



Termokromik Pigment İçeren Kaplamalarda İşlem Sıcaklık Etkisi

Temperature Effect in Thermochromic Pigment Containing Coatings

Lale Civan ¹ , Semra Kurama ¹ , Erhan Ayas ¹ 

¹Eskisehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26555, Eskişehir, TÜRKİYE

Başyuru/Received: 06/02/2021

Kabul / Accepted: 26/02/2021

Çevrimiçi Basım / Published Online: 23/05/2021

Son Versiyon/Final Version: 18/06/2021

Öz

Bu çalışmada, kaplama yapmak için ticari olarak temin edilebilen ve 33°C'nin üzerinde yeşilden beyaza, 45°C'nin üzerinde siyahtan beyaza ve 65°C'nin üzerinde maviden beyaza renk değiştiren termokromik pigmentler kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem süreci uygulanan kaplamalarda bağlayıcı olarak polivinilpirolidon kullanılmıştır. Hazırlanan kaplamaların renk, faz, mikroyapı analizleri yapılmış, renk değişim sıcaklıkları kızılötesi termometre ve kızılötesi termal kamera ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, günlük hayatta yaşanan olası sıcaklık değişimlerinin ve risklerin yaşam konforunu değiştirmeden bu yöntem ile tespit edilebileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler

“Termokromik, Pigment, Kaplama, Renk değişimi, Sıcaklık”

Abstract

In this study, commercially available thermochromic pigments that change color from green to white above 33°C, black to white above 45°C, and blue to white above 65°C were used to make coatings. Polyvinylpyrrolidone was used as a binder in coatings where heat treatment processes were applied at different temperatures. Color, phase, microstructure analyzes of the prepared coatings were done and the color change temperatures were characterized by an infrared thermometer and an infrared thermal camera. As a result of the performed studies, it has been revealed that possible temperature changes and risks experienced in daily life can be detected by this method without changing the comfort of life.

Key Words

“Thermochromic, Pigment, Coating, Color change, Temperature”

1. Giriş

Akıllı malzemeler bir dış uyarana yanıt olarak fiziksel özelliklerini dinamik olarak değiştirebilir. Uyarın, uygulanan mekanik kuvvet, basınç, manyetik alan, elektrik alanı veya elektromanyetik radyasyon gibi fiziksel bir etkileşim şeklinde olabilir. Uyarın ayrıca, sıcaklık, pH veya kimyasal bileşim gibi malzemenin bulunduğu ortam koşullarında bir değişiklikten de oluşabilir (Rossi vd., 2021). Yapı malzemeleri, kentsel mekanın ısı davranışında ve binanın enerji tüketiminde ve iç mekan çevre kalitesinde önemli bir rol oynar. Son zamanlarda, enerji kullanımını en aza indirmek, iç ve dış mekan termal konforunu iyileştirmek ve kentsel aşırı ısınmayla mücadele etmek için etkili bir yöntem olarak optik yapı malzemelerine ve kaplamalara ilgi artmaktadır. Termokromik malzemeler gelişmiş optik malzemelerden biridir (Garshasbi & Santamouris, 2019).

Termokromik malzemeler, sıcaklık değişiminin neden olduğu faz geçişi sonucu renk değiştirir ve sıcaklık değişimine yanıt olarak optik özellikleri tersine çevirebilir. Güneş enerjisini dinamik olarak yöneterek, yani sıcak mevsimlerde istenmeyen güneş ısı kazanımını sınırlandırarak ve soğuk mevsimlerde daha fazla güneş ısı kazanımına izin vererek binanın güneş ısı kazanımını düzenleyebilir (Cheng vd., 2018; Hu & Yu, 2020). Termokromik malzemeler, hem endüstriyel makineler hem de mutfak aletlerinin yanı sıra buzlu yol koşulları uyarıları için yol işaretlerinde de uygulama alanı bulabilir. Ayrıca, termokromik pigmentler binaların enerji verimliliğini artırmak için çatı kaplamalarında kullanılabilir veya artık şarj miktarını izlemek için pil test cihazlarına uygulanabilir (Ferrara & Bengisu, 2014). Günümüzde farklı araştırma alanlarında, dış uyarınlar tarafından kontrol edilen özelliklere sahip akıllı malzemelerin geliştirilmesi için önemli çabalar sarf edilmektedir. Dış parametrelerin değişmesiyle tersine değişen optik özelliklere sahip kromojenik malzemeler de akıllı yapı malzemeleri olarak ilgi çekicidir (Pérez vd., 2018). Kromojenik malzemeler, akıllı malzemelerin bir alt sınıfını oluşturur ve rengi tersine dönüştürebilir özelliğe sahiptir (Ferrara & Bengisu, 2014). Rengi tersine çevirebilen kromojenik malzemeler, çevre ile etkileşime giren kaplamaların oluşturulmasında kullanılabilir ve kullanıcıya önemli bilgiler sağlar (Calovi vd., 2021). Renk değişiklikleri, malzemeler ısıtıldığında veya soğutulduğunda moleküllerin yapı içerisinde geçişine veya dönüşümüne bağlı bir süreçtir (Rajadurai vd., 2020).

Termokromik kaplamalar, çarpıcı estetik özelliklerinin yanı sıra, enerji tasarrufundaki yeniliklere kapı açar (Aklujkar & Kandasubramanian, 2020). Termokromik kaplamalar, güneş ışınımı emilimlerini sıcaklıklarına göre dinamik olarak değiştirebilirler. Renk geçiş sıcaklığından daha yüksek olduğunda, açık tonlarda görünebilir ve daha fazla güneş radyasyonu yansıtabilirler, renk geçiş sıcaklığından daha düşükken, koyu tonlarda görünürler ve daha fazla güneş radyasyonu emerler. Bu nedenle binaların hem soğutma hem de ısıtma yüklerinin azaltılmasına katkıda bulunurlar (Santamouris vd., 2011). Termokromik kaplamalar, binanın ısıtma ve soğutma yükünü azaltmada ve kentsel termal ortamı iyileştirmede büyük uygulama potansiyeline sahiptir (Zhang & Zhai, 2019). Binaların ısıtma ve soğutma yükleri, güneş ışınımının soğurulması ve yansması ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle bina kaplama malzemeleri, bina enerji tüketimini büyük ölçüde etkileyebilir. Güneş radyasyonunun bina soğurmasını düzenlemek için yeni tür malzemeler kullanarak bina iklimlendirme enerji tüketimini azaltmak için birçok araştırma yapılmıştır (Yuxuan vd., 2020). Termokromik kaplamalar hali hazırda ambalajlamadan giysiye ve tıbbi ürünlere kadar çeşitli alanlarda da kullanılmaktadır (Berardi vd., 2020). Bu kaplamalarda sıcaklık belirli bir değerden yüksek olduğunda kaplamanın rengi değişir. Sıcaklık bu değerden düşük olduğunda, orijinal renk eski haline döner (Yan vd., 2020). Sıcaklık geçiş sıcaklığından daha düşük olduğunda, termokromik malzemeler koyu renkler sergiler ve güçlü güneş enerjisi emilimi gösterir. Geçiş sıcaklığının üzerinde ise açık renkler sunarlar ve yüksek güneş yansıtma özelliğine sahiptirler (Hu & Yu, 2019). Doğası gereği tersine çevrilebilir organik termokromik sistemlerde, belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtma, renkte daha koyu tonlardan daha açık tonlara bir değişikliğe neden olur. Bu geçiş, pigmentlerin moleküler yapısının, görünür renkte spektral bir değişim üreten termal olarak tersine çevrilebilir bir dönüşümü ile elde edilir. Sıcaklık, renk değiştirme noktasının altına düştüğünde, sistem termal olarak kararlı durumuna geri döner (Karlessi & Santamouris, 2015). Bu süreçte kaplamalarda kullanılan termokromik pigmentler mikrokapsüllenmiş termokromik tozlardır.

Termokromik mikrokapsüllerin kompozisyonlara ilavesi kaplamaya sıcaklık değişimi ile tetiklenebilen renk değiştirme fonksiyonu kazandırır (Pedaballi vd., 2019). Sıcaklıkla tersine değişen optik özelliklere sahip kapsüllenmiş tersinir termokromik pigmentler, enerji verimliliğini artırmak ve binaların çevresel etkisini azaltmak için bina kaplamalarında kullanılmıştır (Pérez vd., 2020). Termokromik mikrokapsüllerin sıcaklığa duyarlı tersinir sistemleri organik tersinir, inorganik tersinir ve sıvı kristal tersinir kategorilerine ayrılabilir. Termokromik bir sistemdeki çözücüler, sıcaklığa duyarlı malzemelerin termokromik sıcaklığını belirler. Isıya duyarlı renk değiştirme sıcaklığı genellikle kullanılan çözücünün değiştirilmesi ile değiştirilir (Yan vd., 2019). Piyasada bulunan kapsüllenmiş tersinir termokromik pigmentler renk oluşturucu, renk geliştirici ve çözücü olmak üzere üç bileşenden oluşur. Düşük sıcaklık için, çözücü katı fazdadır ve renkli durum, renk oluşturucu ile geliştirici arasındaki reaksiyondan kaynaklanır. Sıcaklık yükseldikçe, çözücü erir ve çözücü-geliştirici reaksiyonu baskın hale gelir ve renksiz duruma yol açar. Pigment bileşenleri, zararlı ortamlardan koruma olarak organik mikrokapsüller içine alınır (Pérez vd., 2020).

Termokromik malzemelerin bina kaplamalarında uygulanabilmesi için dönüşüm sıcaklığının, uygulandığı ortamın sıcaklığına uygun olması gerekir. Bu nedenle sistem için malzemelerin, geçiş sıcaklıkları çevre ile uyumlu olacak şekilde seçilir. Boyanın mikrokapsülleme adımı tamamlandıktan sonra, sonraki adım termokromik kaplamalar oluşturmak için bunları kaplama sistemlerine eklemektir. Kaplamanın film oluşturucu ögesi olan bağlayıcı, kürlendikten sonra alt tabaka üzerinde kalan kaplamanın polimer desteğidir. Kaplamanın viskozitesini kontrol etmek için kullanılan çözücü uçucudur ve yüzey üzerindeki uygulamada buharlaşır. Kaplamalarda pigmentler ve boyalar, rengi indüklemek için boya sistemine dahil edilir (Aklujkar & Kandasubramanian, 2020). Polivinilpirolidon (PVP), hazırlanan kompozisyonlarda bağlayıcı olarak kullanılan kimyasal kararlılığı ve çözünürlüğü yüksek bir

polimerdir (Kuźmińska vd., 2020). Son yıllarda, termokromik malzemeler ve bunların polimerlere dahil edilmesi sık sık incelenmiştir. Bu malzemeler muazzam bir ilerleme kaydetmiş ve gelişmiş teknolojide giderek daha önemli hale gelmiştir (Štaffová vd., 2021). Akıllı davranışa sahip termokromik kaplamaları, uygun bağlayıcılara eklenen mikrokapsüllemiş organik pigmentlere dayalı olarak literatürde sunulmuştur (Karlessi vd., 2009). Literatürde Rossi vd. hazırladığı kompozisyonda ise pigmentin dağılmasını ve altlığa yapışmasını sağlamak amacıyla epoksi tipi bağlayıcı kullanılmıştır (Rossi vd., 2021). Hazırlanan kaplama çözeltileri uygulama yüzeyinde sabitlenebilmek için ısıl işlemler uygulanmaktadır. Isıl işlem kaplamaların yapısal olarak iyileştirilmesini ve stresin giderilmesini sağlar (Chen & Wei, 2001).

Bu çalışmada üç farklı renk pigment ile bağlayıcı kullanılarak oluşturulan termokromik kaplamaların sıcaklık değişimine bağlı olarak davranışları incelenmiştir. Hazırlanan kaplamaların kullanım ömrünü belirlemek amacıyla 30 ay sonra kaplamaların termokromik performansı tekrar değerlendirilmiştir. Numunelerin ilk yapılışından 30 ay geçmesine rağmen termokromik performansında bir azalma gözlenmemiştir. Uzun süre ısıtma ve soğutma çevrimine tabi tutulan numuneler sürekli renk değiştirmeye devam etmiştir.

2. Materyal ve Metot

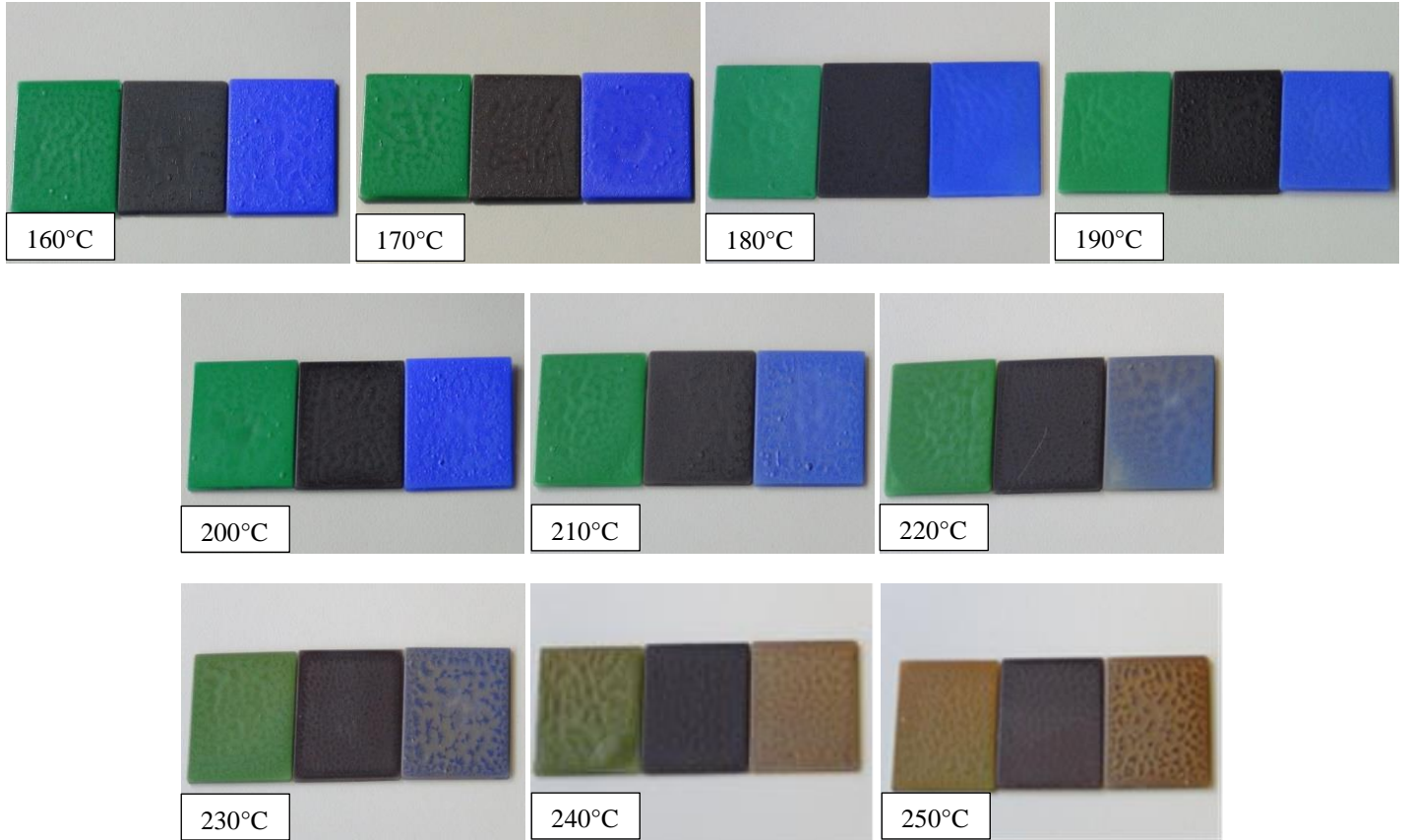
Çalışmada kullanılan polivinilpirolidon (PVP, K 90, ortalama moleküler ağırlık: 360,000, Tokyo Chemical Ind. Co., Ltd.), 2-propanol (Merck, ABD) ve kuvars lameller (Bilim-Med Ltd.) firmalarından temin edilmiştir. Hali Chemical Co., Ltd. firmasının spesifikasyonuna göre üretilen, 33, 45 ve 65°C aktivasyon sıcaklığına sahip yeşil, siyah ve mavi renkli tersinir termokromik pigmentler toz formundadır. Homojen viskozite, sıcaklık kararlılığı, iyi uyumluluk ve çapraz bağlama özellikleri nedeniyle polimer olarak polivinilpirolidon seçilmiştir. Yüzey temizleme işlemleri için kuvars lameller (25 mm x 25 mm) sırasıyla aseton, etanol ve saf suda 10'ar dk.'lık süre ile ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Yüzeyleri temizlenen lameller 10 dk. süre ile etüvde kurutulmuştur. Termokromik pigmentlerin polivinilpirolidon içinde daha iyi dispersiyonu için 2-propanol kullanılmıştır. 4 g polivinilpirolidon (bağlayıcı) ve 40 ml 2-propanol (çözücü) ilave edilerek hazırlanan karışım 2 gün bekletilerek kimyasalların birbiri içinde çözünmesi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra 2 g termokromik pigment ilave edilmiş karışımlar 1 gün daha bekletilerek karışımların yaşlanması sağlanmıştır. Karışım hazırlama prosesi Şekil 1'de verilmektedir. Hazırlanan kaplama karışımları kuvars lameller üzerine rakle ile uygulanmıştır. Kaplamalar tamamen yayıldıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 2). Kaplama yüzeylerinin homojenleştirilmesi, stresin giderilmesi ve kaplamanın altlığa tutunmasını sağlamak için farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler yapılmıştır (Şekil 3-4). Kaplamaların ısıl işlemi polivinilpirolidon polimerini çapraz bağlamıştır.



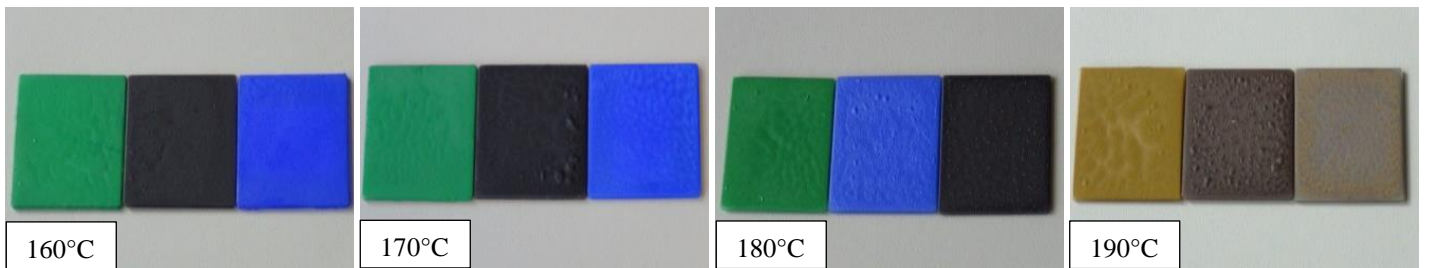
Şekil 1. Kaplama karışımı hazırlama akım şeması



Şekil 2. Yeşil, siyah, mavi pigment ile 1 gün bekletilen ısı işleme tabi tutulmamış numunelerin yüzeyi



Şekil 3. Farklı ısı işlem sıcaklıklarına (160-250°C) tabi tutulmuş kaplamalar (25°C/dk. ısıtma hızında 30 dk. bekleme süresinde)

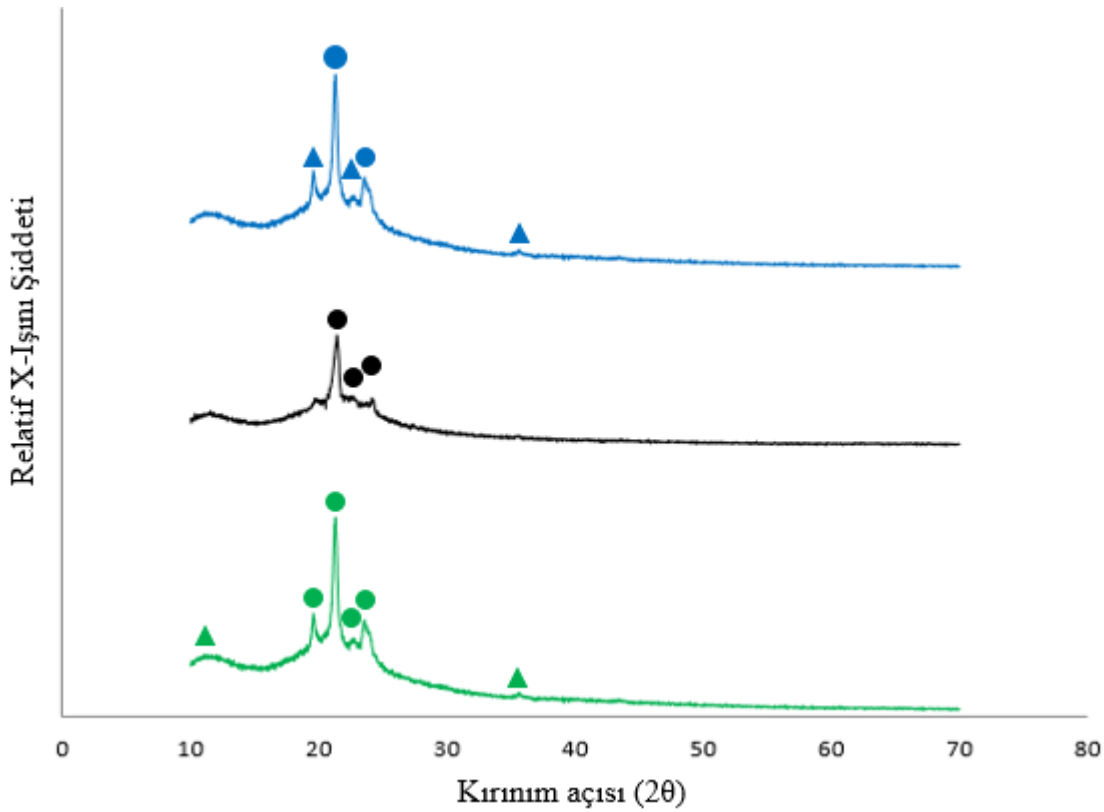


Şekil 4. Farklı vakumlu etüvlerde farklı ısı işlem sıcaklıklarına (160-180°C) tabi tutulmuş kaplamalar (10 dk. bekleme süresinde, 800 mbar vakum altında) ve 190°C'de 3,5 saat bekleme süresinde 600 mmHg vakum altında

3. Bulgular

3.1. X-Işınları Analizi

Termokromik pigmentlerin fazlarının analizi Rigaku MiniFlex 600 marka X-ışınları kırınım cihazı (XRD) ile, Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 15 mA akım uygulanarak elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler 10 ve 70 dereceler arasında $1^\circ/\text{dk}$. çekim ve $0,02^\circ$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplanan kuvars lameller metal numune tutuculara sabitlenerek ve incelenen numune ile numune tutucusu aynı düzleme getirilerek analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. 160°C 'de ısı işlem görmüş yeşil, siyah ve mavi termokromik kaplamaların XRD deseni Şekil 5'te verilmiştir. Oluşan fazlar yeşil kaplama için bakır klorür etilendiamin ve metil stearat'tır. Ayrıca yeşil termokromik pigmentte yapılan X-ışını difraksiyonu sonuçları da bakır klorür etilendiamin ve metil stearat fazının varlığını doğrulamaktadır. Yapılan bu analizde yeşil renk termokromik pigmentin içeriğinde bakırın bulunduğu tespit edilmiştir. Metil stearat bileşiği sıklıkla, üç bileşenli termokromik pigmentlerde geçiş sıcaklığını tanımlayan çözücü olarak kullanılır (Zhang vd., 2017). Pigment bileşiminin %50'den fazlasını temsil eder. Bu karakteristik piklerin görünümü, metil stearatın, X-ışını kırınım deseninin ölçümü sırasında katı fazda olduğu anlamına gelir. Bu, ölçümlerin, pigment geçiş sıcaklığından daha düşük bir ortam sıcaklığında gerçekleştirilmesi gerçeğiyle tutarlıdır (Pérez vd., 2020). Siyah kaplama için setil alkol, mavi kaplama için setil alkol ve 4-hidroksi-N, N-dimetil- tryptamine fazları tespit edilmiştir.



Şekil 5. 160°C 'de ısı işlem görmüş yeşil, siyah ve mavi termokromik kaplamanın XRD analizi [● : Metil stearat, ▲ : Bakır klorür etilendiamin, ● : Setil alkol, ● : Setil alkol, ▲ : 4-hidroksi-N, N-dimetil- tryptamine]

3.2. Renk Analizleri

Termokromik kaplamaların renk analizleri Konica Minolta CM 2300D marka spektrofotometre cihazıyla yapılmıştır. Kaplamaların CIE $L^*a^*b^*$ değerleri, kolorimetrik özellikleri karakterize etmek için ölçülmüştür. Bu renk ölçüm sisteminde L^* parametresi, siyah için $L^*=0$, beyaz için $L^*=100$ 'dür ve rengin açık veya koyuluğunu ifade eder. a^* yeşil(-)/kırmızı(+) eksen iken b^* mavi(-)/sarı(+) eksenidir. $L^* a^* b^*$ değerleri elde edildikten sonra, toplam renk farkı ΔE^* aşağıdaki formüle göre hesaplanabilir:

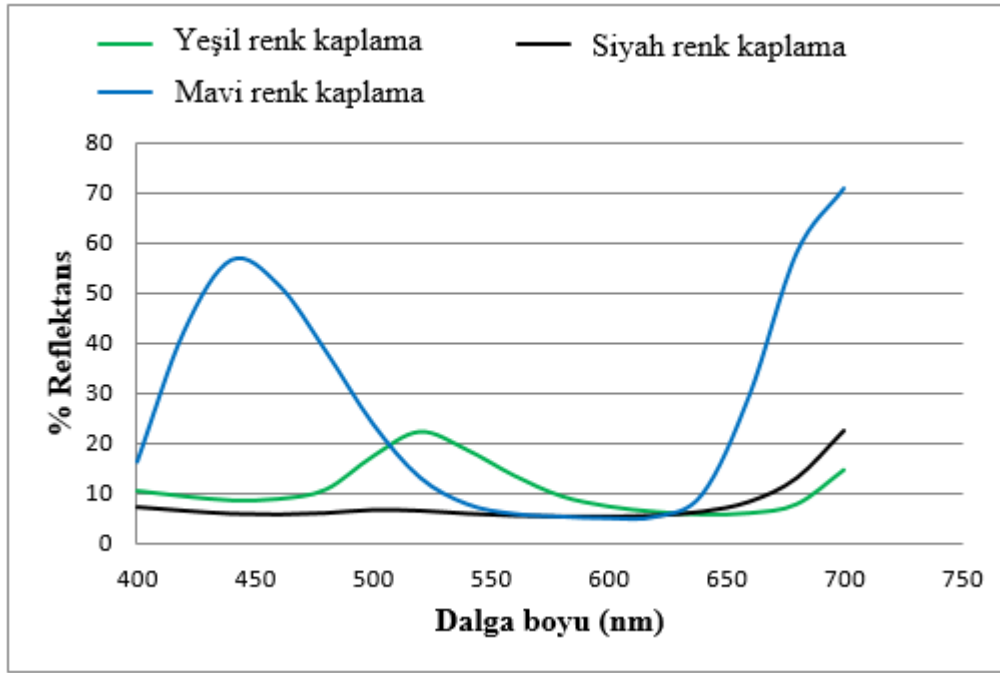
$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Tablo 1'de spektrofotometre cihazından elde edilen sonuçlar, Şekil 6'da ise kaplamaların reflektans spektrumu gösterilmektedir. İnsan gözü 380 nm ile 780 nm arasındaki dalga boylarını algılayabilir, bu nedenle elektromanyetik spektrumun bu bölümüne görünür ışık denir. Yeşil ışık, elektromanyetik spektrumun yaklaşık 510 nm'lik dalga boyuna sahip aralığına denk gelen kısımdır. Tüm dalga boyları

birden aynı anda gözümüze ulaşırsa bunu beyaz, hiç ışık ulaşmazsa siyah olarak algılarız. Mavi ışığın dalga boyu ise 380-500 nm arasındadır.

Tablo 1. 33°C yeşil, 45°C siyah ve 65°C mavi renk kaplamaların renk değerleri

Numune Adı	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
33°C yeşil renk kaplama	43,80	-27,69	11,47	23,59
45°C siyah renk kaplama	28,71	-1,17	-0,51	14,95
65°C mavi renk kaplama	42,04	18,05	-56,53	11,41



Şekil 6. Kaplamaların reflektans spektrumu

3.3. Renk Değişiminin Sıcaklığa Bağlı Analizi

Oluşturulan kaplamaların renk değişim sıcaklığı kızılötesi termometre (GM320) ile tespit edilmiştir. Renk değiştirme sıcaklıkları gözle renk değişimi gözlemlenerek belirlenmiştir. Numune bir taraftan hot plate'ten ısı alırken diğer taraftan yüzeyden ısı kaybeder. Kızılötesi termometre lazerle noktasal ölçüm yapmaktadır. Bu yüzden numunenin orta kısmında sıcaklıklar yüksek çıkarken numunenin kenarındaki sıcaklıklar düşük çıkmıştır. Oluşturulan kaplamaların + ve - standart sapması verilen değerler arasındadır. Yüzey sıcaklığı 33°C'nin üzerine çıktığında, termokromik kaplama sıcaklığının artması nedeniyle rengi yeşilden beyaza değiştirmeye başlamıştır. Şekil 7.'de gösterildiği üzere yüzey sıcaklığı 40°C olduğunda ise kaplama rengi beyaza dönmüştür. Yeşil termokromik kaplama soğuturken 33°C'de tekrar yeşil renge dönmeye başlamıştır (Şekil 8). Siyah termokromik kaplama ısıtırken ve soğuturken 40°C'de renk değiştirmeye başlamıştır (Şekil 9-10). Mavi termokromik kaplama ısıtırken 55°C'de renk değiştirmeye başlayıp, yüzey sıcaklığı 60°C'ye ulaştığında tamamen beyaz renge dönmüştür (Şekil 11). Soğuturken mavi termokromik kaplama 55°C'de renk değiştirmeye başlamıştır (Şekil 12). Isı ile renk geçişi işlemiyle tüm numunelerde renk değişimi belirgindir. Termokromik pigment kullanılarak oluşturulan kaplamalar, termokromik özellik göstererek sıcaklıkla birlikte renk değiştirme özelliğine sahiptir. Geçiş sıcaklıklarından yüksek sıcaklıklar için, malzeme yüksek yansıtma ile ilişkili açık renk gösterirken, daha düşük sıcaklıklar için düşük yansıtma ile ilişkili koyu renk gösterir. Aktivasyon sıcaklığı 33, 45 ve 65°C'de olan üç ticari tersinir termokromik pigmentle yapılan kaplamaların sıcaklığın fonksiyonu olarak renk değişimi değerlendirilmiştir. Oluşturulan kaplamalar, dikkate değer geri dönüşümlü termokromik renk değişimi sergilemiştir.



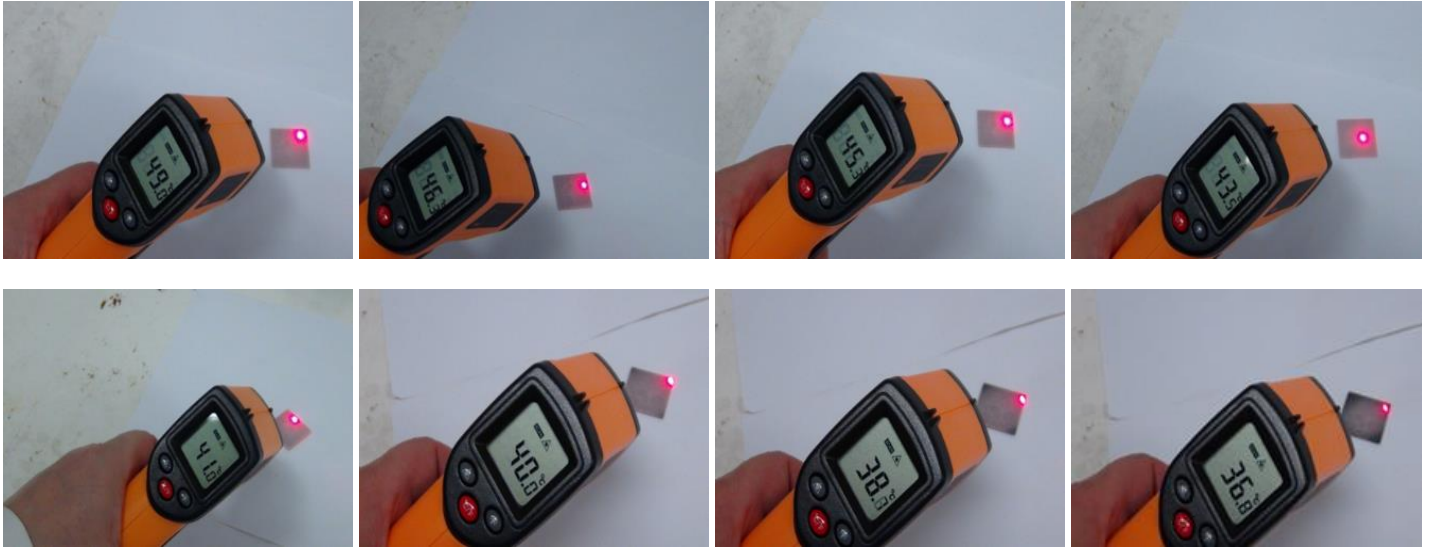
Şekil 7. Yeşil renk termokromik kaplamanın artan sıcaklıkla renk değişimi



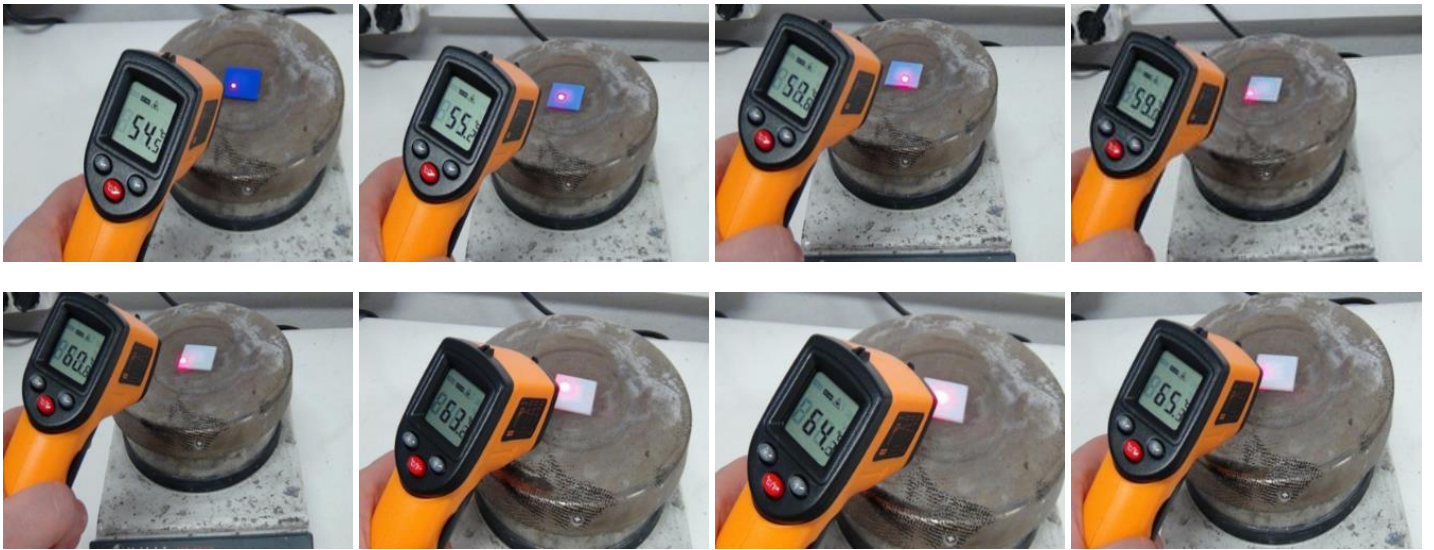
Şekil 8. Yeşil renk termokromik kaplamanın azalan sıcaklıkla renk değişimi



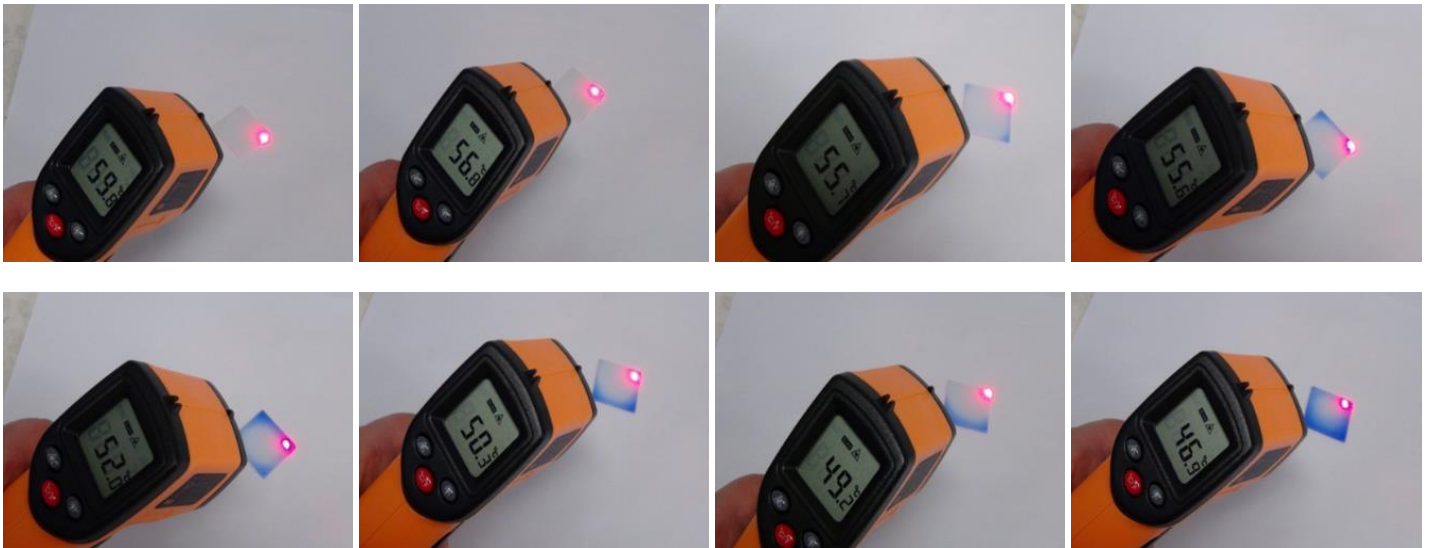
Şekil 9. Siyah renk termokromik kaplamanın artan sıcaklıkla renk değişimi



Şekil 10. Siyah renk termokromik kaplamanın azalan sıcaklıkla renk değişimi



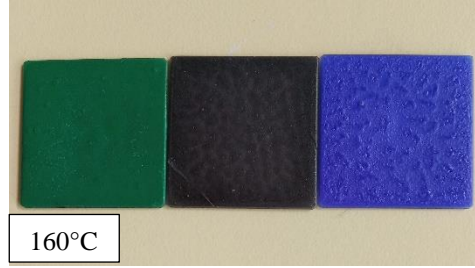
Şekil 11. Mavi renk termokromik kaplamanın artan sıcaklıkla renk değişimi



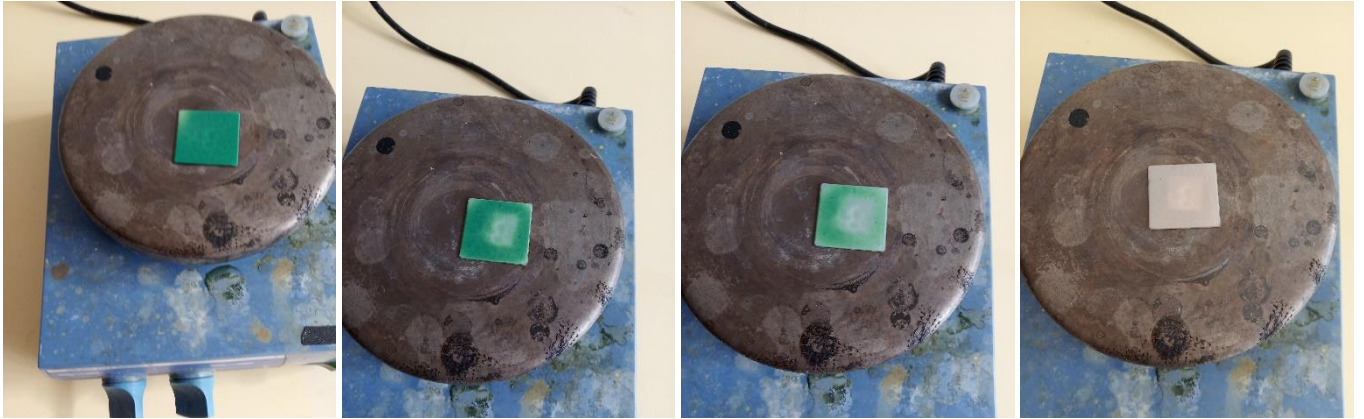
Şekil 12. Mavi renk termokromik kaplamanın azalan sıcaklıkla renk değişim

3.4. 30 Ay Sonra Kaplamaların Termokromik Performansının Değerlendirilmesi

Farklı ısı işlem sıcaklıklarına tabi tutulmuş tüm kaplamalar yapılarından 30 ay sonra tekrar incelendiğinde renklerinin oluşturulduğu şekilde bozulmadan durduğu görülmüştür. Şekil 13'te yapılarından 30 ay geçen 160°C'de ısı işlem sıcaklığına tabi tutulmuş kaplamalar gösterilmektedir. Bu kaplamaların ısı özellikleri tekrar incelendiğinde uzun süre ısıtılıp soğutulan numunelerin geri dönüşümlü termokromik performansa sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 14-16, 30 ay sonra ısıtırken numunelerin renk değişimini göstermektedir. T-02D marka kızılötesi termal kamera ile de kaplamaların ısı özellikleri incelenmiştir (Şekil 17). Kızılötesi termal kamera görüntülerinden yeşil numunenin ısıtırken 40,2°C'de, mavi numunenin ise ısıtırken 60°C'de beyaz renkte olduğu görülmüştür. Ayrıca kızılötesi termal kamera ile yapılan incelemede ısıtırken siyah termokromik kaplamanın 40,5°C'te renk değiştirmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar önceden yapılan kızılötesi termometre ısı incelemeleriyle de uyumludur. Geçen bu uzun süre sonucunda numunelerin termokromik performansında bir değişim görülmemiştir. Numuneler uzun süre ısıtma ve soğutma çevrimine tabi tutulduğunda bile ısıtıldığında beyaz renge soğutulduğunda ise kendi rengine geri dönmüştür.



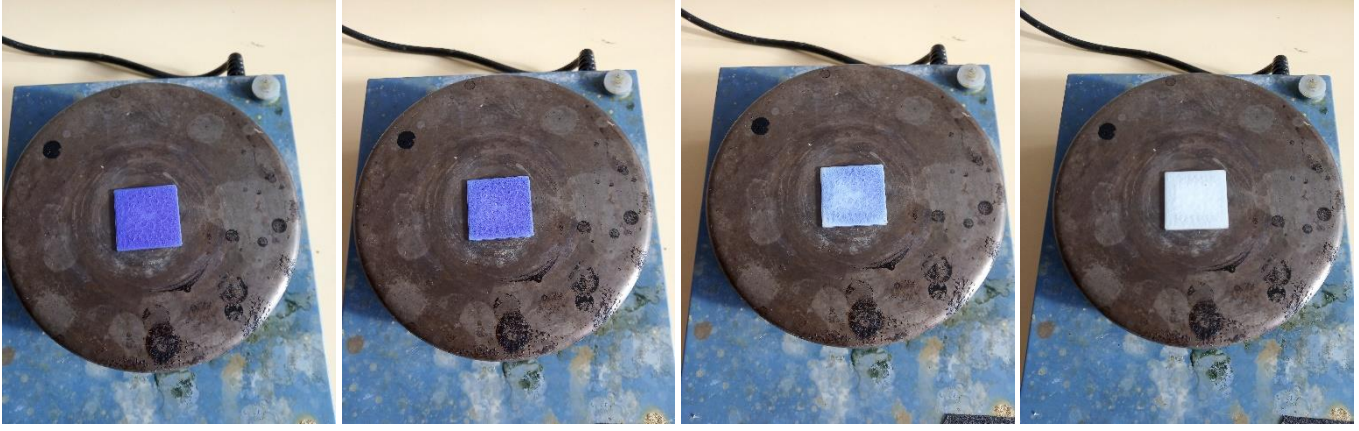
Şekil 13. Yapısından 30 ay geçen 160°C'de ısı işlem sıcaklığına tabi tutulmuş kaplamalar (25°C/dk. ısıtma hızında 30 dk. bekleme süresinde)



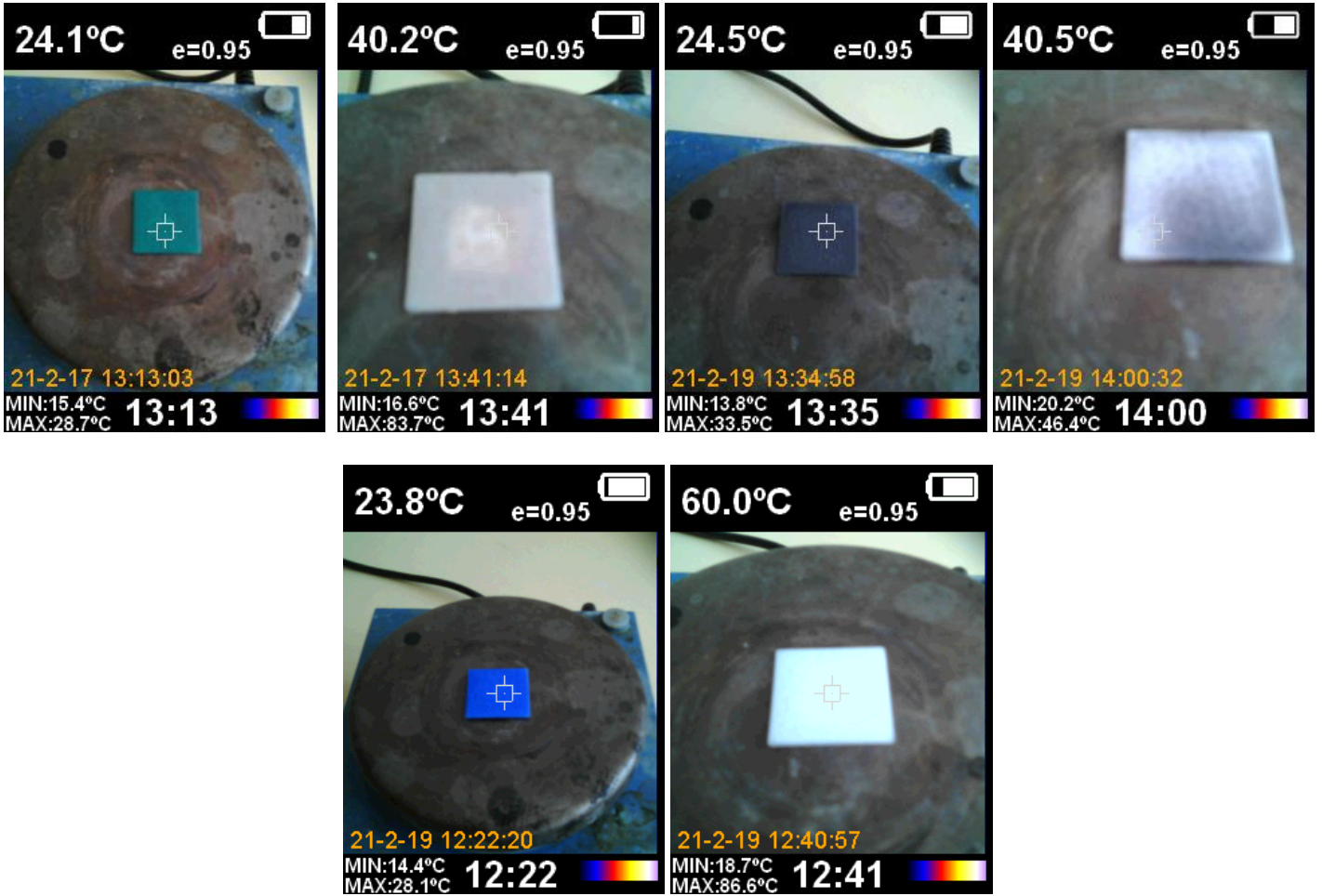
Şekil 14. 30 ay sonra ısıtırken yeşil renk numunenin renk değişimi



Şekil 15. 30 ay sonra ısıtırken siyah renk numunenin renk değişimi



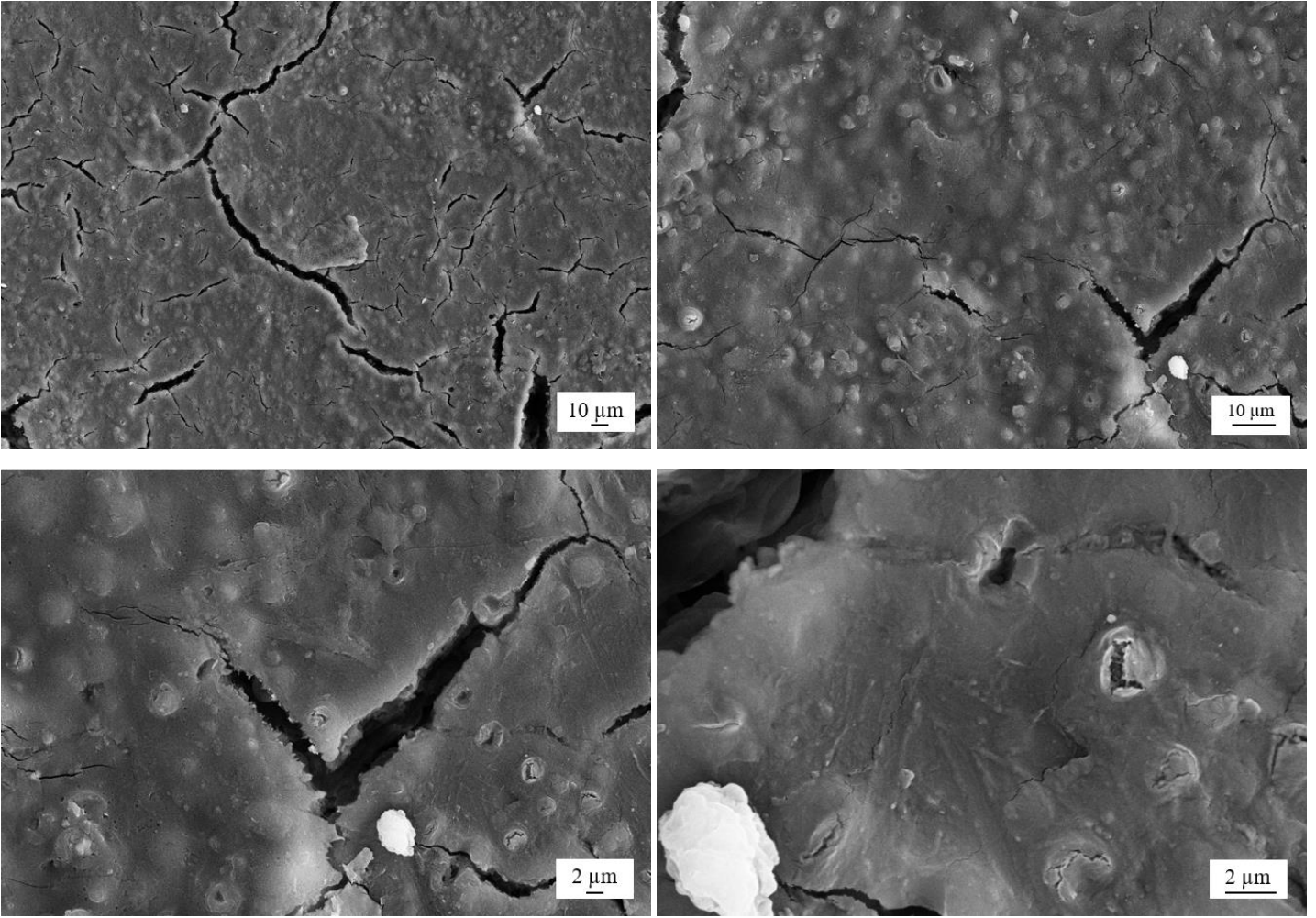
Şekil 16. 30 ay sonra ısıtırken mavi renk numunenin renk değişim



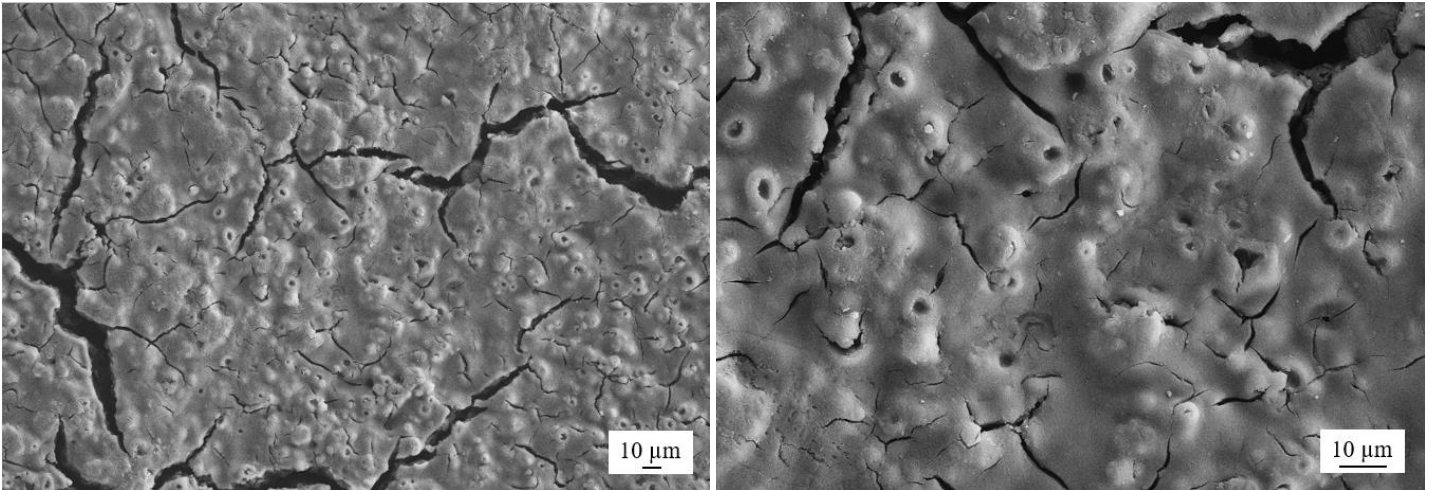
Şekil 17. 160°C'de ısıl işlem sıcaklığına tabi tutulmuş yeşil, siyah ve mavi kaplamaların kızılötesi termal kamera ile incelenmesi

3.5. SEM Analizleri

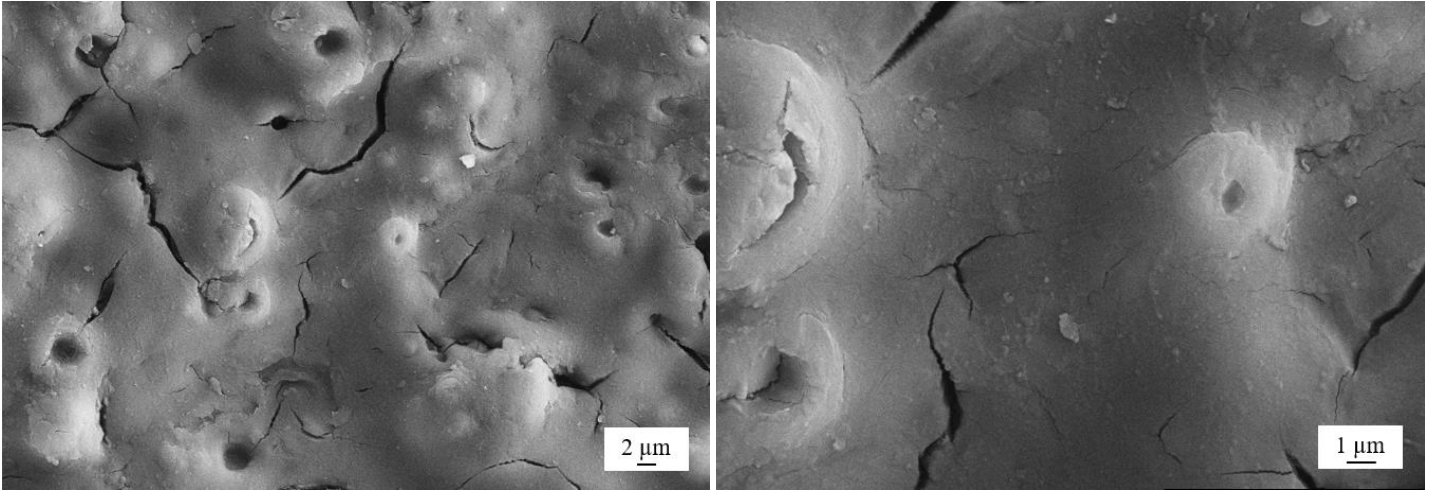
Şarjlanma olmadan iletkenliği sağlamak için belirli süre altın kaplama yapılan numuneler Zeiss marka Supra 50 VP model SEM kullanılarak mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 18-20, ısıl işlem sonrası termokromik kaplamaların morfolojik değişimlerini göstermektedir. Isıl işlem sıcaklığı 180°C olan yeşil, siyah ve mavi kaplamalarda çatlakların olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kuvars lamellerin kaplanan yüzeyinde gaz çıkışı olduğundan kabarcıklar oluşmuştur. 180°C'de 30 dk. ısıl işlem gören numunelerin yüzeyindeki gaz çıkışı artarak krater görümlü yüzeylere neden olmuştur. Oluşturulan tüm kaplamaların mikro yapısında pigment mikrokapsülleriyle ilişkili küresel yapılar veya küre parçaları bulunmaktadır. Öte yandan, küresel yapılar, kaplamaların içinde homojen yayılma sergilemiştir.



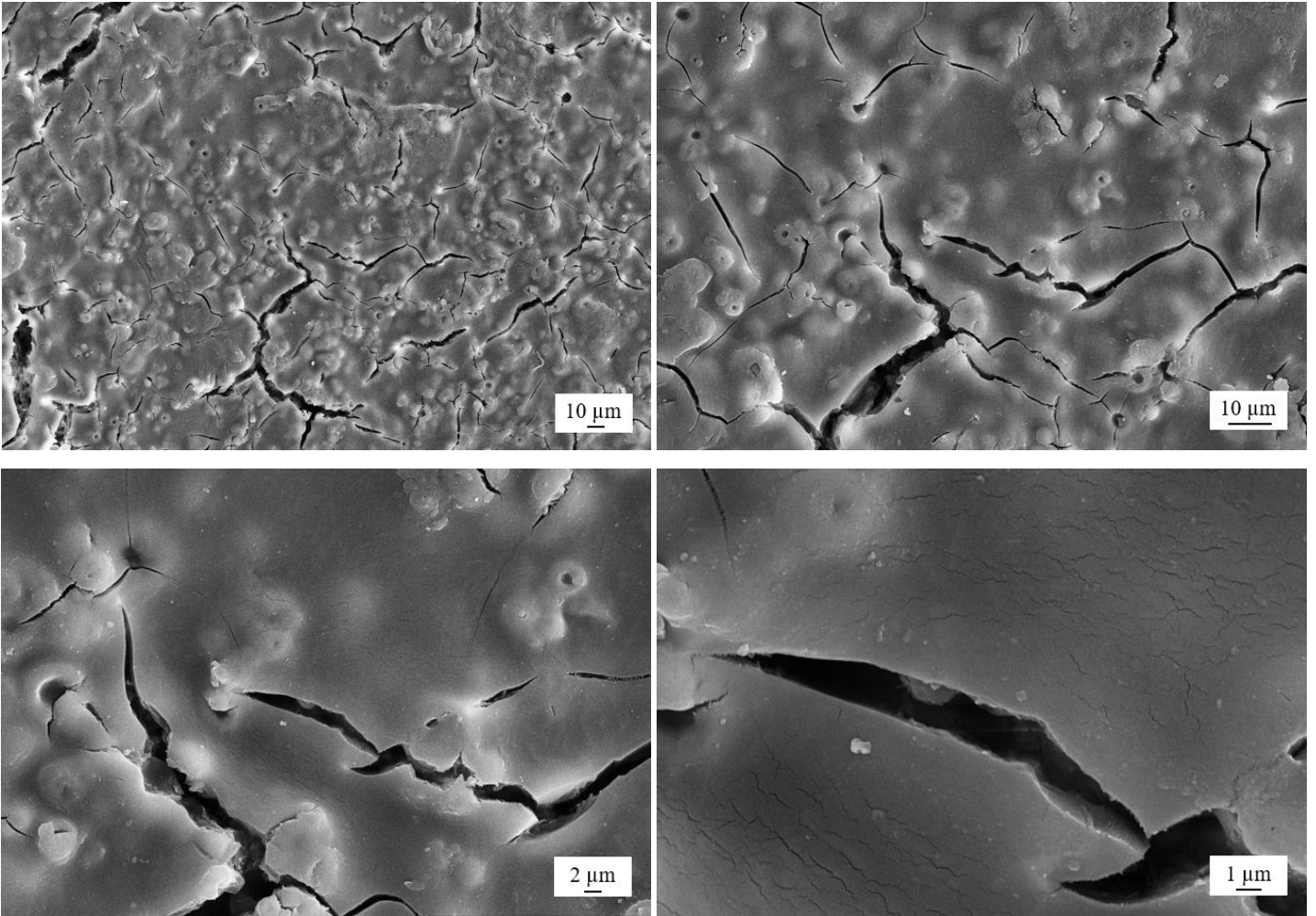
Şekil 18. 180°C'de 30 dk. ısıt işlem sonrasında yeşil pigmentli termokromik kaplamaların SEM görüntüleri



Şekil 19. 180°C'de 30 dk. ısıt işlem sonrasında siyah pigmentli termokromik kaplamaların SEM görüntüleri



Şekil 19 (devam). 180°C’de 30 dk. ısıtma işlemi sonrasında siyah pigmentli termokromik kaplamaların SEM görüntüleri

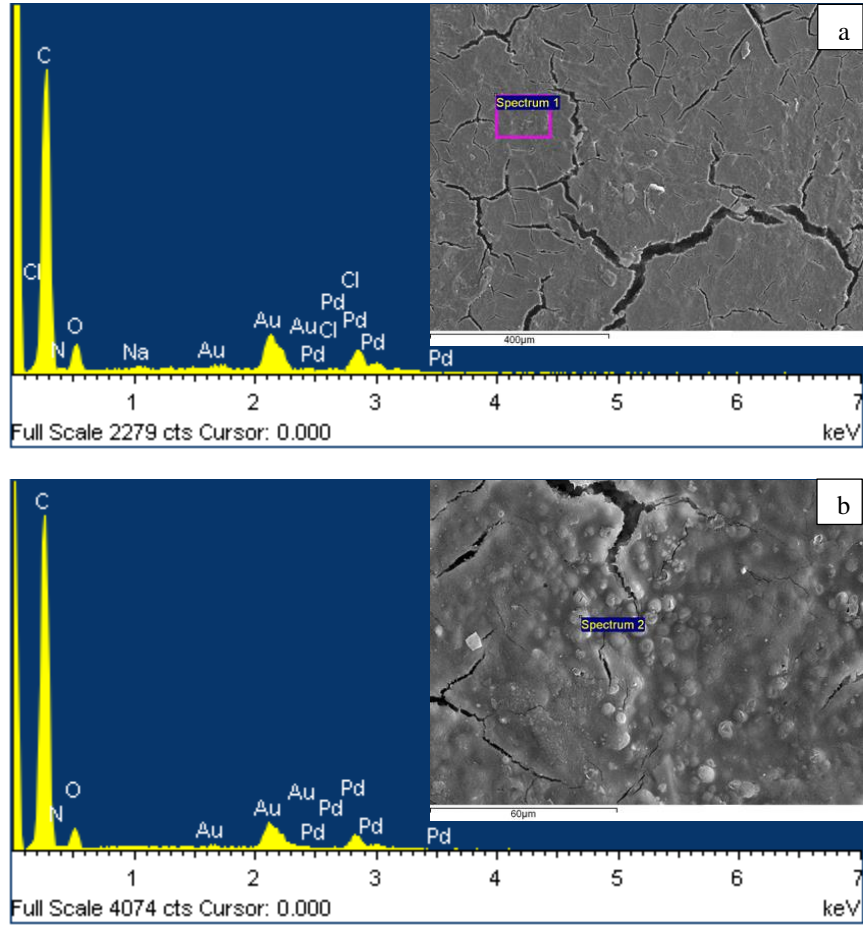


Şekil 20. 180°C’de 30 dk. ısıtma işlemi sonrasında mavi pigmentli termokromik kaplamaların SEM görüntüleri

3.6. EDX Analizleri

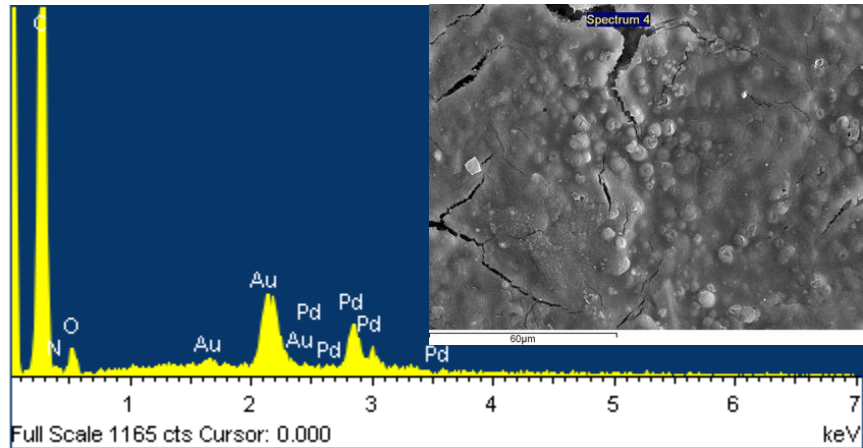
Enerji saçınımlı X-ışını (EDX) cihazı kullanılarak termokromik kaplamaların elementel analizleri tespit edilmiştir. 180°C’de ısıtma işlemi tabii tutulduktan sonra termokromik kaplamaların üzerindeki elementlerin EDX görüntüleri Şekil 21-24’te gösterilmektedir. Yahtkan numunelere, SEM karakterizasyonundan önce altın paladyum kaplama yapıldığı için, spektruma Au ve Pd pikleri de dahil edilmiştir. Enerji yayımlı X-ışını analizleri (EDX) kaplamaların ana bileşimini ortaya koymaktadır. EDX analitik bir teknik olup,

karakterizasyon X-ışını uyarımı kaynağın ve numunenin etkileşimine dayanır. Alınan görüntüde spektrum 1 olarak belirlenmiş bölüme EDX analizi yapılmıştır. Şekil 21(a)'da gösterilen EDX ile yapılan elementel analiz sonucunda % 28,05 C, % 3,64 N, % 0,15 Na, % 0,13 Cl, % 0,66 Pd, % 0,57 Au ve % 66,79 O belirlenmiştir. Numunenin spektrum 2 olarak belirlenmiş bölüme yapılan elementel analizinde % 28,19 C, % 3,85 N, % 0,48 Pd, % 0,39 Au ve % 67,08 O olarak tespit edilmiştir (Şekil 21(b)).



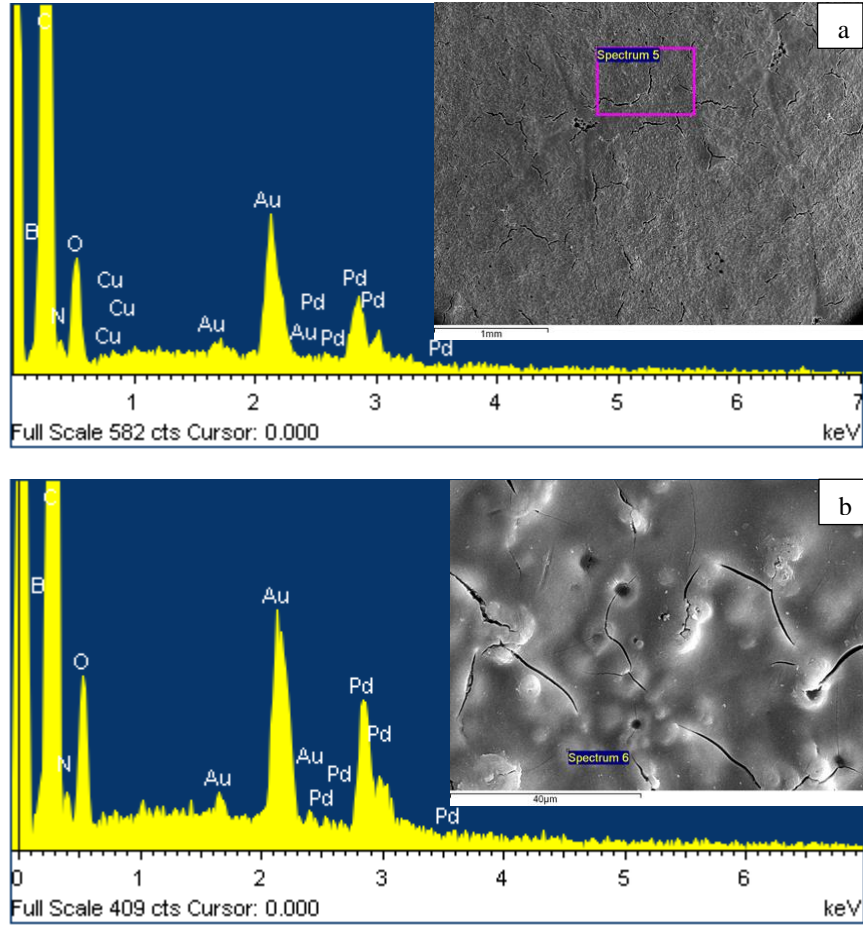
Şekil 21. (a) 180°C'de 30 dk. ısıtılma gören yeşil kaplamanın spektrum 1 olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizi **(b)** Spektrum 2 olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizi

Elde edilen görüntüde Spektrum 4 olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizinde % 25,87 C, % 5,30 N, % 0,97 Pd, % 0,75 Au, % 67,10 O belirlenmiştir (Şekil 22).



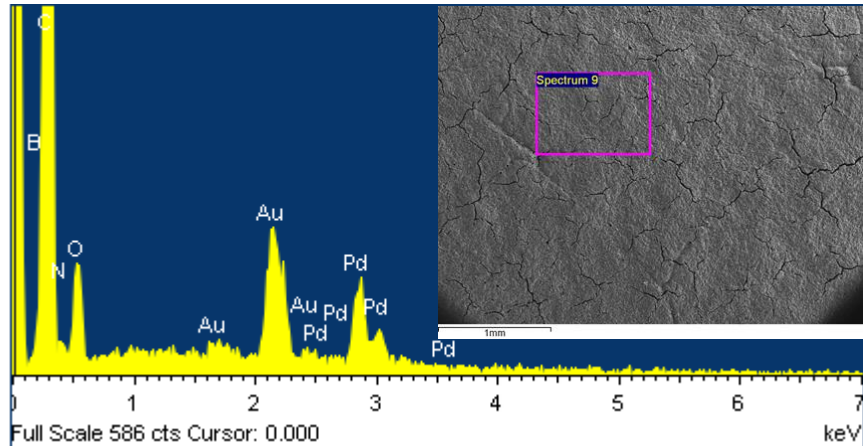
Şekil 22. 180°C'de 30 dk. ısıtılma gören yeşil kaplamanın spektrum 4 olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizi

Mavi ve siyah kaplamalarda yapılan EDX analizleri incelemeleri sonucunda bor oksit (B_2O_3) varlığı tespit edilmiştir. Şekil 23(a)'da alınan görüntüde pembe dikdörtgen olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizinde % 6,51 B, % 24,31 C, % 2,72 N, % 0,28 Pd, % 0,28 Au, % 65,90 O belirlenmiştir. Spektrum 6 olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizinde % 7,65 B, % 23,41 C, % 2,68 N, % 0,30 Pd, % 0,26 Au, % 65,69 O belirlenmiştir (Şekil 23(b)).



Şekil 23. (a) 180°C'de 30 dk. ısıtılmış mavi kaplamanın spektrum 5 olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizi (b) Spektrum 6 olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizi

Şekil 24'deki Spektrum 9 olarak belirtilen bölgenin EDX analizinde % 7,07 B, % 23,69 C, % 2,71 N, % 0,42 Pd, % 0,37 Au, % 65,74 O tespit edilmiştir. Siyah kaplamaya yapılan diğer bir EDX analizinde % 7,38 B, % 22,76 C, % 3,26 N, % 0,48 Pd, % 0,37 Au, % 65,76 O belirlenmiştir. Oluşturulan tüm kaplamalar esas olarak karbon ve oksijenden oluşur ve bu da organik bileşik yapısını işaret eder.



Şekil 24. 180°C'de 30 dk. ısıtılmış siyah kaplamanın spektrum 9 olarak belirlenmiş bölüme yapılan EDX analizi

4. Tartışma ve Sonuç

Termokromik kaplamalar, binalar ve çevre arasında akıllı etkileşim sağlayabilir ve kentsel termal ortamı iyileştirebilir. Termokromik malzemeler, hem ısıtma hem de soğutma dönemlerinde bina enerji tüketimini azaltma potansiyeline sahiptir. Termokromik kaplamalar temel olarak görünür banttaki yansıma değişimiyle güneş radyasyonunun soğurma kabiliyetini düzenler (Zhang & Zhai, 2019). Bu çalışmada organik mikrokapsüllenmiş termokromik pigmentlere dayalı akıllı tersinir termokromik kaplamalar sunulmuştur. Sıcaklıkla tersine değişen optik özelliklere sahip kapsüllenmiş tersinir termokromik pigmentler oluşturulan kaplamalarda kullanılmıştır. Burada oluşturulan kompozisyonda termokromik pigmentlere ısıyla çapraz bağlanabilen polivinilpirolidon ve çözücü olarak 2-propanol dahil edilmiştir. Sıcaklığa göre yeşil, siyah, mavi ile beyaz arasında renk değiştiren akıllı kaplama elde etmek için kuvars lamel üzerine rakle ile kaplama uygulanmıştır. Termokromik kaplamaların renklendirme ve beyaz renge dönme etkisi araştırılmıştır. Termokromik pigmentlerle oluşturulan kaplamaların XRD, SEM-EDX, renk analizleri yapılmış renk değişim sıcaklıkları tespit edilmiştir. Yeşil, siyah ve mavi olmak üzere üç farklı renkteki kaplamalar uygun bir bağlayıcı sisteme termokromik pigmentler eklenerek oluşturulmuştur. Oluşturulan kaplamalar yeşilden beyaza beyazdan yeşile, siyahtan beyaza beyazdan siyaha, maviden beyaza beyazdan maviye tersinir şekilde renk değişikliği göstermektedir. Polivinilpirolidonun eklenmesi kaplama kalınlığını arttırmıştır. Mikro yapı çalışmalarında oluşturulan tüm kaplamalarda çatlak ve krater görünümlü yapılar belirlenmiştir. İyi dağılmış termokromik pigmentlere sahip kaplamaların rengi, sıcaklık değişimine hızlı tepki göstermiştir ve bu da tek tip renk dönüşümüyle sonuçlanmıştır. Sonuç olarak oluşturulan tüm kaplamalar geri dönüşümlü renk tersinirliği sergilemiştir. Geliştirilen bukalemun tipi bina kaplamaları, enerji tüketimi sorunlarını çözmek, termal olarak rahat bir ortam oluşturmak amacıyla bina iç dekorasyon malzemesi olarak kullanılabilir. Bu akıllı tersinir termokromik kaplamanın geliştirilmesinde gelecekteki çalışmalar, dış bina kaplaması olarak uygulanmasıyla ilgili dayanıklılık sorunlarına yönelik olmalıdır.

Referanslar

- Aklujkar, P. S., & Kandasubramanian, B. (2020). A review of microencapsulated thermochromic coatings for sustainable building applications. *Journal of Coatings Technology and Research*, 1-19. doi:org/10.1007/s11998-020-00396-3
- Berardi, U., Garai, M., & Morselli, T. (2020). Preparation and assessment of the potential energy savings of thermochromic and cool coatings considering inter-building effects. *Solar Energy*, 209, 493-504. doi:org/10.1016/j.solener.2020.09.015
- Calovi, M., Russo, F., & Rossi, S. (2021). Synergic behavior of graphene-based filler and thermochromic pigments in cataphoretic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 150, 105978. doi:org/10.1016/j.porgcoat.2020.105978
- Chen, Y.-Y., & Wei, W.-C. J. (2001). Formation of mullite thin film via a sol-gel process with polyvinylpyrrolidone additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(14), 2535-2540. doi:org/10.1016/S0955-2219(01)00277-1
- Cheng, Y., Zhang, X., Fang, C., Chen, J., & Wang, Z. (2018). Discoloration mechanism, structures and recent applications of thermochromic materials via different methods: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(12), 2225-2234. doi:org/10.1016/j.jmst.2018.05.016
- Ferrara, M., & Bengisu, M. (2014). *Materials that change color: smart materials, intelligent design* (pp. 9-60). Springer. doi: 10.1007/978-3-319-00290-3
- Garshasbi, S., & Santamouris, M. (2019). Using advanced thermochromic technologies in the built environment: Recent development and potential to decrease the energy consumption and fight urban overheating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 191, 21-32. doi:org/10.1016/j.solmat.2018.10.023
- Hu, J., & Yu, X. B. (2019). Adaptive thermochromic roof system: Assessment of performance under different climates. *Energy and Buildings*, 192, 1-14. doi:org/10.1016/j.enbuild.2019.02.040
- Hu, J., & Yu, X. B. (2020). Adaptive building roof by coupling thermochromic material and phase change material: Energy performance under different climate conditions. *Construction and Building Materials*, 262, 120481. doi:org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120481
- Karlessi, T., & Santamouris, M. (2015). Improving the performance of thermochromic coatings with the use of UV and optical filters tested under accelerated aging conditions. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 10(1), 45-61. doi:org/10.1093/ijlct/ctt027
- Karlessi, T., Santamouris, M., Apostolakis, K., Synnefa, A., & Livada, I. (2009). Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures. *Solar Energy*, 83(4), 538-551. doi:org/10.1016/j.solener.2008.10.005

- Kuźmińska, A., Butruk-Raszeja, B. A., Stefanowska, A., & Ciach, T. (2020). Polyvinylpyrrolidone (PVP) hydrogel coating for cylindrical polyurethane scaffolds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 192, 111066. doi:org/10.1016/j.colsurfb.2020.111066
- Pedaballi, S., Li, C.-C., & Song, Y.-J. (2019). Dispersion of microcapsules for the improved thermochromic performance of smart coatings. *RSC advances*, 9(42), 24175-24183. doi: 10.1039/c9ra04740a
- Pérez, G., Allegro, V. R., Corroto, M., Pons, A., & Guerrero, A. (2018). Smart reversible thermochromic mortar for improvement of energy efficiency in buildings. *Construction and Building Materials*, 186, 884-891. doi:org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.246
- Pérez, G., Mota-Heredia, C., Sánchez-García, J., & Guerrero, A. (2020). Compatibility between thermochromic pigments and Portland cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 251, 119038. doi:org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119038
- Rajadurai, R. S., Lee, J.-H., Choi, E., & Kang, J.-W. (2020). MnNH4P2O7-Based Coating for High Temperature Assessment on the Surfaces of Cement Composites. *Coatings*, 10(4), 396. doi:org/10.3390/coatings10040396
- Rossi, S., Simeoni, M., & Quaranta, A. (2021). Behavior of chromogenic pigments and influence of binder in organic smart coatings. *Dyes and Pigments*, 184, 108879. doi:org/10.1016/j.dyepig.2020.108879
- Santamouris, M., Synnefa, A., & Karlessi, T. (2011). Using advanced cool materials in the urban built environment to mitigate heat islands and improve thermal comfort conditions. *Solar Energy*, 85(12), 3085-3102. doi:org/10.1016/j.solener.2010.12.023
- Štaffová, M., Kučera, F., Tocháček, J., Dzik, P., Ondreáš, F., & Jančář, J. (2021). Insight into color change of reversible thermochromic systems and their incorporation into textile coating. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(4), 49724. doi:org/10.1002/app.49724
- Yan, X., Chang, Y., & Qian, X. (2019). Effect of the concentration of pigment slurry on the film performances of waterborne wood coatings. *Coatings*, 9(10), 635. doi:org/10.3390/coatings9100635
- Yan, X., Wang, L., & Qian, X. (2020). Effect of coating process on performance of reversible thermochromic waterborne coatings for Chinese fir. *Coatings*, 10(3), 223. doi:org/10.3390/coatings10030223
- Yuxuan, Z., Yunyun, Z., Jianrong, Y., & Xiaoqiang, Z. (2020). Energy saving performance of thermochromic coatings with different colors for buildings. *Energy and Buildings*, 215, 109920. doi:org/10.1016/j.enbuild.2020.109920
- Zhang, H., Chen, Z., Li, L., & Zhu, C. (2017). Evaluation of aging behaviors of asphalt with different thermochromic powders. *Construction and Building Materials*, 155, 1198-1205. doi:org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.161
- Zhang, Y., & Zhai, X. (2019). Preparation and testing of thermochromic coatings for buildings. *Solar Energy*, 191, 540-548. doi:org/10.1016/j.solener.2019.09.042