

Regression models for the prediction of high impact polystyrene properties using operational variables

Diana Soto, Jorge Alaña y Haydee Oliva

Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. E-mail: holiva@luz.edu.ve

Abstract

In this work, we proposed models based on multiple linear regression analysis and artificial neural networks in order to predict some properties used for the quality control of different grades of high impact polystyrenes. These models were based on recipes and operational conditions in an industrial plant. The properties considered were melt flow index, Izod impact resistance, yield stress, break stress, percent elongation. In validation, the sum of the squares errors were $38,4, 7,16 \times 10^3, 116$ and 103 for melt flow index, Izod impact resistance, yield stress and break stress, respectively. According to standardized coefficients of the regression equations, variables with most significant effects on the considered properties were the modifier concentration (tert-dodecylmercaptane), and lubricants (zinc stearate and mineral oil) concentrations. In the studied region, the performances of both models (linear regression and neural networks) were similar.

Key words: High impact polystyrene, artificial neural networks, multiple analysis regression.

Modelos de regresión para la predicción de propiedades de poliestireno de alto impacto usando variables operacionales

Resumen

En este trabajo, se proponen modelos neuronales y de regresión lineal multivariable para la predicción de algunas propiedades, empleadas para el control de calidad de diferentes grados de poliestireno de alto impacto (HIPS), a partir de las recetas y las condiciones operacionales en una planta industrial. Las propiedades consideradas fueron: índice de fluidez (*IF*), resistencia al impacto Izod (*IZOD*), resistencia a la fluencia (*RF*), resistencia a la ruptura (*RR*) y porcentaje de elongación (*PE*). En la validación se obtuvieron sumas de los errores al cuadrado de $38,4, 7,16 \times 10^3, 116$ y 103 para el índice de fluidez, resistencia al impacto Izod, resistencia a la fluencia y resistencia a la ruptura, respectivamente. El análisis de los coeficientes estandarizados de las ecuaciones de regresión indicó que las variables con mayor efecto sobre las propiedades fueron las concentraciones del agente de transferencia de cadena (tert-dodecilmercaptano) y de los lubricantes (estearato de zinc y aceite mineral). Los resultados obtenidos con los modelos neuronales y de regresión lineal fueron similares en la región operacional estudiada.

Palabras clave: Poliestireno de alto impacto, redes neuronales artificiales, regresión lineal múltiple.

Introducción

El poliestireno de alto impacto es un polímero heterofásico que consiste de una matriz de homopolímero de estireno, la cual contiene microgeles de caucho injertado y entrecruzado, en forma de partículas dispersas con un diámetro aproximado de 2 μm . La matriz, o fase de poliestireno, confiere al HIPS sus propiedades plásticas, tales como la dureza y elevados esfuerzos de tensión y flexión. La fase de caucho le proporciona sus propiedades elásticas, como son la resistencia al impacto y la alta elongación. La mejora en las propiedades se debe a la interacción química entre las cadenas de poliestireno injertadas y la fase gomosa, el entrecruzamiento químico del caucho, y la oclusión de PS en el interior de las partículas de caucho. Estos factores determinan la macroestructura y la morfología del HIPS y dependen, a su vez, de las condiciones de síntesis del polímero.

La síntesis industrial del HIPS se realiza en un proceso en masa. En la formulación, además del etilbenceno a bajas concentraciones usado como solvente, se incluyen otros componentes como: iniciador químico peroxoato de *ter*butilo (TBPO), para promover el injerto del estireno; modificador *tert*dodecilmercaptano (tDDM), para controlar el peso molecular; antioxidantes Polygard® e Irganox®, para prevenir la oxidación del caucho y la degradación térmica del polímero; aceite mineral y estearato de zinc, como lubricantes para controlar la viscosidad del fundido; colorante violeta, para contrarrestar la variación del

color ocasionada por los rayos UV o por el calor suministrado durante el procesamiento.

La Figura 1 muestra el diagrama simplificado de la planta. La reacción se lleva a cabo en dos etapas: la prepolimerización y la finalización. La prepolimerización tiene lugar con agitación y en presencia del iniciador químico, para facilitar el desarrollo de la estructura *salami* de las partículas de caucho. Este tipo de estructura se refiere a la presencia de múltiples oclusiones de poliestireno presentes en las partículas gomosas y resulta de los complejos fenómenos que tienen lugar durante esta etapa en la producción del material. En la etapa de finalización, la reacción ocurre principalmente por iniciación térmica del monómero, con mezclado suave para preservar la morfología y el tamaño de las partículas de caucho.

Las propiedades finales del HIPS, dependen de muchos factores, la mayoría de los cuales son interdependientes. Por esta razón, se han propuesto varias correlaciones empíricas entre las variables de operación, las propiedades morfológicas y moleculares y las propiedades mecánicas del HIPS [1-9].

Kravchenko y Yenalyev [8] propusieron un modelo de regresión lineal para estimar el contenido de monómero residual, la resistencia al impacto, el esfuerzo a la tracción y la elongación a la ruptura para muestras de 5 grados comerciales de HIPS con variaciones en el contenido de caucho, iniciador, estearato de butilo y estearato de zinc.

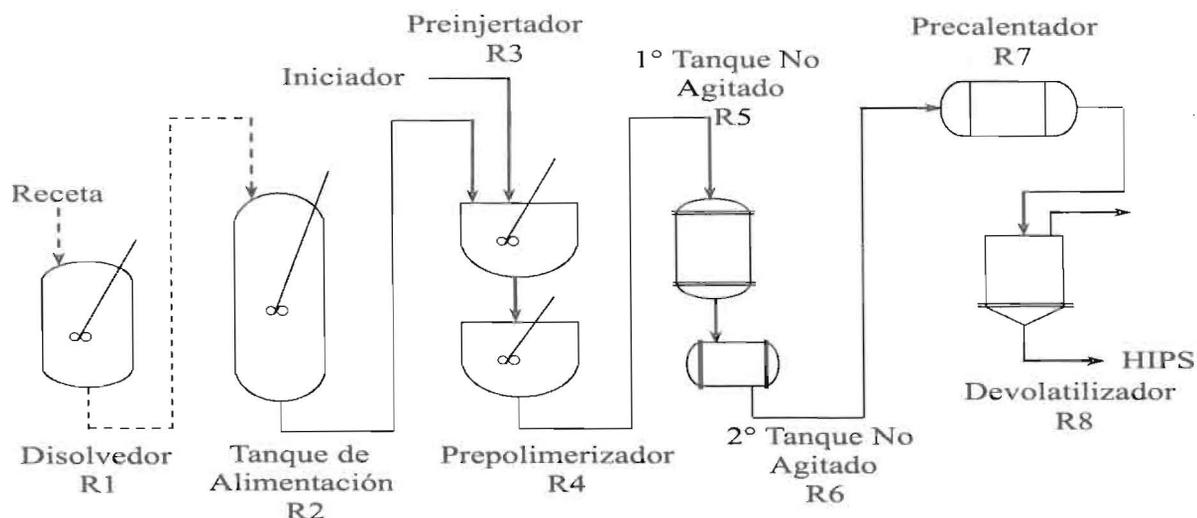


Figura 1. Proceso industrial continuo en masa para la producción de HIPS.

Oliva *et al.* [9] estudiaron el efecto de las concentraciones de aceite mineral, PB, iniciador TBPO y de la velocidad de agitación sobre algunas propiedades fisicoquímicas, morfológicas y mecánicas de HIPS sintetizados en masa a escala de laboratorio. Propusieron modelos de regresión lineal para el índice de injerto, diámetro promedio en volumen de las partículas de caucho, resistencia al impacto Izod, esfuerzo-deformación en tracción, resistencia al agrietamiento en ambientes agresivos (ESCR), índice de fluidez y temperatura de distorsión al calor.

Cheung Mui *et al.* [10] prepararon poliestirenos modificados con caucho, mediante un proceso de polimerización en masa con siete copolímeros butadieno-estireno de diferente microestructura química. La caracterización estructural y las pruebas mecánicas de los materiales mostraron que: a) aumentando la concentración de iniciador o la temperatura de polimerización, se obtienen materiales con una cantidad relativamente alta de PS soluble de bajo peso molecular (índice de injerto bajo) y con bajo índice de hinchamiento. b) la resistencia al impacto Izod y la elongación a la ruptura fueron favorecidas al aumentar el peso molecular de la matriz, el contenido de caucho y la extensión del injerto, debido a que todos estos factores propician el enredamiento entre las cadenas de los diferentes polímeros, mejorando la interacción entre las fases. c) la resistencia al impacto Izod aumentó con el contenido de geles (caucho + injerto). Este comportamiento fue explicado por el hecho de que el contenido de geles mejora la tendencia a la deformación plástica, absorbiendo la energía de impacto e incrementando la resistencia a la propagación de la fractura.

Recientemente, Díaz *et al.* [11] reportaron el efecto de la concentración de copolímeros de bloque estireno/butadieno (SBR), concentración de iniciador (BPO) y concentración de modificador (TDDM) sobre las propiedades de impacto del HIPS.

La mayoría de las correlaciones propuestas para el HIPS se basan en modelos de regresión lineal. Sin embargo, los procesos de polimerización presentan una dinámica muy compleja y, en general, son sistemas no-lineales. Las redes neuronales artificiales constituyen una alternativa con gran capacidad adaptativa como resultado

de las arquitecturas y algoritmos de aprendizaje inspirados en la organización y funcionalidad presentes en las neuronas del cerebro, y han comenzado a utilizarse recientemente para el modelamiento y control de este tipo de procesos. En este sentido, la mayor parte de las publicaciones relacionadas con polimerizaciones vinílicas, se refieren al uso de distintos tipos de redes como sensores virtuales en reactores de polimerización batch o semi-batch para predecir la conversión, pesos moleculares promedio o índice de fluidez de diferentes productos [12-17].

Los cambios en las variables operacionales del proceso de producción del HIPS, afectan las características moleculares y morfológicas, las cuales a su vez influyen sobre las propiedades mecánicas y de flujo de este material. Debido a que las variables que afectan estas propiedades no son independientes, la optimización de una propiedad puede resultar en detrimento de otras. La mayoría de los trabajos publicados sobre HIPS, se refieren al desarrollo de modelos de regresión lineal basados en muestras preparadas a nivel de laboratorio, en las cuales es posible aislar el efecto de alguna o algunas variables sobre las propiedades del HIPS. En este trabajo se utilizan modelos de regresión lineal y no lineal con la finalidad de establecer relaciones entre condiciones fáciles de medir en una planta industrial, tales como las variables del proceso y aquellas usadas para monitorear la calidad del producto final.

Modelos de Regresión Lineal y de Redes Neuronales

Los sistemas inferenciales son influenciados de manera significativa por la calidad de los datos utilizados, por lo cual, previo al desarrollo de los modelos, se realizó un pre-procesamiento que consistió en la obtención y acondicionamiento de los datos, y la selección tanto de las variables para el desarrollo de los modelos como de los subconjuntos de patrones usados para el ajuste (entrenamiento) y la validación.

Se investigaron cinco grados comerciales de poliestireno de alto impacto, designados como PS4000, PS4320, PS4600, PS4150, y PS4350, producidos por una empresa productora de poliestireno de alto impacto en la región. En la Tabla 1, junto con las recetas, se incluyen los inter-

Tabla 1
Variación de las condiciones operacionales, y de las propiedades mecánicas evaluadas para los grados investigados

Variables	Grado				
	PS4000	PS4320	PS4600	PS4150	PS4350
Condiciones Operacionales					
Receta, % en peso					
Estireno	79,49 [0,3294]	79,41 [1,026]	77,91 [1,250]	80,26 [0,7044]	77,25 [0,8128]
Etilbenceno	11,84 [8,108]	9,785 [9,908]	11,79 [8,108]	11,91 [8,101]	9,210 [14,42]
Polibutadieno (PB)	5,539 [11,09]	6,049 [2,109]	6,482 [4,503]	5,937 [5,260]	6,979 [13,98]
Aceite mineral (Ac. Min.)	2,805 [25,58]	4,426 [18,37]	3,621 [3,533]	1,659 [56,24]	6,190 [67,08]
Irganox®	0,08699 [68,97]	0,03875 [24,14]	0,04243 [17,24]	0,05134 [0,8746]	0,03940 [22,15]
Polygard®	0,1296 [40,38]	0,07926 [13,46]	0,08662 [5,769]	0,08731 [5,984]	0,07879 [13,18]
Tertdodecilmercaptano (tDDM)	0,01605 [52,42]	0,03567 [6,58]	0,01322 [60,63]	0,02498 [26,37]	0,07755 [133,9]
Estearato de Zinc (Est. Zinc)	0,06746 [26,92]	0,1462 [59,61]	0,0477 [48,07]	0,0480 [48,29]	0,1462 [61,08]
Colorante violeta	$2,663 \times 10^{-5}$ [0,0000]	$2,642 \times 10^{-5}$ [0,0000]	$2,652 \times 10^{-5}$ [0,0000]	$2,679 \times 10^{-5}$ [0,0000]	$2,618 \times 10^{-5}$ [0,0000]
Peroctoato de terbutilo (TBPO)	0,01910 [10,33]	0,02906 [37,50]	0,01038 [51,08]	0,02182 [1,83]	0,02632 [25,69]

Tabla 1. (Continuación)

Variables	Grado				
	PS4000	PS4320	PS4600	PS4150	PS4350
	Condiciones Operacionales				
Flujo, kg/h	4588-6684	5050-5635	4845-6600	4654-6630	4530-5823
T(R3), K	390-399	389-396	393-400	396-399	390-396
r.p.m.(R3) ^a	42-43	48-49	44-48	44-48	46-48
T(R4), K	393-399	392-399	394-400	397-399	393-398
r.p.m.(R4) ^a	64-72	63-64	66-78	56-62	61-63
T(R5), K	408-418	412-417	410-417	409-418	411-418
T(R6), K	421-430	424-429	421-443	421-436	423-430
T(R7) ^a , K	511-515	506-508	505-515	521-525	504-507
	Propiedades Mecánicas				
Índice de fluidez (IF), g/10 min	2,660-5,000	5,660-13,85	2,400-7,600	3,300-4,470	9,000-15,30
Resistencia al impacto IZOD, kJ/m	112,6-159,6	93,93-138,2	100,9-170,8	109,4-145,2	90,75-116,4
Resistencia a la fluencia (RF), MPa	20,16-29,65	15,46-23,08	19,01-28,09	21,63-25,51	13,06-18,42
Resistencia a la ruptura (RR), MPa	20,86-26,80	14,51-19,84	18,28-24,55	20,97-25,49	12,60-15,10
Porcentaje de elongación (PE), %	48-90	55-75	50-86	63-81	40-82

a: valores tomados de las directivas operacionales de la empresa. Los valores señalados entre corchetes indican la diferencia porcentual con respecto al valor medio del componente para los cinco grados.

valos de variación de las condiciones operacionales y las propiedades mecánicas para los grados investigados.

Para generar las bases de datos, se colectaron conjuntos de valores de propiedades mecánicas-condiciones operacionales a partir de los registros de control del proceso y de los reportes de calidad de la planta; los cuales corresponden a ciclos de producción en estado estacionario en el período de un año. Se eliminaron los datos incompletos y dudosos en cada grupo, es decir, se rechazaron los conjuntos de valores para los cuales se desconocían las propiedades mecánicas o las condiciones operacionales, y aquellos para los cuales los valores de las propiedades se encontraron fuera de los rangos de variación normal del grupo. Una vez realizado este acondicionamiento, los datos se mezclaron generándose una base de datos completa con 504 patrones.

Con el propósito de evitar los problemas de multicolinealidad y reducir el número de variables independientes en los modelos predictivos, se efectuó un análisis factorial. Se determinaron subconjuntos (factores) claramente diferenciados de las variables independientes correlacionadas entre sí. Posteriormente, se hizo la selección de la variable independiente de cada factor considerada en el modelo de regresión; mediante inspección de los coeficientes de la matriz de correlaciones entre las variables dependientes e independientes. De cada factor se seleccionó la variable independiente que con mayor probabilidad influye sobre la variable dependiente, es decir, aquella con el coeficiente de correlación más alto.

Tanto para las técnicas de regresión convencional como para los modelos neuronales, la separación de los subconjuntos de entrenamiento y de validación se realizó por grupo de datos (grados de polímero), y de manera aleatoria con respecto a su secuencia en el tiempo, para asegurar que cada subconjunto contuviese valores dentro de los límites de variación de la información. Este criterio también se aplicó para garantizar el suministro de la información significativa requerida durante la etapa de aprendizaje, y llevar a cabo la fase de prueba con datos no usados para el ajuste del modelo predictivo, pero con características similares a los usados en el entrenamiento [14]. Se siguió el criterio recomendado por Filho *et al.* [15], según el cual el subconjunto de

entrenamiento debe representar cerca del 80% del total de los datos.

Las etapas involucradas en los análisis de regresión, es decir, definición del modelo, estimación de los parámetros, aplicación de las pruebas F y t, y análisis de los residuales, fueron desarrolladas mediante un software estadístico. La estimación y validación de los parámetros de los modelos neuronales se realizaron con el programa para identificación de sistemas multivariable desarrollado por Guarucano [18].

Se probaron redes del tipo retroalimentadas con una o dos capas ocultas, variando tanto la función de activación (logaritmo sigmoideal ó *logsig* y tangente sigmoideal ó *tansig*) como el número de neuronas, debido a que estas arquitecturas han producido buenos resultados para procesos químicos en estado estacionario [19-21] y en el modelado de procesos de polimerización [15-16]. Las ecuaciones que representan estas funciones de activación son:

$$\log \text{sig}(n) = \frac{1}{1 + e^{-n}} \quad \text{tan sig}(n) = \frac{2}{1 + e^{-2n}} - 1 \quad (1)$$

donde n es el elemento de activación $= \sum_{i=1}^m w_i x_i$, w_i representa los pesos y x_i son las entradas de cada neurona.

Para determinar el número de neuronas se empleó la regla de validación cruzada, realizando el entrenamiento de manera supervisada, utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt en la determinación de los pesos y sesgos.

Resultados y Discusión

Selección de las variables

En la Tabla 1 se muestran las cantidades de cada componente en la receta para los cinco grados de HIPS investigados. Las cantidades de colorante violeta, etilbenceno y de estireno son casi iguales para todos los grados, por lo cual estas variables no se consideraron en el desarrollo de los modelos.

Como primer paso para definir el modelo general para las propiedades en función de las condiciones operacionales, se extrajeron cuatro factores mediante el análisis de componentes

principales y rotados con el modelo de normalización varimax. La Tabla 2 muestra la matriz de coeficientes resultante del análisis factorial. Aquellas que presentan coeficientes de correlación mayores que 0,75 y señaladas con los superíndices a-d para los factores 1-4, respectivamente, están correlacionadas entre sí. Por tanto, se seleccionó solo una de ellas para el desarrollo de los modelos.

Se identificó una relación lineal entre las cantidades de Irganox[®], Polygard[®] y caucho, a través del factor 1. Esta agrupación resulta razonable, ya que éstos agentes antioxidantes se incluyen en la receta para prevenir la oxidación del caucho y la degradación térmica del material.

El factor 2 reflejó una dependencia entre el contenido de aceite mineral y el estearato de zinc,

ya que ambos componentes se adicionan a la mezcla de reacción como controladores de la viscosidad, dependiendo de la aplicación de cada grado. La inclusión de la temperatura en el precalentador, $T(R7)$, en este factor también se justifica; puesto que la misma afecta notablemente la viscosidad y las propiedades del material por ser la temperatura más elevada en el proceso.

Se determinó una relación inversa, a partir del factor 3, entre la cantidad de iniciador $TBPO$ y la velocidad de agitación en la primera etapa de polimerización, $r.p.m.(R4)$. Esto se explica en términos del efecto que causan estas variables sobre el diámetro de las partículas de caucho. Cuando la concentración de iniciador en el preinjetador R3 es alta, tiende a disminuir el diámetro de partícula [9], por lo cual se disminuye la velocidad de

Tabla 2
Análisis factorial para las condiciones operacionales

Variable	Factores			
	1	2	3	4
<i>PB</i>	0,953 ^a	-0,231		
<i>Ac. Min.</i>	0,567	-0,765 ^b		0,207
<i>Irganox[®]</i>	-0,989 ^a			
<i>Polygard[®]</i>	-0,988 ^a			
<i>tDDM</i>	0,322	-0,473	0,699	0,264
<i>Est. Zinc.</i>		-0,754 ^b	0,520	
<i>TBPO</i>	-0,361	-0,183	0,857 ^c	0,252
<i>Flujo</i>		0,410	-0,182	0,790 ^d
<i>T(R3)</i>		0,650	-0,631	0,327
<i>r.p.m.(R3)</i>	0,616	0,119		0,656
<i>T(R4)</i>	0,170	0,646	-0,362	0,321
<i>r.p.m.(R4)</i>	-0,101		-0,905 ^c	0,318
<i>T(R5)</i>			0,139	0,751 ^d
<i>T(R6)</i>		-0,215		0,511
<i>T(R7)</i>		0,955 ^b		
<i>Autovalor</i>	3,844	3,419	2,917	2,376
% de la varianza explicado	25,624	22,791	19,445	15,841
% de la varianza acumulado	25,624	48,415	67,861	83,701

a,b,c,d: variables correlacionadas en los factores 1,2,3 y 4, respectivamente.

Método de Extracción: Análisis de Componentes Principales. Modelo de Rotación: Normalización Varimax.

agitación en la etapa posterior R4 para propiciar la coalescencia de las partículas pequeñas y obtener una distribución de diámetros adecuada.

A través del factor 4 resultaron correlacionadas la temperatura en el primer reactor no agitado R5 y el flujo. En este reactor la reacción ocurre por intercambio de calor entre el prepolímero que va cayendo por gravedad y el aceite térmico que circula por el interior de los tubos. Por esta razón la temperatura se ajusta en función del flujo del proceso, para garantizar el tiempo de residencia necesario para obtener la conversión requerida a la salida de este reactor.

Modelo de regresión lineal

La selección de la variable más significativa para cada propiedad, dentro de los factores resultantes del análisis previo, se realizó mediante la inspección de la matriz de correlaciones de Pearson, mostrada en la Tabla 3. Adicionalmente, se incluyeron en el modelo aquellas

variables que no presentaron problemas de multicolinealidad.

El modelo general planteado fue el siguiente,

$$Y = a + b \cdot tDDM + c \cdot Est. Zinc + d \cdot PB + e \cdot TBPO + f \cdot Ac. Min. + g \cdot T(R3) + h \cdot r.p.m.(R3) + i \cdot T(R4) + j \cdot T(R5) + k \cdot T(R6) \quad (2)$$

donde: Y es la propiedad mecánica y a, b,...k: son los coeficientes de la regresión.

En este trabajo se consideraron adecuadas aquellas relaciones funcionales con R^2 superiores a 0,60 [6, 9], F calculados mayores que los correspondientes F tabulados, y con estadísticos de Durbin-Watson entre 1,25 y 2,75. La validez de estas pruebas se justifica debido a que los datos corresponden a valores aleatorios de variables independientes.

En la Tabla 4 se resumen los modelos y las pruebas estadísticas para este sistema. De

Tabla 3
Correlaciones de Pearson entre las condiciones operacionales y las propiedades mecánicas

Condiciones Operacionales	Propiedades mecánicas				
	IF	IZOD	RF	RR	PE
PB	0,418 ^a	0,148 ^a	-0,648 ^a	-0,709 ^a	-0,295 ^a
Ac. Min.	0,756	-0,211	-0,821 ^b	-0,883 ^b	-0,403 ^b
Irganox [®]	-0,308	-0,114	0,530	0,603	0,231
Polygard [®]	-0,350	-0,095	0,539	0,607	0,242
tDDM	0,959	-0,605	-0,738	-0,746	-0,415
Est. Zinc	0,890 ^b	-0,639 ^b	-0,628	-0,657	-0,352
TBPO	0,607 ^c	-0,695 ^c	-0,198 ^c	-0,176 ^c	-0,162 ^c
Flujo	-0,099	-0,069	-0,062	-0,013	-0,007
T(R3)	-0,668	0,501	0,478	0,485	0,331
r.p.m.(R3)	0,345	-0,130	-0,500	-0,544	-0,209
T(R4)	-0,367	0,339	0,234	0,213	0,196
r.p.m.(R4)	-0,483	0,422	0,162	0,141	0,140
T(R5)	0,294 ^d	-0,261 ^d	-0,275 ^d	-0,244 ^d	-0,063 ^d
T(R6)	0,208	-0,270	-0,308	-0,219	-0,138
T(R7)	-0,559	0,185	0,537	0,597	0,266

a,b,c y d: coeficientes más elevados para los factores 1,2,3 y 4, respectivamente.

Tabla 4
Análisis de regresión lineal para las propiedades mecánicas

Y	a	b <i>tDDM</i> ^m	c Est. Zinc ^m	d PB	e TBPO	f Ac. Min. ^m	g T(R3)	h r.p.m.(R3)	i T(R4)	j T(R5)	k T(R6)	Estadísticos		
												R ²	D-W	F _{401;0,95}
IF	-18,4	98,0 [0,562]	32,5 [0,337]	0,819 [0,151]			-0,129 [-0,109]		0,120 [0,066]	0,041 [0,027]		0,963	1,62	1,73×10 ³
IZOD	3,37×10 ²	-6,36×10 ² [-0,576]	89,8 [0,147]	10,8 [0,313]	-9,11×10 ² [-0,297]			-1,95 [-0,180]	1,65 [0,145]		-1,91 [-0,198]	0,656	1,07	1,10×10 ²
RF	55,2	-72,5 [-0,496]			73,3 [0,181]	-0,858 [-0,364]		-0,318 [-0,222]	0,117 [0,077]		-0,146 [-0,114]	0,789	1,03	2,50×10 ²
RR	11,9	-36,9 [-0,218]		-0,558 [-0,106]		-1,46 [-0,537]	0,091 [0,079]	-0,379 [-0,228]				0,871	1,32	5,41×10 ²
PE	2,42×10 ²	-1,40×10 ² [-0,320]				-1,47 [-0,208]					-0,385 [-0,101]	0,267	1,51	48,3

Modelo: $Y = a + b \cdot tDDM + c \cdot Est. Zinc + d \cdot PB + e \cdot TBPO + f \cdot Ac. Min. + g \cdot T(R3) + h \cdot r.p.m.(R3) + i \cdot T(R4) + j \cdot T(R5) + k \cdot T(R6)$

Los números debajo entre corchetes indican los valores de los coeficientes estandarizados.

R²: Coeficiente de Determinación.

D-W: Estadístico de Durbin-Watson.

F_{401;0,95}: Prueba F para la ecuación de Regresión (401 grados de libertad y 95% de confianza).

Los F tabulados están entre 2,020 y 2,600.

m: variables operacionales más significativas (mayores coeficientes estandarizados).

acuerdo con los criterios antes mencionados, las correlaciones fueron adecuadas para el índice de fluidez, resistencia al impacto Izod, resistencia a la fluencia y resistencia a la ruptura, no así para el porcentaje de elongación.

Para los modelos de resistencia al impacto Izod y resistencia a la fluencia se obtuvieron valores del estadístico de Durban-Watson de 1,07 y 1,03, respectivamente, por lo cual, de acuerdo con los criterios establecidos previamente, la prueba no es concluyente. La independencia de los errores se confirmó, por tanto, mediante los gráficos de los residuales *vs.* las estimaciones, mostrados en la Figura 2.

Se comprobó el poder predictivo de los modelos utilizando el subconjunto de validación. En la Figura 3, se presenta un ejemplo de los gráficos de

dispersión y de secuencia para la resistencia al impacto Izod. La predicción de las propiedades para el subconjunto de validación utilizando los modelos adecuados, resultó en sumas de los errores al cuadrado de $38,4$, $7,16 \times 10^3$, 116 y 103 para el índice de fluidez, resistencia al impacto Izod, resistencia a la fluencia y resistencia a la ruptura, respectivamente. Estos valores demuestran que las expresiones pueden utilizarse para predecir, de manera satisfactoria, las propiedades mecánicas y de flujo dentro de los límites de variación de las condiciones operacionales investigadas.

La inspección de los coeficientes estandarizados (Tabla 4) permitió evaluar los efectos más significativos de las condiciones operacionales sobre las propiedades mecánicas estudiadas. A continuación se discuten algunos de ellos.

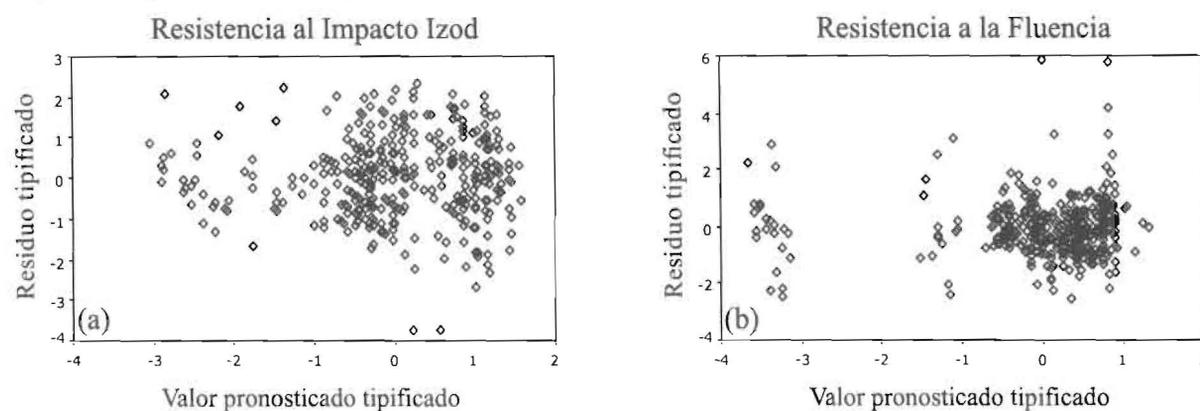


Figura 2. Diagramas de dispersión de los residuales *versus* las estimaciones para los modelos de (a) resistencia al impacto Izod y (b) resistencia a la fluencia.

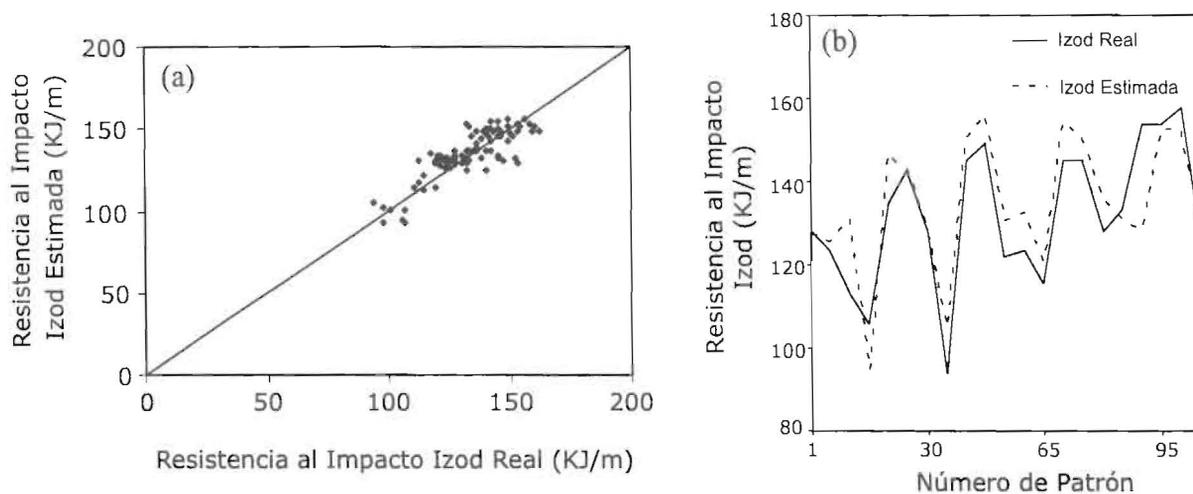


Figura 3. Gráficos (a) de dispersión y (b) de secuencia de los valores estimados con el modelo de regresión y los valores medidos de resistencia al impacto Izod. Etapa de validación.

El índice de fluidez puede controlarse mediante la manipulación del peso molecular y/o a través de la adición de lubricantes que actúan como plastificantes del material. Al incrementar los contenidos de *tDDM* y de estearato de zinc, disminuyó significativamente el índice de fluidez, debido al efecto de estos dos factores sobre la viscosidad. El primero por su influencia sobre el peso molecular y el segundo, por su acción como lubricante interno.

La variable con mayor influencia sobre la resistencia al impacto Izod, fue el contenido de modificador *tDDM*. Al aumentar la cantidad del agente de transferencia, disminuyó la resistencia al impacto Izod. Este resultado puede atribuirse a la reducción del peso molecular de la matriz de homopolímero de estireno, y de las ramas de PS injertadas producida por el modificador. Además, la disminución en el peso molecular, afecta la viscosidad del medio durante el periodo de inversión de fases, cambiando las relaciones de viscosidad entre las fases y el esfuerzo de cizalla en el reactor. La combinación de estos efectos afecta a la eficiencia de injerto y al diámetro de las partículas. Kekhaiov y Mikhnev [22] encontraron resultados similares.

Un incremento en el contenido de estearato de zinc causó un aumento en la resistencia al impacto, resultado concordante con el encontrado por Kravchenko y Yenalyev [8]. Como se mencionó anteriormente, el contenido de estearato está asociado con el del aceite mineral. Ambos, actúan como plastificantes mejorando la resistencia al impacto Izod [23].

Tal como se esperaba, un incremento en el contenido de caucho causó un aumento en la resistencia al impacto.

En el caso del *TBPO*, existe interacción entre varios efectos. Por un lado, la formación de copolímero de injerto favorece la tendencia a la deformación plástica por absorción de la energía de impacto aumentando la resistencia a la propagación de la fractura [10]. Por lo tanto, se esperaría un aumento en la resistencia al impacto Izod al incrementar el contenido de iniciador. Por otra parte, la posible reducción en el diámetro de partículas gomosas [11] generada por el efecto emulsificante del copolímero de injerto, aunado al detrimento del peso molecular al aumentar la concentración de iniciador, causaría una disminu-

ción en el IZOD. El resultado obtenido indica el predominio del segundo efecto.

Otra variable que influye directamente sobre el tamaño de partícula y por ende, sobre la resistencia al impacto es la velocidad de agitación [24]. Al incrementar la velocidad de agitación en el preinjertador, *r.p.m.(R3)*, disminuyó la resistencia al impacto, debido a la reducción en el tamaño de las partículas de caucho. Estos resultados concuerdan con los reportados por Silberberg y Han [25] quienes encontraron que la absorción de energía aumenta con el tamaño de las partículas en las pruebas de alta intensidad, como las de impacto.

Las variables más significativas para la resistencia a la fluencia, resistencia a la ruptura y porcentaje de elongación fueron los contenidos de agente de transferencia de cadena y aceite mineral. Ambos factores causaron una disminución en las tres propiedades. El efecto del contenido de *tDDM* puede atribuirse a la disminución del peso molecular de la matriz de PS. Las cadenas de bajo peso molecular, podrían actuar como plastificante, reduciendo la rigidez del producto. Por otra parte, Oliva *et al.* [9] encontraron que tanto el esfuerzo de fluencia como el esfuerzo de ruptura fueron sensibles a la variación en la concentración de aceite mineral y explican que este aditivo favorece la plastificación de las fibrillas de las 'crazes' reduciendo su resistencia.

Modelos de redes neuronales

En la Tabla 5 se comparan los resultados de la aplicación de las funciones de activación *logsig* y *tansig*. Se seleccionó esta última porque, para todas las propiedades, se minimizó la suma de los errores al cuadrado con la topología más sencilla al emplear esta función de activación. Se construyó un modelo para cada propiedad por separado, con el propósito de reducir los tiempos requeridos para el entrenamiento. Para todos los modelos, se probaron distintas topologías variando el número de capas ocultas. Se seleccionaron aquellos que tuvieron las menores sumas de los errores al cuadrado (SSE), y los mayores R^2 , sin sobreajuste.

Se probaron los modelos incluyendo a) todas las variables en la receta (exceptuando el colorante) y de operación (17 neuronas en la capa de entrada) y b) solo aquellas variables que resul-

Tabla 5
Comparación del desempeño de los modelos neuronales para las propiedades mecánicas

Propiedad	logsig			tansig		
	Neuronas	SSE		Neuronas	SSE	
		Entrenamiento	Validación		Entrenamiento	Validación
IF	4	83,3	43,5	4	32,9	97,4
	5	35,9	48,7	5	18,2	46,3
	6	63,4	66,1	6	19,8	150
IZOD	5	$2,95 \times 10^4$	$2,22 \times 10^4$	3	$3,48 \times 10^4$	$1,35 \times 10^4$
	6	$2,59 \times 10^4$	$1,87 \times 10^4$	4	$2,68 \times 10^4$	$1,72 \times 10^4$
	7	$1,94 \times 10^4$	$2,67 \times 10^4$	5	$2,43 \times 10^4$	$2,40 \times 10^4$
RF	6	227	151	5	241	157
	7	292	130	6	272	148
	8	193	177	7	214	163
RR	4	273	92	3	275	159
	5	240	110	4	252	106
	6	236	121	5	224	116

taron más significativas para cada propiedad de acuerdo al análisis de regresión efectuado previamente. En la Tabla 6 se comparan los resultados obtenidos en ambos casos. Se observa que la disminución del número de variables de entrada en el modelo, no modifica apreciablemente los parámetros estadísticos para las topologías probadas (SSE y R^2), reduciéndose notablemente los tiempos de entrenamiento respecto al modelo donde se consideraron todas las variables en las capas de entrada.

En la Tabla 7 se comparan los modelos propuestos. Si bien se esperaba que el modelo basado en redes fuera más efectivo para el sistema estudiado, los resultados para ambos sistemas fueron semejantes. Esta similitud obedece a que los cambios que experimentan las variables operacionales para los estados estacionarios estudiados son leves, razón por la cual en esa región el proceso se comporta linealmente.

Conclusiones

Los modelos propuestos, basados en regresiones lineales y redes neuronales, mostraron

capacidades predictivas similares para los estados estacionarios estudiados. Las variables con mayor efecto sobre las propiedades consideradas fueron las concentraciones del agente de transferencia de cadena (tert-dodecilmercaptano) y de los lubricantes (estearato de zinc y aceite mineral). La concentración de TBPO, si bien tiene un efecto importante en las propiedades de este material, los cambios en esta variable a nivel operacional, ejercieron solo una influencia moderada sobre las propiedades mecánicas para los grados de HIPS estudiados.

En futuros trabajos se incorporará la información para otros grados que presenten mayores cambios a nivel de propiedades y de condiciones operacionales, para evaluar el desempeño de las redes neuronales y su capacidad adaptativa a nuevas condiciones en la planta.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (Condes-LUZ) y al Proyecto de Cooperación Internacional PI 20040000039 FONACIT-CONICET, por el apoyo

Tabla 6
Resumen de los modelos neuronales para las propiedades mecánicas

Propiedad	Todas las variables							Variables significativas						
	Neuronas		Entrenamiento			Validación		Neuronas		Entrenamiento			Validación	
	Ent. ^g	Oc. ^h	SSE	R ²	t (s)	SSE	R ²	Ent. ^g	Oc. ^h	SSE	R ²	t (s)	SSE	R ²
<i>IF</i> ^a	17 ^b	5	18,2	0,994	48,2	46,3	0,878	6 ^c	4	37,6	0,973	7,7	47,7	0,900
<i>IZOD</i> ^a	17 ^b	4	2,68 × 10 ⁴	0,761	30,1	1,72 × 10 ⁴	0,800	7 ^d	5	2,99 × 10 ⁴	0,737	12,3	8,88 × 10 ³	0,736
<i>RF</i> ^a	17 ^b	6	272	0,864	69,6	148	0,799	6 ^e	6	294	0,853	13,9	121	0,744
<i>RR</i> ^a	17 ^b	4	252	0,906	30,0	106	0,891	5 ^f	4	288	0,893	8,7	128	0,851

SSE: suma de los errores al cuadrado

R²: coeficiente de determinación

t(s): tiempo de entrenamiento en segundos

a: función de activación tangente hiperbólica, una (1) neurona en la capa de salida

b: variables de entrada: todas las variables operacionales (Tabla 3), excepto el colorante violeta

c: variables de entrada: T(R3), T(R4), T(R5), PB, tDDM, Est. Zinc

d: variables de entrada: r.p.m.(R3), T(R4), T(R6), PB, tDDM, Est. Zinc, TBPO

e: variables de entrada: r.p.m.(R3), T(R4), T(R6), Ac. Min., tDDM, TBPO

f: variables de entrada: T(R3), r.p.m.(R3), PB, Ac. Min., tDDM

g,h: número de neuronas en la capa de entrada y en la capa oculta, respectivamente.

Tabla 7
Comparación de los modelos predictivos para las propiedades mecánicas

Propiedad	Análisis de Regresión				Redes Neuronales			
	Entrenamiento		Validación		Entrenamiento		Validación	
	SSE	R ²						
<i>IF</i>	106	0,963	38,4	0,955	37,6	0,973	47,7	0,900
<i>IZOD</i>	5,93 × 10 ⁴	0,656	7,16 × 10 ⁴	0,708	2,99 × 10 ⁴	0,737	8,88 × 10 ³	0,736
<i>RF</i>	418	0,789	116	0,771	294	0,853	121	0,744
<i>RR</i>	353	0,871	103	0,870	288	0,893	128	0,851

SSE: suma de los errores al cuadrado

R²: coeficiente de correlación

económico. A Estirenos del Zulia, C.A. y especialmente, al Ing. J. Perozo por permitir el acceso a la información de la planta.

Referencias Bibliográficas

1. Yenalyev V., Melnichenko V., Noskova N., Bovkunenko O., Yegorova C., Podosenova N. and Budtov V.: "Initiated Styrene Copolymerization with Rubber I. Studying Polystyrene Grafting to Rubber and Molecular Weight Characteristics of Homopolystyrene Matriz". *Org. Coat. and Plas. Chem.*, Vol. 40, (1979) 841-847.
2. Yenalyev V., Noskova N., Melnichenko V., Zhrauel, Y. and Bulatova, V.: "Initiated Styrene Copolymerization with Rubber II. Relationship between Polymer Morphology and Synthesis Conditions". *Org. Coat. and Plas. Chem.*, Vol. 40, (1979) 848-853.
3. Yenalyev V., Melnichenko V., Noskova N., Bovkunenko O. and Shelest A.: "Initiated Styrene Copolymerization with Rubber III. The Process Peculiarities Conditioned by the Presence of Aliphatic Mercaptans". *Org. Coat. and Plas. Chem.*, Vol. 40, (1979) 854-859.
4. Yenalyev V., Noskova N., Melnichenko V., Bovkunenko O. and Bulatova, V.: "On the Influence of the Initial Stages of Styrene Copolymerization with Polybutadiene on High Impact Polystyrene Morphology". *Polym. Sci. and Tech.*, Vol. 20, (1983) 39-44.
5. Yenalyev V., Noskova N. and Kravchenko B.: "Modification of Polystyrene with Polybutadiene and the Method of Studying Morphology of the Obtained Multiphase High Impact Systems". *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, (1975) 308-312.
6. Van Dyke J.: "The Effect of Rubber Phase Structure on Physical Properties in High Impact Polystyrene". PRI Conference, Brussels, Belgium. (1976).
7. Yenalyev V., Melnichenko V., Bovkunenko O., Shelest A., Tchalaya N. and Yegorova Y.: "On the Correlation of Mechanical Properties of High Impact Polystyrene with its Morphology, Molecular Weight Characteristics and Extrusion Conditions". *Org. Coat. and Plas. Chem.*, Vol. 45, (1981) 388-393.
8. Kravchenko B. and Yenalyev V.: "Investigation of the Influence of the Initial Reagents on the Properties of High Impact Polystyrene by means of Mathematical Statistics". *Properties of Plastics*, (1973) 31-33.
9. Oliva H., Pariacano G. y Polo J.: "Efectos de Algunas Variables Operacionales sobre las Propiedades Morfológicas y Mecánicas del Poliestireno de Alto Impacto". *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 16, (1993) 43-57.
10. Cheung Mui E., Berko V., Fellers J. and White J.: "Interaction Polymerization Conditions, Structural Variables, and Mechanical Properties of Rubber-Modified Plastics Produced from Bulk Polymerized Styrene/Poly(Butadiene-co-Styrene)". *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 27, (1982) 1395-1407.
11. Díaz R., Morales G., Flores R., y Montalvo A.: "Síntesis de Poliestireno de Alto Impacto: Relación Tamaño de Partícula/Adhesión Interfacial-Resistencia al Impacto". Libro de Resúmenes. VIII Simposio Latinoamericano de Polímeros, (2002) 536-537.
12. Nascimento C. and Giudici R.: "Neural Network Based Approach for Optimisation Applied to an Industrial Nylon-6,6 Polymerisation Process". *Comp. Chem. Engng.*, Vol. 22, Suppl, (1998) S595-S600.
13. Meert K. and Rijckaert M.: "Intelligent Modeling in the Chemical Process Industry with Neural Networks: a Case Study". *Comp. Chem. Engng.*, Vol. 22, Suppl, (1998) S587-S593.
14. Rallo R., Ferre-Giné J., Arenas A. and Giralt F.: "Neural Virtual Sensor for the Inferential Prediction of Product Quality from Process Variables". *Comp. Chem. Engng.*, Vol. 26, (2002) 1735-1754.
15. Filho J., Rocha L. and Nascimento C.: "Modelagem de um Reator Industrial de Polipropileno via Redes Neurais". *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, (2003) 820-824.
16. Curteanu S., León F. and Gálea D.: "Neural Network Models for Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate". [Full length ar-

- ticle on line] e-mail: scurtean@ch.tuiasi.ro (2003).
17. Zhang J.: "Inferential estimation quality using bootstrap aggregated neural networks". *Neural Networks*, Vol. 12, (1999) 927-938.
 18. Guarucano L.: "Identificación de un Modelo Matemático no Paramétrico para la Predicción de Conversión en Hornos de Pirólisis Pertenecientes a una Planta de Olefinas". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. (2002).
 19. Nahas E., Henson M. and Seborg D.: "Nonlinear Internal Model Control Strategy for Neural Network Models". *Comp. Chem. Engng.*, Vol. 16, (1992) 1039-1057.
 20. Di Massimo C., Montague G., Willis M., Tham M. and Morris A.: "Towards Improved Penicillin Fermentation via Artificial Neural Networks". *Comp. Chem. Engng.*, Vol. 16, (1992) 283-291.
 21. Wang H., Oh Y. and Sup Yoon E.: "Strategies for Modeling and Control of Nonlinear Chemical Processes using Neural Networks". *Comp. Chem. Engng.*, Vol. 22, Suppl, (1998) S823-S826.
 22. Kekhaiov D. and Mikhnev B.: "Correlation of Conditions of Polymerization of High-Impact Polystyrene with the Parameters of the Two Disperse Phases and the Properties". *Int. Polym. Sci. and Tech.*, Vol. 12, (1985) T/70-T/72.
 23. Mark H., Bikales N., Overbenger C. and Menges G.: "Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng". John Wiley & Sons, New York, (1985) 88-97.
 24. Riess G. and Gaillard P.: "Preparation of Rubber-modified Polystyrene: Influence of the Reaction Conditions on Phase Inversion and Morphology". Reichert & Geiseler Eds.; Hanser, Munich, (1983) 221-236.
 25. Silberberg J. and Han C.: "The effect of rubber Particle Size on the Mechanical Properties of High-Impact Polystyrene". *J. of Appl. Polym. Sci.* Vol. 22 (1978) 599-609.

Recibido el 19 de Septiembre de 2005

En forma revisada el 29 de Mayo de 2006