

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE COMPOSITES A PARTIR
DE POLIURETANO Y FIBRA DE VIDRIO PARA SU APLICACIÓN EN
REPARACIÓN DE TUBERIAS METÁLICAS.

EDWIN ALIRIO CUADROS VARGAS
JOAN ALEJANDRO VARGAS CARVAJAL

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2015

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE COMPOSITES A PARTIR
DE POLIURETANO Y FIBRA DE VIDRIO PARA SU APLICACIÓN EN
REPARACIÓN DE TUBERIAS METÁLICAS.

EDWIN ALIRIO CUADROS VARGAS
JOAN ALEJANDRO VARGAS CARVAJAL

Trabajo de grado para optar al título de

Ingeniero Químico

Director:

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, PhD

Codirectora:

BELKYS JOHANA POLO CAMBRONELL

Ingeniera Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2015

DEDICATORIA

Díos por su infinito amor, su bondad, sus bendiciones y Por una oportunidad más de vida, porque él me ha permitido vivir a pesar de un trágico accidente y mi dificultada salud médica, aun así, él me permitió culminar mis sueños, guiando mis pasos, superando pruebas, preparándome el camino que tiene preparado para mí en la vida y porque ha sido mi refugio y fortaleza en todo momento.

A Elida Vargas, mi Amada y querida madre que con esfuerzo y dedicación me ha puesto donde estoy en la vida, a ella le debo la vida y todo lo que soy.

A mis Hermanos Julieth y Ferney porque siempre han estado conmigo durante la búsqueda de mis sueños.

A Enid Cuadros, mi tía, que ha sido como el padre que nunca tuve y además mi hada madrina, gracias por todo tu amor y tu apoyo.

A Fernando Herrera, mi mejor amigo y más fiel compañía durante y después de todo mi proceso médico, gracias por tu incondicionalidad y tu enorme cariño.

A Joan Vargas mi compañero de tesis quien a pesar de todo nunca me dio la espalda y me apoyo mientras yo me recuperar de mis procesos quirúrgicos y terapéuticos.

A ustedes porque con su ayuda, cariño y compañía ha formado parte de mi lucha, de mi crecimiento personal e intelectual durante mi estancia en la universidad, ahora juntos estamos logrando uno de los sueños más anhelados en mi vida y en mi carrera.

Edwín Cuadros

A Dios por darme la fuerza necesaria para culminar esta etapa de mi vida y no permitirme desfallecer a pesar de las dificultades.

A mis padres Rolfe Vargas y Gloria Carvajal, por su apoyo incondicional, sus consejos, y su infinito amor.

A mis hermanas Jeimy y Juliana por su cariño, acompañamiento y creer en mí.

A mis compañeros de carrera con quienes viví buenos y malos momentos en esta etapa de mi vida.

A mi compañero Edwin Cuadros por su ayuda y compañía en el final de este camino.

Y a todas esas personas que han creído en mí dándome su apoyo y estar allí en los momentos más difíciles.

Joan Alejandro Vargas Carvajal

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por permitirnos forjar nuestros conocimientos en esta gran institución.

Al Dr. Gustavo Emilio Ramírez Caballero por acogernos en su Grupo de Investigación en Polímeros (GIP), por su incondicional apoyo y su constante disponibilidad en cada una de las etapas de la presente investigación.

A la Ing. Belkis Polo Cambronell por la orientación, la ayuda brindada y por compartir con nosotros los conocimientos aportados en este trabajo.

A la Ing. Jenny Carolina Osma Afanador por su colaboración, excelente disposición y dedicación absoluta para culminar con éxito este proyecto.

A todos los integrantes del Grupo de Investigación en polímeros por permitirnos ser parte de este gran equipo de trabajo y ser miembros de esta gran familia.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
1.1 SÍNTESIS DEL POLIURETANO Y ELABORACIÓN DEL COMPOSITE.	23
1.2 CARACTERIZACIÓN.....	24
1.2.1 Hinchamiento y ataque químico.....	25
1.2.2 Absorción de agua	25
1.2.3 Estabilidad térmica del material (TGA).....	25
1.2.4 Temperatura de transición vítrea (DSC).	25
1.2.5 Análisis de las propiedades mecánicas (DMA).	26
1.3 APLICACIÓN Y EVALUACIÓN.....	27
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	29
2.1 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO	29
2.1.1 Prueba de hinchamiento y ataque químico.....	29
2.1.2 Prueba de absorción de agua.....	30
2.2 ANÁLISIS TÉRMICO.	31
2.2.1 Estabilidad térmica del material (TGA).....	31
2.2.2 Temperatura de transición vítrea (DSC)	32
2.3 ANÁLISIS FÍSICOMECÁNICO.....	32
2.3.1 Pruebas de flexión en viga empotrada.....	33
2.3.2 Pruebas de deformación bajo carga o flexión en tres puntos.	36
2.4. APLICACIÓN Y EVALUACIÓN.....	37
3. CONCLUSIONES	39
4. RECOMENDACIONES.....	40
REFERENCIAS	41
BIBLIOGRAFÍA.....	44
ANEXOS.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Daños en tuberías.....	16
Figura 2.Reacción de formulación de poliuretano.....	17
Figura 3. Estructura ácido ricinoléico.....	18
Figura 4. Estructura del glicerol.	19
Figura 5. Estructura del Metilén Difenil Diisocianato.....	20
Figura 6. Metodología experimental.....	22
Figura 7. Muestra de composite, PUTL-70:30,1FV.....	24
Figura 8. Esquema del montaje de reacción.....	24
Figura 9. Modo de flexión en tres puntos.....	27
Figura 10. Ecuación porcentaje de hinchamiento.....	29
Figura 11. Porcentaje de hinchamiento de las matrices poliméricas.....	30
Figura 12. Prueba de Absorción de agua para las matrices poliméricas 100:00 (azul) y 70:30 (verde).....	30
Figura 13. Gráfica de análisis termogravimétrico para las matrices poliméricas 100:00 (azul) y 70:30 (verde).....	31
Figura 14. Gráfica de DSC para las matrices poliméricas 100:00 (azul) y 70:30 (verde).....	32
Figura 15. Módulos de almacenamiento para todas las muestras de composites.....	33
Figura 16. Módulos de pérdida para todas las muestras de composites.....	33
Figura 17. Tangente delta para todas las muestras de composites.....	34
Figura 18. Diagramas de Pareto para módulos de almacenamiento en diferentes intervalos de temperatura.....	35
Figura 19. Gráfica de prueba de deformación bajo carga.....	36
Figura 20. Resultados prueba de deformación bajo carga.....	37
Figura 21. Módulos de almacenamiento de las muestras con relación molar 70:30.....	53
Figura 22. Módulos de pérdida de las muestras con relación molar 70:30.....	53
Figura 23. Tan Delta de las muestras con relación molar 70:30.....	54

Figura 24. Módulos de almacenamiento de las muestras con relación molar 100:00	54
Figura 25. Módulos de pérdida de las muestras con relación molar 100:00.	55
Figura 26. Tan Delta de las muestras con relación molar 100:00.	55
Figura 27. Valores del módulo de almacenamiento durante la prueba de flexión.	56
Figura 28. Ensayo de flexión bajo carga para muestras con relación molar 70:30.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 29. Ensayo de flexión bajo carga para muestras con relación molar 100:00.	57
Figura 30. Probetas después de la prueba de flexión bajo carga.	57
Figura 31. Apertura del agujero en la tubería	59
Figura 32. Tubería después del granallado.	59
Figura 33. Tubería siendo calentada internamente mediante una resistencia eléctrica	60
Figura 34. Síntesis de poliuretano como puente adherente.	60
Figura 35. Tubería con reparación puesta en el horno para curar.	61
Figura 36. Tubería después de realizado el curado.	61
Figura 37. Tubería sometida a la prueba hidrostática	¡Error! Marcador no definido.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Matriz factorial.....	23
Tabla 2. Método de ensayo para prueba de flexión en viga empotrada.	26
Tabla 3. Parámetros de la evaluación.....	27
Tabla 4. Pruebas para tiempo de reacción.	49
Tabla 5. Comparación de la relación de molar de polioles.	50
Tabla 6. Comparación del número de refuerzos.	50
Tabla 7. Diseño de experimentos, factores y niveles.	52
Tabla 8. Matriz factorial.....	52
Tabla 9. Análisis de varianza para módulo de almacenamiento entre (40-70)°C .	58
Tabla 10. Análisis de varianza para módulo de almacenamiento entre (70-110)°C	58
Tabla 11. Análisis de varianza para módulo de almacenamiento entre (110-140)°C	58

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Propiedades Fisicoquímicas de reactivos.	47
Anexo B. Cálculo de las cantidades molares de polioliol y diisocianato.	48
Anexo C. Pruebas Preliminares.	49
Anexo D. Diseño de experimentos.....	52
Anexo E. Resultados DMA	53
Anexo F. Análisis ANOVA.....	58
Anexo G. Prueba Hidrostática.....	59

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE COMPOSITES A PARTIR DE POLIURETANO Y FIBRA DE VIDRIO PARA SU APLICACIÓN EN REPARACIÓN DE TUBERIAS METALICAS *

AUTORES: EDWIN ALIRIO CUADROS VARGAS **

JOAN ALEJANDRO VARGAS CARVAJAL

PALABRAS CLAVES: Poliuretano, diisocianato, glicerol, fibra de vidrio, composite, caracterización.

DESCRIPCIÓN: En la presente investigación se sintetizó un material compuesto o composite de poliuretano, producto de la reacción de polimerización por adición entre aceite de ricino (aceite vegetal) y diisocianato comercial (MDI), reforzado con tejido de fibra de vidrio. Se variaron las condiciones de elaboración del material como las proporciones molares de los polioles, espesor de la matriz y el número de tejidos de fibra de vidrio, se estableció un diseño factorial 2^k con el fin de evaluar las propiedades de los materiales compuestos y escoger el que se ajustara a las condiciones de operación requeridas. Para la evaluación y caracterización del material se realizaron ciertas pruebas como el análisis mecánico diferencial (DMA), análisis termogravimétrico (TGA) para determinar las propiedades térmicas y la temperatura máxima de operación, así como pruebas de ataque químico para determinar el porcentaje de hinchamiento del material con el propósito de evaluar la resistencia química del material en ciertas sustancias. Se encontró que las propiedades mecánicas del composite mejoran cuando el porcentaje de tejido de vidrio aumenta y cuando se utiliza una matriz polimérica con mayor presencia de glicerol. Finalmente se evaluó la capacidad del composite para ser utilizado en la reparación de fugas en tuberías metálicas de 4 pulgadas de diámetro, a 90 grados centígrados y 360 psig, mediante pruebas hidrostáticas, obteniendo resultados satisfactorios.

*Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirectora: Ing. Belkys Johana Polo Cambronell.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF POLYURETHANE AND FIBERGLASS COMPOSITE FOR APPLICATION IN METAL PIPE REPAIR*

AUTHORS: EDWIN ALIRIO CUADROS VARGAS **

JOAN ALEJANDRO VARGAS CARVAJAL

KEY WORDS: Polyurethane, diisocyanate, glycerol, fiberglass, composite, characterization.

DESCRIPTION: In this research a composite or polyurethane composite was synthesized, product of the addition polymerization reaction between castor oil (vegetable oil) and commercial diisocyanate (MDI), reinforced with fiber glass. Were varied processing conditions of the Material as the molar proportions of polyols, matrix thickness and fiber glass number, was established a 2k factorial design in order to evaluate the properties of composites and choose the one that fits to the required operating conditions. For the evaluation and characterization of the material, certain tests were done as the differential mechanical analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TGA) used to determine the thermal properties and the maximum operating temperature, as well as chemical attack tests to determine the percentage of swelling of the material in order to evaluate the chemical resistance of the material in certain substances. It was found that the mechanical properties of the composite are improved when the percentage of glass tissue increases and when a polymer matrix is used with greater presence of glycerol. Finally, the ability of the composite for being used in the repairs of leaks in metal pipes of 4 inches in diameter, 90 degrees centigrade and 360 psig, by hydrostatic testing was evaluated, satisfactory results were obtained.

*Degree work for the title of Chemical Engineer

** Physicochemical Faculty of Engineering. School of Chemical Engineering. PhD Director. Emilio Ramirez Gustavo Caballero. Co-director: Engineer Belkys Johana Polo Cambronell.

INTRODUCCIÓN

En la industria las tuberías en su mayoría son metálicas, hechas de acero ferroso debido a su alta resistencia mecánica y térmica, simplicidad en las articulaciones y bajo costo (1), a pesar de la gran preferencia hacia este tipo de materiales, estos presentan sensibilidad a la corrosión en diferentes ambientes de trabajo, particularmente en los medios con presencia de agua salada y azufre, lo que ocasiona deterioro, fisuras o incluso perforaciones y agujeros en las tuberías.

Figura 1. Daños en tuberías.



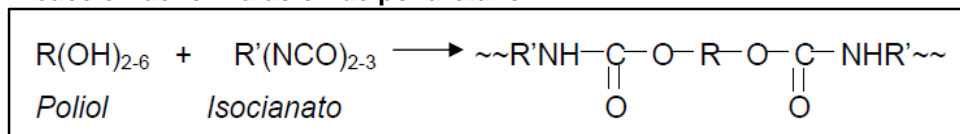
Durante años, la solución más accesible para reparar los daños en tuberías de acero era quitar el tubo por completo o sólo la sección en donde se encuentra el daño, para posteriormente ser remplazado por uno nuevo o cubrir la imperfección con una pieza de acero mediante soldadura (2). Para llevar a cabo estas alternativas de reparación se deben realizar paradas en los procesos, lo que genera retrasos en dichos procesos y costos por paradas. Debido a esto surge la necesidad de implementar un sistema de reparación más eficaz que evite incurrir en pérdidas de dinero por tiempos muertos en las operaciones. En la literatura se encuentran reportes de métodos alternativos para la reparación de daños en tuberías debidas a la corrosión (2) (3) (4) (5), bajo diferentes condiciones de operación, en donde se han utilizado distintos composites reforzados con fibras, también llamados plásticos reforzados, generalmente usando para su elaboración resinas epoxi, vinil éster, poliéster, fenólicas y demás, junto con fibras de carbono, vidrio o aramida como material de refuerzo. El objetivo de este proyecto es el desarrollo de un composite, a partir de una matriz de poliuretano y reforzado con fibra de vidrio, resistente a ciertas condiciones de operación y evaluar si es posible su aplicación como método de reparación de tuberías. Esta matriz de poliuretano

es desarrollada a partir de aceite de ricino y glicerol según la experiencia previa del Grupo de Investigaciones en Polímeros GIP. 90°C y 360 psig son las condiciones de temperatura y presión de operación dadas por la empresa interesada en el desarrollo de un método alternativo para solución al problema de fugaz en sus tuberías. El material a desarrollar deberá soportar los posibles ataques químicos del entorno, tener buena resistencia térmica y mecánica apta para la reparación eficaz de los tubos de acero.

Los poliuretanos (PU) se pueden sintetizar de diferentes formas, para ello se deben tener en cuenta los dos grupos que los clasifican, definidos por su estructura química y diferenciados por su comportamiento frente a la temperatura. Existen los poliuretanos termoplásticos y los poliuretanos termoestables, según el comportamiento que tengan antes de degradarse, los primeros fluyen antes de la degradación mientras que los segundos no. En el presente trabajo de investigación se enfoca en un poliuretano termoestable, que son ampliamente utilizados en la fabricación de suelas de calzado, pinturas, sellantes y como adhesivos y selladores de alto rendimiento, que en este caso será la aplicación de mayor interés. El poliuretano es una clase de polímero muy versátil con propiedades muy deseables tales como alta resistencia a la abrasión, resistencia a la ruptura, excelente absorción al choque, flexibilidad y elasticidad (6) (7). Otras ventajas importantes del poliuretano son la excelente adherencia con el material de la fibra o refuerzo, un relativo bajo costo y la obtención a partir de materiales renovables (4).

El poliuretano está constituido por unidades repetidas de grupos funcionales uretano, segmento rígido, y por cadenas carbonadas, segmento flexible. La reacción se lleva a cabo entre un grupo funcional hidroxilo y un grupo funcional isocianato (8). El esquema de la reacción se observa en la figura 2 (9).

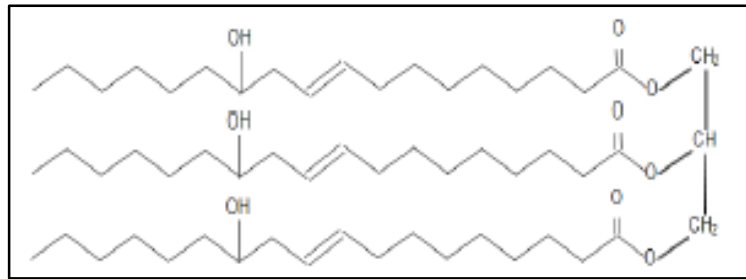
Figura 2. Reacción de formulación de poliuretano.



Fuente: (9)

El aceite de ricino, que es usado como base hidroxilica en la síntesis de poliuretano, se extrae de la planta *Ricinus Communis* y es de gran interés debido a que contiene principalmente ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico) el cual representa más de 90% de los ácidos grasos en su estructura (6), figura 3. El ácido ricinoléico tiene en su estructura 18 carbonos y se diferencia de otros ácidos grasos por tener en su estructura la presencia de grupos hidroxilo (OH) en el carbono 12 y un doble enlace *cis* entre los carbono 9 y 10, debido a su estructura de triglicérido lo convierte en un poliol naturalmente trifuncional (10).

Figura 3. Estructura ácido ricinoléico.

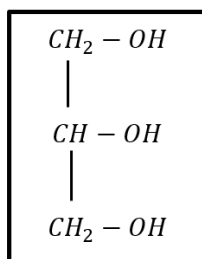


Fuente: (11)

La estructura trihidroxilica del ácido ricinoléico permite la producción de sistemas de uretano entrecruzados (12). A causa de las largas cadenas carbonadas del aceite de ricino que reaccionan con el diisocianato se obtienen como resultado un poliuretano flexible. Debido a la reacción entre el aceite de ricino y el diisocianato se forma una estructura polimérica con bajo módulo elástico y baja resistencia a la ruptura (11). Estas propiedades son atribuidas al bajo número de grupos hidroxilos en relación a la complejidad de la molécula, esto origina poliuretanos con bajo grado de entrecruzamiento como resultado de la poca presencia de grupos uretanos. Existen técnicas que consisten en aumentar la funcionalidad del aceite usando alcoholes poli hidroxilicos como agentes modificantes los cuales rompen las cadenas de triglicéridos formando di y mono glicéridos con mayor presencia de grupos funcionales a partir de los cuales se han logrado obtener poliuretanos con propiedades mecánicas superiores a las presentadas con el aceite de ricino natural (13).

Un segundo poliol usado como agente modificante es el glicerol, que es un alcohol con tres grupos hidroxilos, es una molécula de bajo peso molecular que tiene una funcionalidad elevada en relación con su tamaño, dada por los grupos hidroxilos presentes en cada carbono de la molécula. Los poliuretanos sintetizados con glicerol tienen estructuras altamente entrecruzadas con enlaces cercanos, que proporcionan una alta rigidez (14). Debido a que el glicerol es el subproducto más importante en la industria del biodiesel, su incremento ha incentivado la búsqueda de nuevas alternativas que permitan desarrollar productos de valor agregado a partir de glicerol. (15) (16).

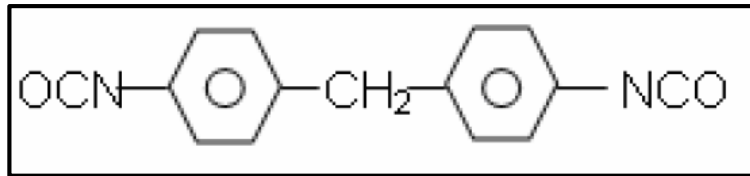
Figura 4. Estructura del glicerol.



Los diisocianatos más empleados en la industria química de los poliuretanos son el metilén difenil diisocianato (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de isoforona (IPDI) (17). Estos compuestos presentan dos grupos funcionales isocianato en su estructura química (-N=C=O), los cuales tiene reactividad elevada con aminas, amidas y ácidos carboxílicos formando urea, y con ésteres, éteres y alcoholes para formar uretanos (18). En el presente trabajo se decide escoger como diisocianato, el 4-4 Metilén Difenil diisocianato (4-4MDI) que desarrolla una química similar al resto de isocianatos pertenecientes a una serie de compuestos que se producen industrialmente por medio de fosgenación (reacción con grupos fosgeno: (COCl₂) de aminas primarias (19), el 4-4 MDI presenta una coloración marrón y es fluido a temperatura ambiente. El MDI al tener una naturaleza aromática la reactividad es mayor que en el caso de los diisocianatos alifáticos (como el HDI o IPDI) dando lugar a reacciones altamente exotérmicas. Debido a sus características químicas y físicas este compuesto se emplea en abundancia combinado con diferentes polioles, glicoles y/o diaminas en

la producción de poliuretano y como adhesivos en base de poliuretano convirtiendo al MDI en el diisocianato con mayor uso en la industria (17). La figura 5 presenta la estructura del MDI.

Figura 5. Estructura del Metilén Difenil Diisocianato.



Fuente: (20)

Se conoce como composite a aquellos que cumplen con las siguientes características: formados por dos o más componentes físicamente distintos, presentar varias fases que han de ser distintas químicamente, insolubles entre si y separadas por una interface, también deben cumplir con la condición que sus propiedades mecánicas sean superiores a la suma de las propiedades de los materiales que se compone (21). Las propiedades mecánicas de un composite dependen principalmente de la resistencia y estabilidad química de la matriz, la resistencia y módulo de la fibra y la eficiencia en la unión entre la matriz y la fibra por la transferencia de tensión en la interface (22). Para elaborar composite, se requiere la síntesis de una matriz de poliuretano y un material de refuerzo, en este caso el tejido de fibra de vidrio, el cual tiene un bajo costo en el mercado, es de fácil adquisición y muy compatible con los sistemas de resina polimérica (2), lo que lo hace un material atractivo para implementar en aplicaciones con materiales compuestos. En este proyecto se trabajó con tejido de fibra de vidrio plano (tafetán), debido a su flexibilidad, fácil manipulación, estabilidad dimensional, lo cual permite una mejor distribución de esfuerzos y a que se ha reportado su uso como material de refuerzo para la elaboración materiales compuestos con buenos resultados ya que se obtuvieron materiales con una buena afinidad entre la matriz y el refuerzo (2) (22) (23). El composite fue elaborado mediante moldeo por colocación manual o *hand lay-up*, debido a la simplicidad y bajo costo en el proceso, obteniendo composites bien formados igual que como se reporta en la literatura (24) (25).

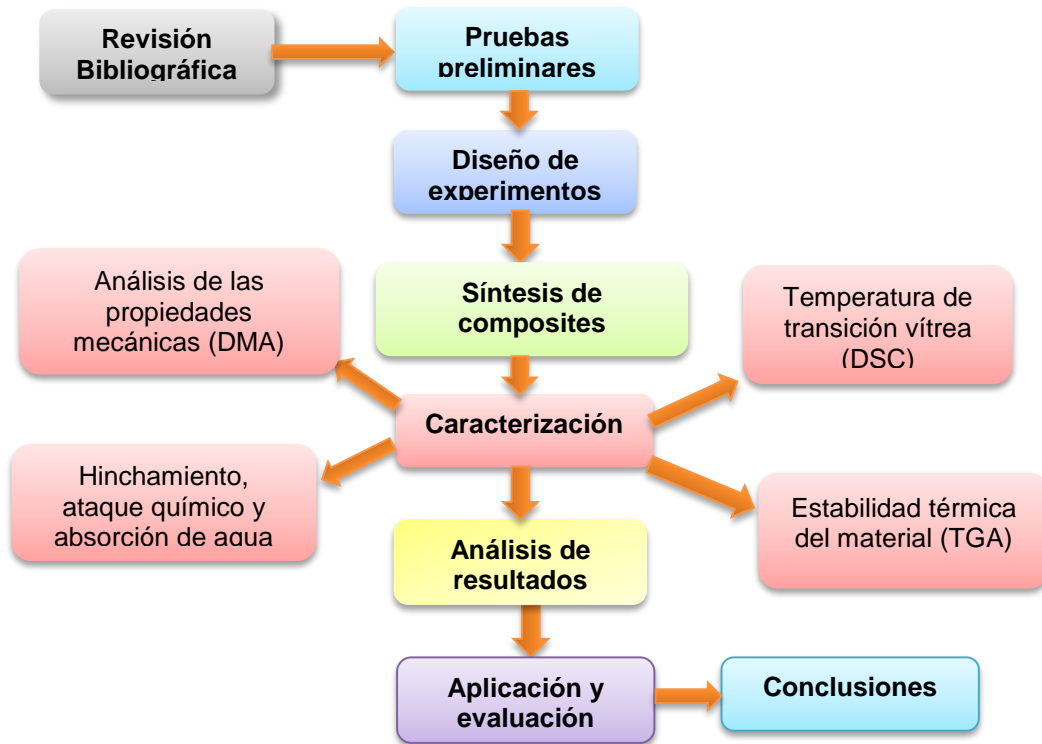
Se realizó un estudio en la matriz de poliuretano para determinar sus propiedades, al mismo tiempo que se determinaron tres factores importantes para la evaluación y caracterización del composite; estos factores fueron: espesor, número de tejidos de fibras de vidrio dentro del composite y relación molar de polioles. Se realizó un estudio factorial para analizar el efecto de los factores en las propiedades mecánicas del material.

Para la caracterización de las muestras se llevaron a cabo pruebas de resistencia química, propiedades térmicas y mecánicas como lo fueron el ataque e hinchamiento químico, análisis termo gravimétrico (TGA), Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinámico mecánico (DMA).

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 6 se esquematiza el proceso que se siguió para el desarrollo de este trabajo:

Figura 6. Metodología experimental.



Después de realizar una revisión bibliográfica y algunas pruebas preliminares, se determinaron las condiciones a las cuales se debía sintetizar la matriz polimérica de los composites. Se utilizaron relaciones molares $NCO:OH$ de 1:1 y $OH_{aceite\ de\ ricino}:OH_{glicerol}$ de 70:30 y 100:00. Se empleó un calibre de tejido de vidrio de $210\ g/m^2$. También se establecieron los protocolos para llevar a cabo las diferentes caracterizaciones del material, enfocándose en las normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

Se realizó un diseño factorial 2^k . Donde se tienen 3 factores cada uno con dos niveles, uno alto y otro bajo. Los factores que se estudiaron fueron espesor, número de fibras y relación de polioles (Anexo D). A continuación se muestra la matriz factorial:

Tabla 1. Matriz factorial.

Espesor	Numero de fibras	Relación de polioles	Nomenclatura
-	-	-	PUTL-70:30,1FV
-	-	+	PUTL-100:00,1FV
-	+	-	PUTL-70:30,3FV
-	+	+	PUTL-100:00,3FV
+	-	-	PUTH-70:30,1FV
+	-	+	PUTH-100:00,1FV
+	+	-	PUTH-70:30,3FV
+	+	+	PUTH-100:00,3FV

1.1 SÍNTESIS DEL POLIURETANO Y ELABORACIÓN DEL COMPOSITE.

Para la síntesis del poliuretano se siguió la metodología utilizada por el Grupo de Investigación en Polímeros de la UIS, el esquema del montaje se ilustra en la figura 8.

PROCEDIMIENTO

1. Pretratamiento de reactivos: Secado de aceite de ricino y glicerol.

Se roto evapora por un tiempo de 40 minutos a una presión de vacío de 80 mbar y agitación de 80 rpm.

2. Cálculo de relaciones molares del glicerol, aceite de ricino y MDI (anexo B)
3. Calentamiento de polioles: se agregan en un reactor de 200ml las cantidades de aceite de ricino y glicerol necesario para la elaboración del composite dependiendo de la relación entre polioles (70:30 o 100:0). El calentamiento se lleva a cabo durante 15 minutos a 80°C, agitación de 750 rpm y una presión de 650 mm de Hg, con el propósito de eliminar los posibles rastros de agua debido a esta reacciona con el diisocianato produciendo dióxido de carbono y generando burbujas en el material.
4. Reacción: una vez finalizado el tiempo de calentamiento, se adiciona el MDI en el reactor para dar inicio a la reacción durante un tiempo de 2 minutos, manteniendo las mismas condiciones de temperatura, agitación y presión.

5. Fin de la reacción: Se suspende la agitación del poliuretano y se retira el reactor del baño de calentamiento, para posteriormente desconectar la bomba de vacío.
6. Vertido en el molde: una vez se hace el desmontaje del reactor se procede a verter una pequeña parte de la mezcla del poliuretano en el molde, el cual se encuentra previamente calentado para luego ir agregando poco a poco los refuerzos de tejido de vidrio, los cuales se impregnan completamente con el poliuretano para evitar espacios vacíos.
7. Curado: Finalizada la elaboración del composite, se lleva el molde al horno a 120°C durante 10 minutos para que allí se lleve a cabo el proceso de curado del material.

Figura 7. Muestra de composite, PUTL-70:30,1FV.

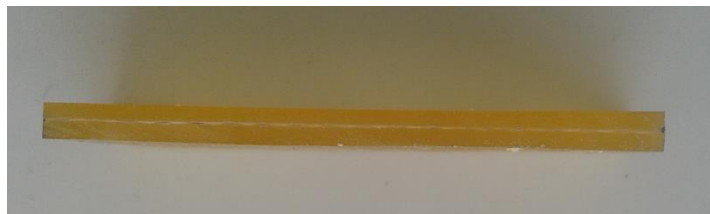
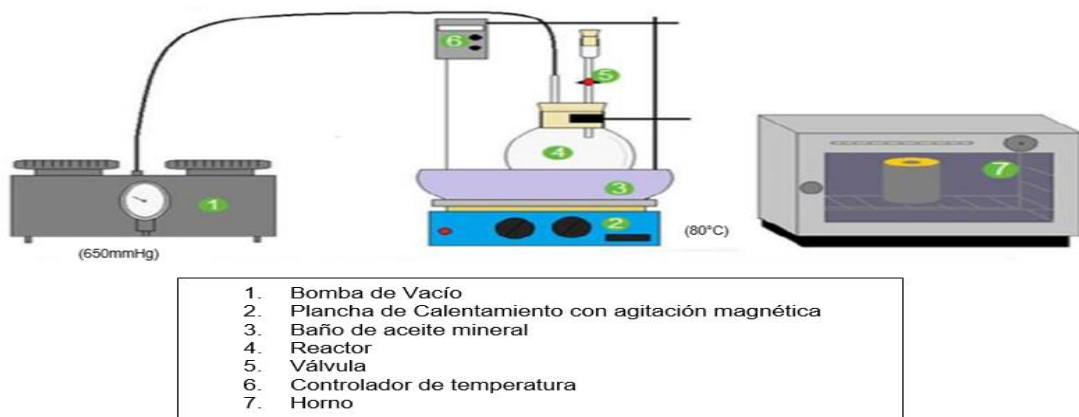


Figura 8. Esquema del montaje de reacción.



Fuente: (26)

1.2 CARACTERIZACIÓN

Las pruebas de caracterización se dividieron en dos segmentos, por una lado las pruebas de hinchamiento y ataque químico, TGA y DSC para los dos tipos de matriz polimérica con relaciones molares 100:00 y 70:30, por otra parte se realizó

un estudio de las propiedades mecánicas, mediante DMA, a las muestras de composites, esto debido a que la matriz polimérica es la que va estar expuesta a agentes externos como el agua y los distintos solventes, también por la limitación técnica para realizar las pruebas de TGA y DSC a muestras de composite.

1.2.1 Hinchamiento y ataque químico. Según los estándares de la norma ASTM D543-14, se sumergen las muestras en diferentes sustancias para observar el efecto que provocan en el material. Los agentes químicos utilizados fueron: HCL 10% [p/p], NaOH 10% [p/p], NaCl 10% [p/p], gasolina, varsol y ACPM.

1.2.2 Absorción de agua. Esta prueba fue llevada a cabo según la norma ASTM D570-98, con este ensayo se estudió la permeabilidad del material con el agua, debido a que el contenido de humedad en los plásticos afecta sus propiedades fisicomecánicas.

1.2.3 Estabilidad térmica del material (TGA). Con el análisis termogravimétrico se obtiene la pérdida de peso que sufre el material en función de la temperatura, con lo cual se encuentra la temperatura máxima de operación del material. El equipo utilizado en las pruebas fue la Balanza Termogravimétrica TA Instruments 2050TGA. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10°C/min en un rango de temperatura de 30°C a 400°C en una atmosfera inerte de nitrógeno.

1.2.4 Temperatura de transición vítrea (DSC). Mediante la calorimetría diferencial de barrido se puede observar como el material absorbe o libera energía mientras es sometido a un barrido de temperatura, con lo cual se puede determinar la temperatura de transición vítrea del material. El equipo con el que se realizaron las pruebas fue el Discovery DSC perteneciente al Grupo de Investigación en Polímeros con una rampa de calentamiento de 10°C/min, se realiza un calentamiento-enfriamiento-calentamiento con el fin de borrar el historial térmico del material, primero elevando la temperatura desde -50°C hasta 250°C,

posteriormente un enfriamiento hasta -50°C y finalmente se aumenta la temperatura hasta los 400°C .

1.2.5 Análisis de las propiedades mecánicas (DMA). En las pruebas realizadas se utilizó el Analizador Mecánico Diferencial DMA serie Q800 TA INSTRUMENTS® que se encuentra en el laboratorio del Grupo de Investigación en Polímeros, brindando la posibilidad de realizar los estudios del material sometido a estímulos de tipo estáticos y dinámicos en ambientes controlados de temperatura, carga y frecuencia de oscilación (27). El análisis de DMA permite medir las propiedades mecánicas de un material visco elástico en función de variables como la temperatura, el tiempo o la frecuencia mientras se somete a un esfuerzo ya sea fijo o variable. Con este análisis se hallaron los módulos de almacenamiento, parte elástica del material, y de pérdida, parte viscosa, a diferentes temperaturas, así como la temperatura de deflexión bajo carga y el comportamiento de las muestras a diferentes estímulos mecánicos.

Prueba de flexión en viga empotrada.

Para realizar la prueba de flexión y evaluar los módulos de almacenamiento y de pérdida se utilizó el siguiente método (28):

Tabla 2. Método de ensayo para prueba de flexión en viga empotrada.

Equipo	<i>TA Instruments DMA Q800</i>
Modo de ensayo	<i>Deformación multifrecuencia</i>
Modo de deformación	<i>Flexión en viga empotrada</i>
Amplitud de deformación	<i>0,1%</i>
Tiempo de estabilización de la temperatura	<i>5 minutos</i>
Rango de temperatura	<i>35-150 °C</i>
Velocidad de calentamiento	<i>3°C/min</i>
Frecuencia	<i>1 Hz</i>

Prueba de deformación bajo carga.

Para determinar la temperatura de flexión bajo carga se sigue la normativa internacional ASTM D 648, con la cual se utiliza una probeta rectangular en un ensayo de tensión en tres puntos con una carga en el centro, ver figura 9, la

temperatura se aumentó a razón de 2°C/min. Debido a que el equipo utilizado no soporta las probetas establecidas por la norma, se realizó la respectiva equivalencia tal como lo indica la literatura (29).

Figura 9. Modo de flexión en tres puntos.



Fuente: TA Instruments.

La temperatura de deflexión bajo carga (HDT) es la temperatura máxima a la cual el polímero puede ser usado como material rígido, también es considerada como la temperatura a la cual el material puede soportar una carga por un periodo apreciable, para los polímeros amorfos generalmente está cerca de la temperatura de transición vítrea, mientras que para polímeros semicristalinos se encuentra alrededor de la temperatura de fusión (28) (29).

1.3 APLICACIÓN Y EVALUACIÓN

Para evaluar la viabilidad técnica y práctica del composite en el presente proyecto se tuvieron en cuenta una serie de parámetros:

Tabla 3. Parámetros de la evaluación.

Parámetro	Descripción
Tipo de falla	Fugaz de hasta 4 mm de diámetro
Tipo de tubería	Metálica de 4 pulgadas de diámetro
Temperatura	90°C
Presión	360 psig

La metodología utilizada para evaluar el material consta de los siguientes pasos:

- Apertura de un agujero en un tubo de acero de 4 pulgadas de diámetro para simular la falla.
- Posteriormente se realiza la preparación de la superficie de la tubería mediante granallado con el fin de obtener un buen perfil de anclaje.
- Calentamiento en la tubería hasta una temperatura de 90°C, con el propósito de replicar las condiciones reales de aplicación.
- Preparación del puente de adherencia (adhesivo que permite la unión entre la superficie metálica y la banda de composite) se utilizó poliuretano como puente adherente, debido a que al ser el mismo material de la matriz del composite, al terminar el curado, se obtiene una pieza única al finalizar la reparación.
- Se aplica el puente adherente en la superficie de la tubería donde se encuentra la falla para posteriormente recubrir con la banda de composite y finalmente se deja curar la adhesión.
- Luego de finalizada la aplicación se procede a realizar una prueba hidrostática con el fin de determinar la máxima presión de operación a la cual falla la reparación con la banda de composite.
- La prueba hidrostática consiste en sellar la tubería por ambos lados mediante discos metálicos unidos por un eje, posteriormente se llena la tubería con un fluido de trabajo (2/3 nivel de agua + nitrógeno para presurizar). Para controlar y simular la temperatura de operación se utiliza una manta de calentamiento eléctrica alrededor de la tubería. La presión se aumenta mediante una bomba manual, a razón de 50 psi cada 30 minutos.
- Se realiza una inspección visual para determinar si hay fuga o goteos, si no los hay se concluye que la reparación es eficaz.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO

2.1.1 Prueba de hinchamiento y ataque químico. El estudio de ataque químico demostró que las matrices sintetizadas de poliuretano evaluadas son resistentes a soluciones ácidas y soluciones salinas, ya que no se evidenció deformación o defectos superficiales en el material, por otro lado se determinó un bajo grado de hinchamiento y nula evidencia de disolución en estas sustancias. Los casos donde se evidenciaron daños físicos en la estructura integral del material y cambios de color fueron con la gasolina, y en menor proporción en el varsol y el ACPM.

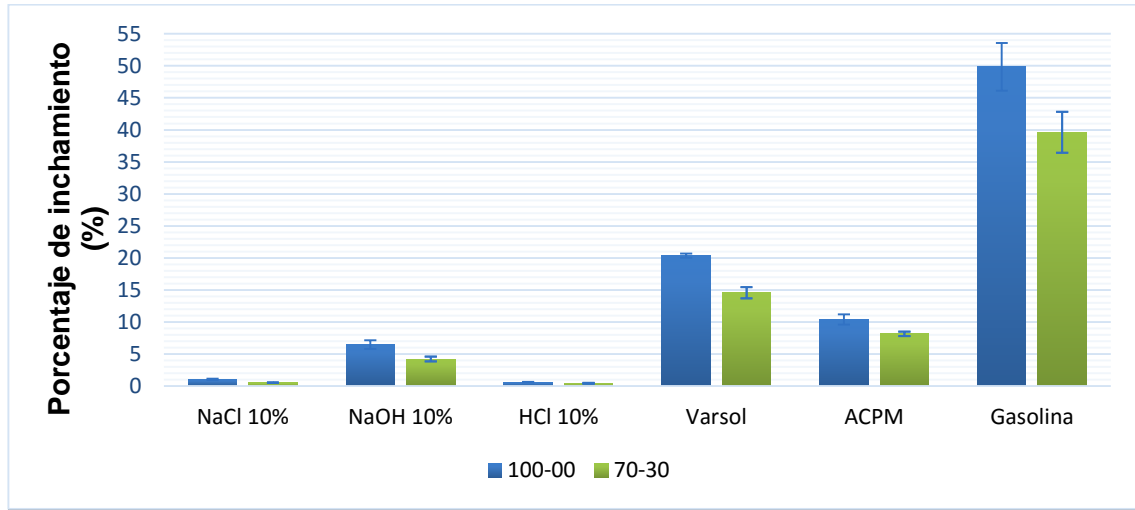
Figura 10. Ecuación porcentaje de hinchamiento.

$$\% \text{ de hinchamiento} = \frac{\text{peso hinchado} - \text{peso inicial}}{\text{peso inicial}} * 100$$

En la prueba de hinchamiento no se observó una variación significativa en el peso de las muestras que se sumergieron en la solución de NaOH al 10% p/p, solución HCl al 10% p/p y la solución de NaCl al 10% p/p; para las muestras sumergidas en ACPM, varsol y gasolina se evidenció un aumento considerable de peso en comparación a las soluciones inorgánicas mencionados anteriormente, lo que se debe a la afinidad que hay entre las cadenas carbonadas del poliuretano y las cadenas de los hidrocarburos alifáticos (30).

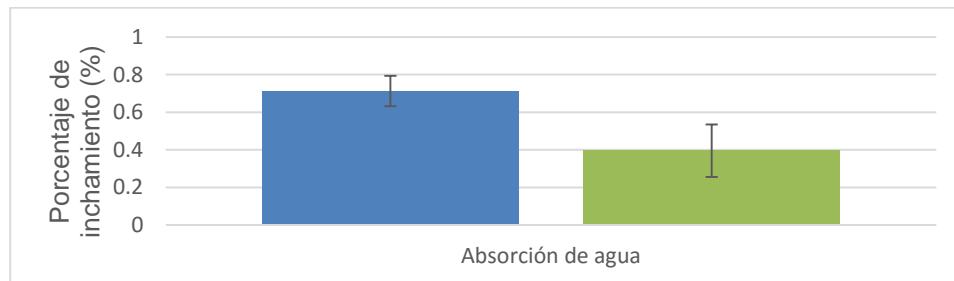
De la figura 11 se puede observar que las muestras de poliuretano de relación 100:00 presentan mayor porcentaje de hinchamiento, un 30% en promedio, comparado con la matriz de poliuretano de relación 70:30, esto se debe a la presencia del glicerol en la muestra, que permite que las cadenas carbonadas estén más entrecruzadas, dificultando la penetración de las moléculas de los solventes orgánicos en la matriz.

Figura 11. Porcentaje de hinchamiento de las matrices poliméricas



2.1.2 Prueba de absorción de agua. En la prueba de absorción de agua no se evidenció variaciones significativas en el peso de las muestras de poliuretano después de 21 días de inmersión. El comportamiento entre la matriz de poliuretano con ausencia de glicerol (relación 100:00) y la matriz de poliuretano con glicerol (relación 70:30) es similar al de las pruebas de hinchamiento donde se evidencia un pequeño incremento en el porcentaje de absorción de agua entre las dos muestras respectivamente, ver figura 12. Debido a que la absorción de agua en las dos matrices no afecta la permeabilidad del material por presentar bajos porcentajes de absorción se puede concluir que dichas muestras se pueden exponer a medios húmedos.

Figura 12. Prueba de Absorción de agua para las matrices poliméricas 100:00 (azul) y 70:30 (verde).



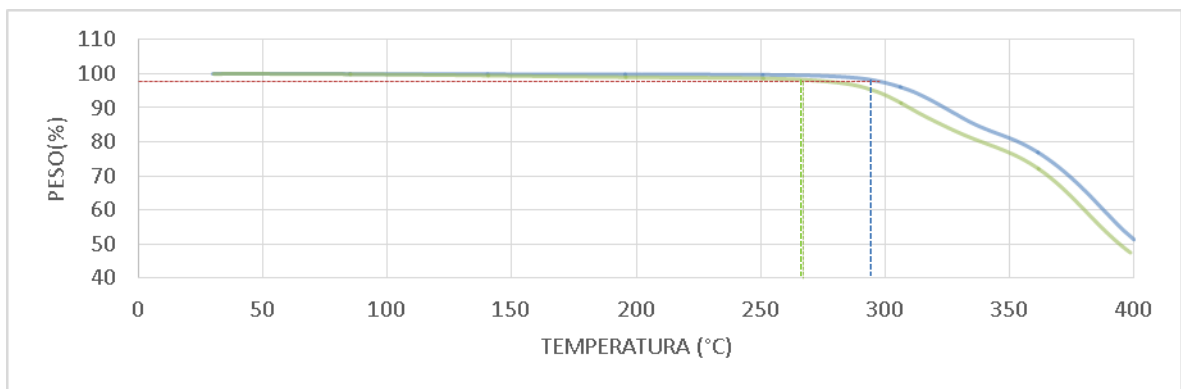
De las pruebas de absorción de sustancias químicas, figuras 11 y 12, se observa la misma tendencia reportada en trabajos anteriores del grupo de investigación en

polímeros, en donde se han trabajaron poliuretanos con diferentes relaciones molares (11) (20) (26) (30).

2.2 ANÁLISIS TÉRMICO.

2.2.1 Estabilidad térmica del material (TGA). Se realizaron análisis termogravimétricos a los dos tipos de matriz de poliuretano, relación 100:00 y 70:30, esto con el fin de estudiar las propiedades térmicas y estimar su máxima temperatura de operación.

Figura 13. Gráfica de análisis termogravimétrico para las matrices poliméricas 100:00 (azul) y 70:30 (verde).

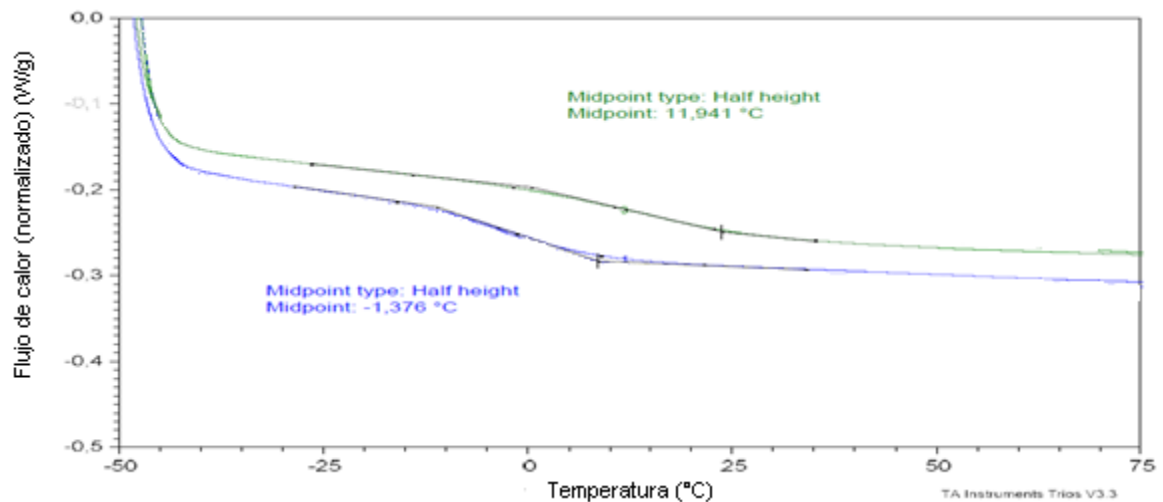


Fuente: GIP

De la gráfica de termogravimétrica se puede observar que las matrices de poliuretano presentan una buena estabilidad térmica, puesto que para que se registre una pérdida del 2% en su peso se deben alcanzar temperaturas superiores a 296°C para la matriz de relación molar 100:00 y 272°C para la matriz de relación molar 70:30, esta diferencia puede estar relacionada a una diferencia en las concentraciones de polioliol o diisocianato que no reaccionaron, pues son los primeros componentes que volatizan (31). En este caso dado que la temperatura de operación a la cual se enfoca el presente trabajo son 90°C podemos decir que nuestro material tiene un amplio rango de seguridad y es térmicamente estable para esta aplicación en particular.

2.2.2 Temperatura de transición vítrea (DSC). Para la matriz de poliuretano con relación molar 100:00 la temperatura de transición vítrea (T_g) es de $-1,376\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para la matriz con relación molar 70:30 es de $11,941\text{ }^\circ\text{C}$, esto se debe a la diferencia en el grado de entrecruzamiento de la matriz causada por la presencia de glicerol en la matriz con relación molar 70:30, debido a que se aumentan los segmentos rígidos de la matriz de poliuretano (enlaces uretano) y se acortan los segmentos flexibles (cadenas carbonadas). No es recomendable trabajar a temperaturas cercanas a la transición vítrea debido ya que es una zona donde se producen cambios en las propiedades del material, como la densidad, dureza y rigidez. Como la temperatura de transición vítrea está lo suficientemente alejada de la temperatura a la cual se tiene previsto que opere el material, $90\text{ }^\circ\text{C}$, podemos decir que el material se encontrara en una zona donde sus propiedades son estables.

Figura 14. Gráfica de DSC para las matrices poliméricas 100:00 (azul) y 70:30 (verde).



Fuente: GIP

2.3 ANÁLISIS FISICOMECÁNICO

Se realizaron pruebas de flexión en viga empotrada y de deformación bajo carga se realizaron a las 8 muestras de materiales compuestos, de donde se obtuvieron los módulos de almacenamiento y de pérdida, los cuales representan el comportamiento visco-elástico del material.

2.3.1 Pruebas de flexión en viga empotrada. El módulo de almacenamiento, el cual representa la parte elástica del material, y el módulo de pérdida, que representa la parte viscosa, para todas las muestras de composite según el diseño de experimentos del anexo D se pueden ver en las figuras 15 y 16 respectivamente. Se observa el típico comportamiento elástico de la matriz de poliuretano debido a que los módulos de almacenamiento son mayores que los módulos de pérdida. Se puede apreciar que los módulos de almacenamiento son mayores para los composites reforzados con tres tejidos de fibra de vidrio (PUTL-70:30,3FV, PUTH-70:30,3FV, PUTL-100:00,3FV y PUTH-100:00,3FV), esto debido a que hay una mejor distribución de los esfuerzos gracias la direccionalidad de las fibras del material de refuerzo.

Figura 15. Módulos de almacenamiento para todas las muestras de composites.

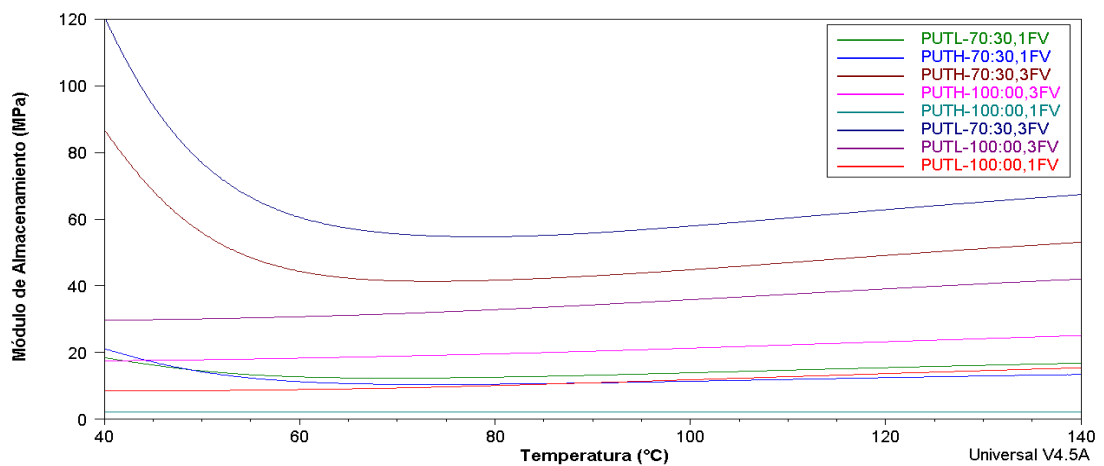
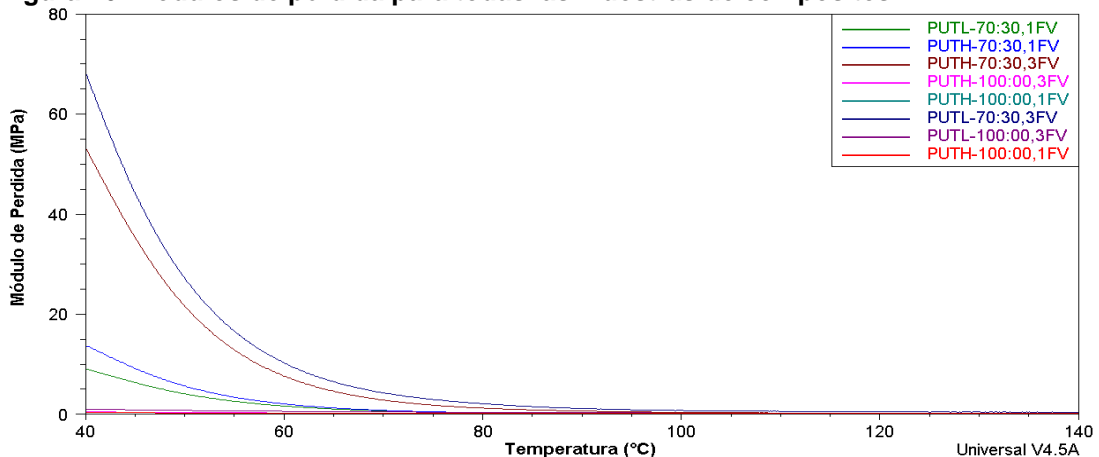
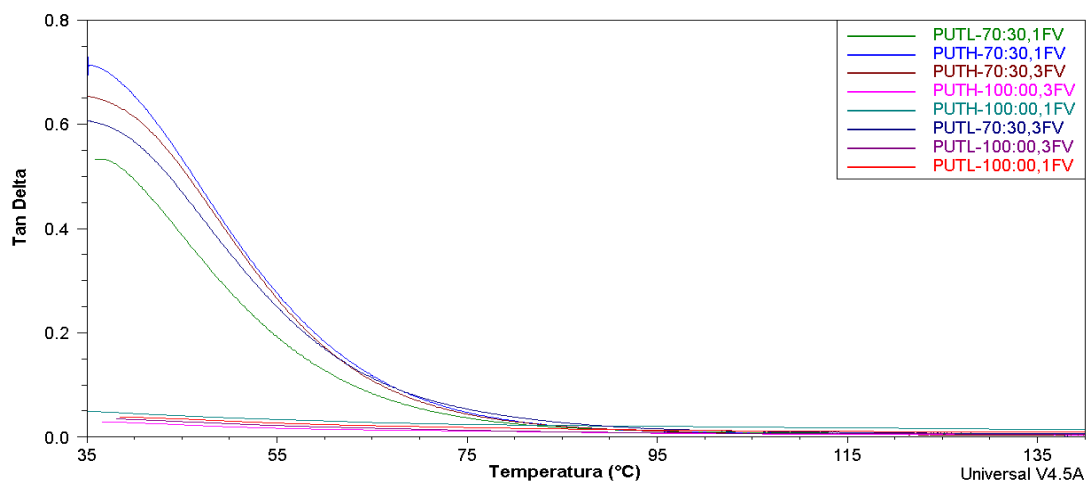


Figura 16. Módulos de pérdida para todas las muestras de composites.



También se observa que la tangente delta, la cual relaciona el módulo de almacenamiento y pérdida, se mantiene en valores próximos a cero, lo cual indica que el material almacenara la mayor parte de la energía después de ser sometido a un esfuerzo para después tener una recuperación y así evitar una ruptura. En la gráfica de Tan Delta, se puede apreciar una diferencia entre las muestras con relación molar de polioles 70:30 y de 100:00, en donde las primeras muestras debido a la presencia de glicerol, podrían tener una temperatura de transición vítrea superior en comparación a las muestras sin glicerol, esto con acuerdo con los resultados de las pruebas de DSC realizadas a las dos matrices poliméricas.

Figura 17. Tangente delta para todas las muestras de composites.



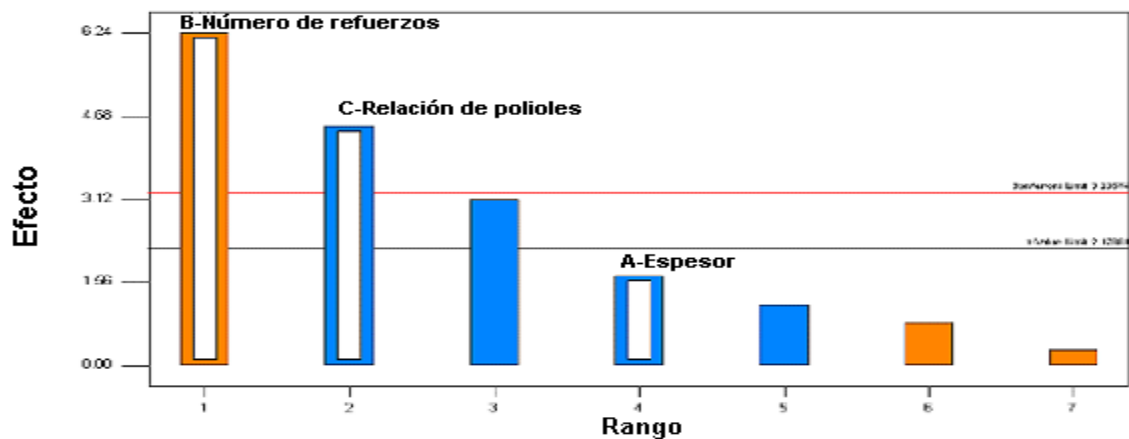
Se analizaron los valores de los módulos de almacenamiento como variable de respuesta en tres rangos de temperatura, de (40-70) °C, de (70 -110) °C y de (110-140) °C, esto con el fin de estudiar si la influencia de los factores sobre variable de respuesta se mantiene en los diferentes segmentos de temperatura.

Los valores obtenidos en estos rangos están expuestos en el anexo E, con el propósito de evaluar la significancia de los factores involucrados propuestos en el diseño de experimentos, se realizó un análisis estadístico ANOVA a los valores obtenidos de los módulos de almacenamiento utilizando el software Design Expert 9.0.3, como se observa en los diagramas de Pareto, figura 18.

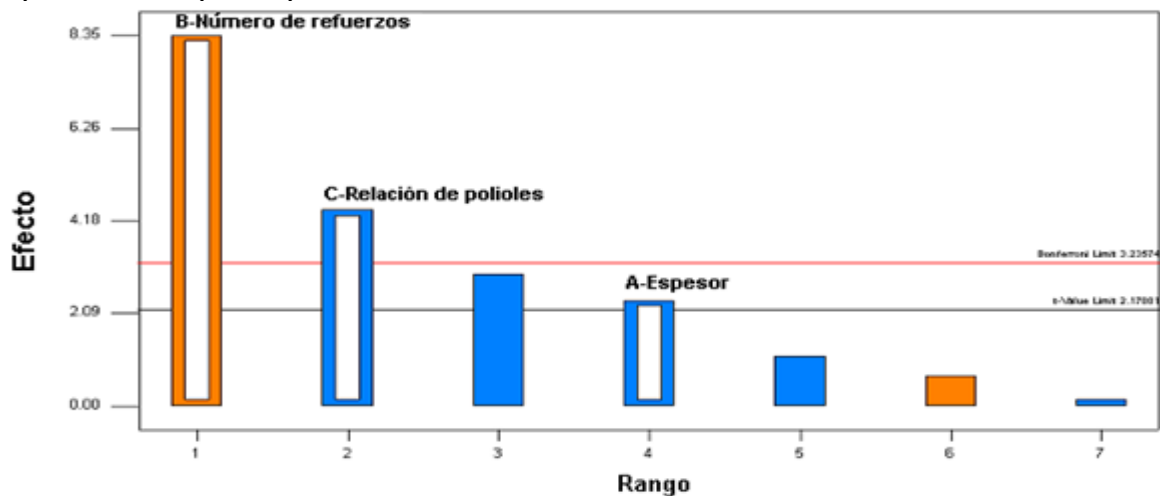
Se observa que el factor con mayor influencia en el módulo de almacenamiento es el número de tejidos de fibra de vidrio, siendo significativa con un valor P menor a 0,0001 en los tres rangos, seguido por la relación de polioles, aunque está aportando un efecto negativo, es decir una disminución en la variable de respuesta, el espesor también afecta negativamente la variable de respuesta. Con los que se concluye que la muestra con la mejor combinación de factores fue la B, ya que presenta una mayor ganancia en el módulo de almacenamiento y el efecto del factor número de tejidos es significativo.

Figura 18. Diagramas de Pareto para módulos de almacenamiento en diferentes intervalos de temperatura.

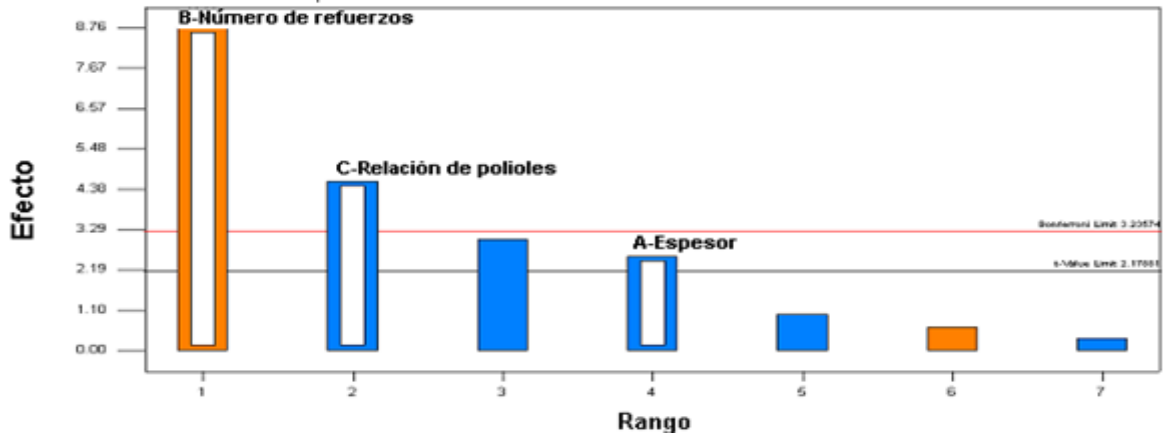
a) Intervalo de (40-70) °C



b) Intervalo de (70-110) °C

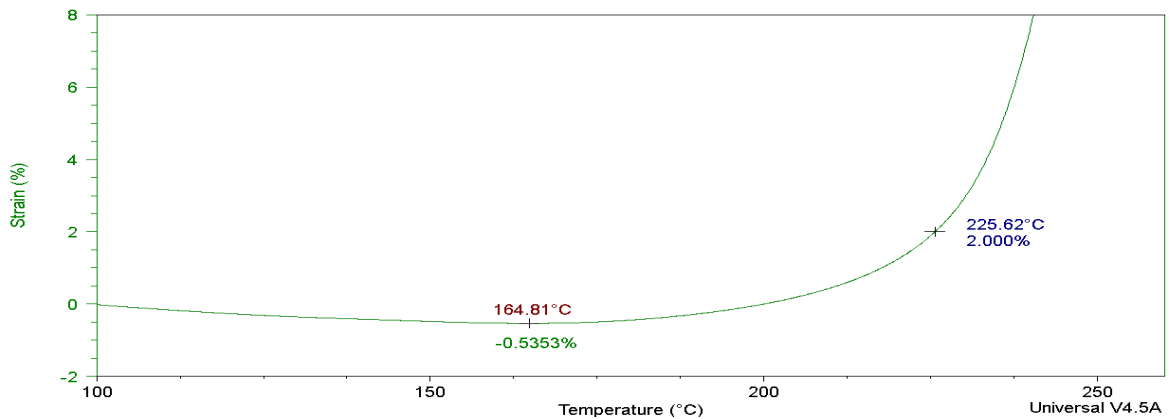


c) Intervalo de (110-140) °C



2.3.2 Pruebas de deformación bajo carga o flexión en tres puntos. En las pruebas de temperatura de deflexión bajo carga, se observan el típico comportamiento de muestras poliméricas (27), en donde a causa de una expansión térmica, se registra una deformación negativa, después de la cual al aumentar la temperatura es superada por la carga aplicada y seguidamente una deformación acelerada, ver figura 19. Cuando esta deformación alcanza el 2% se reporta la temperatura a esa condición y esta será la temperatura de deformación bajo carga (HDT).

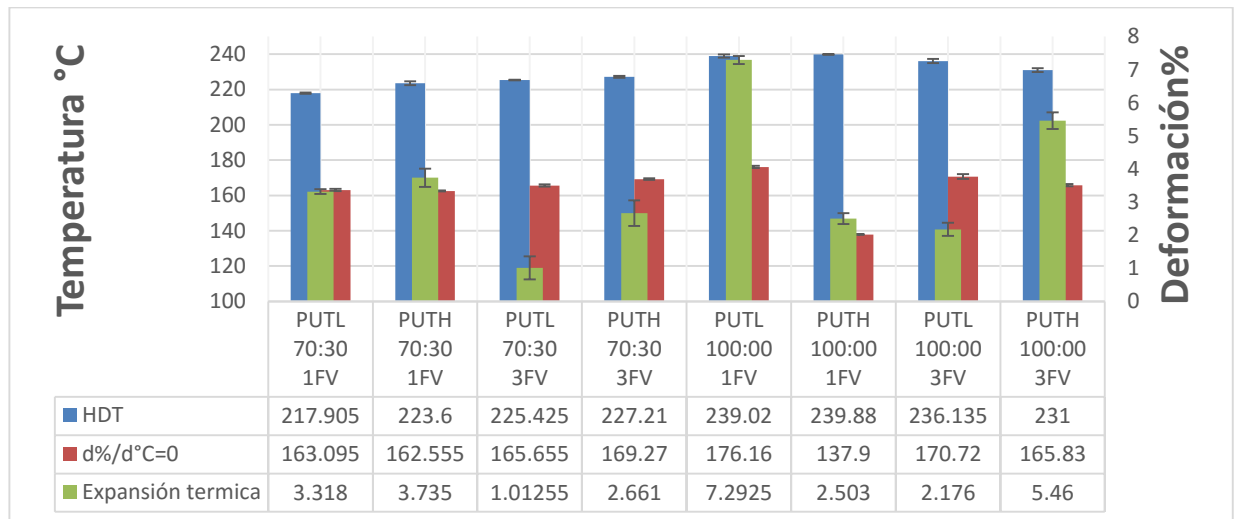
Figura 19. Gráfica de prueba de deformación bajo carga.



En las figuras 28 y 9 (anexo E) de las muestras con relación molar de polioles de 70:30 y 100:00, se puede observar el comportamiento de las muestras a la prueba de flexión bajo carga. Se analizaron tres datos obtenidos de esta prueba, obsérvese

figura 19: la temperatura de deformación bajo carga (HDT), en azul, el cambio de pendiente en la curva de deformación ($d\%/d^{\circ}C=0$), en rojo, y la deformación en la expansión térmica, verde. Los datos de todas las pruebas se representan en la figura 20.

Figura 20. Resultados prueba de deformación bajo carga.



Cabe resaltar que aunque las muestras obtuvieron temperaturas de deflexión bajo carga cercanas al punto de degradación de la matriz, estas no son realmente significativas ni relevantes pues al momento de ir aumentando la temperatura durante la prueba, se expanden en un porcentaje mayor que el que deberían flexionarse por la acción de la carga soportada, por lo tanto se consideran nulas, con esto en consideración, la única muestra que no excedió el 2% de su expansión térmica antes de deformarse por la acción de la carga fue la muestra PUTL-70:30,3FV, esto debido a que la combinación de factores, principalmente el número de refuerzos y relación de polioles, le provee de una mayor rigidez y estabilidad estructural por lo tanto una mayor resistencia tanto a la deformación por la carga como a la expansión térmica.

2.4. APLICACIÓN Y EVALUACIÓN

Como se mencionó anteriormente en la sección 1.3, la aplicación del composite sintetizado deberá cumplir con las condiciones de operación de la tubería, 90°C y

360 psig, la prueba de aplicación a escala laboratorio se puede observar en el anexo G. Las bandas de composite fueron elaboradas utilizando una matriz de poliuretano con relación molar 70:30, un tejido de fibra de vidrio y un espesor de entre 0,5 a 0,9 mm, esto con el fin de replicar la muestra con la combinación de factores que mejores resultados obtuvo en las pruebas de caracterización mecánica, es decir una mayor porcentaje de tejido de fibra de vidrio. Las bandas cumplieron con el objetivo de cubrir y reparar la fuga hecha en la tubería soportando la presión de operación establecida de 360 psig.

Se observaron dos dificultades técnicas que de momento imposibilitan la aplicación en campo de las bandas de composite: primero debido que para elaborar el poliuretano que sirve como puente adherente entre las bandas de composite y la tubería metálica es necesario utilizar una bomba de vacío y esto en una aplicación real sería muy tedioso, segundo el tiempo de vida en pote del poliuretano es muy corto, de 3 a 5 minutos sin calentamiento, por lo que la idea de prepararlo previa a la aplicación no sería viable ya que se curaría antes de llegar a su destino. Es por consiguiente necesario seguir avanzando en la elaboración de un puente adherente que tenga las mismas características que el que se aplica pero con un tiempo de vida en pote más largo o probar con otro tipo de puentes adherentes, con el fin de romper la barrera técnica que restringe su aplicación en campo.

3. CONCLUSIONES

- Se desarrolló un composite a partir de tejido de fibra de vidrio y poliuretano, sintetizado a partir de aceite de ricino, glicerol y diisocianato MDI.
- La combinación entre tejidos de fibra de vidrio y presencia de glicerol en la matriz son las que mejoran en mayor medida la resistencia mecánica del materia, esto debido a que se obtiene un material más estable estructuralmente y con mayores módulos de almacenamiento.
- Se evaluó la aplicabilidad de bandas elaboradas con un composite de poliuretano y tejido de fibra de vidrio en la reparación de fugas de tuberías metálicas, dando como resultado que es posible su utilización para este fin.
- La aplicabilidad de las bandas de composite en campo está restringida por el tipo de puente adherente a utilizar.

4. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios con otros tipos de tejidos de refuerzo, tales como tejidos de carbono o tejido de fibras orgánicas.
- Elaborar un puente adherente a base de poliuretano y que tenga un tiempo de manejo del producto (pot life) mayor para facilitar su aplicación de campo.
- Mejorar el diseño del montaje para realizar síntesis del PU, de tal forma que permita la elaboración de un mayor volumen de materiales compuesto en menor tiempo.
- Evaluar el composite para otras posibles aplicaciones tales como elaboración de piezas para la construcción, industria aeronáutica, sellos hidráulicos y demás.

REFERENCIAS

1. KENNEDY, JL. *Oil and gas pipeline fundamentals*. 2 ed. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1993.
2. SHAMSUDDOHA, Md, et al. *Effectiveness of using fibre-reinforced polymer composites for underwater steel pipeline repairs*. En: *Composite Structures*. Enero, 2013. vol 100, p. 40-54.
3. DA COSTA MATTOS, H.S, et al. *An alternative methodology to repair localized corrosion damage in metallic pipelines with epoxy resins*. En: *Materials and design*. Marzo, 2009. vol 30, p. 3581-3591.
4. DA COSTA MATTOS, H.S, et al. *Analysis of a glass fibre reinforced polyurethane composite repair system for corroded pipelines at elevated temperatures*. En: *Composite Structures*. Abril, 2014. vol 114, p. 117-123.
5. DUELL, J.M, et al. *Analysis of a carbon composite overwrap pipeline repair system*. En: *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. Agosto, 2008. vol 85, p. 782-788.
6. DESAI, Sonal, et al. *Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes*. En: *European Polymer Journal*. 2000. vol 36, p. 711-725.
7. CHIOU, BS and SCHOEN, Paul. *Effects of crosslinking on thermal and mechanical properties of polyurethanes*. En: *Journal of Applied Polymer Science*. Enero, 2002. vol 83, p. 212-223.
8. IONESCU, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Shrewsbury, United Kingdom: Rapra Technology, 2005. 586 p.
9. WILEY, John. *Encyclopedia of polymer science and technology*. Vol. 1, 1964; p.586-607.
10. MERLINI, Claudia; SOLDI, Valdir and BARRA, Guilherme. *Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites*. En: *Polymer Testing*. 2011. vol 30, p. 833-840.
11. DÍAZ ARCE, Fabian, MUÑOZ VEGA, Óscar. *Estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol*. Trabajo de grado de ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2014. 62p.
12. Vu, Cung. *Castor oil based polyurethanes for bridge deckings and related applications*. United States Patents. 1989.
13. H, Yeganeh. *S.I. preparation and properties of novel biodegradable polyurethanes based on poly (ε-caprolactone) and poly (ethylene glycol)*. *European polymer Journal*. 2005, Vol. 41.

14. TAY, Guan Seng et al. *Polyurethane composites derived from glycerol and molasses polyd filled with oil palm empty fruit brunches studies by TG and DMA.* En: *Thermochimica Acta.* 2011. No p. 190-192.
15. *Cuarto Congreso Nacional-Tercer Congreso Iberoamericano hidrogeno y fuentes sustentables de energía-HYFUSEN 2011.* INDIVERI, M.E et al. *Utilización de glicerina residual de producción de biodiesel como sustrato para la producción de biogas.* Mendoza 5000, No p6. Argentina : s.n., 2011.
16. Nasso, Mauro et al. *Catalizadores de zeolitas X e Y para la deshidratación de glicerol hacia acroleína.* INCAPE, Universidad Nacional del Litoral, S3000 AOJ. Santa fe, Argentina. No p 1 - 3.
17. CABRERA, Juan M. NAVAS, Kelly J. *Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano y redes poliméricas interpretadas (IPNs) a partir de Poliolsuspensiones de aceite de higuera y almidon de yuca y estireno.* Trabajo de grado de ingeniería química. Bucaramanga. UIS. 2005.p 134.
18. SAUNDERS, J. FRISCH, K. *Polyurethanes en Chemistry and Technology. Parte 1, Volumen XVI.* 1964.P 49 - 53.
19. ARÁN AÍS, Francisca. *Síntesis y Caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos.* Tesis de doctorado. Alicante: Universidad de Alicante, 2000. 111 p.276.
20. DUARTE, Diana. VALDIVIESO, Maria. *Obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado.* Tesis de ingeniería química. Bucaramanga. UIS. 2004. .
21. MORALES ORTUÑO, Sergio. *Fibra de vidrio, pruebas y aplicaciones.* Tesis de ingeniería mecánica. Mexico D.F. Instituto Politécnico Nacional. 2008. 76 p.
22. HUSIC, Suhreta; JAVNI, Ivan and PETROVIC, Zoran S. *Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites.* En: *Composites Science and Technology.* 2005. vol 65, p. 19-25.
23. *EPA Partnership, Composite Wrap For Non-Leaking Pipeline Defects,* Julio de 2003.
24. PONTON, P. GUERRERO, H. *Obtención de materiales compuestos de matriz poliéster reforzados con fibra de abacá mediante estratificación manual.* En: *Revista tecnologica ESPOL - RTE.* Diciembre, 2010. vol 23, p. 47-54.
25. GUERRERO, V. RODRIGUEZ, M. *Elaboración de Materiales de Matriz Polimérica Reforzados con Fibra de Vidrio Mediante el Método de Aspersión.* En: *Revista politecnica.* Julio, 2013. vol 32, p. 37 - 42.
26. CRUZ CARILLO, Jessica. CALDERÓN CALDERÓN, Genny. *Síntesis y caracterización de espuma rígida de poliuretano a partir de glicerol crudo y estudio de la influencia de las variables de síntesis sobre sus propiedades.* Tesis de ing. Química. Bucaramanga: UIS, 2014.

27. TA INSTRUMENTS. *Getting Started Guide*. New Castle, 2007. 74 p.
28. GÓMEZ GARCIA, Carmelo. *Caracterización térmica y mecánica de polibutilentereftalato (PBT) reforzado con fibra de vidrio*. Tesis de doctorado. Cartagena: Universidad politécnica de cartagena, 2012. 111 p.
29. BID WADUD, Sujan and ULLBRICH, Russel. Using the DMA Q800 for ASTM International D 648 Deflection Temperature Under Load.[online]. TA Instruments. New Castle, USA. Available from World Wide Web<http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=TA308>.
30. GARCÍA, Aron. MACHADO, Leonardo. *Evaluación del comportamiento físico-mecánico de un poliuretano reforzado, producido a partir de aceite de ricino, y su competitividad técnica como material de aplicabilidad industrial*. Trabajo de grado de ing. química. Bucaramanga: UIS.2013. p 83.
31. CHATTOPADHYAY, D.K. *Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes*. En: *Progress in Polymer Science*. Junio, 2009. ELSEVIER. p. 1068-1080. .
32. OPREA, Stefan. *Dependence of fungal biodegradation of PEG/Castro oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure*. En: *Polymer Degradation and Stability*. 2010, vol.95. p. 2396-2404.
33. GIL, Angélica. M, JARAMILLO Franklin, CRUZ Luis. J, *poliuretanos degradables a partir de aceite de higuera*. *Scientia Et Technica*, Año XIII, N° 36, 2007.

BIBLIOGRAFÍA

CABRERA, Juan M. NAVAS, Kelly J. *Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano y redes poliméricas interpretadas (IPNs) a partir de Polioliol-suspenciones de aceite de higuera y almidón de yuca y estireno*. Trabajo de grado de ingeniería química. Bucaramanga. UIS. 2005. p 134.

CHIOU, BS and SCHOEN, Paul. *Effects of crosslinking on thermal and mechanical properties of polyurethanes*. En: Journal of Applied Polymer Science. Enero, 2002. Vol. 83, p. 212-223.

CRUZ CARILLO, Jessica. CALDERÓN, Genny. *Síntesis y caracterización de espuma rígida de poliuretano a partir de glicerol crudo y estudio de la influencia de las variables de síntesis sobre sus propiedades*. Tesis de ingeniería química. Bucaramanga: UIS, 2014.

DA COSTA MATTOS, H.S, et al. *Analysis of a glass fibre reinforced polyurethane composite repair system for corroded pipelines at elevated temperatures*. En: Composite Structures. Abril, 2014. Vol. 114, p. 117-123.

DESAI, Sonal, et al. *Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes*. En: European Polymer Journal. 2000. vol 36, p. 711-725.

DÍAZ ARCE. Fabián, MUÑOZ VEGA, Óscar. *Estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol*. Trabajo de grado de ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2014. 62p.

DUARTE, Diana. VALDIVIESO, María. *Obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado*. Tesis de ingeniería química. Bucaramanga. UIS. 2004.

GARCÍA, Aron. MACHADO, Leonardo *Evaluación del comportamiento físico-mecánico de un poliuretano reforzado, producido a partir de aceite de ricino, y su*

competitividad técnica como material de aplicabilidad industrial. Trabajo de grado de ing. química. Bucaramanga: UIS.2013. p 83.

GIL, Angélica. M, JARAMILLO Franklin, CRUZ Luis. J. *poliuretanos degradables a partir de aceite de higuera*. Scientia Et Technica, Año XIII, N° 36, 2007.

GÓMEZ GARCIA, Carmelo. *Caracterización térmica y mecánica de polibutilentereftalato (PBT) reforzado con fibra de vidrio*. Tesis de doctorado. Cartagena: Universidad politécnica de Cartagena, 2012. 111 p.

HUSIC, Suhreta; JAVNI, Ivan and PETROVIC, Zoran S. *Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites*. En: Composites Science and Technology. 2005. vol 65, p. 19-25.

KENNEDY, JL. *Oil and gas pipeline fundamentals*. 2 ed. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1993.

MERLINI, Claudia; SOLDI, Valdir and BARRA, Guilherme. *Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites*. En: Polymer Testing. 2011. vol 30, p. 833-840.

MORALES ORTUÑO, Sergio. *Fibra de vidrio, pruebas y aplicaciones*. Tesis de ingeniería mecánica. México D.F. Instituto Politécnico Nacional.2008. 76 p.

OPREA, Stefan. *Dependence of fungal biodegradation of PEG/Castro oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure*. En: Polymer Degradation and Stability. 2010, vol.95. p. 2396-2404.

SAUNDERS, J. FRISCH, K. *Polyurethanes en Chemistry and Technology*. Parte 1, Volumen XVI. 1964.P 49 - 53.

SHAMSUDDOHA, Md, et al. *Effectiveness of using fibre-reinforced polymer composites for underwater steel pipeline repairs*. En: Composite Structures. Enero, 2013. vol 100, p. 40-54.

TAY, Guan Seng et al. *Polyurethane composites derived from glycerol and molasses polyd filled with oil palm empty fruit brunches studies by TG and DMA*. En: Thermochemica Acta.2011. No p. 190-192.

VU, Cung. *Castor oil based polyurethanes for bridge deckings and related aplications*. United States Patents. 1989.

WILEY, John. *Encyclopedia of polymer science and technology*. Vol. 1, 1964; p.586-607.

YEGANEH, H. S.I. *Preparation and properties of novel biodegradable polyurethanes based on poly (ε-caprolactone) and poly (ethylene glycol)*. European polymer Journal. 2005, Vol. 41.

ANEXOS

Anexo A. Propiedades Fisicoquímicas de reactivos.

Aceite de ricino: Distribuido por Laboratorios León S.A, Bucaramanga.

- Índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g de aceite
- Índice de acidez: 2,33 mg/g de aceite
- Densidad (23°C): 0,815 g/cm³
- Grado USP

Rubinate ® 5005/suprasec ® 5005: isocianato para sistemas de poliuretano distribuido por laboratorios HUNSTMAN, Cartagena.

- Funcionalidad aprox: 2,7
- Peso equivalente isocianato: 133
- Contenido NCO: 30,2 - 31,5
- Peso molecular promedio: 340 g/mol
- Acidez(ppm HCL): 50 – 250
- Viscosidad(25°C): 170 – 250 cps
- Gravedad especifica(25°C): 1,23
- Punto de inflamación: 218°C (medido en Copa Clev eland)
- Presión de vapor a 25°C: mm de Hg máximo 1×10^{-4}

Glicerol grado USP: Distribuido por Varela y Químicos Asociados.

- Concentración: 85% vol.
- Índice de hidroxilo: 1800
- Densidad (25°C): 1,0811

Anexo B. Cálculo de las cantidades molares de polioliol y diisocianato.

Relación molar

$$\text{relacion NCO/OH} = \frac{\text{moles de NCO}}{\text{Moles de OH}}$$

Calculo de moles de OH (moles de hidroxilo):

$$\text{Moles de OH} = \frac{\text{g de polioliol} * \text{IH}(\text{mg de KOH/g de polioliol})}{1000 * 56.1 \text{ g de KOH /mol}}$$

IH: índice de hidroxilo del polioliol

Calculo de moles de NCO:

$$\text{Moles NCO} = \frac{\text{g de isocianato} * \text{funcionalidad}}{\text{peso molecular de isocianato}(\frac{\text{g}}{\text{mol}})}$$

Anexo C. Pruebas Preliminares.

Para escoger las variables a estudiar en el diseño de experimentos, fueron necesarias una serie de pruebas preliminares. Se estudiaron las condiciones críticas para realizar las síntesis del poliuretano, tales como el tiempo de reacción, relaciones molares y cantidad de tejido de refuerzo, manteniendo una temperatura de reacción constante de 80°C.

Se probaron diferentes tiempos de reacción con el fin de establecer el mayor margen de tiempo entre el desmontaje del reactor y la elaboración del composite, así como garantizar que la reacción se dé completamente.

Tabla 4. Pruebas para tiempo de reacción.

Tiempo de reacción [min]	Tiempo de manejo después de desmontar [min]	Reacción completa	Tiempo suficiente para elaborar composite
1	3±0,3	No	Si
2	2±0,3	Si	Si
3	0,5±0,2	Si	No

Se estableció que el tiempo de reacción sería de 2 minutos, dando así tiempo suficiente para desmontar el reactor y elaborar el composite antes que su viscosidad aumente y no sea posible una buena manipulación debido a que pierde fluidez.

Luego de establecer el tiempo para la reacción, se realizaron varios materiales compuestos con diferentes relaciones de polioles, para determinar cuáles de estas podían ser utilizadas para la elaboración de las bandas, las cuales debían ser lo suficientemente flexibles para su aplicación en la reparación de tuberías, es decir no romperse ni dañarse al momento de doblarse.

Tabla 5. Comparación de la relación de molar de polioles.

Relación molar de polioles	Flexibilidad	¿Aplicable?
100:00	Muy Flexible	Si
85:15	Flexible	Si
70:30	Flexible	Si
60:40	Poco Flexible	No
50:50	Rígido	No

Las relaciones de polioles escogidas para el diseño de experimentos fueron las de 100:00 y 70:30, debido a que son los límites superior e inferior de las relaciones molares que pueden ser utilizadas en la elaboración de las bandas de composite para la aplicación a evaluar (reparación de tuberías metálicas).

Para completar el diseño de experimentos se fijaron los niveles de otros dos factores, el espesor y el número de refuerzos. Los niveles alto y bajo de el espesor fueron escogidos dada la disponibilidad de material para la elaboración de los moldes, los cuales se fabricaron con láminas de caucho de silicona comercial de 1/8 y 1/16 pulgadas, permitiendo la elaboración de materiales compuestos con dos espesores diferentes.

Finalmente se hicieron pruebas para determinar el número máximo de refuerzos de tejido de vidrio que podían ser implementados en el composite, esto se realizó utilizando el molde con menor espesor (1/16 in), con el fin de encontrar la mayor cantidad de tejidos que puede soportar la matriz antes de saturarse.

Tabla 6. Comparación del número de refuerzos.

Cantidad de refuerzos	¿Aplicable?
1	Si
2	Si
3	Si
4	No

Se encontró que máximo podían ser implementados 3 refuerzos de tejido de vidrio, antes de que la matriz de poliuretano con el espesor ya mencionado se saturara, también se observó que en el momento de la elaboración del composite el tiempo

de manipulación del poliuretano no permitía la aplicación de más de 3 tejidos. Se escogió por lo tanto como nivel alto 3 refuerzos y para nivel bajo 1 solo refuerzo.

Anexo D. Diseño de experimentos.

Se realizó un diseño de experimentos 2^k con 3 factores y dos niveles, alto y bajo, los cuales se encuentran representados en la siguiente tabla:

Tabla 7. Diseño de experimentos, factores y niveles.

Factor	Nivel Alto (+)	Nivel Bajo (-)
Espesor (TH, TL)	1/8 in	1/16 in
Numero de tejidos (3FV, 1FV)	3	1
Relación polioles (100:00, 70:30)	100:00	70:30

Con los factores y niveles fijados se desarrolla la matriz factorial como sigue:

Tabla 8. Matriz factorial.

Espesor	Numero de fibras	Relación de polioles	Nomenclatura
1/16	1	70:30	PUTL-70:30,1FV
1/16	1	100:00	PUTL-100:00,1FV
1/16	3	70:30	PUTL-70:30,3FV
1/16	3	100:00	PUTL-100:00,3FV
1/8	1	70:30	PUTH-70:30,1FV
1/8	1	100:00	PUTH-100:00,1FV
1/8	3	70:30	PUTH-70:30,3FV
1/8	3	100:00	PUTH-100:00,3FV

En total se elaboraron 8 materiales compuestos con sus duplicados para realizar cada una de las pruebas de caracterización mecánica.

Anexo E. Resultados DMA

Figura 21. Módulos de almacenamiento de las muestras con relación molar 70:30

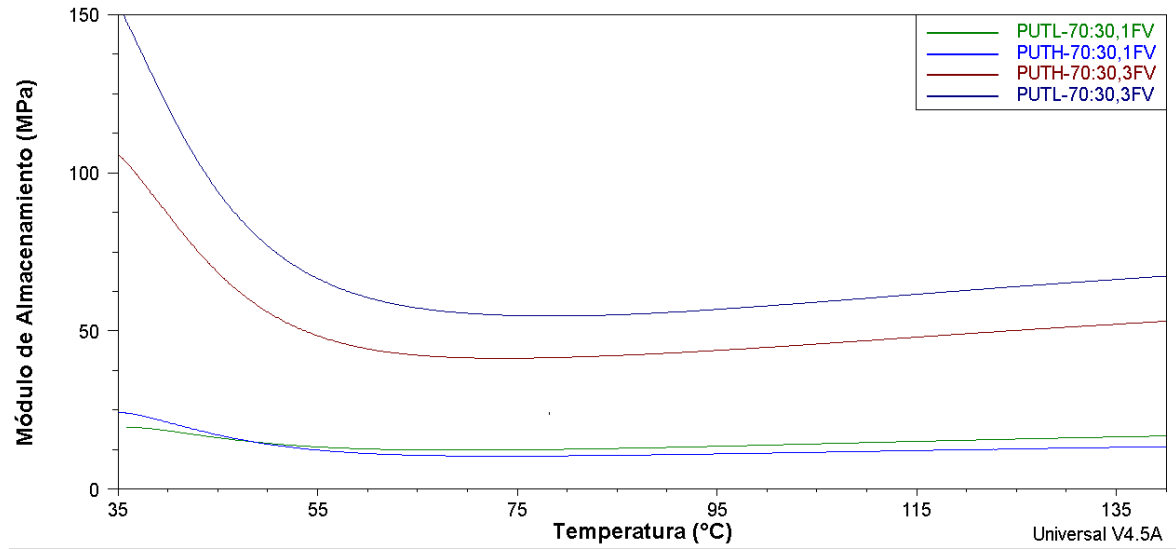


Figura 22. Módulos de pérdida de las muestras con relación molar 70:30

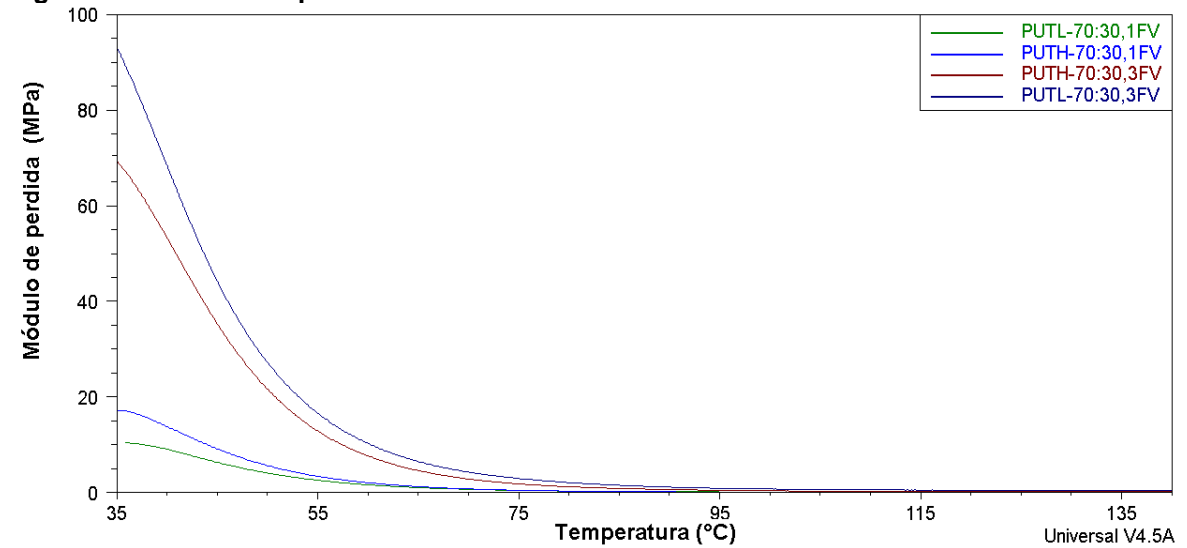


Figura 23. Tan Delta de las muestras con relación molar 70:30

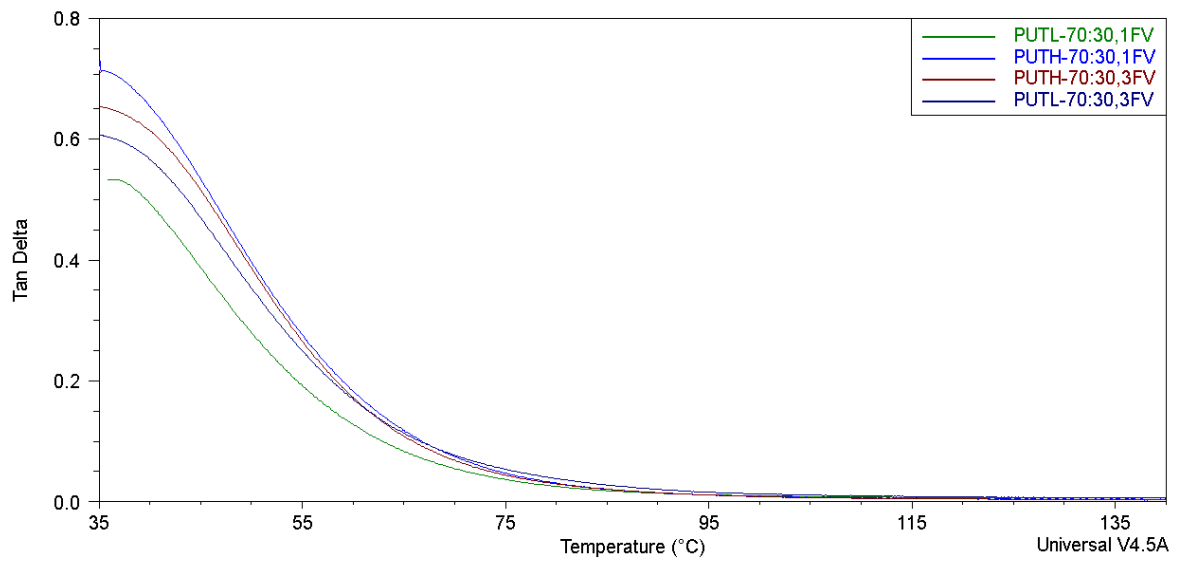


Figura 24. Módulos de almacenamiento de las muestras con relación molar 100:00

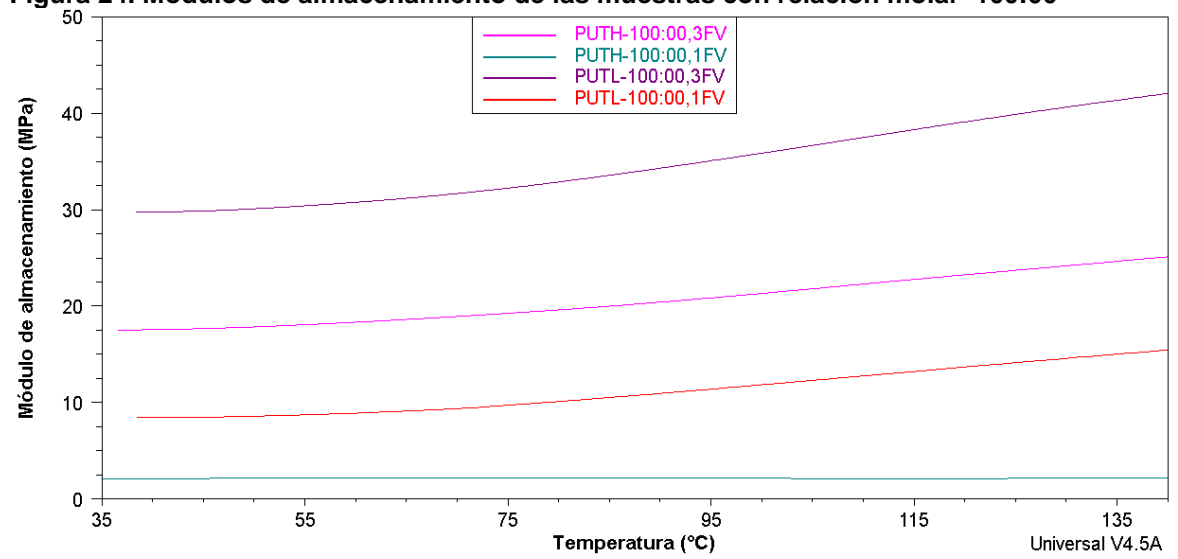


Figura 25. Módulos de pérdida de las muestras con relación molar 100:00.

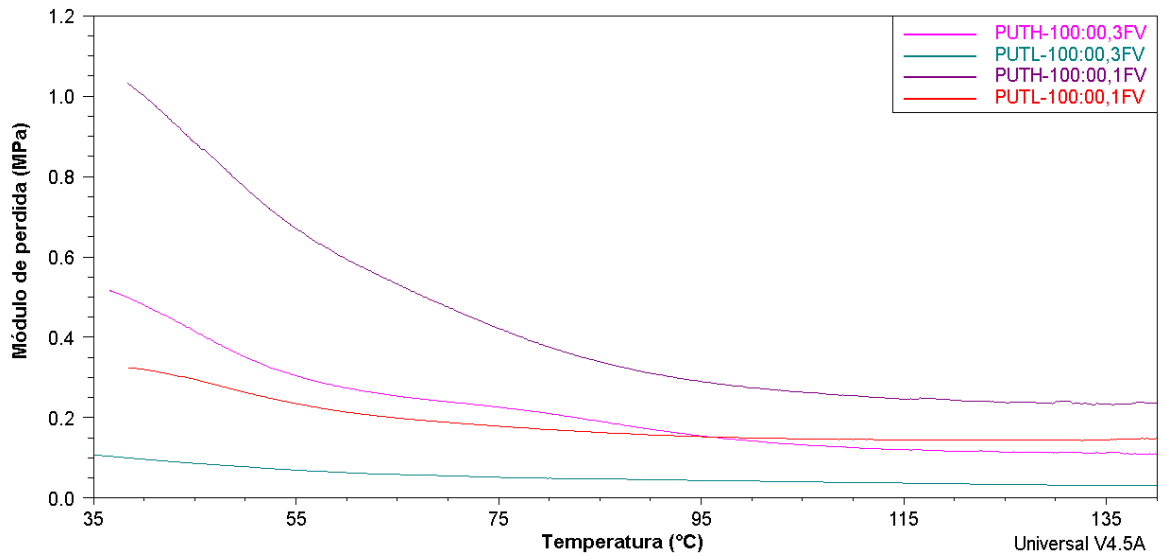


Figura 26. Tan Delta de las muestras con relación molar 100:00.

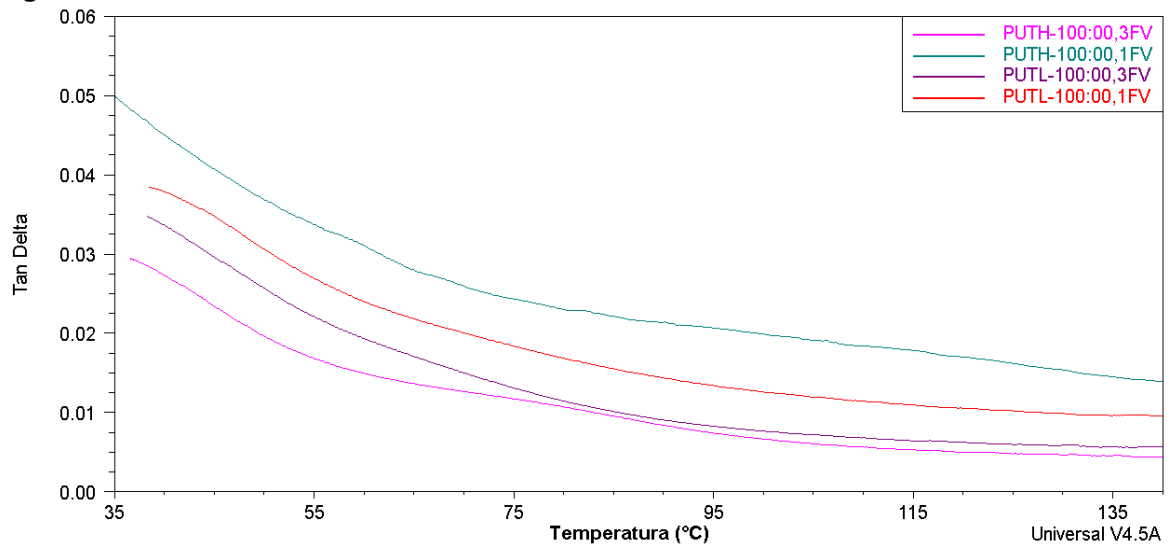


Figura 27. Valores del módulo de almacenamiento durante la prueba de flexión.

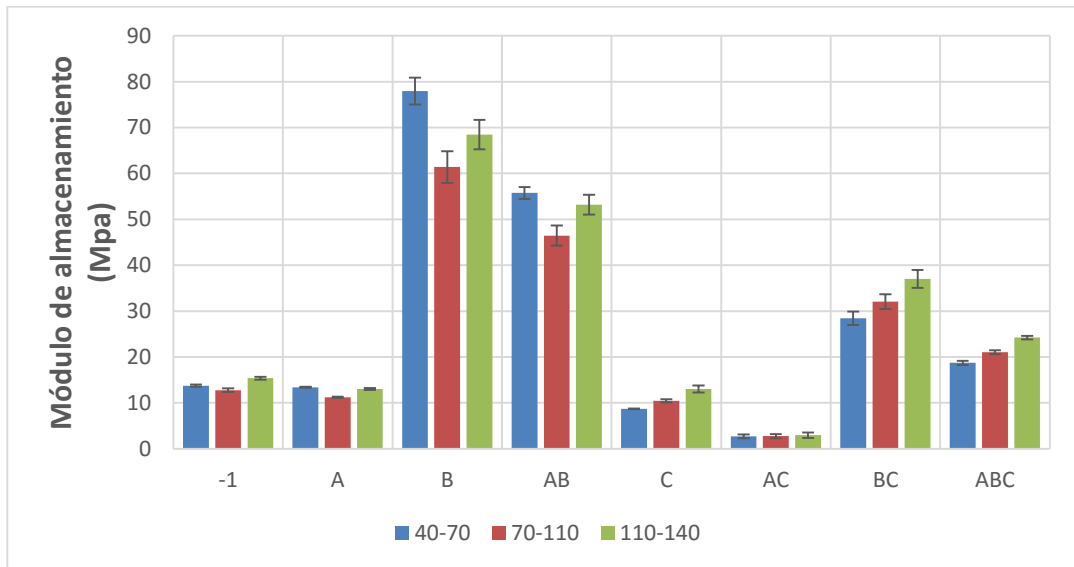


Figura 28. Ensayo de flexión bajo carga para muestras con relación molar 70:30.

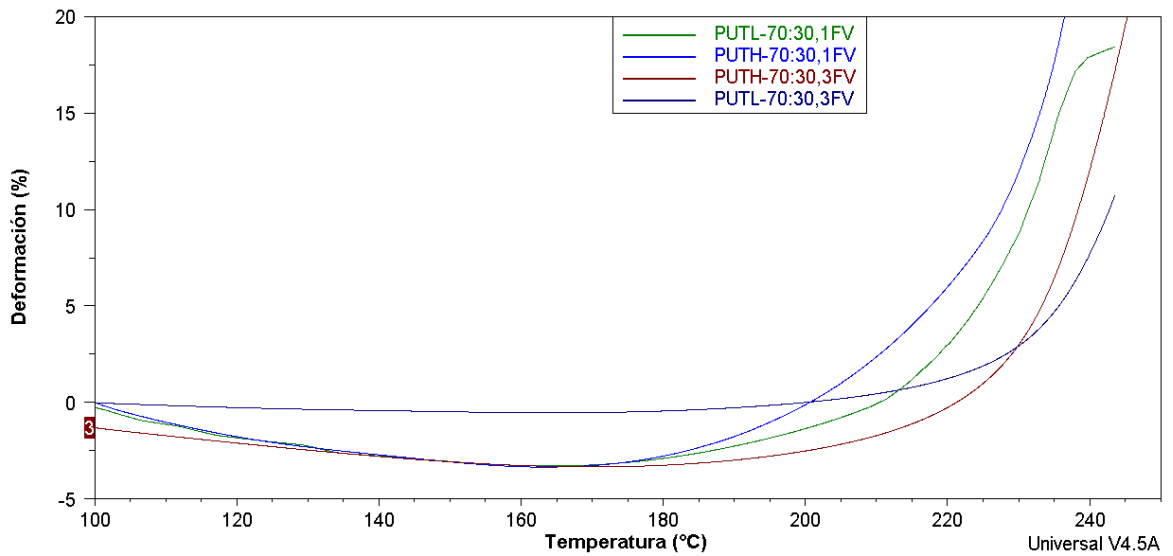


Figura 29. Ensayo de flexión bajo carga para muestras con relación molar 100:00.

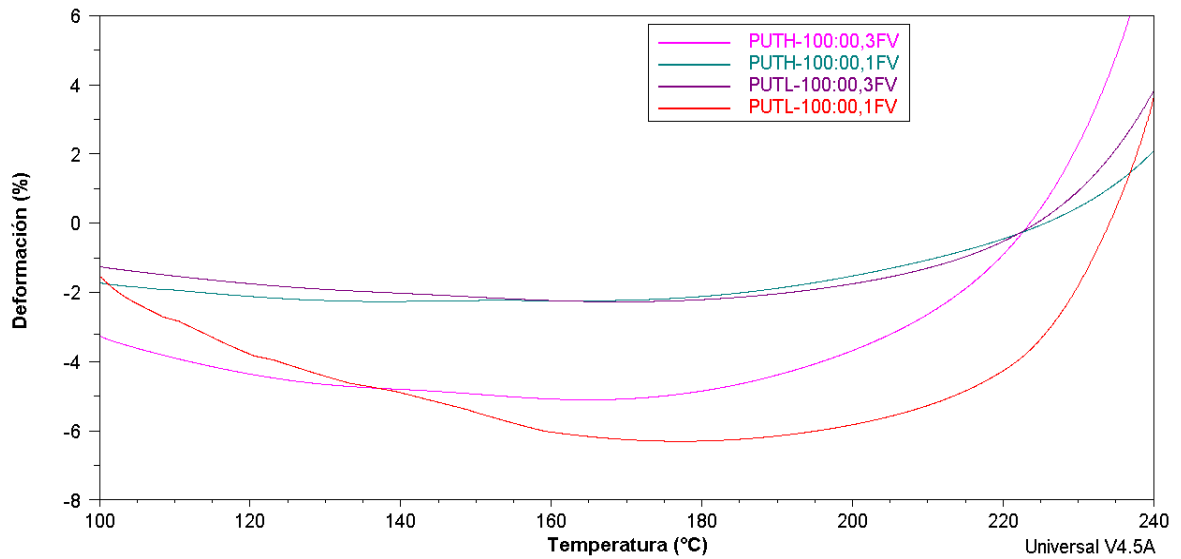


Figura 30. Probetas después de la prueba de flexión bajo carga.

a). De izquierda a derecha muestras PUTH-70:30, PUTL-70:30,1FV, PUTH-70:30,3FV y 1FV PUTL-70:30,3FV.



b). De izquierda a derecha muestras PUTH-100:00,1FV, PUTL-100:00,1FV, PUTH-100:00,3FV y PUTL-100:00,3FV.



Anexo F. Análisis ANOVA

Tabla 9. Análisis de varianza para módulo de almacenamiento entre (40-70)°C

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Model	8045.30	3	2681.77	20.60	<0.0001
<i>A-Espesor</i>	365.02	1	365.02	2.8	0.1199
<i>B-Numero de tejidos</i>	5060.60	1	5060.60	38.88	<0.0001
<i>C-Relación polioles</i>	2619.69	1	2619.69	20.13	0.0007
Residual	1561.94	12	130.16		
<i>Lack of fit</i>	1511.04	4	377.76	59.37	<0.0001
<i>Pure Error</i>	50.90	8	6.36		
Cor Total	9607.25	15			

Tabla 10. Análisis de varianza para módulo de almacenamiento entre (70-110)°C

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Model	5212.14	3	1737.38	31.65	<0.0001
<i>A-Espesor</i>	310.17	1	310.17	5.65	0.0349
<i>B-Numero de tejidos</i>	3829.86	1	3829.86	69.77	<0.0001
<i>C-Relación polioles</i>	1072.11	1	1072.11	19.53	0.0008
Residual	658.72	12	54.89		
<i>Lack of fit</i>	579.06	4	144.77	14.54	<0.0001
<i>Pure Error</i>	79.66	8	9.96		
Cor Total	5870.86	15			

Tabla 11. Análisis de varianza para módulo de almacenamiento entre (110-140)°C

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Model	6532.26	3	2177.42	34.85	<0.0001
<i>A- Espesor</i>	409.91	1	409.91	6.56	0.0249
<i>B- Numero de tejidos</i>	4797.04	1	4797.04	76.79	<0.0001
<i>C- Relación polioles</i>	1325.32	1	1325.32	21.21	0.0006
Residual	1561.94	12	62.47		
<i>Lack of fit</i>	1511.04	4	167.41	16.74	0.0006
<i>Pure Error</i>	50.90	8	10		
Cor Total	9607.25	15			

Anexo G. Prueba Hidrostática

Para la aplicación y evaluación del material se siguió la metodología planteada para simular la reparación de la tubería, como se evidencia a continuación:

1. Se simula la fuga en la tubería de acero mediante la apertura de un agujero

Figura 31. Apertura del agujero en la tubería



2. Se prepara la superficie de la tubería mediante granallado con el fin de obtener un buen perfil de anclaje

Figura 32. Tubería después del granallado.



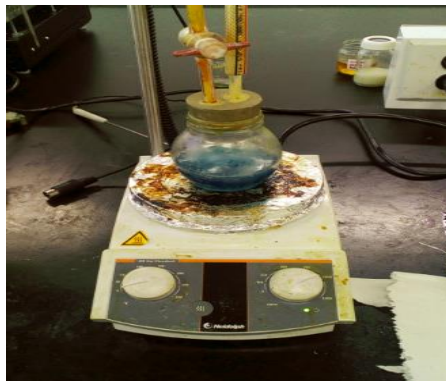
3. Se calienta la tubería hasta una temperatura de 90°C, con el propósito de replicar las condiciones reales de aplicación.

Figura 33. Tubería siendo calentada internamente mediante una resistencia eléctrica



4. Preparación del puente adherente.

Figura 34. Síntesis de poliuretano como puente adherente.



5. Se cubre el área donde se encuentra el daño con el puente adherente, posteriormente ir uniando las bandas de composite, previamente elaboradas, con la tubería y finalmente se deja curar la adhesión. Se unieron un total de 6 bandas de composite.

Figura 35. Tubería con reparación puesta en el horno para curar.



Figura 36. Tubería después de realizado el curado.



6. Por último se realiza una prueba hidrostática con el fin de determinar la máxima presión de operación a la cual falla la reparación con el refuerzo de poliuretano. Una vez que llega a los 360 psig no se presenta ninguna fuga, ni pérdida de presión dentro de la tubería. La reparación soporto una presión de hasta 500 psig, debido al vapor generado durante el calentamiento, lo que permite concluir que la prueba aplicación de este composite es satisfactoria.

Figura 37. Tubería sometida a la prueba hidrostática

