

Empirisches Modellieren rheologischer und mechanischer Lackeigenschaften

Empirical Modelling of Rheological and Mechanical Properties of Paint

Nevenka Leskovšek,
Livija Tušar,
Marjan Tušar,
Ljubljana,
Slovenia

Ziel dieser Arbeit war es, eine Untersuchung aller Einflüsse ausgewählter Faktoren (Bindemittel, Pigment, Füllstoff, Mattierungsmittel, rheologisches Additiv) auf die Reaktionen (mechanische und rheologische Eigenschaften) des High-Solid-Lackes und eine optimale Formulierung mit einem neuronalen Netzwerk-Modell zu finden. Die Haupteinflüsse der Faktoren auf die Reaktionen wurden mit linearen Polynom-Modellen erhalten, aber neuronale Netzwerk-Modelle wurden für die Vorhersage der Lackformulierung eingesetzt.

1 Einleitung

Aufgrund des geringen Molekulargewichtes der Bindemittel, die in High-Solid-Lacken benutzt werden, ist die Fließkontrolle (Ablauf und Verlauf) ein kritischer Qualitätsparameter in jedem erfolgreichen High-Solid-Lack. Wechselwirkungen aller Feststoffpartikel (Pigment, Füllstoff, Mattierungsmittel, rheologisches Additiv) mit Bindemittel und Lösemittel sind verantwortlich für das rheologische Verhalten des Lackes [1], [2].

Chemische und physikalische Wechselwirkungen zu untersuchen ist eine schwierige Aufgabe. Mit mechanischen Modellen (konstitutiven Gleichungen) kann nur eine begrenzte Anzahl von Eigenschaften bestimmt werden. Z. B. müssen bei Anlegen einer Schubspannung an Newtonsche bzw. nicht-Newtonsche Flüssigkeiten separate Gleichungen benutzt werden. Mit einem geeigneten experimentellen Design [3] und einem empirischen Modell (Polynom, neuronales Netzwerk) kann ein System angemessener dargestellt werden.

Das erhaltene Modell erlaubt, jeden Qualitätsparameter (Reaktion) des Lackes separat oder alle zusammen (totale Qualitäts-Reaktion) zu untersuchen. Z. B. können empirische Modelle für τ_0 für die Vorhersage des Ablaufens und Modelle für G' und G'' für die Vorhersage des Verlaufes benutzt werden.

The purpose of this work was to investigate the influence of selected parameters (binder, pigment, extender, matting agent, rheological additive) on the mechanical and rheological response of high solid coatings and to find the optimal formulation with the neural network model. The main influences of the parameters on the response were retrieved from linear polynomial models, but neural network models were used for optimal coating formulation prediction.

1 Introduction

Due to low molecular weight of the binders used in high solid coatings, flow control (sagging and levelling) is a critical quality parameter in any successful high solid coating. Interactions of all solid particles (pigment, extender, matting agent, rheological additive) with binders and solvents have a pronounced effect on the rheological behavior of the paint [1], [2].

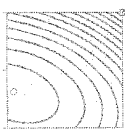
To investigate mutual chemical and physical interactions is a difficult task. Mechanical models (constitutive equations) allow us to investigate only a limited number of properties in a constrained region of parameters. For example, separate equations must be used for Newtonian and non-Newtonian fluids when shear stress is applied. With appropriate experimental design [3] and empirical models (polynomial, neural network) a system can be presented more adequately.

The obtained models allow us to investigate either each quality parameter (response) of the paint separately or all of them simultaneously (total quality response). For example, empirical models for τ_0 can be used for prediction of sagging and models for G' and G'' can be used for prediction of levelling.

2 Procedure

The procedure for the development of the new high solid formulation was as follows:

1. Selection of the parameters and responses
2. Selection of the adequate experimental design. In this case we had five parameters and we chose a constrained mixture design with 23 experiments.
2. Measurements
4. Neural network and polynomial modelling
5. Evaluation of results. The results obtained from both modelling techniques were validated and compared using statistical analysis (ANOVA analysis of variables).



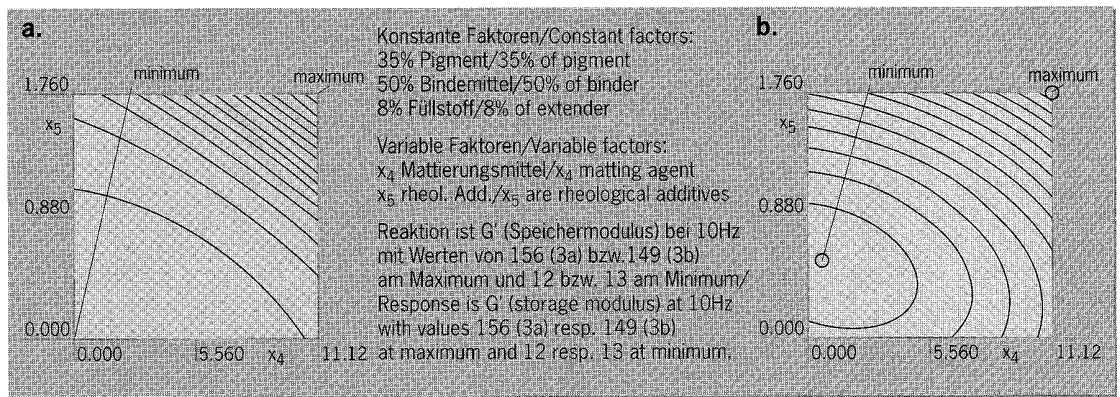
Dipl.-Ing. Chem. Nevenka Leskovšek

studierte Chemie an der Universität Ljubljana. Nach ihrer Spezialisierung in Polymerchemie am National Institute of Chemistry, Ljubljana, erfolgte die industrielle Erfahrung. Seit 1989 arbeitet sie bei der Color Company, wo sie sich auf High-Solid-Lacke spezialisierte.

studied Chemistry at the University of Ljubljana. She specialised in polymer chemistry at the National Institute of Chemistry, Ljubljana, followed by industrial experience. In 1989 she joined Color company where she specialises in high solid coatings.

Abb. 3:
Zweidimensionaler Querschnitt des neuronalen Netzwerkes (a) und des Polynom-Modelles (b) für Speichermodul G' bei 10 Hz. Das geeignetste Polynom-Modell war eine lineare Gleichung mit einigen gemischten und quadratischen Termen.

Fig. 3:
Two dimensional cross-section of neural network (a) and polynomial model (b) for storage modulus G' at 10 Hz. The most suitable polynomial model was linear equation with some mixed and quadratic terms.



und Speichermodul G' bei 10 Hz, aufgrund des größeren Anteils, nicht vernachlässigt werden darf. Die Beständigkeit gegenüber organischen Lösemitteln wird am meisten durch das rheologische Additiv (x_5), das Bindemittel (x_2) und das Pigment (x_1) beeinflusst.

Die Genauigkeit der durch das Modell vorhergesagten Eigenschaften hängt von der Genauigkeit der Messungen und von der Anzahl der Experimente ab. Die Genauigkeit der Vorhersagen kann mit statistischer Validierung der Modelle bestimmt werden. Für alle Polynome wurden die folgenden statistischen Werte berechnet: Fischer-Verhältnis, Bestimmungskoeffizient und Korrelationskoeffizient [3]. Die statistische Validierung zeigte, daß lineare Gleichungen des Typs (2) nicht komplex genug sind, um alle ausgewählten Eigenschaften zu beschreiben. Bezüglich der statistischen Validierung war das Polynom vom Typ der Gl. (3) das geeignetste, um die Mehrheit der rheologischen und mechanischen Eigenschaften zu beschreiben.

$$y = ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_5x_2 + gx_1x_3 + hx_1x_4 + ix_1x_5 + jx_2x_3 + kx_2x_4 + lx_2x_5 + mx_3x_4 + nx_3x_5 + ox_4x_5 \quad (3)$$

Für jede Eigenschaft des Lackes wurde ein Polynom-Modell gemacht und die Parameter (a-o) bestimmt. Um neun rheologische Eigenschaften und sieben mechanische Eigenschaften zu beschreiben, wurden 16 Polynom-Modelle benötigt.

5.2 Neuronale Netzwerk-Modelle

Das Ergebnis des trainierten neuronalen Netzwerkes ist das neuronale Netzwerk-Modell. Durch Benutzung zweier neuronaler Netzwerke erhielten die Autoren zwei neuronale Modelle; eins für mechanische Eigenschaften und das andere für rheologische Eigenschaften. Für Newtonsche und nicht-Newtonsche Lacke wurde das gleiche neuronale Netzwerk-Modell benutzt.

Die statistische Validierung der neuronalen Netzwerk-Modelle wurde auf die gleiche Weise wie im Falle der Polynom-Modelle durchgeführt.

5.3 Grafische Darstellung

Die grafische Darstellung der Modelle kann über Kontur- oder Reaktions-Oberflächen gemacht werden.

Konturen, die den Einfluß des Mattierungsmittels (x_4) und des rheologischen Additivs (x_5) auf G' bei 10 Hz zeigen, sind in Abb. 3 dargestellt. Der Unterschied zwischen Polynom- und neuronalen Modellen kann beobachtet werden. Von beiden Modellen ist es offen-

statistical validation it was established that the polynomial of type shown in eq. (3) was the most suitable to describe the majority of rheological and mechanical properties.

$$y = ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + ex_5 + fx_5x_2 + gx_1x_3 + hx_1x_4 + ix_1x_5 + jx_2x_3 + kx_2x_4 + lx_2x_5 + mx_3x_4 + nx_3x_5 + ox_4x_5 \quad (3)$$

For every property of the paint one polynomial model was used and parameters a-o were determined. To describe nine rheological properties and seven mechanical properties of the paints 16 polynomial models were needed.

5.2 Neural network models

The result of the training neural network is a neural network model. Using two neural networks we obtained two neural models, one for mechanical properties and the other for rheological properties. For Newtonian and non-Newtonian types of paints the same neural network model was used.

Statistical validation of the neural network model was done with the same procedure as the polynomial models.

5.3 Graphical representation

Graphical representation of the models can be made by contours or by response surface.

Contours showing influence of matting agent (x_4) and rheological additive (x_5) on G' at 10 Hz are presented in Fig. 3. The difference between polynomial and neural models can be observed. From both models it is obvious that the value of the storage modulus increases with matting agent (x_4) and rheological additive (x_5) content.

The area between the contours describes a group of formulations of paints with similar values of G'. Therefore, within this group of formulations the one that satisfies some other preferential conditions (cf. price) can be selected.

5.4 Advantages of empirical modelling

Empirical models simulate properties through the whole researched area of parameters. The researched area is limited to the lowest and highest values of the selected parameters. Every point in the model represents a paint formulation. This means that for every paint made from arbitrary formulations the mechanical and rheological properties can be predicted and vice versa.

sichtlich, daß der Wert des Speichermoduls mit dem Gehalt an Mattierungsmitteln (x_4) und rheologischem Additiv (x_5) steigt.

Die Fläche zwischen den Konturen beschreibt die Gruppe von Formulierungen der Lacke mit ähnlichen Werten von G' . Deshalb kann innerhalb dieser Gruppe von Formulierungen diejenige ausgewählt werden, die noch einige andere bevorzugte Bedingungen (z. B. Preis) erfüllt.

5.4 Vorteile des empirischen Modellierens

Empirische Modelle simulieren Eigenschaften im gesamten erforschten Gebiet der Faktoren. Das erforschte Gebiet wird begrenzt durch die kleinsten und größten Werte der selektierten Faktoren. Jeder Punkt in dem Modell repräsentiert die Formulierung des Lackes. Das heißt, daß für jeden Lack, der aus willkürlicher Formulierung gemacht wurde, die mechanischen und rheologischen Eigenschaften vorhergesagt werden können und umgekehrt.

Die Vorteile des empirischen Modellierens mit Polynomen und neuronalen Netzen sind folgende:

- mit linearen Gleichungen können die Haupteffekte der Faktoren auf die Eigenschaften bestimmt werden,
- für empirisches Modellieren ist die explizite Kenntnis von Konstitutiv-Gleichungen und/oder chemischen Strukturen der Komponenten nicht erforderlich,
- das gleiche empirische Modell ist einsetzbar für die Vorhersage rheologischer Eigenschaften von Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten,
- ein neuronales Netzwerk-Modell kann gleichzeitig verschiedene Eigenschaften simulieren,
- falls neue Experimente hinzukommen, kann dasselbe neuronale Netzwerk benutzt werden, nur re-trainiert.

6 Schlußfolgerungen

Die beschriebene Prozedur zur Modellierung stellt einen interessanten Weg dar, um eine umfassende Kenntnis des untersuchten Systems zu erhalten. Verschiedene mechanische und rheologische Eigenschaften können mit empirischen Modellen vorhergesagt werden. Außerdem läßt sich die optimale Formulierung eines Lackes leicht berechnen.

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Hilfe des Ministeriums für Wissenschaft und Technologie von Slowenien.



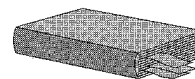
Advantages of empirical modelling with polynomials and neural networks are as follows:

- with linear equations the main effects of factors on properties can be determined,
- for empirical modelling explicate knowledge of constitutive equations and/or chemical structure of components is not required,
- the same empirical model is suitable for predicting rheological properties of Newtonian and non-Newtonian fluids,
- neural network models can simultaneously simulate several properties,
- if new experiments are added the same neural network can be used and only retrained.

6 Conclusions

The described procedure of modelling presents an interesting way to obtain wide knowledge of a system. Several mechanical and rheological properties can be predicted from empirical models. The optimal formulation of coating can also be easily obtained.

The authors gratefully acknowledge financial assistance by the Ministry of Science and Technology of Slovenia.



- [1] Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K.: "An Introduction to Rheology", Elsevier, Amsterdam (1989)
- [2] Schröder, J.: Rheology, Vol. 2 (1992), p. 40-47
- [3] Wadsworth, H.M. (Ed.): "Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientist", McGraw-Hill Publishing Comp. (1990)
- [4] Tušar, L.: PhD. Thesis
- [5] Tušar, M.; Zupan, J. and Gasteiger, J.: J. of Chemical Physics, 89 (1992), p. 1517-1529
- [6] Broten, G.S. and Wood, H.C.: Meas. Sci. Technol., 4 (1993), p. 1096-1105
- [7] Rumelhart, D.E.; McClelland, J.L.: the PDP Research Group. "Parallel Distributed Processing", The Press, Cambridge (1987)
- [8] Carpenter, W.C.; Barthelemy, J.-F.M.: Structural Optimization 5 (1993), p. 166-174