. This additional layer fortifies the coating against environmental stressors, enhancing resilience and augmenting the longevity of the coatings, as demonstrated by the graph in Figure 2.
Moreover, the study meticulously scrutinizes the coatings' durability under diverse stressors, including exposure to varying climatic conditions, UV-A radiation, and soiling/weathering. The setup illustrated in Figure 3 was used to

dei pigmenti termocromici, mettendo in luce le loro caratteristiche distintive, in particolare la composizione a particelle sferiche. Queste particelle, con un diametro inferiore a 10 µm, sono composte principalmente da carbonio e ossigeno, come rivelato dall'analisi elementare EDXS. La proprietà affascinante di questi pigmenti risiede nella loro capacità trasformativa, passando da uno stato colorato a completa trasparenza alla temperatura critica di 28° C. Questo comportamento unico, ampiamente documentato in ricerche precedenti, sottolinea il ruolo cruciale di queste particelle sferiche nel determinare le alterazioni cromatiche dei pigmenti, mostrando un interessante potenziale in un'ampia gamma di applicazioni.
Pertanto, lo studio esamina meticolosamente tre distinti campioni di rivestimento (B, T e TT), ognuno progettato con specifici strati e pigmenti, come descritto nella Tabella 1. L'analisi esaustiva approfondisce le differenze strutturali, gli spessori dei rivestimenti e le conseguenti variazioni estetiche. Queste caratteristiche distintive sono intrinsecamente legate ai tipi di pigmenti utilizzati e alle composizioni degli strati, evidenziando il profondo influsso della formulazione sugli attributi visivi e sull'integrità strutturale. La Figura 1 mostra l'aspetto delle tre serie di campioni sia nello stato freddo che in quello caldo.
Espandendo il proprio orizzonte, la ricerca approfondisce le caratteristiche protettive di questi rivestimenti,

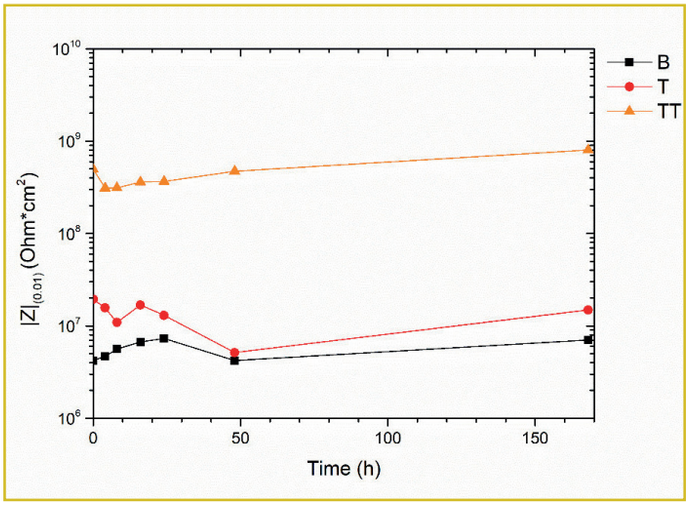

Fig. 2 - Bode impedance modulus $|Z|_{(0.01)}$ evolution with time. With permission from Elsevier [1]
Evoluzione nel tempo del modulo di impedenza di Bode $|Z|_{(0,01)}$. Con il permesso di Elsevier [1]

evaluate the thermal characteristic and durability if the coatings. The findings are riveting, with sample TT exhibiting exceptional resilience in preserving the thermochromic properties of the pigments under adverse conditions. Despite minor degradation upon UV-A exposure, the clearcoat in sample TT plays a pivotal role in fortifying the durability and functionality of the thermochromic pigments, surpassing the capabilities exhibited by sample T.

During the degradation test, distinct behaviors emerge among three coating samples—B, T, and TT—highlighting variations in temperature thresholds and color stability. Sample B, with its black coating, exhibits higher temperatures due to greater energy absorption, while samples T and TT, lighter in color, absorb less energy, resulting in lower temperatures on their external surfaces. Sample TT, distinguished by an additional clearcoat, demonstrates enhanced protective capabilities, maintaining stability in chromogenic properties.

Analyzing the coatings' chemical and structural changes through ATR measurements before and after degradation cycles reveals minimal alterations. The polyurethane-acrylate matrix of the transparent top-coat paint remains resilient against UV radiation, sustaining the integrity

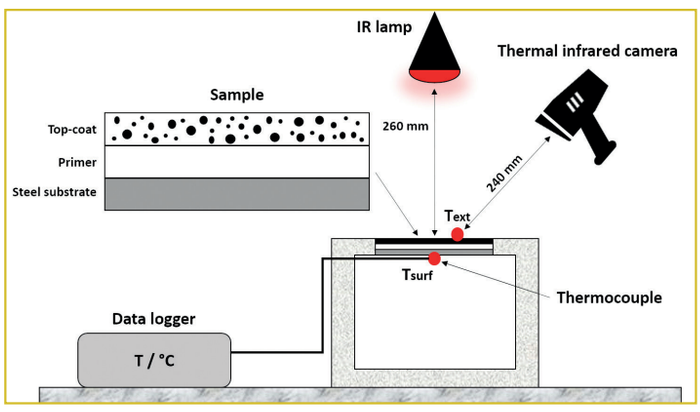

Fig. 3 - The setup used for measuring the thermal behavior with the infrared-emitting lamp during the experiment. With permission from Elsevier [1]
La configurazione utilizzata per misurare il comportamento termico con la lampada a infrarossi durante l'esperimento. Con il permesso di Elsevier [1]

impiegando la sofisticata Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) per ottenere profonde intuizioni. In particolare, il campione TT emerge come un elemento distintivo, mostrando capacità protettive superiori attribuibili all'inclusione di uno strato di finitura trasparente. Questo strato aggiuntivo rinforza il rivestimento contro gli agenti atmosferici, migliorandone la resilienza e aumentandone la longevità, come dimostrato dal grafico in Figura 2.

Inoltre, lo studio esamina attentamente la resistenza dei rivestimenti a diversi stress, inclusa l'esposizione a varie condizioni climatiche, alla radiazione UV-A e all'inquinamento/invecchiamento dovuto alle condizioni atmosferiche. La configurazione illustrata nella Figura 3 è stata utilizzata per valutare le caratteristiche termiche e la durabilità dei rivestimenti. I risultati sono affascinanti, con il campione TT che mostra un'eccezionale resistenza nel preservare le proprietà termocromiche dei pigmenti in condizioni avverse. Nonostante una leggera degradazione a seguito dell'esposizione ai raggi UV-A, il clearcoat nel campione TT gioca un ruolo fondamentale nel rafforzare la durabilità e la funzionalità dei pigmenti termocromici, superando le capacità mostrate dal campione T.

Durante il test di degradazione emergono comportamenti distinti tra i tre campioni di rivestimento - B, T e TT - evidenziando variazioni nelle soglie di temperatura e nella stabilità del colore. Il campione B, con il suo rivestimento nero, mostra temperature più elevate a causa di una maggiore assorbenza di energia, mentre i campioni T e TT, più chiari, assorbono meno energia, determinando temperature più basse sulla superficie esterna. Il campione TT, caratterizzato da un ulteriore strato di vernice trasparente, mostra capacità protettive potenziate, mantenendo stabilità nelle proprietà cromogeniche.

Analizzando i cambiamenti chimici e strutturali dei rivestimenti tramite misurazioni ATR prima e dopo i cicli di degradazione, si rilevano alterazioni minime. La matrice poliuretano-acrilica della vernice trasparente del top coat rimane resiliente contro la radiazione UV, mantenendo l'integrità dei rivestimenti. Tuttavia, le analisi colorimetriche dopo ciascun ciclo di degradazione rivelano notevoli cambiamenti nei campioni T e TT, come rappresentato nella Figura

of the coatings. However, colorimetric analyses after each degradation cycle unveil notable changes in samples T and TT, as represented in Figure 4, indicating a reduction in color stability over time.
Exposing the thermochromic pigments to UV-A radiation for 100 hours reveals structural degradation observed through SEM and stereomicroscope images, indicating a decline in their thermochromic functionality. Quantitative colorimetric evaluations further confirm this degradation, showcasing reduced darkness in the pigments in both thermal states, attributing the loss of thermochromic efficiency to structural changes induced by UV radiation.

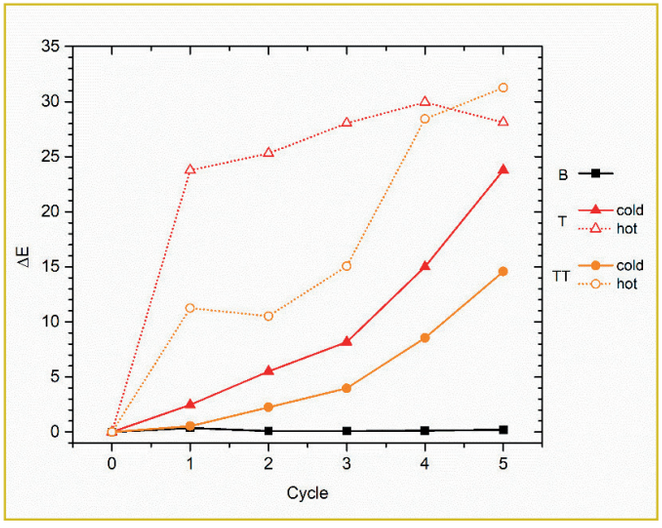

Fig. 4 - Overall color change throughout the accelerated4degradation examination. With permission from Elsevier [1]
Variazione complessiva del colore durante l'esaminazione del degrado accelerato. Con il permesso di Elsevier[1]

The findings underscore the pivotal role of the clearcoat in sample TT, mitigating pigment degradation and preserving thermochromic activity over time. Consequently, sample TT displays superior thermal performance compared to sample T, emphasizing the clearcoat's role as a protective shield for the thermochromic pigments.

CONCLUSIONS

In essence, this exhaustive study accentuates the promising potential of these coatings, particularly sample TT, in upholding the efficiency of thermochromic pigments and fortifying protective attributes. Its implications span across industries, offering insights into the future of responsive, resilient, and adaptable coating technologies.
This research sets a robust foundation for future studies, inviting further exploration into optimizing formulations, enhancing protective qualities, and expanding the application domains of these innovative coatings in diverse environmental settings.
The comprehensive nature of this study serves as a springboard for future endeavors in the realm of responsive coatings and materials, promising advancements in functionality, resilience, and adaptability across various industries.

RREFERENCES

[1] Calovi, M., Zanardi, A., & Rossi, S. (2023). Improvement of the thermal efficiency of organic roof-coatings through design aimed at increasing the durability of thermochromic pigments. Progress in Organic Coatings, 185, 107928.

4, indicando una riduzione della stabilità del colore nel tempo. Esponendo i pigmenti termocromatici a radiazioni UV-A per 100 ore, si evidenzia una degradazione strutturale osservata attraverso immagini al SEM e al microscopio stereoscopico, indicando un calo nella loro funzionalità termocromatica. Valutazioni colorimetriche quantitative confermano ulteriormente questa degradazione, mostrando una riduzione nell'oscurità dei pigmenti in entrambi gli stati termici, attribuendo la perdita di efficienza termocromatica a cambiamenti strutturali indotti dalla radiazione UV.
I risultati sottolineano il ruolo fondamentale del rivestimento trasparente nel campione TT, mitigando la degradazione del pigmento e preservando l'attività termocromatica nel tempo. Di conseguenza, il campione TT mostra prestazioni termiche superiori rispetto al campione T, evidenziando il ruolo del rivestimento trasparente come scudo protettivo per i pigmenti termocromatici.

CONCLUSIONI

In sostanza, questo studio esaustivo mette in luce il promettente potenziale di questi rivestimenti, in particolare del campione TT, nel sostenere l'efficienza dei pigmenti termocromatici e nel rafforzare le caratteristiche protettive. Le implicazioni si estendono su diverse industrie, offrendo prospettive sul futuro delle tecnologie di rivestimento reattive, resilienti ed adattabili.
Questa ricerca pone una solida base per futuri studi, invitando a ulteriori esplorazioni per ottimizzare formulazioni, migliorare le qualità protettive ed ampliare i campi di applicazione di questi innovativi rivestimenti in diversi contesti ambientali. La natura esaustiva di questo studio costituisce un trampolino di lancio per futuri sforzi nel campo dei rivestimenti e materiali reattivi, promettendo progressi in funzionalità, resilienza ed adattabilità in diverse industrie.

RIFERIMENTI

[1] Calovi, M., Zanardi, A., & Rossi, S. (2023). Improvement of the thermal efficiency of organic roof-coatings through design aimed at increasing the durability of thermochromic pigments. Progress in Organic Coatings, 185, 107928.