

# SELEKTIVNI BARVNI PREMAZI ZA SONČNE FASADE

Boris Orel<sup>1</sup>, Lidija Slemenik Perše<sup>1</sup>, Angela Šurca Vuk<sup>1</sup>, Ivan Jerman<sup>1</sup>, Dušan Merlini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

<sup>2</sup>COLOR, d. d., Cesta komandanta Staneta 4, 1230 Medvode

## POVZETEK

Pripravili smo barvne spektralno selektivne premaze, pri katerih odziv ni odvisen od njihove debeline (Thickness Insensitive Spectrally Selective (TISS)). Imajo različne barvne nianse in so primerni za solarne absorberje na fasadah zgradb. Spektralno selektivnost v premazih zagotavljajo aluminijeve luske, visoko sončno absorptivnost pa črni spinelni pigment. Modre in zelene premaze smo pripravili iz obarvanih (oplaščenih) aluminijevih lusk, rdeče pa z uporabo pigmenta železovega oksida in navadnih (neoplaščenih) aluminijevih lusk. Učinkovitost fototermske pretvorbe sončnega sevanja smo ocenili s sončno absorptivnostjo, termično emisivnostjo, učinkovitostjo delovanja in barvne metrike. Nadaljnji razvoj je usmerjen v pripravo premazov z dodanimi nanokompoziti, ki podelijo premazom oleofobne in hidrofobne lastnosti in s tem preprečujejo onesnaženje premazov pri dolgotrajni izpostavitvi na fasadah zgradb.

## Selective coloured coatings for solar facades

### ABSTRACT

Coloured thickness insensitive spectrally selective paint coatings appropriate for application as solar facades were prepared. The spectral selectivity is achieved with the addition of aluminium flakes, and high solar absorptance is due to the addition of black spinel pigment. Blue and green paint coatings were prepared using coloured (coated) aluminium flakes, while red coatings were prepared from iron oxide pigment and usual (uncoated) aluminium flakes. The efficiency of the photothermal conversion of solar radiation was evaluated by means of solar absorptance, thermal emittance, performance criteria and colour metrics. The development in future will be directed towards the preparation of coatings with added nanocomposites, which deliver oleophobic and hydrophobic i.e. anti-soiling properties to paint coatings on facades.

## 1 UVOD

Sončna energija je v razvoju človeka vseskozi prisotna, saj so bile že prve naseljitvene jame iz paleolitika večinoma obrnjene na sončno stran, neolitska in poznejša bakrenodobna bivališča pa imajo praviloma vhode obrnjene proti vzhodu, da jutranje sonce ogreje notranjost bivališča po hladnih nočeh. Ozke alpske doline z naselji na južnih obronkih gora ponujajo dokaze za smotrno izrabo sončnega sevanja. Vendar vse do prve naftne krize v letu 1976 sončna energija ni pomenila pomembnega energijskega vira, vse je bilo prepuščeno naključju in iniciativi redkih posameznikov. Porast cene naftnih derivatov v zadnjih treh letih in splošen dvig porabe fosilnih goriv, skupaj z ogrevanjem ozračja, pa je pripeljal do izoblikovanja zahtev po uporabi sončne energije kot nadomestila za fosilna goriva.

V Evropi porabimo največ fosilnih goriv za ogrevanje stavb (49 %), nakaj manj jih gre za proizvodnjo električne energije (31 %), še manj pa za transport (19

%). Eden od odzivov na izredno visoko porabo energije je uporaba boljših toplotnih izolacij, ki vodi do nizkoenergijskih hiš, vendar tudi do "sick houses", saj gre varčevanje z energijo v tem primeru predvsem na račun zmanjšanja okenskih površin in pomanjkljivega prezračevanja. Uporaba biomase – čeprav smotrna – povečuje količino CO<sub>2</sub> v ozračju, poleg tega je temperatura, ki jo potrebujemo za ogrevanje stavb, le nekaj 10 °C, kar je smotrneje pridobiti iz solarnih sprejemnikov kot pa s sežigom biomase pri temperaturi nekaj 100 °C. Zato je ogrevanje stavb s solarnimi sprejemniki edini primeren način. Potrditev pravilnosti te usmeritve daje Evropska solarna termična platforma (<http://www.esttp.com>), ki v svoji viziji predvideva vsaj 50 % pokritje energije za ogrevanje stavb s toploto, pridobljeno s solarnimi sprejemniki. Za to obstajajo realni pogoji, vendar le ob intenzivnem razvoju solarnih sprejemnikov in spremljajočih tehnologij, podprtem z raziskavami novih materialov in sistemov za skladiščenje toplote ter hladilnih solarnih naprav.

Nadaljnje povečanje proizvodnje solarnih kolektorjev – ta je skoraj 2 milijona m<sup>2</sup> na leto – ni problematično, pa vendarle zahteva razmislek. Na primer, za tipičen solarni kolektor, ki daje 300 kW h na leto, potrebujemo približno 5 kg bakra ali približno 16,5 kg bakra za 1 MW h leto. Če bi želeli povečati porabo solarne toplote letno samo za 1 % celotne energije, ki jo porabimo sedaj na svetu, bi potrebovali kar 22 milijonov ton bakra, torej več, kot je njegova letošnja svetovna proizvodnja (približno 15 milijonov ton). Zato je razvoj novih absorberjev in kolektorskih sistemov nujen. Prehod z bakra na aluminij ali pocinkano pločevino je ena od možnosti, druga, še neizrabljena, pa so solarni absorberji iz plastičnih mas. Ti se sicer v omejenem obsegu že uporabljajo predvsem za pripravo tople vode za bazene, vendar je za ogrevanje stavb njihova učinkovitost premajhna. Prav zato že poteka preverjanje upravičenosti uporabe solarnih absorberjev iz plastičnih mas v okviru programa IEA SCH (Task 39) (<http://www.iea-sch.org>).

Večina solarnih sistemov je prirejena za strehe zgradb. Ker je njihova površina manjša od površine fasad, so solarni fasadni sistemi eno od še ne dovolj raziskanih možnosti. Fasadni solarni kolektorji zahtevajo specifičen način zaradi estetskih zahtev pri oblikovanju fasad. Rezultati raziskav, ki jih je opravil Weiss <sup>(1)</sup>, so pokazali, da si več kot 85 % arhitektov

želi drugačne barvne nianse namesto črne, značilne za solarne absorberje, pa čeprav bi se morali zato zadovoljiti z nižjo učinkovitostjo fasadnih kolektorskih sistemov. Zato smo si zadali nalogo, da naredimo solarne absorberje, ki ustrezajo estetskim pogojem, ki jih zahtevajo arhitekti, vendar ne na račun njihove manjše energetske učinkovitosti. Čeprav obstaja vrsta črnih selektivnih prevlek z visoko selektivnostjo, se te za fasadne absorberje brez pokravnih stekel ne morejo uporabljati, saj pri izpostavi hitro propadejo. Selektivni barvni premazi so torej edina možnost, da zadovoljimo istočasno potrebi po selektivnosti, trajnosti in različnosti v barvnih niansah.

Črni neselektivni premazi so bile prve prevleke za absorberje v solarnih sprejemnikih<sup>(2-4)</sup>, selektivnost pa pridobijo na račun svoje majhne debeline, ki ne presega nekaj mikrometrov. Majhna debelina zagotavlja visoko prepustnost za infrardeče sevanje in s tem daje premazom nizko emisivnost, črni pigmenti pa zagotavljajo sončno absorptivnost. Izbira kovinske podlage je bistvena; tanki premazi na bakru imajo nižjo termično emisivnost kot enaki na aluminiju, nerjavna pločevina pa je od vseh najslabša, saj je njena termična emisivnost kar 14-odstotna, bakra pa le nekaj odstotna. Tako na primer črn selektiven premaz za solarni absorber, pripravljen z nanašanjem iz svitka (*coil-coating*), izkazuje tipične vrednosti sončne absorptivnosti  $a_s \approx 0,90$  in termične emisivnosti  $e_T = 0,25-0,30$  na aluminijevi podlagi, pri debelinah od 1  $\mu\text{m}$  do 2  $\mu\text{m}$ . Črne anorganske prevleke (večinoma so to oksidi težkih kovin s kermetno strukturo) za kovinske absorberje so v nadaljnjih letih izdelovali z vedno bolj izpopolnjenimi depozicijskimi tehnikami, kot na primer z vakuumskim naprševanjem (Sunselect (kromov oksinitrid), Alanod, Nemčija), vakuumskim neparjevanjem in elektrokemijskim nanosom (Solarhard (črni krom), Avstralija), nekaj je bilo tudi poizkusov drugačnih depozicijskih tehnik, kot je vlečenje tankih selektivnih prevlek iz koloidnih raztopin (železov manganov špinel, KI, Slovenija)<sup>(5-8)</sup>.

Vsi ti premazi (*Thickness Sensitive Spectrally Selective* (TSSS)) so tanki (od nekaj sto nanometrov do nekaj mikrometrov), mehansko neobstojni (niso primerni za fasade), se hitro odrgnejo, so črne barve, njihova termična emisivnost pa je, kot je bilo že omenjeno, odvisna od termične emisivnosti podlage in praviloma ni višja od 10 %<sup>(9-12)</sup>. Poizkusi, da bi naredili barvne TSSS-prevleke za absorberje<sup>(11,12)</sup>, niso bili uspešni in so bili omejeni le na barvne TSSS-premaze. Rezultati so pokazali, da mora biti debelina teh premazov vsaj 2–4  $\mu\text{m}$ , da se doseže relativno visoka jakost obarvanja (metrična kroma  $C^* > 12$ ). Vendar pri teh debelinah TSSS-premazi niso več

spektralno selektivni ( $0,55 < a_s < 0,70$ ,  $0,45 < e_T < 0,55$ ). Da bi se istočasno ugodilo zahtevi po visokem obarvanju in selektivnosti, je bilo treba uporabiti dragačen način, ki ga imajo spektralno selektivni premazi, katerih selektivnost je neodvisna od debeline premaza (*Thickness Insensitive Spectrally Selective* (TISS) *paints*). V TISS-premazih dosežemo selektivnost z dodajanjem kovinskih lusk (Al, Cu), ki vodijo do zelenega znižanja termične emisivnosti.

O TISS-premazih sta najprej poročala McKevely in Zimmer leta 1979<sup>(13)</sup>, realizirala pa sta jih Telker<sup>(14)</sup> in Hoeflack<sup>(15)</sup>. Slednji je pripravil premaze iz črnega pigmenta, veziva in nizkoemisivskih aluminijevih ( $LE_T$ ) lusk in dosegel  $a_s = 0,90$  in  $e_T = 0,45-0,50$ . Vendar je bil tudi ta (TISS) premaz, čeprav selektiven, prav tako črn in zato neprimeren za vidne fasadne absorberje.

Tako smo v zadnjih nekaj letih v okviru EU-projektov<sup>(16-18)</sup> intenzivno raziskovali možnosti za pripravo TISS-premazov na osnovi aluminijevih lusk. Preizkusili smo različne črne (ogljje, perilen črno, bakrov kromit črno, sintetičen železov oksid črno) in obarvane pigmente v kombinaciji z aluminijevimi luskami, ki zagotavljajo nizko emisivnost ( $LE_T$  – *Low thermally emitting flakes*), uporabili pa smo tudi obarvane (oplašene) aluminijeve luske ( $CLE_T$ ), ki premazu ne prinesejo le nizke emisivnosti, ampak tudi barvo. TISS-premaze smo pripravili na osnovi poliuretanskega in silikonskega veziva, modificiranega z akrilnimi skupinami. Vsi barvni selektivni TISS-premazi se odlikujejo po svoji dolgi trajnostni dobi in dobri obstojnosti v vseh okoljskih razmerah. So trdni in mehansko odporni, torej primerni za nezasteklene fasadne solarne absorberje. Apliciramo jih lahko pri sobni temperaturi ali pa skrajšamo čas utrjevanja z obdelavo pri 80 °C, kar je pomembno za industrializacijo. Njihova značilnost je tudi odlična adhezija na različne mineralne in polimerne podlage, slednje postajajo vedno bolj pomembne za proizvodnjo absorberjev iz polimernih materialov.

V tem prispevku poročamo predvsem o pripravi in optičnih lastnostih obarvanih TISS-premazov (modri, zeleni, rdeči) in podajamo nekaj rešitev, ki so plod našega sodelovanja pri evropskem projektu SOLABS, nekaj podatkov pa navajamo tudi o tem, kako z nanokompozitnimi additivi izboljšamo njihove hidrofobne in oleofobne lastnosti, pomembne predvsem za preprečevanje onesnaženja absorberjev pri izpostavitvi na fasadah zgradb ("*easy-to-clean*" *coatings*).

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Materiali

*Premazi.* TISS-premazi so bili pripravljene po standardnih postopkih in njihova formulacija omogoča neposredno prilagoditev proizvodnim količinam. Poliuretansko vezivo z visokomolekularno maso in modificiranimi akrilnimi skupinami (BHBB-vezivo, Bayer, D) je bilo izbrano zaradi njegove dolgoročne stabilnosti pri različnih okoljskih razmerah. Premazi, pripravljene iz BHBB-veziva, se lahko utrjujejo pri sobni temperaturi ( $\approx 7$  dni) ali pri  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (30 min). Kot črn (B) pigment za izboljšanje sončne absorptivnosti je bil izbran  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel črno (Ferro, D). Koncentracija (tj. koncentracijsko razmerje pigment-volumen, PVK) nizkoemisivskih aluminijastih lusk ( $\text{LE}_T$ ) v premazih močno vpliva na spektralno selektivnost TISS-premazov in naj bi preseгла 30 %. Samo  $\text{LE}_T$ -pigmenti, sestavljeni iz Al-lusk z dimenzijami nad  $50\text{ }\mu\text{m}$ , naj bi vodili do nizkoemisivskih premazov.  $\text{LE}_T$ -pigment se lahko zamenja z obarvanimi (oplaščenimi) aluminijevimi luskami ( $\text{CLE}_T$ ), ki vodijo do nizke emisije in barve premazov. Preizkušeni so bili modri in zeleni  $\text{CLE}_T$ -pigmenti. Rdeče obarvani premazi so bili narejeni iz obarvanega (C) železovega oksida (BASF, D) in nizkoemisivskih  $\text{LE}_T$ -pigmentov. V študiji smo preizkusili naslednje sestave premazov:

modri (črn pigment B + modri  $\text{CLE}_T$ ) – vzorci BHBB BLUE 2-1 do 2-7;

zeleni (črn pigment B + zeleni  $\text{CLE}_T$ ) – vzorci BHBB GREEN 2-1 do 2-7;

zeleni (črn pigment B + zeleni  $\text{CLE}_T$  +  $\text{LE}_T$ ) – vzorci BHBB GREEN 2-1 do 2-7 +  $\text{LE}_T$ ;

rdeči (črn pigment B + rdeči C pigment +  $\text{LE}_T$ ) – vzorci BHBB RED 2-1 do 2-7.

Oštevilčenje vzorca 2-1 pomeni, da ni bilo dodanega črnega pigmenta B, medtem ko naraščajoče številke vzorcev od 2-2 do 2-7 označujejo naraščajočo količino pigmenta B.

*Priprava nanokompozitov  $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$  / DICH (Desmodur).* Naslednji korak je bila priprava kopolimera iz nanokompozita  $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$  in 1,6-diisocianatoheksana. Pripravili smo raztopine  $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$  in 1,6-diisocianatoheksana (DICH) v različnih molskih razmerjih ( $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$  : DICH = 1 : 130, 1 : 65, 1 : 44, 1 : 32, 1 : 26). V manjšo čašo smo zatehtali  $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$ , ki smo ga predhodno sintetizirali, dodali kloroform (Varianta 1) ali mešanico aromatskih topil (Varianta 2), ki se sicer uporabljajo za poliuretanske premaze. Z magnetnim mešalom smo dispergirali raztopino  $\text{A}_2\text{IB}_6(\text{SiO}_{3/2})_8$  ter dodali razredčeno poliestersko komponento poliuretanskega premaza Desmophen (A). Raztopino smo dobro premešali in dodali utrjevalec Desmodur (B). Vzorce smo

mešali 10 min in nato z okvirjem za nanašanje barv nanесли mešanice premaza in nanopolnila na objektna stekla.

*Priprava mešanic različnih alkilalkoksisilanov za doseganje prevleke z oleofobnimi lastnostmi.* Da bi naredili prevleke, ki imajo tudi oleofobne lastnosti, smo naredili poliedrične silseskvioksane  $(\text{R}_x\text{R}_y\text{SiO}_{3/2})_n$  ( $n = 6, 12, 14 \dots x + y = 8$ ) iz mešanic, kot so metil, oktil, fenil in perfluorooktil z IBTMS. V ta namen smo pripravili 5-odstotne raztopine metoksisilanov v metanolu. Raztopine smo dobro homogenizirali in jih z metodo potapljanja nanесли na objektna stekla. Vse raztopine smo predhodno hidrolizirali z dodatkom 0,1 M HCl in dodali vodo v molskem razmerju Si :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 3$ . Vzorce smo nanašali šele po 2 h, upoštevaje dejstvo, da je v tem času potekla hidroliza. Preverili smo tudi, ali je bil čas 2 h dovolj dolg za hidrolizo. Vse vzorce smo nato termično utrdili pri  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (1 h) in jim izmerili omakalne kote z različnimi topili.

### 2.2 Inštrumenti

Refleksijski spektri v srednjem spektralnem IR-območju so bili izmerjeni na spektrometru Bruker IFS 66/S, opremljenem z integracijsko sfero (OPTO-SOL), ki kot standard za difuzno reflektanco uporablja zlato ploščico. Refleksijski spektri v vidnem (VIS) in bližnjem (NIR) območju so bili izmerjeni na Perkin Elmer Lambda 900 z dodatkom PELA 1020 med 2500 nm in 250 nm (Univerza v Mariboru). Vrednosti sončne absorptivnosti ( $a_s$ ) in termične emisivnosti ( $e_T$ ) so bile določene iz refleksijskih spektrov s standardno proceduro <sup>(19)</sup>. Merilo učinkovitosti delovanja premazov (Performance Criteria) je bil izračunan po enačbi:

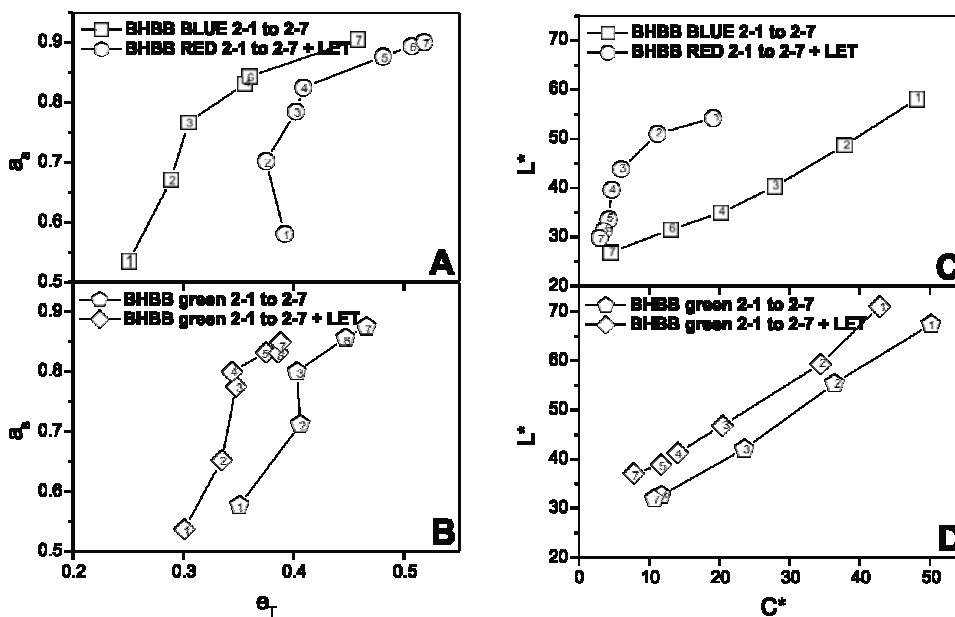
$$PC_{0,34} = a_s - 0,95 + 0,34(0,95 - e_T) \quad (1)$$

Faktor 0,34 se nanaša na nezastekljene fasadne absorberje.  $PC_{0,34}$  je nič za črne spektralno neselektivne premaze in doseže vrednost 0,306 pri visoko selektivnih vakuumsko napršenih premazih z  $a_s = 0,95$  in  $e_T = 0,05$ . Barvne koordinate ( $a^*$ ,  $b^*$ ), kroma ( $C^*$ ) in svetlost ( $L^*$ ) barvnih premazov so bile dobljene iz merjenj refleksije na Datascolor spectraflash SF 600 X inštrumentu, opremljenem s standardnim programom za določitev CIELAB-vrednosti (Color, d. d., SI). SEM-posnetki so bili narejeni na vrstičnem elektronskem mikroskopu FE-SEM Supra 35 VP.

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 3.1 Spektralno selektivni TISS-premazi

*Optične lastnosti premazov.* Spreminjanje  $a_s$  vs.  $e_T$  za modre, rdeče in zelene premaze je prikazano na sliki 1A, B. Modri in zeleni premazi so bili narejeni iz



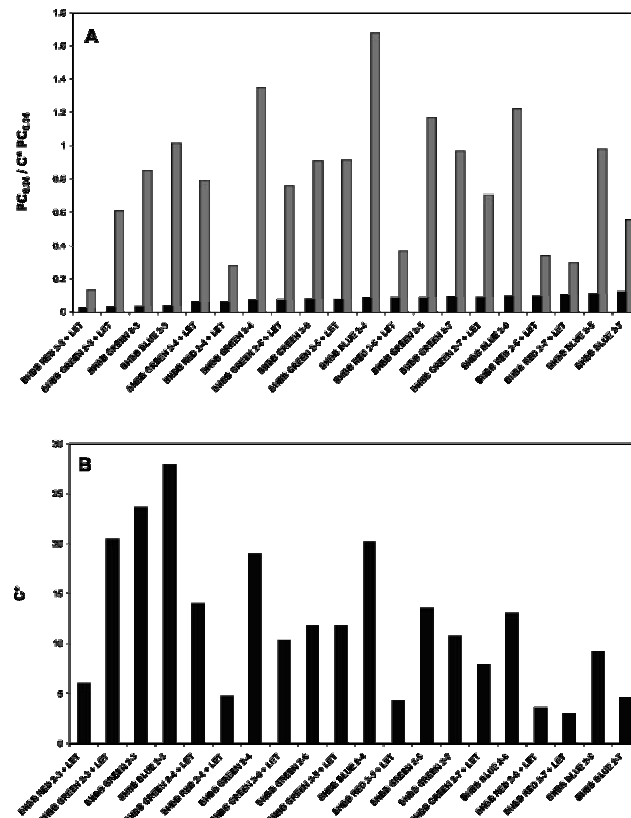
Slika 1: Spreminjanje: A,B)  $a_s$  vs  $e_T$  in C,D)  $L^*$  vs  $C^*$  za modre, rdeče in zelene spektralno selektivne premaze, pripravljene z uporabo poliuretanskega (BHBB) veziva. Številke v simbolih označujejo številko vzorca in s tem tudi naraščanje količine črnega B-pigmenta. Vzorci, označeni s številko 1, so bili pripravljene brez črnega B-pigmenta.

obarvanih aluminijevih lusk ( $CLE_T$ ), medtem ko so bili rdeči pripravljene iz železovega oksida in  $LE_T$ -pigmentov. S slik je razvidno, da naraščanje količine dodanega črnega B-pigmenta povzroči hkratno naraščanje sončne absorptivnosti in termične emisivnosti pri vseh premazih. To smo pričakovali glede na zmanjšanje parcialnih PVK-razmerij  $CLE_T$ -pigmentov z 18,7 % v osnovnih vzorcih BHBB BLUE 2-1 in BHBB GREEN 2-1 na 16,9 % v končnih premazih BHBB BLUE 2-7 in BHBB GREEN 2-7. Najnižje vrednosti  $e_T$ , pa tudi spektralne selektivnosti, so bile dobljene za modre premaze. Lastnosti zelenih premazov niso dosegle lastnosti modrih, kar je posledica različnih lastnosti modrih in zelenih  $CLE_T$ -pigmentov. Dodatek  $LE_T$  zelenemu premazu, pripravljenemu iz  $CLE_T$ , je sicer zmanjšal vrednosti  $e_T$  za okoli 0,05, vendar pa se je zmanjšala tudi  $a_s$ , čeprav v manjšem obsegu.

Najvišje vrednosti krome ( $C^*$ ) so bile dobljene za vzorce 2-1, v katerih ni bilo dodanega črnega pigmenta. Naraščanje količine črnega pigmenta je povzročilo zmanjšanje  $C^*$ -vrednosti in tudi svetlosti ( $L^*$ ) premazov. Višje  $C^*$ -vrednosti so bile dobljene za modre in zelene premaze, narejene iz  $CLE_T$ -pigmentov kot za rdeče premaze, narejene iz pigmenta železovega oksida in  $LE_T$ -lusk.

*Spektralna selektivnost vs. barva pripravljenih TISS-premazov.* Učinkovitost pripravljenih premazov za fototermično pretvorbo sončnega sevanja smo ocenili z izračunom kriterija učinkovitosti delovanja  $PC_{0,34}$  za nezastekljene kolektorje (poglavje 2.3). Na sliki 2A so razvidni premazi, ki zadostujejo merilu učinkovitosti delovanja  $PC_{0,34} > 0$ , razvrščeni glede na njihovo naraščajočo vrednost (1. črni stolpci). Med 14

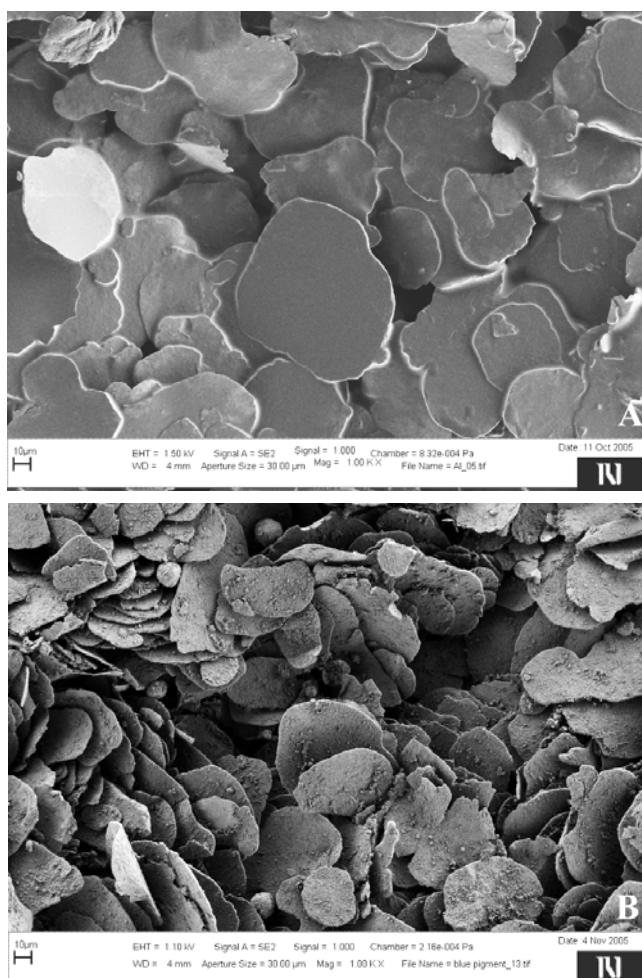
zelenimi, 7 modrimi in 7 rdečimi premazi zadostuje temu merilu 10 zelenih, 5 modrih in 5 rdečih premazov. Najvišje  $PC_{0,34}$ -vrednosti so bile dobljene za zelene, modre in rdeče vzorce, oštevilčene z 2-5 do 2-7, z najvišjo koncentracijo črnega pigmenta.



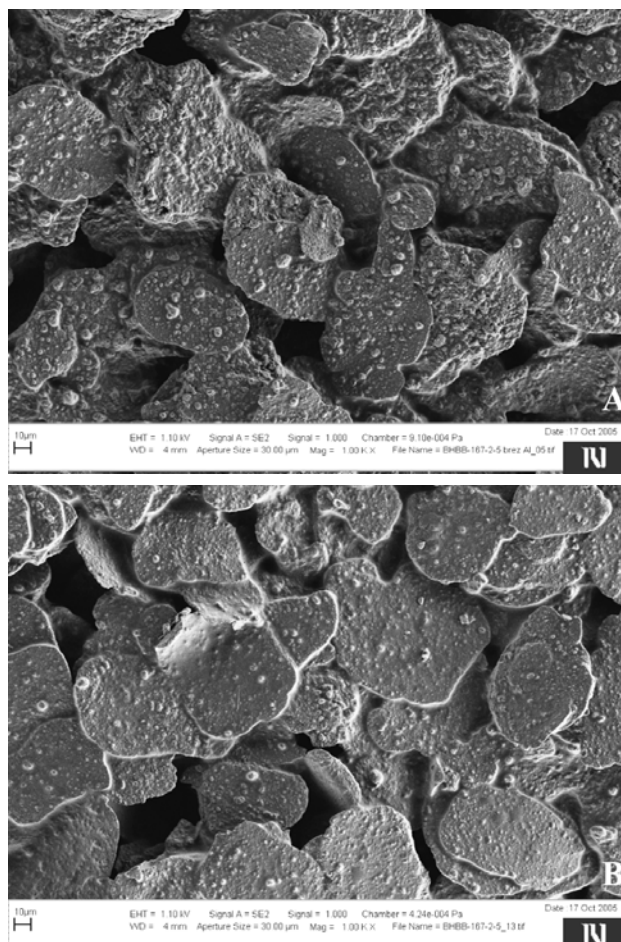
Slika 2: Razvrstitev TISS-premazov glede na naraščajočo vrednost  $PC_{0,34}$ : A) vrednosti  $PC_{0,34}$  (1. črni stolpci),  $C^* PC_{0,34}$  (2. sivi stolpci) in B) vrednosti krome  $C^*$

Za uporabo premazov v barvnih solarnih fasadah pa sta poleg spektralne selektivnosti iz arhitekturnega vidika velikega pomena tudi barva premazov in njihova estetska podoba. Zaradi tega smo določili tudi kromatski kriterij učinkovitosti ( $C^*PC$ ) kot produkt krome in kriterija učinkovitosti delovanja ( $C^*PC = C^*PC_{0,34}$ ). Rezultati so predstavljeni na sliki 2A (2. sivi stolpci). Razvidno je, da so vrednosti  $C^*PC$  premazov BHBB RED najnižje in ne presegajo 0,4. To je posledica nizkih vrednosti krome ( $C^* \leq 6$ ) rdečih premazov (slika 2B).

Modri TISS-premazi izkazujejo najvišje  $C^*PC$ -vrednosti, na primer  $C^*PC = 1,68$  pri premazih BHBB BLUE 2-4, medtem ko so bile pri vzorcih BHBB BLUE 2-3, 2-5 in 2-6 dosežene  $C^*PC$ -vrednosti od 0,98 do 1,22. Med modrimi premazi je bila najnižja vrednost  $C^*PC$  dobljena za najtemnejši premaz BHBB BLUE 2-7 z najvišjo vsebnostjo črnega pigmenta ( $C^*PC = 0,55$ ). Pričakovano so zeleni TISS-premazi dosegli vmesne vrednosti  $C^*PC$  ( $C^*PC = 0,61 - 0,96$ ), z izjemo premazov BHBB GREEN 2-5 ( $C^*PC = 1,17$ ) in BHBB GREEN 2-4 ( $C^*PC = 1,35$ ). Poudariti je treba, da je dodatek  $LE_T$ -pigmenta



Slika 3: SEM-posnetki: A) premaza, narejenega iz  $LE_T$ -pigmenta, in B) čistega modrega  $CLE_T$ -pigmenta



Slika 4: SEM-posnetki zelenega premaza, narejenega iz pigmentov: A)  $CLE_T$  (BHBB GREEN 2-5) in B)  $CLE_T$  in  $LE_T$  (BHBB GREEN 2-5 +  $LE_T$ )

zelenim TISS-premazom (vzorci BHBB GREEN 2-1 +  $LE_T$  to BHBB GREEN 2-7 +  $LE_T$ ) vodil do slabše učinkovitosti, kljub njihovi nizki termični emisivnosti.

**Morfologija premazov.** SEM-posnetek premaza, narejenega iz  $LE_T$ -pigmenta v BHBB-vezivu, je pokazal samo  $LE_T$ -lusk z dimenzijami 60–80  $\mu\text{m}$  (slika 3A). Podoben je bil tudi SEM-posnetek čistega modrega  $CLE_T$ -pigmenta, le dimenzija  $CLE_T$ -lusk je nekoliko manjša ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ), površina lusk pa ni gladka (slika 3B). Po dodatku črnega B-pigmenta je postala površina  $CLE_T$  enakomerno prekrita z mnogo manjšimi delci s povprečno velikostjo 1  $\mu\text{m}$ . Prikazana primera sta zeleni vzorec BHBB GREEN 2-5 (slika 4A) in BHBB GREEN 2-5 +  $LE_T$  (slika 4B). Očitno je, da se pigment B pritrdi na površino  $CLE_T$ -lusk. Dodatek  $LE_T$ -pigmenta zadnjemu vzorcu (slika 4B) lahko razložimo z upoštevanjem razlik v dimenzijah lusk čistega  $LE_T$ - in obarvanega  $CLE_T$ -pigmenta.

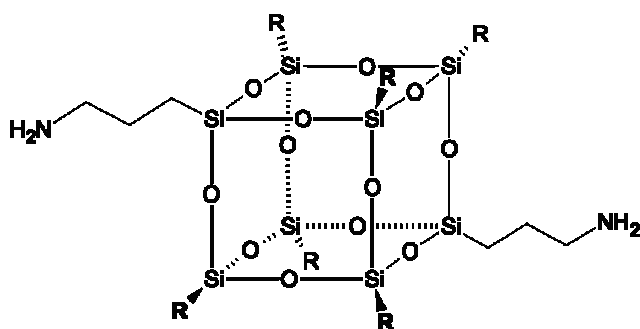
### 3.2. Poliedrični oligomerni silseskvioksani (POSS) kot multifunkcionalni aditivi za TISS-premaze

( $\text{RSiO}_{3/2}$ )<sub>n</sub>-molekule (POSS) imajo kot nanopolnila za organske polimere in premaze določene prednosti,

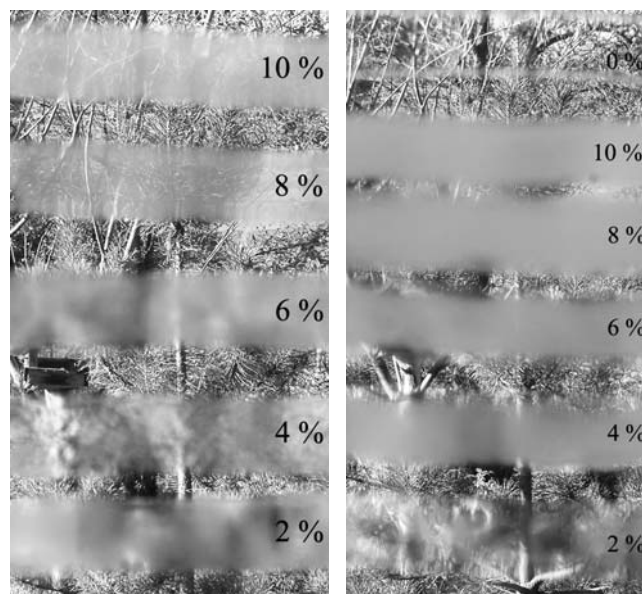
ki izhajajo iz njihove strukture in velikosti (slika 5). Razvoj pospešujejo zahteve po stalnem izboljševanju lastnosti premazov, posebno v smislu izboljšanja njihovih pralnih ("easy-to-clean") lastnosti <sup>(20)</sup>, ki jih lahko dosežemo s primerno hidrofobizacijo in oleofobizacijo. Predvsem pa POSS kot nanopolnila tudi izboljšajo mehanske lastnosti; silsekvioksani se namreč uvrščajo med najmanjše doslej znane silike, te pa so kompaktni nanodelci in zato po svoji naravi idealni za vključitev v polimerno matriko. Ker pa vsak od njih nosi še dodatno organsko skupino s posebno funkcionalnostjo in reaktivnostjo ( $R_x$ ), se silsekvioksani trdno, s kovalentnimi vezmi, vpnejo v polimer in zato delujejo kot reaktivno nanopolnilo. Poleg tega njihova majhnost in majhna površinska napetost, ki jo pridobijo zaradi  $R_x$ -skupin omogoča, da se porazdelijo enakomerno po vsem volumnu polimera, predvsem v prostore med kristaliničnimi domenami. Pri vnosu POSS s primerno izbranim  $R_x$  se zmanjša možnost, da pride do flokulacije; polimer z nanopolnilom ne sipa svetlobe, je optično transparenten. Tako dobimo na račun dejstva, da so nanodelci v polimer kemijsko vezani, mehansko boljši in optično bolj transparenten nanokompozit. Pričakovati je, da se tako pripravljen polimer izrazito razlikuje od tistih s klasičnimi polnili (20), ki imajo mikrometrске velikosti osnovnih delcev, kot so nanocevke in nanodelci  $TiO_2$  oziroma aluminijvega oksida.

**Priprava nanokompozitov – vključevanje  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  v poliuretansko smolo Desmofen (A), premrežno z Desmodurom (DICH).**  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  (slika 5) (A = aminopropil, IB = isobutil) smo vključili v Desmodur (A)/Desmofen sistem (poliuretanska smola za TISS-premaze) v različnih masnih koncentracijah: (0, 4, 6, 8 in 10) %.

Opazili smo, da se v vseh primerih spremeni transparentnost premazov in da motnost narašča s koncentracijo nanopolnila. Ker je dispergiranje  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  odvisno od njegove topnosti, smo uporabili dvojce različnih topil: topilo, ki ga sicer uporabljamo za pripravo premazov (mešanica aromatskih topil) (Varianta 2), in kloroform (Varianta 1)



Slika 5: Struktura amino-izobutil funkcionaliziranega polidimetičnega silseskvioksana



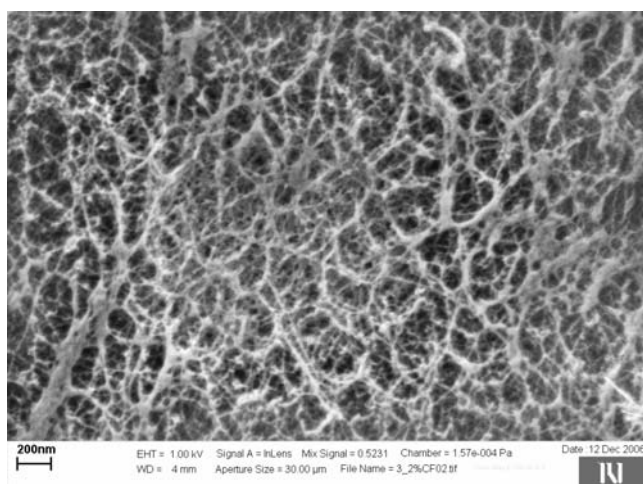
Varianta 1: Topilo je kloroform

Varianta 2: Topilo za poliuretanske premaze

Slika 6: Optična prepustnost premaza z dodanim  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$

(slika 6). Čeprav smo dodali v premaz enako koncentracijo kristaliničnega  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ , je pri koncentraciji 2 %  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ , raztopljenega v mešanici aromatskih topil, manjša kot v primeru, ko smo  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  raztopili v kloroformu. To kaže na to, da se enaka količina  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  porazdeli v premazu bolj enakomerno, če je  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  predhodno raztopljen v mešanici aromatskih topil, čeprav lahko dosežemo večje koncentracije nanopolnila v primeru, ko ga dodajamo raztopljenega v kloroformu, saj je njegova topnost večja. Odprto ostaja torej vprašanje dispergiranja  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ , ki je kot kaže odvisen od polarosti vseh komponent v premazu: veziva, trdilca in topil. Vsak po svoje vpliva na stopnjo dispergiranja  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  v končnem premazu. Da bi dobili podrobnejši vpogled v stopnjo porazdelitve  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  v premazu, smo najprej opravili mikroskopiranje premazov.

Podrobnejši vpogled v stopnjo porazdelitve  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  v premazu smo dobili z mikroskopiranjem (SEM) premazov (slika 7). Te smo najprej jedkali v kisikovi plazmi, nato pa opravili mikroskopiranje njihove površine. SEM-posnetki jasno prikazujejo, da je sestava kompozita dvofazna in da je osnovna matrika premaza prepredena z dodatno strukturo, za katero smo domnevali, da ustreza aglomeracijam  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ . Dobro so vidni mrežasti vključki v polimer. Očitno smo s plazemskim čiščenjem odstranili vezivo, ostanek je nanopolnilo. Izkazalo se je, da je v primeru uporabe kloroforma (Varianta 1) pri raztapljanju 2 %  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  nastala bolj fina in manj aglomerirana mreža silseskvioksanov kot v primeru, ko smo 2 %  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  najprej raztopili v



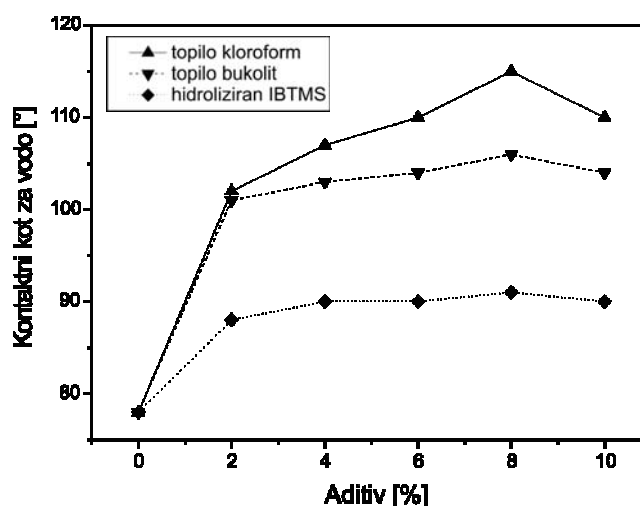
Slika 7: SEM-posnetek vrhnje plasti premaza z 2 %  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$

mešanici aromatskih topil in mešanico potem vstavili v polimer.

**Lastnosti premazov z dodanim nanopolnilom  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$  – hidrofobnost.** Eden od glavnih problemov, s katerimi se srečujemo pri doseganju hidrofobnih površin premazov je v tem, da se hidrofobni dodatki s časom, ob uporabi premazov, izlužijo in se njihov učinek zato zmanjša ali celo popolnoma izgine. Ta efekt je še posebno močan pri oleofobnih dodatkih na bazi fluoriranih organskih polimerov, ki jih je zelo težko vključiti ireverzibilno v polimerno matriko, saj nimajo reakcijskih skupin za vezavo v strukturo, kot jih ima na primer  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ . Tako smo najprej ugotovili, kakšna je hidrofobnost IBTMS, iz katerega smo pripravili  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ . Hidroliziran IBTMS smo nanесли na stekleno ploščico, ga posušili, termično obdelali (140 °C, 1 h) in izmerili kontaktni kot za vodo. Bil je pričakovano nizek, in sicer manjši od 90° (slika 8). Nasprotno so bili kontaktni koti v primeru  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ , nanesenega na steklo, več kot 110°. Očitno je tudi, da je kontaktni kot odvisen od topila, kar smo že ugotovili za transparentnost in pokazali tudi s SEM-posnetki plazemsko jedkanih vzorcev (slika 7). Dobra stran nanopolnila je tudi v tem, da povečanje kontaktnega kota izkazuje ekstrem; koncentracije višje od 10 % ne spremenijo več kontaktnega kota, s čimer se tudi pokaže ekonomičnost dodajanja POSS-nanopolnil za doseganje hidrofobnih efektov.

#### 4 SKLEPI

Modri, zeleni in rdeči poliuretanski TISS-premazi so bili narejeni in preučeni z vidika njihove praktične uporabe na solarnih fasadah. Spektralna selektivnost barvnih premazov je bila določena glede na kriterij učinkovitosti delovanja, pri katerem je bil uporabljen



Slika 8: Odvisnost kontaktnega kota za vodo prevlek  $A_2IB_6(SiO_{3/2})_8$ , nanesenih na steklo, v odvisnosti od priprave: nanopolnilo, raztopljeno v kloroformu, mešanici aromatskih topil, ki jih sicer uporabljamo v premazih (A+B+C), in samega prekurzorja IBTMS.

faktor 0,34 za nezastekljene zbiralnike. Preliminarne določitve dolgoročne stabilnosti (slani testi, temperaturna stabilnost) so potrdili, da so premazi ustrezni za nezastekljene solarne absorberje v solarnih fasadah. Rezultati so pokazali, da zeleni in modri premazi, pripravljani na osnovi obarvnih (oplaščenih) nizkoemisijskih aluminijevih lusk, istočasno izkazujejo pozitivne vrednosti kriterija učinkovitosti delovanja in kroma-vrednosti nad 7. Rdeči TISS-premazi so se slabše izkazali, v glavnem zaradi svojih nižjih kroma-vrednosti. V prihodnosti se bomo posvetili nadaljnemu izboljševanju njihove selektivnosti in barve.

Pokazali smo, da je možno doseči hidrofobnost polimernih veziv, ki jih uporabljamo za pripravo barvnih selektivnih TISS-premazov, ki je neprimerno večja od hidrofobnosti, ki jo dosežemo z dodajanjem komercialno dosegljivih silanov. To odpira nove možnosti za izboljšanje obstojnosti barvnih selektivnih TISS-premazov in razširja njihovo uporabo na solarne sprejemnike na fasadah zgradb.

#### Zahvala

Avtorji se zahvaljujejo M. Mozetiču za plazemsko jedkanje premazov. Prispevek je povzetek predavanja v počastitev 70-letnice prof. P. Novaka, začetnika termosolarnih tehnologij v Sloveniji.

#### 5 LITERATURA

- W. Weiss, I. Stadler, Façade integration – a new and promising opportunity for thermal solar collectors. In: Proc. Ind. Workshop of the IEA Solar Heating and Cooling Programme, Task 26, Delft, Netherlands
- O. P. Agnihotri, B. K. Gupta, (1981). Solar Selective Surfaces, John Wiley & Sons, New York, Ch. 5.

- <sup>3</sup>H. Y. B. Mar, R. E. Peterson, P. B. Zimmer, *Thin Solid Films*, 39 (1976), 95–103
- <sup>4</sup>G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, Selectively Solar-Absorbing Surface Coatings: Optical Properties and Degradation. In: *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*, C. G. Granqvist (Ed.), Pergamon, Oxford, 1991, 70–105
- <sup>5</sup>S. W. Moore, *Solar Energy Mater.*, 12 (1985), 435–447
- <sup>6</sup>S. W. Moore, *Proc. SPIE* 502 (1984), 68
- <sup>7</sup>B. Orel, Z. Crnjak Orel, N. Leskovšek, M. Klanjšek Gunde, *Surf. Coat. Int.* 75 (1992), 488–494
- <sup>8</sup>B. Orel, Z. Crnjak, I. Radoczy, *Solar Energy Mater.* 18 (1988), 97–107
- <sup>9</sup>Z. Crnjak Orel, M. Klanjšek Gunde, B. Orel, M. Köhl, Optical properties of black and green selective paints: stability studies of black painted spectrally selective coatings. In: *EuroSun'96 proceedings*, A. Goetzberger, J. Luther (Eds.), DGS-Sonnenenergie, Freiburg, Germany, 1996, 500–504
- <sup>10</sup>Z. Crnjak Orel, B. Orel, A. Lenček, M. Hutchins, Optical properties of black and mixed paint coating in different colour shade on Al-substrate. In: *Eurosun 98, Book of Abstracts*, (A. Kreiner, R. Perdan, Ž. Kristl (Eds.)), International Solar Energy Society – Slovenian Section, Ljubljana, 1998, III.1.3
- <sup>11</sup>Z. Crnjak Orel, M. Klanjšek Gunde, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 61 (2000), 445–450
- <sup>12</sup>Z. Crnjak Orel, M. Klanjšek Gunde, M. G. Hutchins, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 85 (2005), 41–50
- <sup>13</sup>W. D. McKinley, P. B. Zimmer, *Proc. 11<sup>th</sup> natl. SAMPE Technical Conference*, Boston, 1979, 435–442
- <sup>14</sup>M. Telkes, U.S. Patent 4.011.19095
- <sup>15</sup>M. Hoeflaak, Optimisation of Spectrally Selective Coatings for Flat Plate Collectors, 8<sup>th</sup> International Conference, Amsterdam, 1988, 230
- <sup>16</sup>SUNFACE, Solar building facades, EU project, Contract N<sup>o</sup> IC20-CT98-0402 (JOR3-CT98-0240)
- <sup>17</sup>COORFACE, Coloured Collector Facades for Solar Heating Systems and Building Insulation, EU project, Contract N<sup>o</sup> ENK6-CT-2001-30009
- <sup>18</sup>SOLABS, Development of Unglazed Solar Absorbers (Resorting to Coloured Selective Coatings on Steel Material) for Building Facades, and Integration into Heating Systems, EU project, Contract N<sup>o</sup> ENK6-CT-2002-00679
- <sup>19</sup>M. G. Hutchins, Spectrally Selective Materials for Efficient Visible, Solar and Thermal Radiation Control. In: *Solar Thermal Technologies for Buildings*, M. Santamouris (Ed.), James&James, London, 2003
- <sup>20</sup>J. H. Koo, *Polymer Nanocomposites*, McGraw-Hill, New York, 2006