

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería en Materiales

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – (INTEMA)

DESARROLLO Y VIDA EN SERVICIO DE TUBULARES DE ERFV

*Trabajo de Tesis presentado por Florencia Arrosio para optar al grado
académico de Doctor en Ciencia de Materiales*

Director: Dr. Pablo E. Montemartini

Co-Director: Dr. Juan I. Morán

Mar del Plata, Marzo de 2022





RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería en Materiales

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – (INTEMA)

DESARROLLO Y VIDA EN SERVICIO DE TUBULARES DE ERFV

*Trabajo de Tesis presentado por Florencia Arrosio para optar al grado
académico de Doctor en Ciencia de Materiales*

Director: Dr. Pablo E. Montemartini

Co-Director: Dr. Juan I. Morán

Mar del Plata, Marzo de 2022



AGRADECIMIENTOS

A Pablo y Juan, mis directores, por todo lo que me han enseñado y por guiarme para poder concluir esta tesis.

A todos los integrantes de la división de Compuestos Estructurales Termorrígidos, por su ayuda y compañía. Especialmente a Diana, Antonela y los Pablos, por su gran colaboración, entusiasmo y predisposición.

A mi comisión de seguimiento, Norma Marcovich, Walter Schroeder y Exequiel Rodríguez, por la lectura de informes y las sugerencias realizadas.

A todo el personal técnico y administrativo del INTEMA.

Al CONICET, por la beca doctoral que permitió llevar adelante esta tesis.

A Sofía, Marianela, Julieta y María José, por su apoyo incondicional, sus sabios consejos y su amistad.

A mi familia, por ser la principal promotora de mis sueños. A mi mamá, por enseñarme a superarme cada día. A mi papá por siempre creer en mí. A mis hermanas, por ser mi fuente de motivación e inspiración. Y a Santiago, especialmente, por acompañarme en todos mis emprendimientos.

RESUMEN

El objetivo general de esta tesis doctoral es ampliar la ventana de operación de tubulares de material compuesto de matriz epoxi reforzado con fibra de vidrio en la industria del petróleo. Se propuso obtener una formulación para la matriz que lentifique o detenga los procesos de degradación en presencia de agua. Además, se procuró avanzar en la identificación de los procesos de degradación y en la aplicación de modelos que permitan estimar el comportamiento a largo plazo. En consecuencia, la tesis se desarrolló en tres partes: a) el estudio de los procesos de degradación de compuestos epoxi – fibra de vidrio; b) el desarrollo de tubulares para uso a alta temperatura y c) el modelado de los procesos de degradación.

En la primera parte se estudiaron los procesos de deterioro de dos sistemas comerciales, epoxi-anhídrido y epoxi-amina, reforzados con fibra de vidrio en condiciones de servicio simuladas en laboratorio. Para ello, los materiales fueron sometidos a ensayos de absorción a distintas temperaturas. Por un lado, se analizó el efecto del proceso de degradación en las propiedades térmicas y mecánicas. Por el otro, se estudió la presencia de especies de bajo peso molecular presentes en la fase acuosa y aquellas especies libres presentes en el interior del material mediante técnicas de extracción, espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de permeación de geles (GPC), de manera de establecer el efecto del proceso de degradación a nivel molecular.

En la segunda parte de este trabajo se propuso el desarrollo de una formulación libre de aminas que permita trabajar a altas temperaturas. A fin de lograr este objetivo, se sintetizaron dos sistemas a base de epoxi. El estudio del proceso de degradación se llevó a cabo de manera análoga a la primera parte y los resultados son prometedores comparados con los sistemas comerciales. Por

lo tanto, se realizó un estudio de las condiciones de procesabilidad para uno de los sistemas que concluyó con el procesamiento por *filament winding* de un prototipo.

El conocimiento adquirido permitió el desarrollo de la tercera parte de la investigación, en la que se utilizaron de herramientas computacionales para estimar el comportamiento de los materiales en condiciones de envejecimiento simuladas en laboratorio. En base a eso, se implementaron dos modelos: uno basado en la degradación por difusión-relajación para predecir el comportamiento de los sistemas epoxi desarrollados en la segunda parte del trabajo, y otro que considera los procesos de difusión y reacción que sufre la matriz epoxi-anhídrido. En ambos casos, los parámetros fueron optimizados mediante el método de algoritmos genéticos.

ABSTRACT

The main objective of this thesis is to broaden the operating window of fiberglass-reinforced epoxy matrix composite pipes in the oil industry. It was proposed to obtain a formulation for the matrix that slows down or stops the degradation processes in the presence of water. In addition, efforts were made to advance in the identification of degradation processes and in the application of models that allow long-term behavior to be estimated. Consequently, the thesis was developed in three parts: a) the study of the degradation processes of epoxy-fiberglass compounds; b) the development of pipes for use at high temperatures and c) the modeling of degradation processes.

In the first part, the deterioration processes under simulated service conditions of two commercial systems, epoxy-anhydride and epoxy-amine, reinforced with fiberglass were studied. Therefore, the materials were subjected to absorption tests at different temperatures. On the one hand, the effect of the degradation process on thermal and mechanical properties was analyzed. On the other hand, the presence of loose low molecular weight species in the aqueous phase and within the material was studied. Extraction techniques, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and gel permeation chromatography (GPC) were used to establish the effect of the degradation process at the molecular level.

In the second part of this work, the development of a pipe free of amines that allows working at high temperatures was proposed. To achieve this objective, two systems based in epoxy were synthesized. The study of the degradation process was carried out in a similar way to the first part and the results are promising compared to commercial systems. Therefore, a study of the processability conditions of one of the systems proposed was carried out, which concluded with the filament winding processing of a prototype.

The knowledge acquired allowed the development of the third part of this research, which consists of the use of computational tools to estimate the behavior of materials under simulated aging conditions in the laboratory. Therefore, two models were implemented: one based on degradation by diffusion-relaxation to predict the behavior of the epoxy systems, developed in the second part of the thesis, and another, which described the diffusion-reaction process suffered by the epoxy-anhydride matrix. In both cases, the parameters were optimized using the genetic algorithm method.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. Introducción.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.1.1. Materiales compuestos	1
1.1.2. Tubulares compuestos en la industria del petróleo y gas.....	2
1.1.3. Integridad estructural de los tubulares de epoxi reforzada con fibra de vidrio (ERVF).....	6
1.1.4. Degradación en servicio.....	8
1.2. Objetivo General.....	13
1.3. Objetivos específicos.....	13
1.4. Hipótesis	13
1.5. Estructura	14
1.6. Referencias	15
CAPÍTULO 2. Materiales y Métodos	19
2.1. Materiales.....	21
2.1.1. Resina epoxi y agentes de curado	21
2.1.2. Fibra de vidrio.....	22
2.2. Procedimientos.....	23
2.2.1. Preparación de las placas	23
2.2.2. Preparación de probetas	25

2.3. Métodos	26
2.3.1. Determinación del contenido de fibra	26
2.3.2. Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)	26
2.3.3. Absorción de Agua.....	26
2.3.4. Absorción ideal y pérdida de masa	28
2.3.5. Extracción de especies orgánicas de la fase acuosa	28
2.3.6. Extracción de especies libres dentro de los especímenes	29
2.3.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	29
2.3.8. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	29
2.3.9. Flexión en tres puntos	30
2.3.10. Short beam Shear test (SBS)	30
2.3.11. Reometría.....	31
2.3.12. Determinación de porosidad por Microscopía Óptica	31
2.4. Referencias	32
CAPÍTULO 3. Estudio de la degradación de compuesto epoxi-amina.....	33
3.1. Objetivo	35
3.2. Introducción.....	35
3.3. Experimental.....	36
3.4. Resultados y Discusión	38
3.4.1. Ensayos de absorción	38

3.4.2. Análisis de los productos de degradación	48
3.4.3. Influencia del pH del medio en las propiedades mecánicas del material.....	56
3.4.4. Efecto del medio básico (pH 13)	58
3.5. Conclusiones	60
3.6. Referencias	61
CAPÍTULO 4. Estudio de la degradación de compuestos epoxi-anhídrido.....	69
4.1. Objetivo	71
4.2. Introducción.....	71
4.3. Experimental.....	73
4.4. Resultados y Discusión	75
4.4.1. Ensayos de absorción	75
4.4.2. Análisis de los productos de degradación	83
4.4.3. Influencia de la absorción de agua en las propiedades del material	93
4.4.4. Efecto de la absorción de agua en las propiedades mecánicas ...	101
4.5. Conclusiones	103
4.6. Referencias	105
CAPÍTULO 5. Desarrollo de tubulares para alta temperatura	111
5.1. Objetivo	113

5.2. Introducción.....	113
5.3. Experimental.....	114
5.4. Resultados y Discusión	115
5.4.1. Caracterización	115
5.4.2. Ensayos de Absorción	118
5.4.3. Análisis de los productos de degradación	122
5.4.4. Influencia de la absorción de agua en las propiedades del material	126
5.5. Conclusiones	129
5.6. Referencias	130
CAPÍTULO 6. Procesamiento de tubulares para uso a alta temperatura	133
6.1. Objetivo	135
6.2. Introducción.....	135
6.3. Experimental.....	138
6.4. Resultados y Discusión	138
6.4.1. Determinación de las condiciones de procesamiento	138
6.4.2. Fabricación del tubular	141
6.4.3. Caracterización del Tubular	146
6.5. Conclusiones	148
6.6. Referencias	148

CAPÍTULO 7. Modelado de la absorción de agua de matrices epoxi	151
7.1. Objetivo	153
7.2. Introducción.....	153
7.3. Experimental.....	157
7.4. Resultados y Discusión	158
7.4.1. Optimización de parámetros	158
7.4.2. Modelo difusión-relajación.....	161
7.4.3. Modelo difusión-reacción.....	170
7.5. Conclusiones	178
7.6. Referencias	178
CAPÍTULO 8. Conclusiones y trabajo futuro	183
8.1. Conclusiones generales.....	185
8.2. Trabajo a Futuro	186
Anexo I: Suposición de plato infinito.....	191
Anexo II: Desarrollo académico –.....	199

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Reparto del mercado global de los materiales compuestos por uso final en el 2019 [4]	2
Figura 1.2. Participación de cada cuenca en la producción de petróleo y gas natural en Argentina en 2020 [9]	5
Figura 1.3. Ejemplo de Fallas en servicio producidas por degradación en las condiciones de operación	8
Figura 1.4. modelo Típico de difusión lineal de Fick	10
Figura 1.5. Esquema de posibles lugares y mecanismos de absorción de humedad [24].....	11
Figura 2.1. Estructura química de los reactivos	22
Figura 2.2. Tejido de fibra de vidrio bidireccional.....	22
Figura 2.3. Probetas en absorción.....	27
Figura 3.1 Diseño experimental sistema epoxi amina	37
Figura 3.2. Ejemplo de curvas de incremento y pérdida de masa y de la curva gravimétrica resultante.....	38
Figura 3.3. Curvas de absorción de la matriz y el compuesto epoxi-amina a 93 °c y pH L.....	39
Figura 3.4. Esquema de la probeta y sus cuatro caras con fibras expuestas al medio	40
Figura 3.5. Curva de absorción del compuesto epoxi-amina a 93 °C, pH L y largos tiempos. (Desviación estándar $\pm 0.4\%$)	41

Figura 3.6. Esquema de la composición del sizing	43
Figura 3.7. Representación de la formación de canales.....	43
Figura 3.8. Curvas de absorción de la matriz y el compuesto epoxi-amina a 93 °C en ácido clorhídrico al 15% p/p.....	44
Figura 3.9. Curvas de absorción del compuesto epoxi-amina a 93 °C y distintos pH.....	46
Figura 3.10. Curvas de pérdida de masa del compuesto epoxi-amina sumergido en distintos medios a 93 °C.....	47
Figura 3.11. Espectro FTIR de DGEBA	49
Figura 3.12. Espectro FTIR del agente de curado Ancamine y	49
Figura 3.13. Espectro FTIR del extracto acuoso de la fibra de vidrio expuesta a agua destilada a 93 °C por 70 días.....	50
Figura 3.14. Espectros FTIR de los extractos de la fase acuosa a 93 °C y pH L del sistema epoxi-amina-fibra de vidrio. Los números sobre los espectros indican el tiempo de degradación en días.....	51
Figura 3.15. Inspección visual de las muestras que sufren decoloración a causa del envejecimiento hidrotérmico.....	52
Figura 3.16. Espectros FTIR de los extractos de la fase acuosa a 93 °C en solución de HCl 15% y en solución buffer pH 4 del sistema epoxi-amina-fibra de vidrio. Los números sobre los espectros indican el tiempo de degradación en días.	53
Figura 3.17. Espectros FTIR de extractos en THF de muestras sin degradar de la matriz, del compuesto y de la fibra de vidrio	54

Figura 3.18. Espectros FTIR de extractos de THF de muestras de compuesto epoxi amina con distintos tiempos de absorción (indicados sobre las curvas a la derecha) a pH L.....	55
Figura 3.19. Espectros FTIR de extractos de THF de muestras de compuesto epoxi amina con distintos tiempos de absorción (indicados sobre las curvas) y a distintos pHs (indicados a la derecha)	55
Figura 3.20. a) Relación de módulo elástico y b) resistencia a la flexión a 93 °C y a distintos pHs de muestras envejecidas de eamfv en función de la pérdida de masa.....	57
Figura 3.21. Curva de absorción de EAMFV inmerso en solución buffer pH 13 (Desviación estándar $\pm 4\%$) y en agua destilada a 93 °C (Desviación estándar $\pm 0.4\%$)	58
Figura 3.22. Comparación de una probeta de compuesto epoxi amina sin envejecer (arriba) con una envejecida a pH 13 (abajo)	59
Figura 3.23. Espectro del raspado de una probeta de compuesto epoxi-amina inmersa en solución buffer de pH13	59
Figura 4.1. Representación esquemática de la velocidad de cambio de masa para un sistema Epoxi-anhídrido [10]	72
Figura 4.2. Hidrólisis del grupo éster catalizada por la presencia de ácido	73
Figura 4.3. Diseño experimental	74
Figura 4.4. Curvas de absorción del compuesto Epoxi-anhídrido a 22, 65, 80 y 93°C. Desviación estándar $\pm 0.4\%$	75

Figura 4.5. Comparación de curvas de absorción del compuesto y de la matriz epoxi-anhídrido en agua destilada y a distintas temperaturas: 22, 65, 80 y 93 °C	77
Figura 4.6. Velocidad de variación de la masa en función del tiempo a 22, 65, 80 y 93 °C del compuesto epoxi-anhídrido.....	78
Figura 4.7. Ajuste de arrhenius para la pendiente de pérdida de masa	80
Figura 4.8. Comparación de las curvas de absorción de los compuestos epoxi-anhídrido y epoxi-amina a ph I y 93 °C	80
Figura 4.9. Curvas de reabsorción del compuesto epoxi anhídrido a 25 y 65 °C	82
Figura 4.10. Curva gravimétrica ideal y de pérdida de masa	83
Figura 4.11. cromatograma de gpc del anhídrido hidrolizado y de la resina epoxi	84
Figura 4.12. Crogratogramas de GPC de los extractos de la fase acuosa a a) 65 °C, b) 80 °C y C) 93 °C	85
Figura 4.13. Estructura química del bis-diol de n=0.....	86
Figura 4.14. Espectro IR del agente de curado anhídrido dicure	87
Figura 4.15. Espectro FTIR de la resina epoxi	87
Figura 4.16. Espectro FTIR del extracto en la fase acuosa de la fibra de vidrio ..	88
Figura 4.17. Espectro FTIR del anhídrido hidrolizado	89
Figura 4.18. Espectros FTIR de los extractos de la fase acuosa a A) 65 °C, B) 80 °C y C) 93 °C del sistema epoxi-anhídrido-fibra de vidrio. Los números sobre los espectros indican el tiempo de degradación en días.....	90

Figura 4.19. Espectro FTIR del extracto de una muestra sin envejecer	91
Figura 4.20. Espectros FTIR de extractos de muestras degradadas a a) 65 °C; b) 80 °C y c) 93 °C. Los números sobre las curvas indican el tiempo de inmersión en días	92
Figura 4.21. Termograma correspondiente a una muestra degradada	94
Figura 4.22. Temperatura de transición vítrea (Tg I) baja y alta de EAnFV inmersos en agua a 25 °C, 65 °C, 80 °C y 93 °C	95
Figura 4.23. Ajuste de Conversión vs tiempo con cinética de reacción autocatalítica.	99
Figura 4.24. Relación de las constantes de velocidad k1 y k2 con la temperatura. Ajuste con ley de arrhenius.....	100
Figura 4.25. Predicción del comportamiento de la Temperatura de transición vítrea en zonas de degradación hidrolítica.....	101
Figura 4.26. Relación de a) módulo elástico y b) resistencia a la flexión a 80 y 93 °C de muestras envejecidas de EAnfv.....	102
Figura 5.1. Diseño experimental de los sistemas A, B y CB	115
Figura 5.2. Termogramas de MDSC dinámicos para las mezclas reactivas B ₁ a B ₅	116
Figura 5.3. Calor de reacción y temperatura de transición vítrea de los sistemas B ₁ a B ₅	117
Figura 5.4. Curvas de absorción de agua promedio a 22 °C, 65 °C, 80 °C y 93 °C Del Sistema a. Desviación estándar = ± 0,03 %.....	118

Figura 5.5. Curvas de absorción de agua promedio a 22 °C, 65 °C, 80 °C y 93°C del sistema B. Desviación estándar = $\pm 0,05$ %	119
Figura 5.6. Curvas de absorción de agua promedio a 22 °C, 65 °C, 80 °C y 93 °C del Sistema CB. Desviación estándar = $\pm 0,1$ %.....	120
Figura 5.7. Comparación de las curvas gravimétricas de los compuestos CB y epoxi-amina en agua destilada a 93 °C y del compuesto epoxi-anhídrido a 65 y 80 °C	121
Figura 5.8. Espectros FTIR de los extractos de la fase acuosa en distintas condiciones (Indicadas a la derecha) de a) Sistema A, B) Sistema B y c) Sistema CB	123
Figura 5.9. Espectros FTIR de extractos de muestras en condición inicial y final (1130 días) a las distintas temperaturas estudiadas de A) Sistema a, b) sistema B, c) sistema CB.....	125
Figura 5.10. Temperatura de transición vítrea inicial y final de los sistemas A, B y CB	126
Figura 5.11. relación de a) módulo elástico y b) resistencia a la flexión en función de la temperatura para muestras envejecidas de 1130 días de los sistemas A, B y CB	128
Figura 6.1. Esquema del proceso de filament winding	136
Figura 6.2. ángulo de bobinado.....	137
Figura 6.3. Ensayo reológico dinámico de la mezcla reactiva B ₂	139
Figura 6.4. Ensayos reológicos isotérmicos a 100 °C y 140°C.....	140
Figura 6.5. Disposición de los Pines utilizados.....	140

Figura 6.6. Esquema del proceso de filament winding utilizado	141
Figura 6.7. Sistema de poleas empleado. Las flechas indican el sentido de avance de la fibra de vidrio	142
Figura 6.8. Sistema de rodillos alineadores	142
Figura 6.9. Vista en corte del sistema de doble batea	143
Figura 6.10. Patrón de laminación de tubulares por la técnica de filament winding.....	144
Figura 6.11. dispositivo que permite el giro del mandril sobre sí mismo en el horno.....	145
Figura 6.12. Tubular sistema CB	146
Figura 7.1. modelo Típico de difusión lineal de Fick	155
Figura 7.2. Modelos típicos Fickianos y no Fickianos [8].....	155
Figura 7.3. Conformación del conjunto de soluciones en algoritmos genéticos	159
Figura 7.4. Operaciones básicas en algoritmos genéticos.....	160
Figura 7.5. Diagrama de flujo de un algoritmo genético.....	161
Figura 7.6. Curvas gravimétricas teóricas que muestran el efecto combinado de la difusión de Fick y la relajación polimérica [22].	163
Figura 7.7. Representación de la geometría y las condiciones de borde consideradas para la implementación numérica del modelo difusión-relajación	164

Figura 7.8. Ajuste de las curvas gravimétricas a distintas temperatura con el modelo de difusión-relajación. a) sistema A y b) sistema B.....	166
Figura 7.9. $\ln(D)$ vs $1/T$ para a) Sistema A y B) sistema B	168
Figura 7.10. Ajuste del modelo de Merdas para los sistemas A y B	170
Figura 7.11. Descripción del problema difusión-reacción: tres especies diferentes coexisten en el dominio Ω [19]	171
Figura 7.12. Representación de la geometría y las condiciones de borde consideradas para la implementación numérica del modelo difusión-reacción	174
Figura 7.13. Ajuste de las curvas gravimétricas del sistema epoxi-anhídrido a distintas temperatura con el modelo de difusión-reacción	175
Figura 7.14. Ajuste de los parámetros D_0 y S_0 a la ley de arrhenius	176
Figura 8.1. Mallado de la superficie de estudio.	194
Figura 8.2. Perfiles de concentración 2D (izquierda) y 1D (derecha) a distintos tiempos: a) 1000 min, b) 3000 min y c) 7500 min	197
Figura 8.3. Comparación de resultados.	198

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Resumen y nomenclatura de los sistemas estudiados	23
Tabla 2.2. Descripción del ciclo de curado utilizado en el sistema epoxi-anhídrido-fibra de vidrio	24
Tabla 2.3. Descripción del ciclo de curado utilizado en el sistema epoxi-amina-fibra de vidrio	25
Tabla 3.1. Propiedades de EAmFV iniciales y luego de la inmersión en medio básico	60
Tabla 4.1. Duración de las etapas II/III del proceso de degradación de EAnFV a distintas temperaturas.....	79
Tabla 4.2. Conversión de hidrólisis de muestras epoxi-anhídrido reforzado con fibra de vidrio inmersas en agua disitntos tiempos a 65, 80 y 93 °C.	97
Tabla 4.3. Parámetros de ajuste de la cinética autocatalítica	99
Tabla 5.1. Calor de reacción y temperatura de transición vítrea del sistema B _i	117
Tabla 5.2. Propiedades mecánicas iniciales de los sistemas homopolimerizados	127
Tabla 6.1. Variables de pRocesamiento.....	145
Tabla 6.2. Ciclo de curado del tubular	146
Tabla 6.3. Propiedades fisicoquímicas del tubular.....	146
Tabla 6.4. Comparación de las propiedades mecánicas del tubular CB con uno comercial.....	147
Tabla 7.1. Parámetros del modelo de difusión de humedad de dos etapas.....	167

Tabla 7.2. Parámetros de Arrhenius 169

Tabla 7.3. Parámetros del modelo difusión-reacción para distintas temperaturas
..... 175

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

1.1.1. MATERIALES COMPUESTOS

Desde principios de la década de 1960, ha habido una demanda creciente por parte de sectores como el aeroespacial y energético de materiales que sean más rígidos y resistentes pero, a su vez, livianos. Los materiales compuestos consisten en la combinación de dos o más fases físicas y/o químicamente distinguibles, adecuadamente ordenadas o distribuidas con una interfaz que las mantiene unidas con características únicas que no presentan ninguno de los componentes de forma aislada. Entre las fases se pueden identificar: una fase continua, constituida por la matriz, y otra fase discontinua, denominada refuerzo. La clasificación más común de los materiales compuestos se basa en el tipo de matriz, la cual puede ser metálica, cerámica o polimérica. En particular, los materiales de matriz polimérica se clasifican en tres categorías: (1) termoplásticos, (2) termoendurecibles y (3) elastoméricos. Por otro lado, se puede utilizar una amplia gama de refuerzos, que incluyen fibra de vidrio, carbono y aramida. La función de la fibra es resistir la carga global y la función de la matriz es transferir la tensión hacia las fibras y proteger el sistema de daños mecánicos y del medio ambiente al que es expuesto el material [1], [2].

La demanda de materiales de alto rendimiento prevé un crecimiento sostenido para los próximos años, se proyecta que el tamaño del mercado global de compuestos crezca de USD 74.000 millones en 2020 a USD 112.800 millones para 2025, a una tasa anual del 8.8%. Los polímeros reforzados con fibra de vidrio (PRFV) dominan la industria global de compuestos en términos de volumen y valor. Los PRFV tienen una gran demanda ya que son materiales de bajo costo relativo y tienen propiedades físicas y mecánicas destacadas, como resistencia, durabilidad, flexibilidad, estabilidad y peso específico. Los compuestos de fibra de vidrio se utilizan principalmente en la industria aeroespacial, automotriz, aeronáutica, petrolera y de la construcción civil, entre

otras [3]. La distribución del mercado según el uso final de estos materiales se puede observar en la Figura 1.1, el uso para cañerías y tanques, objeto del presente trabajo, ocupa el cuarto lugar del mercado total. El mercado global de tubulares de PRFV se segmenta, según el uso final, en riego, tratamiento de aguas residuales, transporte de productos químicos y petróleo y gas. Este último, dominará el mercado en los próximos años.

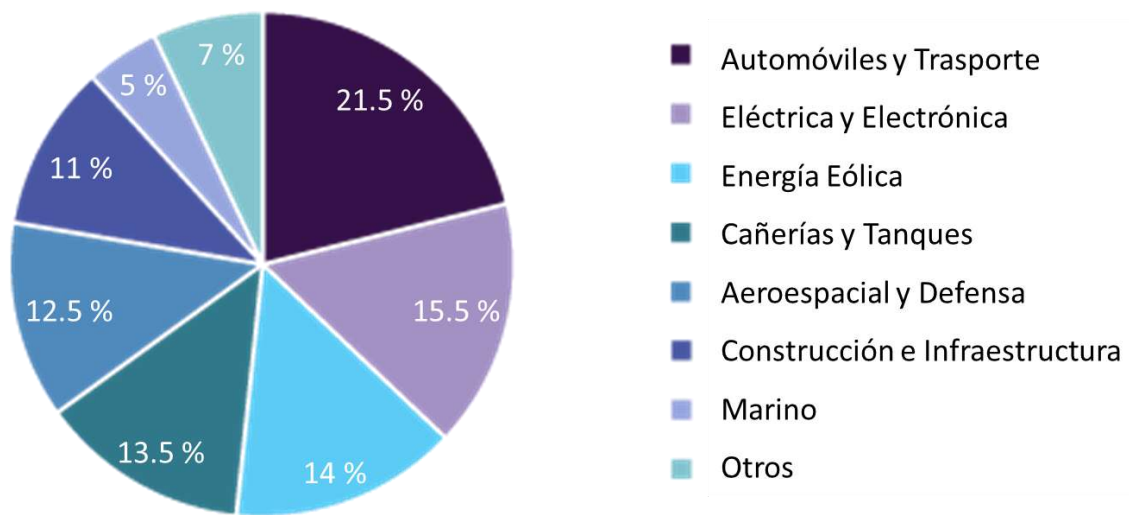


FIGURA 1.1. REPARTO DEL MERCADO GLOBAL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS POR USO FINAL EN EL 2019 [4]

1.1.2. TUBULARES COMPUESTOS EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

La industria del petróleo y gas es una industria "basada en metales" y, más específicamente, una industria basada en acero al carbono. Normalmente, el acero se ha utilizado en aplicaciones de tuberías por su buen rendimiento, especialmente bajo cargas mecánicas. Sin embargo, en las operaciones de petróleo y gas generalmente sufren corrosión a causa de la presencia de agua, dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), y puede agravarse en aplicaciones de fondo de pozo donde las altas temperaturas se combinan con la presencia de H_2S . Los costos de reparación ante los ataques de corrosión son muy altos; los problemas de integridad y las fallas asociadas afectan la tasa de

producción y generan un impacto negativo en el medio ambiente, la ecuación económica y la imagen pública del sector.

Para superar este problema, se introdujeron tubulares de PRFV con el objetivo de aumentar el ciclo de vida y minimizar el efecto de la corrosión, las incrustaciones y la fricción en los tubos de acero al carbono. Los materiales propuestos simplifican la instalación, tienen una mejor relación resistencia/peso que el acero y no sufren corrosión electroquímica. Los PRFV se utilizan ampliamente en aplicaciones *onshore* y *offshore* incluidos sistemas de tuberías, líneas de proceso e instalaciones accesorias como rejillas, escaleras y tanques. En un estudio presentado por Petrobras [5], se afirma que se obtuvieron grandes reducciones de costos al cambiar bandejas de cables, rejillas, tuberías y tanques de almacenamiento de productos químicos de acero a materiales compuestos en sus instalaciones *offshore*, donde la reducción de peso y la resistencia a la corrosión del agua de mar son críticas. Por otro lado, los oleoductos representan una parte importante de los gastos de operación (OPEX) en el transporte y distribución de petróleo y gas. En los campos petrolíferos, por ejemplo, los oleoductos pueden extenderse por más de 1000 km. Qi [6] menciona que la Corporación Nacional de Petróleo de China (CNPC) ha instalado más de 11.000 km de tuberías de PRFV hasta el 2011 y el crecimiento tiene una velocidad de 2000 km por año debido a las ventajas señaladas (resistencia a la corrosión para fluidos de producción con altas cantidades de gases ácidos: H₂S y CO₂).

En cuanto a los tubulares de PRFV, la selección de la resina determina la clasificación de temperatura y la resistencia química. Los poliésteres se utilizan para tuberías de gran diámetro para transportar agua o aguas residuales. Los vinilésteres se utilizan para fluidos más agresivos (como ácidos fuertes). Las resinas epoxis se utilizan para fluidos agresivos y aplicaciones de alta presión. La norma ISO 14692 [7] define las clasificaciones generales de temperatura

máxima de operación de las tuberías según la naturaleza química de la matriz de la siguiente manera:

- 110 ° C para epoxi.
- 100 ° C para viniléster.
- 70 ° C para poliéster.
- 150 ° C para fenólico.

Los tubulares de epoxi reforzada con fibra de vidrio (ERFV) se utilizan tanto en yacimientos convencionales como no convencionales, en sistemas de inyección de agua y líneas de pozo (*flow line*); y, en menor medida, en perforación (*tubing* y *casing*) [8].

Algunos fabricantes también definen las limitaciones de temperatura de la matriz epoxi según la naturaleza química del endurecedor: 65 °C para sistemas epoxi curados con anhídridos y 93 °C para aquellos curados con amina. Uno de los criterios de selección del sistema químico es la temperatura de transición vítrea requerida. En general, se considera como caso base que la temperatura de funcionamiento de la tubería debería estar por lo menos 40°C por debajo de la temperatura de transición vítrea.

Actualmente, las cuencas productivas de hidrocarburos en Argentina son cinco: Noroeste, Cuyana, Neuquina, Golfo de San Jorge y Austral (Figura 1.2). Una parte de la producción proviene de yacimientos maduros, es decir, que el producto extraído tiene un alto contenido de agua, entre 93-95 %, y sólo 5-6 % de petróleo. Esto ha incrementado la demanda específica de tubulares de ERFV, desde mediados de la década del '90 se han incorporado miles de kilómetros de tubería de ERFV (YPF solamente cuentan con más de 6.000 km).



FIGURA 1.2. PARTICIPACIÓN DE CADA CUENCA EN LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO Y GAS NATURAL EN ARGENTINA EN 2020 [9]

Además de los pozos convencionales, Argentina también cuenta con yacimientos no convencionales: el más importante hoy en día es Vaca Muerta. Este tipo de extracción presenta ciertos problemas para los tubulares metálicos:

a) al principio, cuando se fractura la roca, se arrastra mucha arena lo cual genera erosión;

b) además, se extrae una gran cantidad de parafinas que pueden conducir a la obstrucción de las cañerías, lo que trae aparejado intervenciones con agua o compuestos orgánicos a 80-90 °C;

c) cuando comienza a disminuir la producción se comienzan a acumular bacterias que pueden generar corrosión microbiológica; y

d) debido a la gran producción inicial es necesaria una instalación rápida y fácil.

Estas características de la producción no convencional representan una oportunidad de mercado que incrementa la demanda de tubulares de ERFV.

Si bien los materiales compuestos de matriz polimérica no se ven afectados por los mecanismos clásicos de corrosión electroquímica [10], [11], existen distintos procesos de degradación que afectan su comportamiento en condiciones de servicio. La composición del fluido transportado, el pH, la temperatura de operación, las tensiones y las condiciones ambientales resultan críticas para la especificación de tubulares de ERFV que permitan alcanzar la vida útil esperada (20 años). Los tubulares de ERFV no se utilizan en todo su potencial en la industria petrolera debido a la falta de conocimiento sobre los modos de falla, la dificultad para predecir la vida en servicio y la falta de técnicas de inspección que permitan la evaluación de la integridad durante la operación [12].

1.1.3. INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE LOS TUBULARES DE EPOXI REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO (ERVF)

Haciendo foco en los materiales compuestos de matriz epoxi y basándose en la experiencia recogida durante más de una década de trabajo con muestras de tubulares operadas en diferentes condiciones de servicio, Capiel *et al.* [13] han agrupado las fallas analizadas en cuatro grandes grupos de acuerdo con las causas que las originan. En este sentido, la mayoría de las fallas se desencadenan por defectos de procesamiento, errores en la instalación, inconvenientes externos durante la operación o degradación por condiciones de servicio inadecuadas para el material seleccionado.

Las fallas debidas a defectos de procesamiento pueden ocurrir durante el proceso de instalación o poco después de la misma. Los defectos de procesamiento más comunes son la falta de adhesión entre las capas, el bajo contenido de matriz o la falta de impregnación de fibras, el curado incompleto

de la matriz y las burbujas retenidas dentro de la pared de la tubería o en la superficie interna [14]. Cuando estos defectos no alcanzan a producir fallas durante la instalación, actúan como catalizadores del mecanismo de envejecimiento. El efecto más común es disminuir la resistencia a la difusión de especies de bajo peso molecular en la matriz de polímero y la interfase fibra-matriz del compuesto. Esto junto a la falta de adhesión de las capas pueden producir propagación macroscópica de grietas y fallas catastróficas.

Las fallas debidas a una mala gestión de la instalación suelen producirse durante los primeros 2 o 3 años. Entre ellas se consideran las relacionadas con el transporte, almacenamiento, manipulación e instalación de tuberías. Esta última incluye la preparación del terreno (curvas, distancia entre apoyos, cama de arena) y la instalación propiamente dicha durante la cual la etapa crítica es la integración de las uniones roscadas.

La acción externa durante la operación está relacionada con las tuberías enterradas y, generalmente están asociadas a una deficiente demarcación de la traza o a inconsistencias entre las protecciones previstas durante la instalación y los requerimientos posteriores de operación de los yacimientos. Las fallas por acción externa suelen producirse mucho tiempo después de la instalación. El impacto de una máquina excavadora en la superficie externa de una tubería enterrada no marcada y la falla por compresión debido a la existencia de una nueva carretera donde el suelo no se preparó correctamente son las expresiones más comunes.

Las fallas por degradación en servicio generalmente ocurren a largo plazo (mayor a 5 años). Sin embargo, en condiciones extremas se han observado fallas dentro de los primeros tres años de operación. Los mecanismos de degradación en tubulares de ERFV están asociados a la interacción entre el fluido, las condiciones de operación y el material utilizado en la fabricación del tubular. La Figura 1.3 muestra dos ejemplos de tubulares con diferente grado de avance en

el proceso de degradación. En la Figura. 1.3 A se observa el deterioro de la superficie interna del tubular. La pérdida de resina en las capas más superficiales (internas) deja a la fibra expuesta y en contacto con el fluido transportado. En estadios más avanzados del proceso, el efecto erosivo del propio fluido y la falta de cohesión de la superficie libera el enrollamiento de fibras generando la estructura de “cintas” que puede observarse saliendo del tubular en la Figura. 1.3 B. En esta instancia, la falla es catastrófica y generalmente se identifica por el aumento de la presión de operación aguas debajo del lugar donde las cintas se han desprendido.

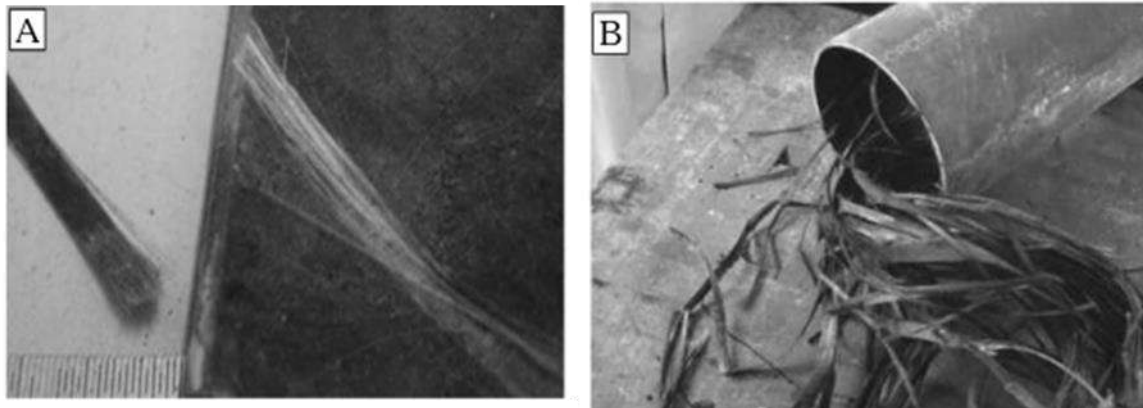


FIGURA 1.3. EJEMPLO DE FALLAS EN SERVICIO PRODUCIDAS POR DEGRADACIÓN EN LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

1.1.4. DEGRADACIÓN EN SERVICIO

En particular, las cañerías de ERFV utilizadas en la explotación de yacimientos maduros de petróleo conducen fluidos que contienen agua como componente mayoritario y la temperatura de operación, según las circunstancias, puede alcanzar hasta 90 - 95°C. En general, cuando los compuestos de matriz polimérica están expuestos a estas condiciones hidrotérmicas son capaces de absorber el agua presente en el ambiente. Las moléculas de agua absorbidas pueden ser de dos tipos: agua ligada y agua libre. El agua ligada generalmente está unida químicamente con el grupo hidroxilo del epoxi y el agua libre se agrupa en el volumen libre/huecos presentes dentro del

epoxi o en la interfaz fibra/matriz [15]–[17]. Los compuestos que absorben humedad deterioran sus propiedades físicas, térmicas, eléctricas y mecánicas. Muchos factores afectan las propiedades con diferentes mecanismos. A veces, estos mecanismos interactúan en un proceso de degradación.

A nivel macroscópico, el efecto más significativo de la humedad relacionado con la degradación se basa en el comportamiento mecánico del compuesto, con cambios en el módulo elástico, tensión de fluencia, y resistencia a la fatiga. Sin embargo, es muy difícil predecir estos cambios. Generalmente, cuanto mayor son la temperatura y el tiempo de exposición, mayor será la disminución en la resistencia y el módulo. Una reducción de las propiedades mecánicas por absorción de agua se ha atribuido a la pérdida de adhesión de la interfaz fibra-matriz, que conduce a la delaminación y agrietamiento, combinado con plastificación de la matriz. También se ha demostrado que la tasa de absorción de agua y el nivel máximo de absorción en ERFV dependen del contenido de cavidades (*voids*). Un alto contenido de huecos es responsable de la reducción de la resistencia y el módulo del material compuesto, abrasión mutua de fibras e iniciación y crecimiento de grietas [18]. Para poder predecir apropiadamente la vida útil de la tubería de PRFV, se deben comprender los mecanismos que gobiernan estos cambios.

Existen dos mecanismos principales para el transporte de agua en compuestos de matriz polimérica: difusión a través de la matriz y absorción a través de cavidades, micro grietas y espacios entre las fibras. El modelo de difusión clásico, desarrollado por Fick en 1855 [19], es el más utilizado para predecir la difusión de agua en materiales poliméricos, al menos para tiempos relativamente cortos. El comportamiento típico de Fick aplicado a la absorción de agua en matrices poliméricas se muestra en la Figura 1.4, el mismo se puede dividir en dos partes: una región lineal inicial que es consecuencia del coeficiente de difusión independiente de la concentración y una región de

saturación en la que el material alcanza un valor de equilibrio. Sin embargo, este modelo es inadecuado para predecir el proceso general de difusión, ya que con el aumento de la temperatura o de la cantidad de agua absorbida otros mecanismos comienzan a tener un efecto predominante en el transporte de agua.

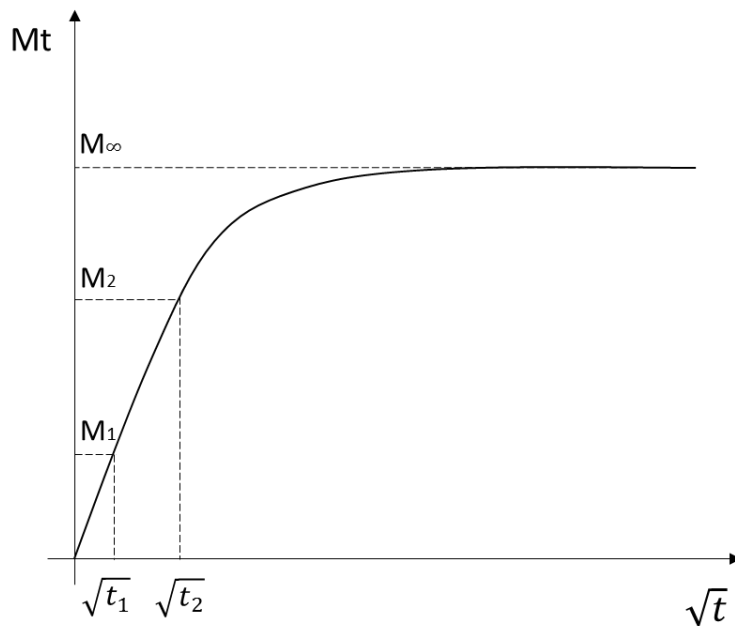


FIGURA 1.4. MODELO TÍPICO DE DIFUSIÓN LINEAL DE FICK

La absorción de humedad de la matriz de polímero provoca hinchamiento (*swelling*) y reducción del módulo elástico y de la resistencia del material. Este hinchamiento de la resina relajará las tensiones de compresión residuales causadas por la contracción del curado en la interfaz fibra/matriz y aumentará la posibilidad de que esta se desprenda [20]–[23]. Además, la absorción de moléculas de agua dentro del material promueve la plastificación del polímero disminuyendo su temperatura de transición vítrea, Tg. La cantidad de agua absorbida en equilibrio depende en gran medida de la estructura química y morfología del polímero. La comprensión de este fenómeno es una tarea crucial para la evaluación de la durabilidad a largo plazo de un material compuesto de matriz polimérica. En la Figura 1.5 se presenta una ilustración esquemática del transporte de agua, los mecanismos de absorción e interacción que se producen

en los compuestos de matriz polimérica junto con los posibles daños inducidos [24].

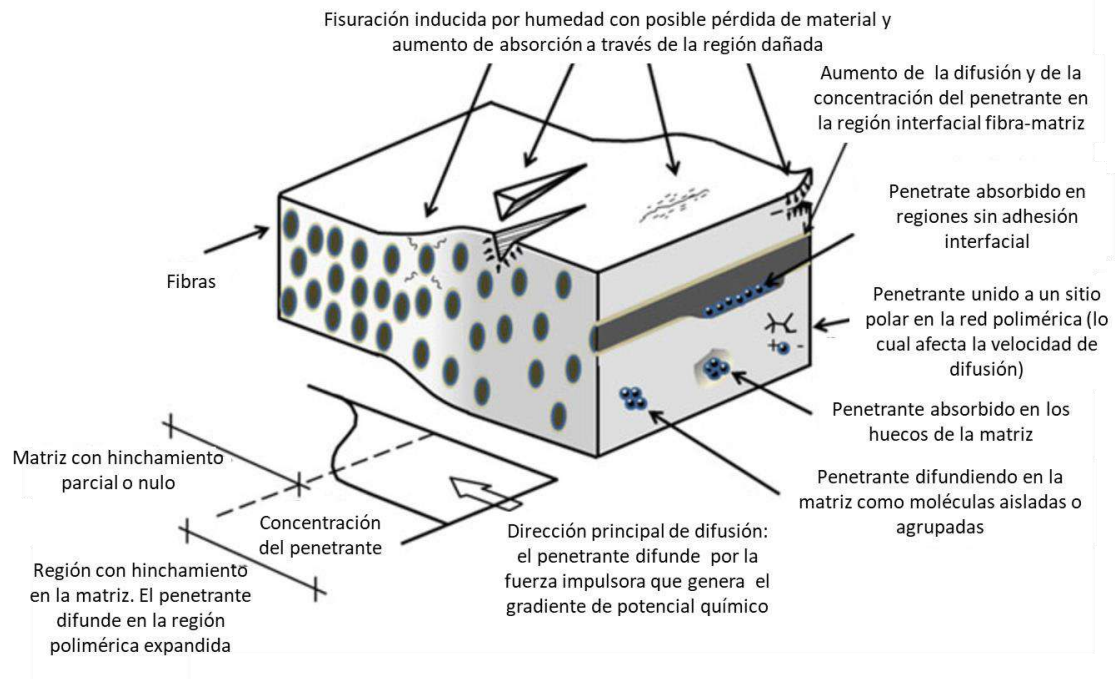


FIGURA 1.5. ESQUEMA DE POSIBLES LUGARES Y MECANISMOS DE ABSORCIÓN DE HUMEDAD [24].

Considerando toda la familia de compuestos de matriz polimérica, se pueden prever tres casos de falla por absorción de agua: 1) para matrices de hidrofiliencia relativamente alta, se espera que la falla se deba principalmente a tensiones en la matriz inducidas por hinchamiento; 2) para polímeros de hidrofiliencia relativamente baja pero que contienen grupos hidrolizables (poliésteres lineales o tridimensionales, epoxis curados con anhídrido, policarbonatos, ciertas poliamidas, etc.), la falla es consecuencia de la hidrólisis; 3) para polímeros no hidrolizables de baja hidrofiliencia (poliéteres, polisulfonas, polímeros de hidrocarburos, etc.), la falla eventualmente puede resultar de la degradación en la interfase [25]. Es decir, la absorción de agua por la resina puede causar cambios reversibles e irreversibles en la misma, incluida la hidrólisis, plastificación, hinchamiento, y/o microfisuración. En los procesos reversibles, las propiedades mecánicas generalmente se pueden recuperar mediante secado.

También, se ha demostrado que la humedad, la temperatura y los productos químicos tienen efectos en la degradación de la fibra de vidrio. El agua puede migrar a la fibra a través de la difusión y los defectos, por lo que el ataque químico de la fibra de vidrio puede tener lugar antes que la degradación interfacial. Cuando un alto contenido de humedad es absorbido y las moléculas de agua tienen movilidad en la superficie del vidrio, puede tener lugar la reacción de hidrólisis entre el óxido de silicio y el agua, la cual debilita la fibra y puede presentar cavitaciones y grietas [26].

La región de la interfaz fibra-matriz juega un papel crucial en la durabilidad de compuestos en un ambiente acuoso. Cuanto mejor sea la adherencia entre la fibra y matriz, mayor es la resistencia de la interfaz al medio ambiente, y mejores propiedades se obtienen. Muchos factores pueden influir en la adhesión de la interfaz fibra-matriz, por ejemplo, la estructura química y física de la fibra y la matriz, el tratamiento superficial de las fibras y el agente de acoplamiento. En algunos casos, se ha demostrado que la presencia de humedad en la interfase fibra-matriz degrada la unión, lo que resulta en una pérdida de integridad a ese nivel [27]. Asimismo, los constituyentes solubles en agua que lixivian de la superficie de las fibras de vidrio pueden ocasionar una presión osmótica adicional en la interfase, lo que produce microfisuración y pérdida de adhesión con la matriz [28]–[30].

La degradación de las propiedades de los tubulares de ERFV durante la operación es el resultado de la interacción de todos estos mecanismos en las condiciones determinadas por el tipo de sistema químico del tubular, los fluidos transportados, la presión y la temperatura.

1.2. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de esta línea de investigación es ampliar la ventana de operación de tubulares de material compuesto de matriz epoxi (ERFV) en la industria del petróleo mediante el desarrollo de:

- a) formulaciones que lentifiquen o detengan los procesos de degradación, y
- b) modelos que permitan predecir el fenómeno de degradación de sistemas epoxi.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

El presente trabajo se centra en formulaciones de matrices epoxi reforzadas con fibra de vidrio, los objetivos específicos son:

- I. Definir los procesos de deterioro de las formulaciones estudiadas en condiciones de servicio simuladas en laboratorio.
- II. Proponer nuevas formulaciones para tubulares.
- III. Modelar los procesos de deterioro y su relación con la vida residual de las instalaciones.

1.4. HIPÓTESIS

Cada uno de los objetivos específicos se sustenta en una hipótesis de trabajo:

- I. Los procesos de difusión, hinchamiento, plastificación, relajación y reacción química en la matriz y en la interfase gobiernan el envejecimiento de instalaciones de material compuesto en condiciones de servicio. El grado de interacción fluido-matriz determinará la etapa controlante de la velocidad de envejecimiento.

- II. La comprensión de los procesos de envejecimiento y deterioro de sistemas epoxi reforzado con fibra utilizados en la producción de petróleo y gas permitirán diseñar formulaciones que optimicen el procesamiento de los tubulares, y demoren el deterioro extendiendo la vida en servicio y, consecuentemente, disminuyendo los costos de operación.
- III. La utilización de un algoritmo basado en el método de elementos finitos puede resultar de gran utilidad para modelar los procesos de envejecimiento, de modo de poder estimar la vida residual en condiciones de operación a partir de condiciones de envejecimiento simuladas en laboratorio e implementar programas de inspección y monitoreo.

1.5. ESTRUCTURA

Inicialmente, en el Capítulo 2, se describe en detalle los materiales utilizados y las técnicas experimentales llevadas a cabo durante el desarrollo de la tesis.

Luego, el trabajo se divide en tres partes según los objetivos específicos y las hipótesis planteadas: 1) estudio de la degradación de compuestos basados en formulaciones comerciales, 2) desarrollo de nuevas formulaciones para el procesamiento de tubulares, 3) modelado de procesos de absorción. Además, en cada capítulo se plantea un objetivo particular. Cabe aclarar que ciertas descripciones son reiteradas en distintos capítulos con el objetivo de permitir la lectura individual de los mismos.

En la primera parte, se presenta el análisis de los estudios de degradación de materiales compuestos de matrices epoxi comerciales reforzados con fibra de vidrio en condiciones de servicio simuladas en laboratorio. En el Capítulo 3 se

estudia el compuesto epoxi-amina, mientras que en el Capítulo 4, el compuesto epoxi-anhídrido.

La segunda parte consta de dos capítulos. En el Capítulo 5 se caracteriza y se estudia la degradación hidrotérmica de una nueva formulación para desarrollo de tubulares y en el Capítulo 6 se lleva a cabo el análisis de las condiciones de procesamiento y la fabricación de un prototipo por *filament winding*.

En la tercera parte, Capítulo 7, se modela el comportamiento de absorción de las matrices de los compuestos estudiados. Para cada sistema se plantea un sistema de ecuaciones que se resuelve por el método de elementos finitos y los parámetros son optimizados por el método de algoritmos genéticos.

Por último, en el Capítulo 8 se detallan las conclusiones finales y el trabajo a futuro.

1.6. REFERENCIAS

- [1] N. L. Hancox, "Dictionary of composite materials technology," *Compos. Manuf.*, vol. 1, no. 2, 1990, doi: 10.1016/0956-7143(90)90249-v.
- [2] K. K. Chawla, *Composite materials: Science and engineering, third edition*. 2012.
- [3] MarketsandMarkets, "Composites Market by Fiber Type (Glass Fiber Composites, Carbon Fiber Composites, Natural Fiber Composites), Resin Type (Thermoset Composites, Thermoplastic Composites), Manufacturing Process, End-use Industry and Region - Global Forecast to 2025," *MarketsandMarkets*, 2020. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/composite-market-200051282.html>.
- [4] "Composites Market Size | Industry Report, 2021-2028," *Grand View Research*. https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/composites-market?utm_source=abnewswire&utm_medium=referral&utm_campaign=abhij

it-p_cmfe_19-oct-20&utm_term=composites-market&utm_content=rd1.

- [5] P. GA, “Petrobras composite topside applications,” *Compos. Mater. Offshore Appl CEAC*, pp. 437–448, 2001.
- [6] D. Qi, M. Yan, N. Ding, X. Cai, H. Li, and S. Zhang, “Applications of polymer composite pipes in oilfield in China,” 2010.
- [7] ISO 14692-1:2017, “Petroleum and natural gas industries — Glass-reinforced plastics (GRP) piping — Part 1: Vocabulary, symbols, applications and materials.” .
- [8] W. Badeghaish, M. Noui-Mehidi, and O. Salazar, “The future of nonmetallic composite materials in upstream applications,” 2019, doi: 10.2118/198572-ms.
- [9] D. Sigauo and E. LastNameTerré, “Argentina: producción de petróleo y gas en 2020 ,” *Bolsa de Comercio de Rosario*, 2021. <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/argentina-18> (accessed Feb. 10, 2022).
- [10] A. Parashar and P. Mertiny, “Failure mechanism in adhesively bonded FRP pipe sections with different fibre architecture,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 47, pp. 102–106, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.10.041.
- [11] R. Rafiee, “Experimental and theoretical investigations on the failure of filament wound GRP pipes,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 257–267, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.009.
- [12] D. Melot, “Present and Future Composites Requirements for the Offshore Oil and Gas Industry,” *Solid Mech. its Appl.*, vol. 245, pp. 151–172, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-65145-3_9.
- [13] G. Capiel, P. Fayó, A. Orofino, and P. E. Montemartini, “Failure of glass fiber-reinforced epoxy pipes in oil fields,” *Handb. Mater. Fail. Anal. with Case Stud. from Oil Gas Ind.*, pp. 91–103, 2016, doi: 10.1016/B978-0-08-100117-2.00016-9.

- [14] S. Bobba, Z. Leman, E. S. Zainuddin, and S. M. Sapuan, "Failures Analysis of E-Glass Fibre reinforced pipes in Oil and Gas Industry: A Review," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 217, no. 1, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/217/1/012004.
- [15] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. R. Shanahan, "Free/bound water absorption in an epoxy adhesive," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 24, pp. 10733–10740, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.09.008.
- [16] H. G. Carter and K. G. Kibler, "Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins," *J. Compos. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 118–131, 1978, doi: 10.1177/002199837801200201.
- [17] P. Gonon, A. Sylvestre, J. Teyseyre, and C. Prior, "Combined effects of humidity and thermal stress on the dielectric properties of epoxy-silica composites," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 83, no. 1–3, pp. 158–164, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0921-5107(01)00521-9.
- [18] J. Yao and G. Ziegmann, "Water absorption behavior and its influence on properties of GRP pipe," *J. Compos. Mater.*, vol. 41, no. 8, pp. 993–1008, 2007, doi: 10.1177/0021998306067265.
- [19] A. Fick, "Ueber Diffusion," *Ann. Phys.*, vol. 170, no. 1, pp. 59–86, Jan. 1855, doi: 10.1002/andp.18551700105.
- [20] L. A. Carlsson and E. Du, "Water Uptake in Polymer Composites with Voids," *Solid Mech. its Appl.*, vol. 245, pp. 33–57, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-65145-3_3.
- [21] D. F. Adams and A. K. Miller, "Hygrothermal Microstresses in a Unidirectional Composite Exhibiting Inelastic Material Behavior," *J. Compos. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 285–299, Jul. 1977, doi: 10.1177/002199837701100304.
- [22] H. T. Hahn, "Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates,"

J. Compos. Mater., vol. 10, no. 4, pp. 266–278, Oct. 1976, doi: 10.1177/002199837601000401.

[23] M. C. Lee and N. A. Peppas, “Models of Moisture Transport and Moisture-Induced Stresses in Epoxy Composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 27, no. 12, pp. 1146–1171, 1993, doi: 10.1177/002199839302701201.

[24] P. Musto, M. Galizia, G. Scherillo, and G. Mensitieri, “Water sorption thermodynamics in polymer matrices,” *Solid Mech. its Appl.*, vol. 208, pp. 15–45, 2014, doi: 10.1007/978-94-007-7417-9_2.

[25] X. Colin and J. Verdu, “Humid ageing of organic matrix composites,” in *Solid Mechanics and its Applications*, 2014, vol. 208, pp. 47–114, doi: 10.1007/978-94-007-7417-9_3.

[26] W. D. Bascom, “Water at the Interface,” *J. Adhes.*, vol. 2, no. 3, pp. 161–183, 1970, doi: 10.1080/0021846708544591.

[27] L. H. Tam, C. L. Chow, and D. Lau, “Moisture effect on interfacial integrity of epoxy-bonded system: a hierarchical approach,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 2, p. 024001, Dec. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/AA9537.

[28] B. C. Ray, “Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 298, no. 1, pp. 111–117, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2005.12.023.

[29] ASHBEE KHG and WYATT RC, “WATER DAMAGE IN GLASS FIBRE/RESIN COMPOSITES,” in *Proc. Roy. Soc. A*, Sep. 1969, vol. 312, no. 1511, pp. 553–564, doi: 10.1098/rspa.1969.0175.

[30] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, “Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 48, no. 1, pp. 121–128, May 2013, doi: 10.1016/j.compositesa.2013.01.010.

CAPÍTULO 2.

MATERIALES Y MÉTODOS

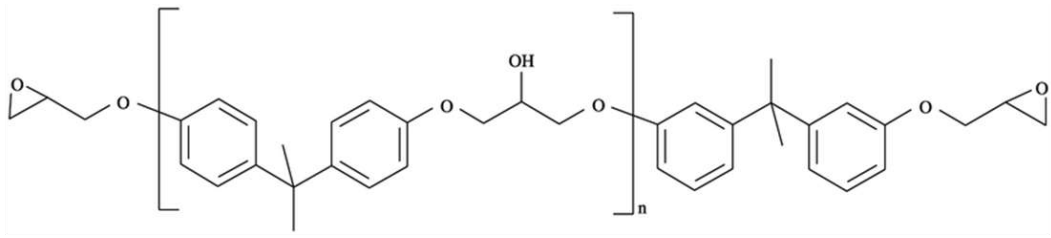
2.1. MATERIALES

2.1.1. RESINA EPOXI Y AGENTES DE CURADO

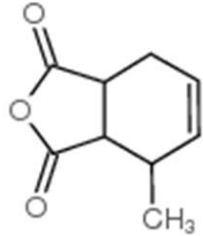
Se trabajó con una resina comercial utilizada para la fabricación de tubulares de alta presión reforzados con fibras (ERFV): DER[®]383, *DOW Chemical Co.* DER[®]383 es una resina basada en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuya estructura química se muestra en la Figura 2.1 a). Esta posee baja viscosidad (6500 cp a 25 °C), color claro, peso equivalente entre 178 y 186 g/eq y una densidad de 1,16 g/ml a temperatura ambiente. La baja viscosidad y las características de curado permiten su uso en procesamiento por *filament winding*.

En las formulaciones epoxi-anhídrido se utilizó Dicure[®] 319 (Novarchem S.A., Buenos Aires, ARG) como agente de curado. El mismo se encuentra entre los más utilizados industrialmente para la producción de tubulares de ERFV en Argentina. Dado que este producto, basado en anhídrido metil tetrahidroftálico, no se comercializa precatalizado, en las formulaciones se agregó además tri-(dimetilamino metil)-fenol (Acelerante AX954[®], Novarchem S.A.). Las estructuras químicas se presentan en la Figura 2.1 b) y c)

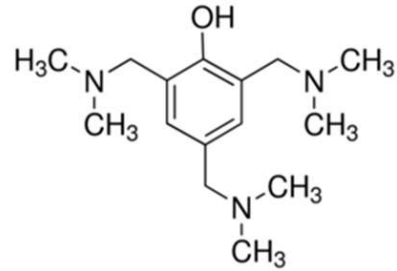
En las formulaciones epoxi-amina aromática el agente de curado utilizado fue Ancamine[®]Y (Air Products and Chemicals, Inc), un producto basado en metilendianilina (MDA) (Figura 2.1 d)), utilizado para la fabricación de tubulares comerciales.



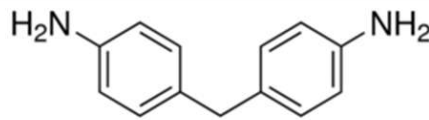
(a) DGBA



(b) Anhídrido metil-tetrahidroftálico



(c) Tri-(dimetilamino metil)-fenol



(d) Metilendianilina

FIGURA 2.1. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS REACTIVOS

2.1.2. FIBRA DE VIDRIO

La mayoría de las formulaciones fueron reforzadas con un tejido de fibra de vidrio comercial. El mismo está compuesto por filamentos continuos tejidos en forma vertical y horizontal, en ángulos de 90°.



FIGURA 2.2. TEJIDO DE FIBRA DE VIDRIO BIDIRECCIONAL

2.2. PROCEDIMIENTOS

2.2.1. PREPARACIÓN DE LAS PLACAS

Para la realización de los ensayos se emplearon placas planas, tanto de matriz como de material compuesto. En todos los casos se utilizaron relaciones estequiométricas de los reactivos y se agitó manualmente hasta alcanzar una mezcla homogénea.

De acuerdo con los reactivos utilizados, las muestras fueron identificadas siguiendo la nomenclatura indicada en la Tabla 2.1

TABLA 2.1. RESUMEN Y NOMENCLATURA DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS

Nomenclatura	Descripción
EAnFV	Epoxi – Anhídrido – Fibra de vidrio DER [®] 383 – Dicure [®] 319 – FV
EAmFV	Epoxi – Amina aromática – Fibra de vidrio DER [®] 383 – Ancamine [®] Y – FV

2.2.1.1. PREPARACIÓN DE LAS PLACAS DE MATRIZ

Las matrices se prepararon por colada. Se emplearon moldes de aluminio de 180 x 100 mm² de superficie con las caras interiores recubiertas de una tela autoadhesiva de teflón de 127 µm de espesor. El curado se realizó en estufa. Los ciclos de curado se establecieron en cada caso particular en base a las características de las formulaciones.

2.2.1.2. PREPARACIÓN DE LAS PLACAS DE MATERIAL COMPUESTO

Los materiales compuestos se fabricaron por moldeo por compresión en moldes de acero de 12x12 cm² o 12x24 cm² de superficie con las caras interiores recubiertas con la misma tela de teflón especificada en 2.2.1.1. Para el armado de estas placas, se distribuyó una capa de resina de forma pareja sobre el molde, se colocó encima una lámina de fibra de vidrio de 11,5 x 11,5 cm² o de 11,5 x 23,5 cm² según el molde empleado y se utilizó un rodillo para impregnar la fibra con la resina en cada capa. Este proceso se repitió para cada lámina de fibra de vidrio, en total se utilizaron 10 en todos los casos. Luego, se agregó una última capa de resina y se colocaron espaciadores de cobre de 2 mm. El curado se llevó a cabo en prensa hidráulica y se finalizó en estufa en los casos en los que se requirieron temperaturas mayores a 150°C. Los ciclos de curado se establecieron en base a conocimiento previo del grupo.

2.2.1.2.1. PREPARACIÓN DE LAS PLACAS EPOXI-ANHÍDRIDO-FIBRA DE VIDRIO

El sistema epoxi-anhídrido se preparó con una relación másica de 100:85 (peso epoxi/peso anhídrido). A la mezcla se adicionó una cantidad de tri-(dimetilamino metil)-fenol (denominado en la industria “acelerante”) equivalente al 3 % de la masa de epoxi utilizada. El curado se realizó en prensa utilizando el ciclo que se resume en la Tabla 2.2.

TABLA 2.2. DESCRIPCIÓN DEL CICLO DE CURADO UTILIZADO EN EL SISTEMA EPOXI-ANHÍDRIDO-FIBRA DE VIDRIO

	EAnFV	Velocidad (°C/min)	Tiempo (min)	Temperatura: inicial-final (°C)	Equipo
1	Isotérmico	-	60	60	Prensa
2	Calentamiento	5	6	60-90	Prensa
3	Isotérmico	-	60	90	Prensa

4	Calentamiento	5	10	90-140	Prensa
5	Isotérmico	-	60	140	Prensa

2.2.1.3. PREPARACIÓN DE LAS PLACAS EPOXI-AMINA-FIBRA DE VIDRIO

Las placas del sistema epoxi-amina se obtuvieron a partir de mezclas con una relación másica de 100:22,7 (epoxi/amina). El ciclo de curado utilizado se resume en la Tabla 2.3.

TABLA 2.3. DESCRIPCIÓN DEL CICLO DE CURADO UTILIZADO EN EL SISTEMA EPOXI-AMINA-FIBRA DE VIDRIO

	EAmFV	Velocidad (°C/min)	Tiempo (min)	Temperatura: inicial-final (°C)	Equipo
1	Isotérmico	-	60	60	Prensa
2	Calentamiento	5	12	60-120	Prensa
3	Isotérmico	-	180	120	Prensa
4	Calentamiento	5	8	120-180	Estufa
5	Isotérmico	-	60	180	Estufa
6	Calentamiento	5	4	180-200	Estufa
7	Isotérmico	-	30	200	Estufa

2.2.2. PREPARACIÓN DE PROBETAS

De las placas se obtuvieron probetas de dimensiones 55 x 12,7 mm². Las probetas provenientes de placas de matriz se obtuvieron por corte láser, mientras que las de material compuesto, por corte en cierra circular con disco de diamante. La terminación final se realizó por lijado manual. Se generó un

registro de cada una de las probetas incluyendo un número de identificación, masa inicial, medidas nominales, placa de procedencia y fecha de corte.

2.3. Métodos

2.3.1. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FIBRA

El porcentaje en peso de fibra de vidrio se determinó a partir del porcentaje de pérdida de peso por calcinación. Se prepararon muestras de material compuesto acorde indica la norma ASTM D2584 [1]. Las mismas se acondicionaron a temperatura ambiente por, al menos, 40 h. La calcinación se llevó a cabo en una mufla con un ciclo de calentamiento de 90 minutos a 350 °C y 120 minutos a 565 °C.

2.3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO MODULADA (MDSC)

Se realizaron ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC) en un calorímetro Q2000 – *TA Instruments* utilizando cápsulas de aluminio selladas y una masa de, al menos, 5 mg. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y un rango de modulación de temperatura de 1 °C cada 60 segundos. Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno (40 ml/min) desde -50 °C hasta 250 °C. Para el cálculo de la temperatura de transición vítrea se utilizó el punto medio de la inflexión en la curva de flujo de calor reversible (mW) en función de la temperatura (°C) determinado por el software *TA Analysis*.

2.3.3. ABSORCIÓN DE AGUA

El proceso de difusión de agua se estudió por gravimetría siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D570-981 [2]. Las probetas se limpiaron con papel absorbente y acetona para quitar suciedad que pudiera estar presente luego de los procesos de moldeo y corte. Se utilizaron recipientes de vidrio de 400 cm³ de capacidad a los cuales se incorporó una red de polietileno

que permitió mantener las probetas en posición vertical, separadas entre sí y de los bordes del recipiente (Figura 2.3). Los ensayos se realizaron en estufa a temperatura constante, en condiciones estancas y utilizando agua destilada excepto en los casos que se indica lo contrario. La conductividad del agua utilizada es menor a $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ y su pH varió entre 6,5 y 7.

El registro de la difusión se realizó por pesada de las probetas en una balanza digital OHAUS, con una precisión de 10^{-4} g. Las probetas fueron retiradas del recipiente de vidrio, se dejaron estabilizar a temperatura ambiente durante 3 a 5 minutos sobre papel, luego fueron cuidadosamente secadas superficialmente con papel absorbente.

El porcentaje de agua absorbida se calculó utilizando la Ecuación 2.1; donde M_t es el peso de la probeta a un cierto tiempo t y M_0 es el peso inicial.

$$M_t(\%) = \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 2.1}$$



FIGURA 2.3. PROBETAS EN ABSORCIÓN

Generalmente, el porcentaje de agua absorbida es graficada versus el tiempo en días, excepto cuando se muestran curvas de especímenes de diferente espesor. En ese caso, las curvas se presentan en función del tiempo

reducido ($\sqrt{\text{tiempo}/\text{espesor}}$). Las curvas presentadas son el promedio de, al menos, 3 especímenes. Salvo que se indique lo contrario, los valores de porcentaje de absorción de materiales compuestos se calcularon en referencia a la masa de matriz a los fines de comparar los porcentajes obtenidos con lo reportado por la Dr. Capiel en [3].

2.3.4. ABSORCIÓN IDEAL Y PÉRDIDA DE MASA

Se define la absorción ideal como la curva gravimétrica que se obtendría en caso de no existir productos que son liberados al medio. Para la obtención de las curvas de absorción ideal y de pérdida de masa, se pesaron las probetas en dos condiciones: cuando son retiradas de la inmersión y luego de permanecer en estufa a 93 °C hasta estabilizar su peso. La diferencia de estos dos valores se denominó “masa de agua ideal” (Ec. 2.2) y representa la masa de agua que absorbería la probeta si no hubiera pérdida de masa por liberación de los productos de degradación al medio acuoso. El porcentaje de absorción ideal se expresa en la Ecuación 2.3.

$$\text{masa agua}_{ideal} = \text{masa probeta}_{húmeda} - \text{masa probeta}_{seca} \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$\% \text{ absorción ideal} = \frac{\text{masa agua}_{ideal}}{\text{masa inicial}} * \frac{100}{\% \text{ matriz}} \quad \text{Ec. 2.3}$$

El porcentaje de matriz se calculó a partir del porcentaje de fibra de vidrio ($\% \text{ matriz} = 100\% - \% \text{ fibra de vidrio}$). Luego, la curva de pérdida de masa se obtuvo de la diferencia entre la curva de absorción ideal y la curva de absorción real.

2.3.5. EXTRACCIÓN DE ESPECIES ORGÁNICAS DE LA FASE ACUOSA

Para caracterizar las especies que son liberadas de la probeta al medio durante el proceso de degradación, se llevó a cabo la extracción de la fase

acuosa. Para ello, se depositaron en una ampolla de decantación 50 ml de la fase acuosa utilizada en los ensayos gravimétricos y se realizaron tres lavados con 12 ml de diclorometano. Este último, junto con las especies extraídas, se recogió en un recipiente abierto para que luego el solvente se evapore.

2.3.6. EXTRACCIÓN DE ESPECIES LIBRES DENTRO DE LOS ESPECÍMENES

Con el objetivo de caracterizar las especies libres que quedan ocluidas en el material, las muestras se sumergieron en tetrahidrofurano (THF) por 48 h a temperatura ambiente y con agitación continua. De esta manera, se indujo el hinchamiento del material y la liberación de las especies al THF.

2.3.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para analizar las bandas de absorción de los extractos y su evolución durante la degradación hidrotérmica. Los análisis se realizaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100. En cada medición se realizaron 16 barridos en el rango correspondiente al espectro infrarrojo medio ($600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Los espectros se obtuvieron mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR) y se utilizó un accesorio de ATR con cristal de diamante. Para poder realizar las mediciones, los extractos se disolvieron en 1 ml de THF, se depositó una gota en el accesorio y, una vez evaporado el THF, se tomó la medición.

2.3.8. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) fue empleada para determinar los tiempos de elución y caracterizar las especies de bajo peso molecular que son liberadas al agua en el proceso de degradación. Los análisis de GPC se realizaron mediante un equipo Shimadzu Prominence GPC con columnas Shim-pack GPC-803 y Shim-pack GPC-804. Las columnas se equilibraron y se utilizaron a 25°C usando THF como disolvente de elución a un

caudal de 1 ml/min. El efluente de la columna se controló mediante un detector de índice de refracción RID-20A Prominence Shimadzu. Las muestras se prepararon disolviendo los extractos en 1 ml de THF.

2.3.9. FLEXIÓN EN TRES PUNTOS

Este ensayo se realizó siguiendo la norma ASTM D 790-03 [4], en una máquina universal de ensayos Instron modelo 3369. La velocidad de la travesa se determinó siguiendo las recomendaciones de la norma en función de la relación de la distancia entre apoyos y el espesor (L/d). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

A partir de los datos de carga y desplazamiento se obtuvieron las curvas Tensión-Deformación mediante las Ecuaciones 2.4 y 2.5 que relacionan la carga aplicada con la tensión y deformación de la fibra más extendida:

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad \text{Ec. 2.4.}$$

$$\varepsilon_f = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde σ_f es la tensión (MPa), ε_f es la deformación, P es la carga (N), L es la distancia entre apoyos (mm), b es el ancho de la probeta (mm), d es el espesor de la probeta (mm) y D es la deflexión de la probeta (mm). A partir de la pendiente de las curvas Tensión-Deformación se obtuvo el valor del módulo elástico.

2.3.10. SHORT BEAM SHEAR TEST (SBS)

Se obtuvieron muestras acorde a las recomendaciones de la norma ASTM D2344 [5] y los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos Instron 3369 a temperatura ambiente.

A partir del par carga – desplazamiento se calculó la resistencia al corte interlaminar (F^{sbs}) según la Ecuación 2.6:

$$F^{sbs} = 0.75 \frac{P_m}{b \cdot h} \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde, P_m es la carga máxima (N), b es el ancho de la probeta (mm) y h es el espesor de la probeta (mm).

2.3.11. REOMETRÍA

El estudio reológico permitió establecer la ventana de tiempo y temperatura a la cual la viscosidad del sistema es apta para el procesamiento. Para realizar este estudio se ensayaron muestras a diferentes temperaturas (100 y 140 °C) mediante un reómetro Anton Paar, modelo Physica MCR 301. Se midió la evolución de la viscosidad en el tiempo a medida que avanzaba la reacción de entrecruzamiento. El tiempo de gelación (*Gel Time*) se determinó como el tiempo necesario para que un sistema reactivo alcance una viscosidad de 10.000 cp a una temperatura de ensayo constante.

2.3.12. DETERMINACIÓN DE POROSIDAD POR MICROSCOPIA ÓPTICA

La porosidad se determinó en tubulares. Se realizó un pulido de corte circunferencial del tubular en el que se visualizó el espesor del mismo en 360°. La muestra pulida se observó en un microscopio óptico y se obtuvieron imágenes amplificadas del espesor en distintas posiciones, las mismas fueron analizadas con un software de procesamiento de imágenes y permitieron cuantificar las zonas donde hay burbujas de aire atrapadas debido a problemas durante el procesamiento.

2.4. REFERENCIAS

- [1] ASTM International, "Standard test method for ignition loss of cured reinforced resin," *West Conshohocken ASTM*, pp. 1–3, 2011, doi: 10.1520/D2584-18.
- [2] ASTM International, "Standard Test Method for Water Absorption of Plastics," *ASTM Stand.*, no. Reapproved 2018, p. 4, 2018, doi: 10.1520/D0570-98R10E01.2.
- [3] G. Capiel, "Degradación de matrices utilizadas en cañerías epoxi-fibra de vidrio," Universidad Nacional de Mar del Plata, 2017.
- [4] ASTM International, "Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. D790," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–12, 2002, doi: 10.1520/D0790-03.
- [5] ASTM International, "Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates," doi: 10.1520/D2344_D2344M-16.

CAPÍTULO 3.

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTO EPOXI-AMINA

3.1. OBJETIVO

Identificar los procesos de deterioro de formulaciones comerciales epoxi-amina en condiciones de servicio simuladas en laboratorio.

3.2. INTRODUCCIÓN

Como se indicó en el Capítulo 1 - Introducción, los compuestos epoxi reforzados con fibra que se emplean en la producción de petróleo y gas están sujetos a condiciones ambientales que condicionan la durabilidad de las instalaciones a largo plazo. Si bien el deterioro puede considerarse el problema principal, la desventaja que limita un uso más generalizado de componentes de material compuesto de matriz polimérica es la imposibilidad de predecir la evolución de su comportamiento en el tiempo [1].

En general, la degradación de los compuestos epoxi reforzados con fibra de vidrio (ERFV) puede incluir una serie de procesos que pueden afectar a la matriz, la interfase y el refuerzo: (1) plastificación, hinchamiento, *microcracking* y cortes de cadena de la matriz del material; (2) debilitación o pérdida de la unión de la interfaz fibra-matriz; y (3) corrosión de la fibra de vidrio. En la bibliografía se reportan numerosos trabajos que evalúan el efecto de ciertos pares medio/material. Por ejemplo, es sabido que las aminas reaccionan con el ácido sulfúrico para formar una sal que tiene efectos perjudiciales en la matriz para ciertas composiciones y condiciones de curado [2], [3]. Lim y colaboradores [4] han propuesto recientemente que la degradación ácida es un proceso de degradación física consecuencia de una plastificación agresiva de la matriz epoxi-amina y del hinchamiento que lleva a la erosión física del material. Respecto al deterioro del refuerzo, se ha estudiado el efecto en soluciones ácidas, alcalinas o frente a la presencia de agua. El efecto de la temperatura resulta crítico en la velocidad de pérdida de integridad [5]–[10]. Kumosa *et al.* [8], [9] mostraron que la fibra de vidrio es extremadamente susceptible al

cracking por corrosión bajo tensión en presencia de soluciones neutras o ácidas. Bashir *et al.* [10] observaron la reducción del diámetro de la fibra de vidrio cuando se la expuso a un medio alcalino a alta temperatura, lo cual atribuyeron a la reacción de hidrólisis entre el vidrio y los iones oxhidrilos del medio.

Las matrices con baja difusividad pueden proteger a las fibras del contacto directo con el líquido ambiental durante un período de tiempo prolongado [8], [9]. Con el objetivo de ofrecer una buena resistencia al deterioro por efecto de agentes químicos, el mercado ofrece productos de matriz epoxi curada con aminas aromáticas como una forma de evitar los inconvenientes que genera la hidrólisis, especialmente en presencia de catalizadores ácidos o básicos [11]–[13].

Por este motivo, en este capítulo se estudia la influencia del medio en los mecanismos de degradación de materiales epoxi reforzados con fibra de vidrio curados con amina aromática.

3.3. EXPERIMENTAL

Para evaluar la influencia del pH en el proceso de degradación de un compuesto epoxi-amina, se fabricaron placas de material compuesto según se indica en el Capítulo 2 - Materiales y Métodos, empleando Ancamine Y como endurecedor. Como refuerzo se utilizó fibra de vidrio con entramado bidireccional con el fin de acelerar el proceso de degradación. El contenido de fibra de las placas, obtenido por calcinación, fue 72 ± 2 % p/p.

Con el objetivo de estudiar el proceso de degradación hidrotérmica, se llevaron a cabo ensayos gravimétricos en cuatro soluciones: (1) agua destilada (pH 7), (2) solución de ácido clorhídrico al 15 % p/p, soluciones reguladoras (3) de pH 4 y (4) de pH 13. Dado que los tubulares de matriz epoxi curados con amina aromática son recomendados para una temperatura de operación continua de hasta 200 °F, los ensayos gravimétricos se llevaron a cabo a 93°C.

Para analizar la presencia de productos de degradación, se estudiaron los especímenes en inmersión y los productos presentes en la solución. Para ello, a distintos tiempos de la curva de absorción se retiraron muestras sólidas y muestras de la fase acuosa. Las muestras sólidas se secaron y fueron estudiadas mediante ensayos de flexión en tres puntos. Luego, fueron sumergidas en THF de modo de inducir el hinchamiento de la matriz para extraer las especies que no estuvieran unidas a la red y no hubieran alcanzado la solución. Estas fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja (FTIR). Las especies que pudieran estar presentes en la fase acuosa, por su parte, fueron extraídas en diclorometano y caracterizadas utilizando FTIR. En la Figura 3.1 se presenta un esquema del diseño experimental.

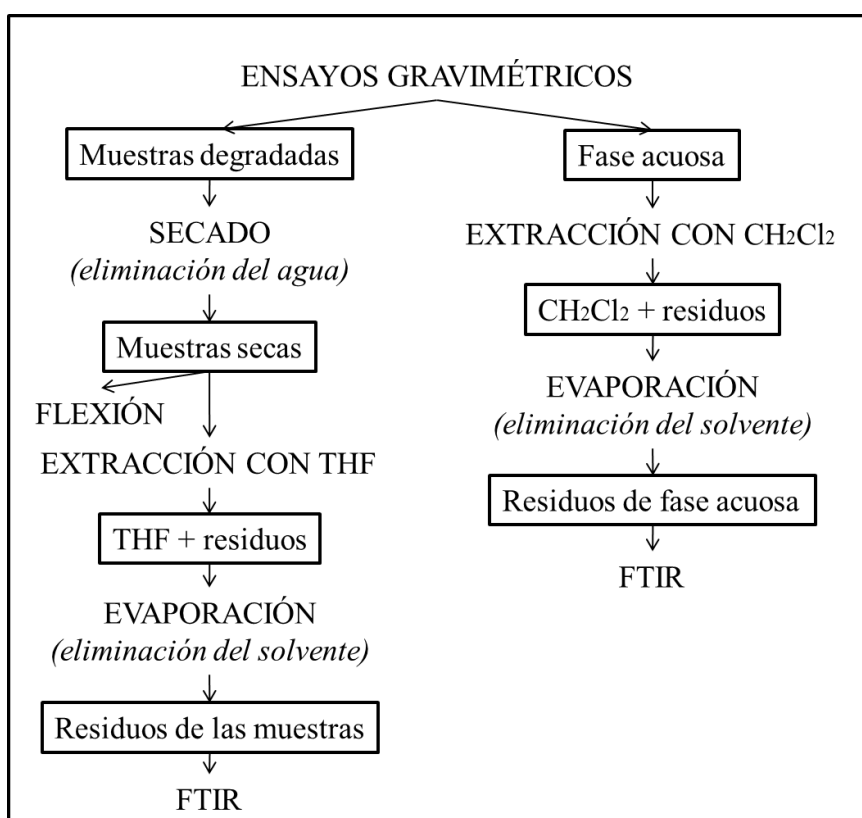


FIGURA 3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL SISTEMA EPOXI AMINA

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1. ENSAYOS DE ABSORCIÓN

3.4.1.1. CONSIDERACIONES GENERALES

En general, las curvas gravimétricas representan el incremento de la masa del material por ingreso de especies como, por ejemplo, el agua. Sin embargo, cuando el material en estudio sufre rupturas de enlaces que producen especies de bajo peso molecular (no unidas a la red), estas pueden ser liberadas al fluido circundante. En este caso, la curva gravimétrica es el resultado del balance global entre dos procesos: el incremento de masa por absorción y la pérdida de masa por liberación de especies al medio. Un ejemplo de ambos efectos y de la resultante se puede observar en la Figura 3.2.

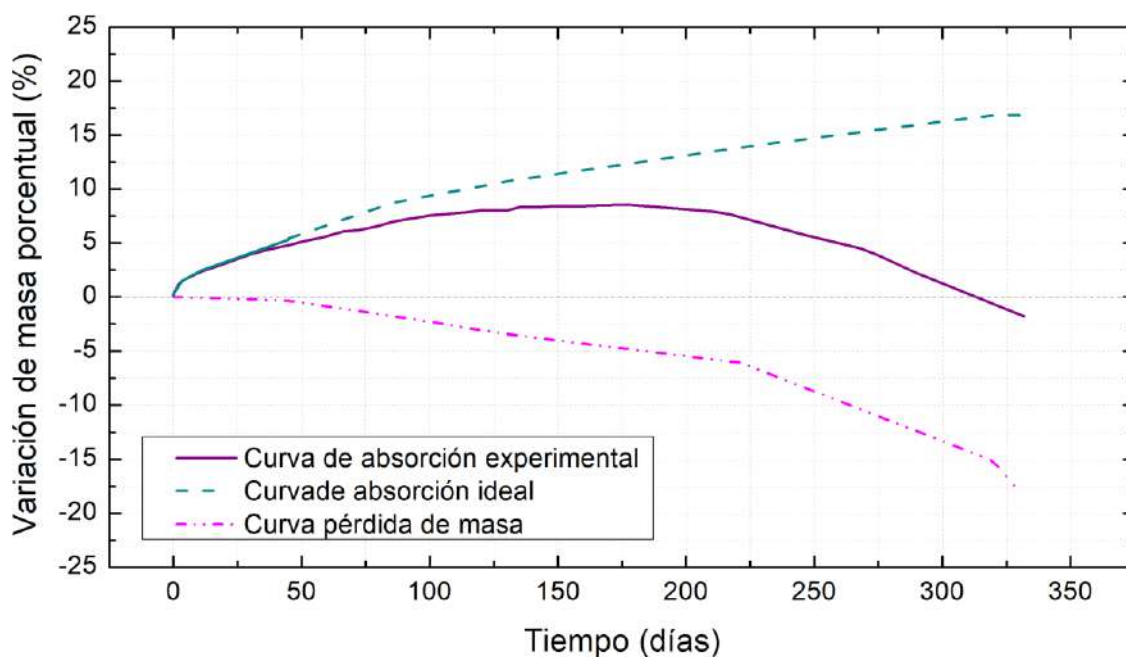


FIGURA 3.2. EJEMPLO DE CURVAS DE INCREMENTO Y PÉRDIDA DE MASA Y DE LA CURVA GRAVIMÉTRICA RESULTANTE

3.4.1.2. ENSAYO DE ABSORCIÓN EN AGUA DESTILADA (pH L)

En la Figura 3.3 se presentan las curvas gravimétricas tanto de la matriz como del compuesto del sistema epoxi-amina sumergidos en agua destilada a 93 ° C. Con el objetivo de comparar los procesos difusivos en muestras con diferente longitud característica, la Figura 3.3 muestra en abscisas el tiempo reducido en $\text{min}^{1/2}$ dividido el espesor y, para la curva del compuesto, en ordenadas el porcentaje de masa se calcula en función de la masa de matriz.

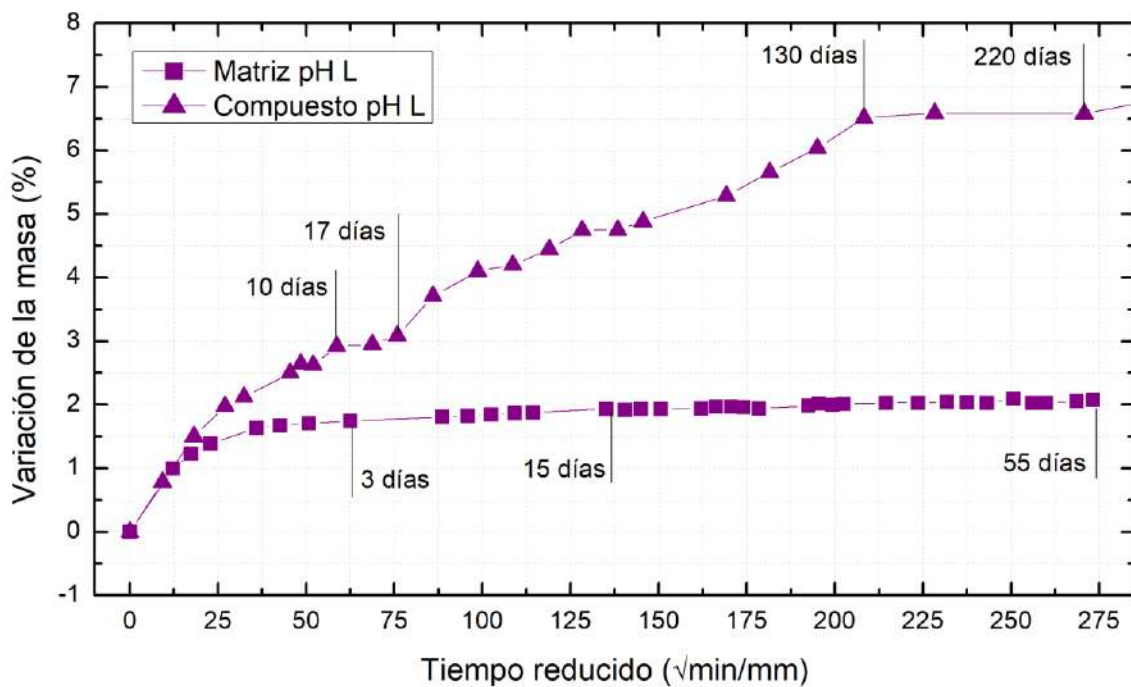


FIGURA 3.3. CURVAS DE ABSORCIÓN DE LA MATRIZ Y EL COMPUESTO EPOXI-AMINA A 93 °C Y pH L

En la matriz el contenido de agua aumenta en forma monótona hasta alcanzar un equilibrio de aproximadamente 1,5% a los 88 $\sqrt{\text{min/mm}}$ (3 días). Luego, la velocidad de absorción disminuye hasta que alcanza un equilibrio alrededor de 2 % a los 135 $\sqrt{\text{min/mm}}$ (15 días) que se mantiene relativamente constante durante 40 días. Este comportamiento es semejante al encontrado en bibliografía para sistemas similares [14], [15] La curva del compuesto epoxi-amina-fibra de vidrio se ajusta a la segunda ley de Fick durante los primeros 10 días (58 $\sqrt{\text{min/mm}}$) (ver Capítulo 1 – Introducción), donde la variación de la

masa aumenta hasta alcanzar un pseudo-equilibrio de aproximadamente el 3 % de absorción. Luego del pseudo-equilibrio la variación neta de la masa en el compuesto continúa aumentando hasta alcanzar un nuevo equilibrio de aproximadamente 6,5 % a los 210 $\sqrt{\text{min/mm}}$ (130 días). El incremento de la masa en el compuesto evaluado en relación a la proporción de epoxi-amina (26 %) es 3,25 veces mayor al de la matriz. Esta diferencia puede asociarse con la complejidad que genera en el compuesto la presencia de fibras expuestas en 4 caras de los especímenes utilizados en el estudio y el efecto de la interfase fibra-matriz (Figura 3.4). Las caras con fibras expuestas ofrecen un área importante de interfase las cuales presentan caminos preferenciales para la difusión [16]–[18]. En este caso los coeficientes de difusión calculados para la matriz y el compuesto son comparables. Esto implica que la interfaz no actúa como un acelerador de las etapas de absorción a cortos tiempos sino como un acumulador de agua.

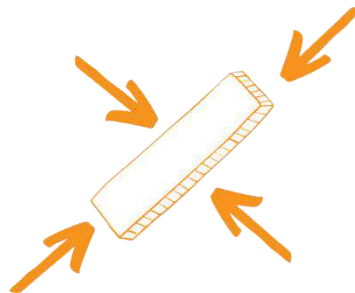


FIGURA 3.4. ESQUEMA DE LA PROBETA Y SUS CUATRO CARAS CON FIBRAS EXPUESTAS AL MEDIO

En la Figura 3.5 se extiende la curva completa de variación de peso en función del tiempo del compuesto en agua destilada a 93 °C. El estudio se extendió por 1234 días. No es común encontrar curvas de absorción de sistemas epoxi-amina de largos tiempos de absorción en la literatura. Generalmente, el tiempo de ensayo es menor de 200 días, similar a la curva mostrada en la Figura 3.3. Considerando sistemas químicos y espesores similares a los del material estudiado en este capítulo, Heide-Jorgensen *et al.* [19] estudian la absorción de un compuesto epoxi curado con amina durante 140 días, Jolif *et al.* [17]

estudian la absorción de un compuesto epoxi-amina por 58 días, Oguz y colaboradores [20] conducen los ensayos gravimétricos por 42 días, mientras que Prolongo *et al.* [21], sólo por 26 días. Como se puede ver en la ampliación de la Figura 3.4, a los 130 días el compuesto también parece alcanzar un equilibrio.

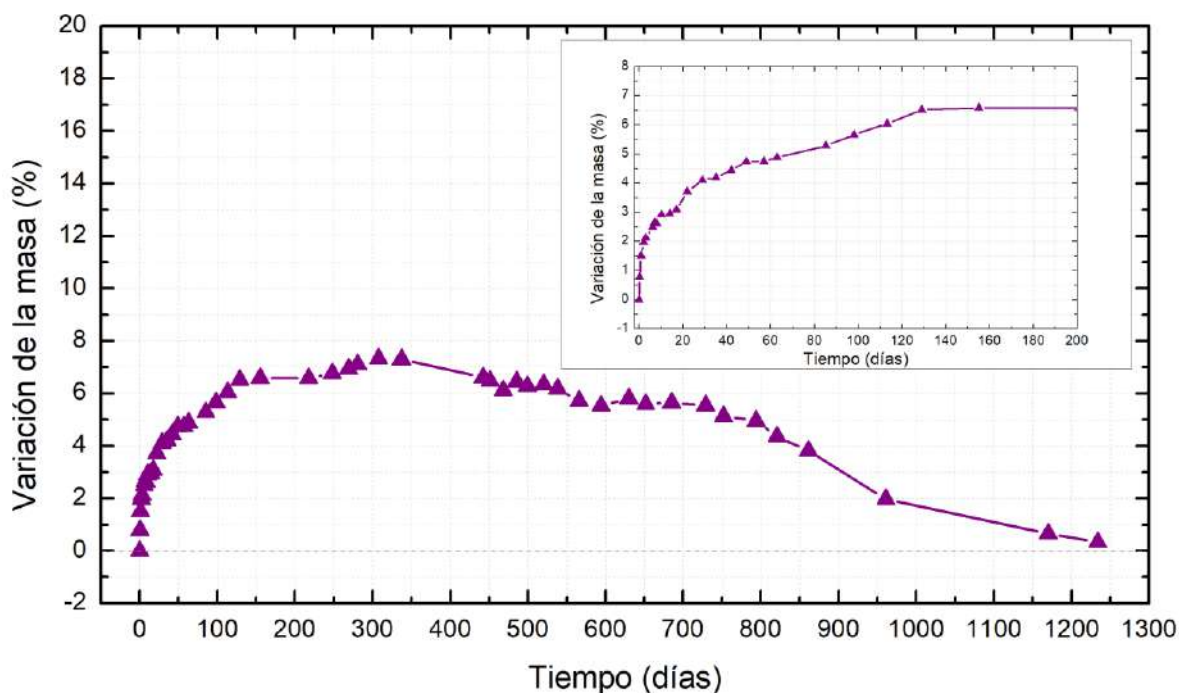


FIGURA 3.5. CURVA DE ABSORCIÓN DEL COMPUESTO EPOXI-AMINA A 93 °C, PH L Y LARGOS TIEMPOS.
(DESVIACIÓN ESTÁNDAR $\pm 0.4\%$)

En la ampliación se aprecia mejor el tramo recién explicado hasta los 200 días. El equilibrio alcanzado a los 130 días se mantiene relativamente constante hasta los 500 días. A partir de ese momento, la curva comienza a caer a baja velocidad hasta los 800 días. Luego, aumenta la velocidad de pérdida de masa y, en el período estudiado, la masa alcanza los valores iniciales. Como se indicó anteriormente, las curvas gravimétricas representan la suma de los posibles procesos involucrados (ingreso y pérdida de masa). Si bien no es común encontrar en la bibliografía curvas gravimétricas que presenten pérdidas de masa, sí se encuentran resultados que comparan distintos sistemas químicos en ensayos de relativamente corto plazo (menor a 2000 vs, equivalente a 45 días)

en los que se obtienen conclusiones sobre variaciones en M_{∞} que consideran la posible pérdida de masa [22]. En este caso, podemos considerar que la matriz no presenta grupos que puedan ser degradados en presencia de agua; sin embargo, la presencia de agentes de acoplamiento con enlaces Si-O en la interfase podría provocar especies de bajo peso molecular que, en tiempos muy largos, se desprendan del compuesto.

El envejecimiento de la interfase del compuesto es el proceso menos entendido hasta el momento, la naturaleza usualmente desconocida de la composición del *sizing* (o recubrimiento de la fibra) dificulta su análisis. El contenido de *sizing* en la fibra de vidrio puede variar en el rango de 0.2-2 % en peso [23]. El recubrimiento de la fibra puede estar constituido por distintos productos químicos que cumplen diferentes funciones. El principal componente del *sizing* es el formador de film que representa el 79 % del mismo, seguido por el agente de acoplamiento (10 %), también puede contener otros compuestos como lubricantes catiónicos o no iónicos, agentes antiestáticos, emulsionantes, agentes humectantes o tensioactivos y antioxidantes [24]–[26]. El formador de película protege los filamentos de daños ocasionados por el contacto fibra-fibra, debe ser lo más compatible posible con la matriz polimérica. Las resinas epoxi son los formadores de película más comunes. Por otro lado, el agente de acoplamiento es responsable de la adhesión y la transferencia de carga entre la fibra y la matriz. Generalmente, es un compuesto del tipo organosilano funcional como: 3-aminopropyldimethylmonoethoxysilane, 3-aminopropyltriethoxysilane y 3-aminopropylmethyldiethoxysilane. En la Figura 3.6 se puede observar un esquema de la composición del *sizing*.

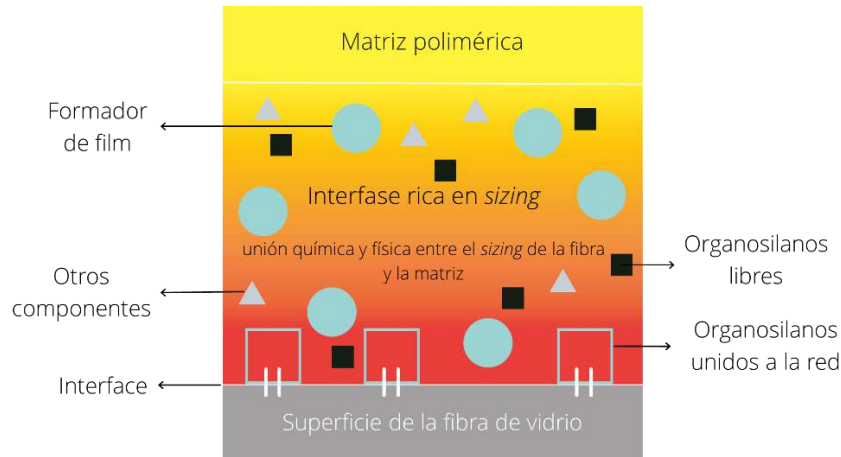


FIGURA 3.6. ESQUEMA DE LA COMPOSICIÓN DEL SIZING

Las moléculas de agua pueden migrar hacia la interfaz *sizing*/fibra de vidrio a través del *sizing*, resultando en la disolución/descomposición del polisiloxano [27]. En presencia del agua los enlaces Si-O-Si, presentes en las formulaciones típicas de *sizing*, se pueden romper debido a la hidrólisis formando sitios Si-OH [28]. Los compuestos podrían absorber agua en los defectos y grietas de la interfase como consecuencia de la hidrólisis. Finalmente, estas grietas crearán un canal (Figura 3.7) que se conectará a la superficie del compuesto y los productos de degradación podrían ser liberados al medio, reduciéndose así la masa de la muestra bajo estudio [29].

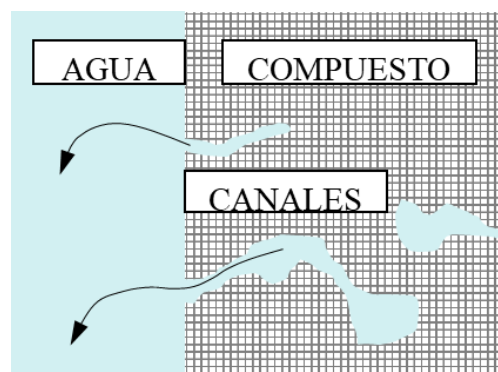


FIGURA 3.7. REPRESENTACIÓN DE LA FORMACIÓN DE CANALES

3.4.1.3. ENSAYOS DE ABSORCIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS

Para comenzar a evaluar el efecto del pH del medio en la degradación, se llevaron a cabo ensayos gravimétricos en solución de ácido clorhídrico al 15 % p/p y solución buffer de pH 4, denominadas de ahora en más ácido clorhídrico y pH 4, en todos los casos los estudios se realizaron a 93 °C. En la Figura 3.8 se presentan las curvas de absorción correspondientes a la absorción en ácido clorhídrico tanto para la matriz como para el compuesto del sistema epoxi-amina. Nuevamente, la variación de la masa se determinó referida al contenido de matriz.

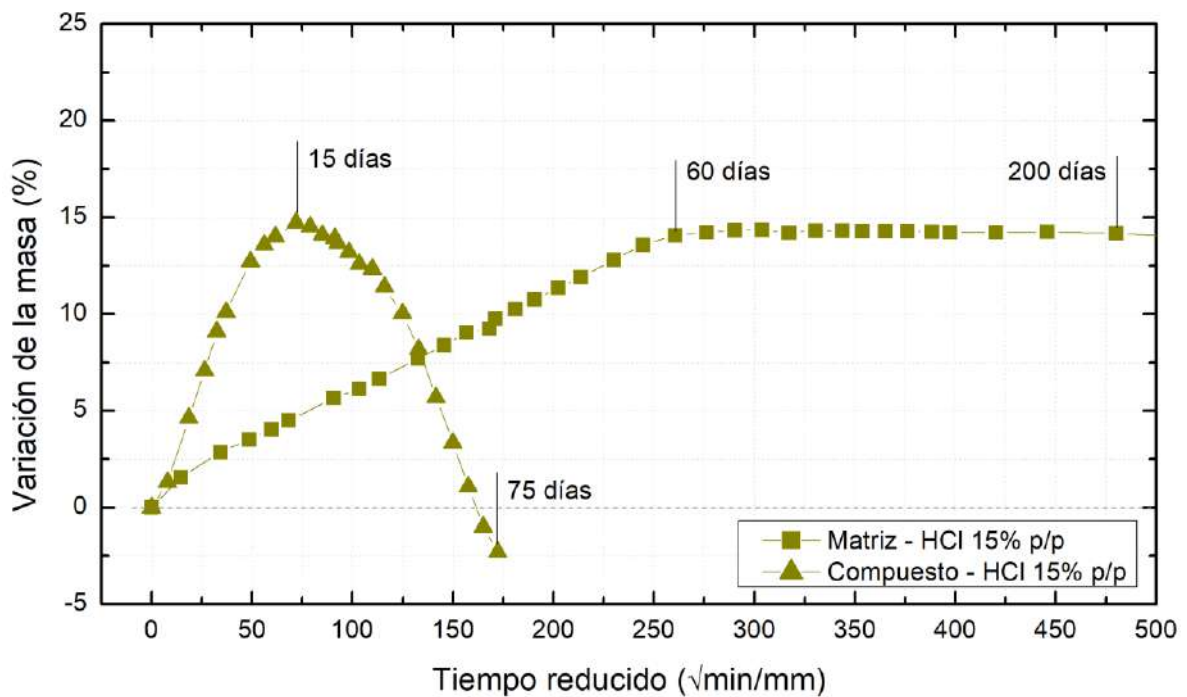


FIGURA 3.8. CURVAS DE ABSORCIÓN DE LA MATRIZ Y EL COMPUESTO EPOXI-AMINA A 93 °C EN ÁCIDO CLORHÍDRICO AL 15% P/P

La absorción en un medio extremadamente ácido presenta un comportamiento alejado de la ley de Fick tanto en la matriz como en el material compuesto. En la matriz, el incremento de masa ocurre a una velocidad menor que en el compuesto, si bien ambos sistemas alcanzan un valor de equilibrio, en el marco temporal analizado, de aproximadamente 14 %. La menor velocidad de

incremento de la masa hace que, para la matriz, el equilibrio se alcance a los 260 $\sqrt{\text{min/mm}}$ (60 días); mientras que en el compuesto alcanza un máximo a los 72 $\sqrt{\text{min/mm}}$ (15 días). Luego del máximo, la curva del compuesto comienza a caer ininterrumpidamente hasta los 175 $\sqrt{\text{min/mm}}$ (75 días), donde la masa registrada es menor a la inicial.

La diferencia de velocidad de difusión entre la matriz y el compuesto, evidencia que en medio ácido la interfaz es un camino preferencial para la difusión. Además, la brusca caída de la curva del compuesto indica que hay una fuerte degradación de la interfase en este medio. En consecuencia, el ácido entra en contacto con la fibra de vidrio y, como ya ha sido reportado [8], [9], la fibra es degradada químicamente.

La comparación de las curvas de absorción realizadas para el compuesto epoxi-amina a 93 °C a distintos pHs se puede observar en la Figura 3.9. Es notorio que los especímenes expuestos a medios ácidos presentan un comportamiento similar entre sí que difiere del de las muestras sumergidas en agua destilada. Inicialmente, a pH 4, la masa aumenta hasta alcanzar un pseudo-equilibrio el segundo día de 3,45 %, que se mantiene hasta los 17 días. Luego de ese período, el porcentaje de variación de masa comienza a disminuir continuamente como sucede también en las muestras sumergidas en solución de HCl.

En comparación con los otros medios, las muestras sumergidas en medio extremadamente ácido presentan un porcentaje de variación de masa considerablemente mayor. Los valores obtenidos son comparables con la bibliografía [30]–[32], donde se ha encontrado que la absorción de distintos ácidos con concentraciones mayores a 1-2 M puede superar el 20 % de absorción. Esto indica que hay una diferencia en la interacción química entre los iones y las cadenas poliméricas. Se ha reportado que el catión hidrógeno, H^+ , forma una sal con los grupos amina en los puntos de entrecruzamiento [2], [12],

[33]. Es decir, que el contra ion (Cl^-) también permanece en ese punto por lo que, aumenta la polaridad de la red permitiendo el mayor ingreso de solución. En consecuencia, los valores de saturación son mayores.

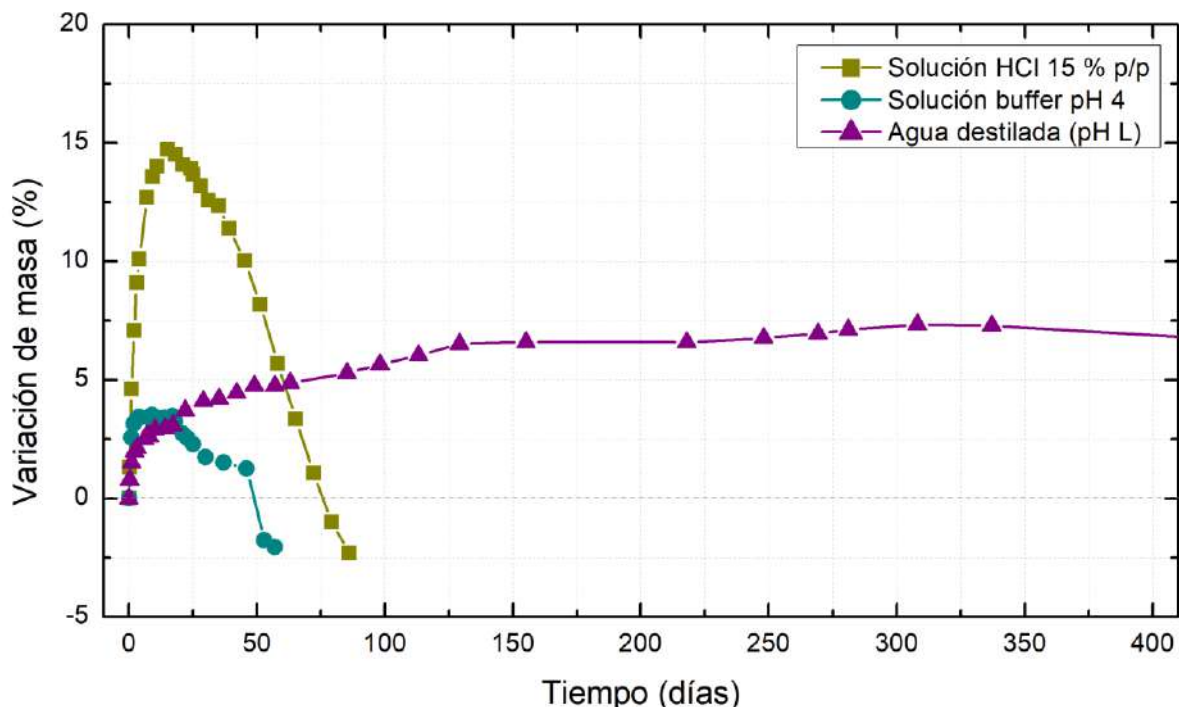


FIGURA 3.9. CURVAS DE ABSORCIÓN DEL COMPUESTO EPOXI-AMINA A 93 °C Y DISTINTOS PH

Por otro lado, como la curva gravimétrica es el resultado de un balance de masa, es posible que no sea representativa del estado de degradación de las muestras. Es decir, que si en ambos medios ácidos se produce un mecanismo similar de pérdida de masa, la saturación en medio extremadamente ácido sea notablemente mayor que a pH 4 explicaría que la caída de la masa tome más tiempo. No obstante, esto no significa que la degradación a pH 4 sea mayor.

3.4.1.4. CURVA DE PÉRDIDA DE MASA

Como se indicó en la Sección 3.4.1.1, las curvas gravimétricas muestran los efectos resultantes de dos posibles procesos, la absorción y la pérdida de especies. En la Figura 3.10 se muestran las curvas de pérdida de masa evaluada a partir del secado de muestras extraídas a distintos tiempos de la curva de

absorción. El porcentaje de variación de masa, este caso, está referida a la masa total de la probeta.

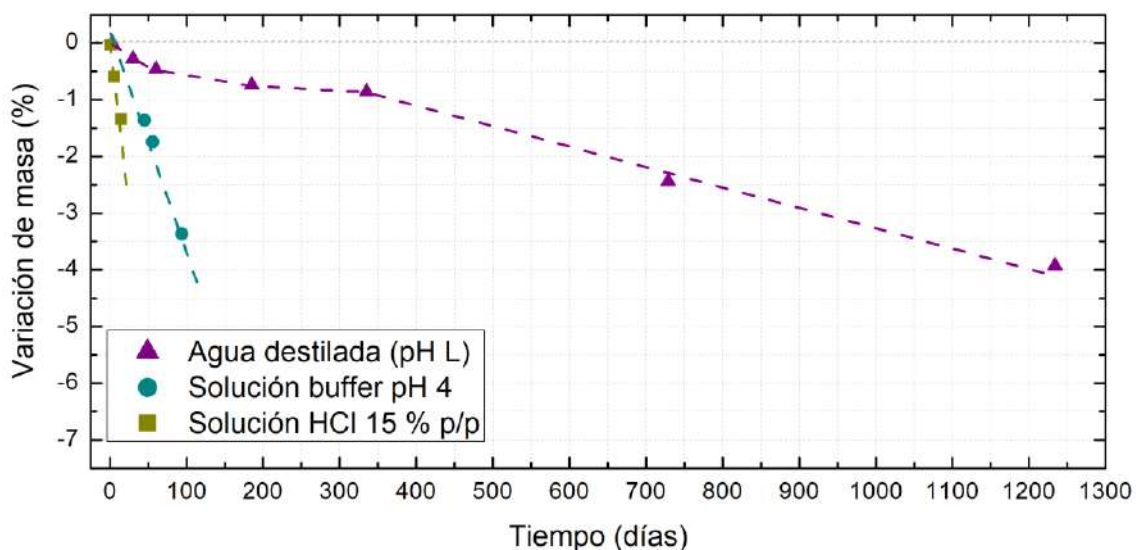


FIGURA 3.10. CURVAS DE PÉRDIDA DE MASA DEL COMPUESTO EPOXI-AMINA SUMERGIDO EN DISTINTOS MEDIOS A 93 °C

La velocidad de pérdida de masa aumenta con la acidez del medio y el proceso comienza a cortos tiempos, incluso para muestras sumergidas en agua destilada. A pH L la pérdida de masa presenta una inflexión que coincide con el tiempo en que la curva alcanza el máximo de absorción (aproximadamente 350 días). El proceso de pérdida de especies al medio presenta una primera etapa de pérdida más lenta, durante la cual el balance con el proceso de absorción muestra un incremento neto de la masa. Esta etapa puede estar asociada a la liberación de especies que no están unidas a la red inicialmente. En la segunda etapa continúa algo más lentamente el proceso de aumento de peso, pero la velocidad de pérdida aumenta de forma tal de generar una resultante negativa. Probablemente la inflexión esté relacionada con el proceso de formación de canales, esto permitiría la liberación de las especies ocluidas en el interior del material relacionadas tanto con impurezas de la materia prima como con productos de degradación.

3.4.2. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

Todas las redes poliméricas contienen compuestos extraíbles como impurezas, reactivos no incorporados a la red, catalizadores, iniciadores. Además, cuando el material está en contacto con el agua se pueden producir cortes de cadena que generan fragmentos libres que pueden quedar atrapados en el material o pueden ser liberados al medio acuoso.

En esta parte del trabajo, el objetivo principal se basa en la identificación cualitativa de aquellas especies que como consecuencia de la degradación pueden ser extraídas del material y del medio líquido. Para ello, se analizaron los extractos de la fase acuosa y los extractos provenientes de las probetas por FTIR.

3.4.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El estudio mediante FTIR de los extractos obtenidos de la fase acuosa se llevó a cabo en el rango medio (600 a 4000 cm^{-1}) por ATR. En primer lugar, se presentan los espectros de los reactivos (resina epoxi y agente de curado) y del extracto de la fibra de vidrio sumergida en agua por 100 días (Figuras 3.11-13).

En el espectro de la resina epoxi (Figura 3.11) se observa el pico característico de las deformaciones simétricas del anillo oxirano en 915 cm^{-1} ; los picos ubicados en 1510 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} y 1608 cm^{-1} representan estiramientos del anillo aromático y el pico localizado en 830 cm^{-1} que se asocia a la flexión del enlace C-H del anillo fuera del plano. Las bandas en 1247 y 1036 cm^{-1} se asocian a la flexión asimétrica y simétrica respectivamente del grupo éter aromático alifático (C-O-C). Se observan además los picos asociados a las vibraciones de los enlaces C-H (2874 , 2926 y 2968 cm^{-1}) y en 3059 cm^{-1} se observa el pico asociado al estiramiento del enlace C-H en el anillo epoxi [34].

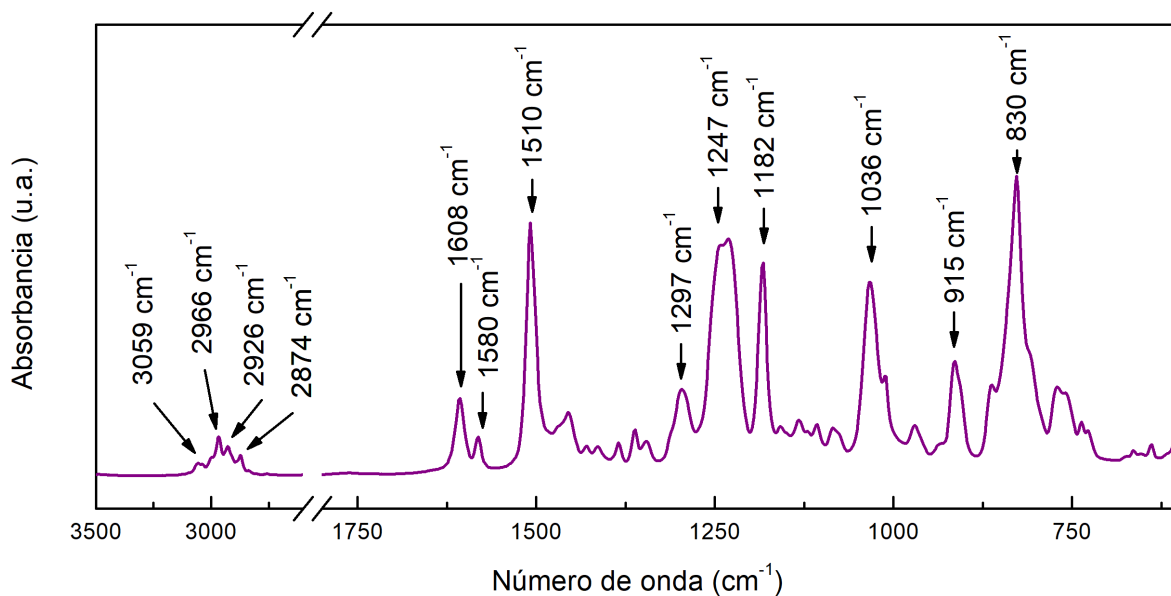


FIGURA 3.11. ESPECTRO FTIR DE DGEBA

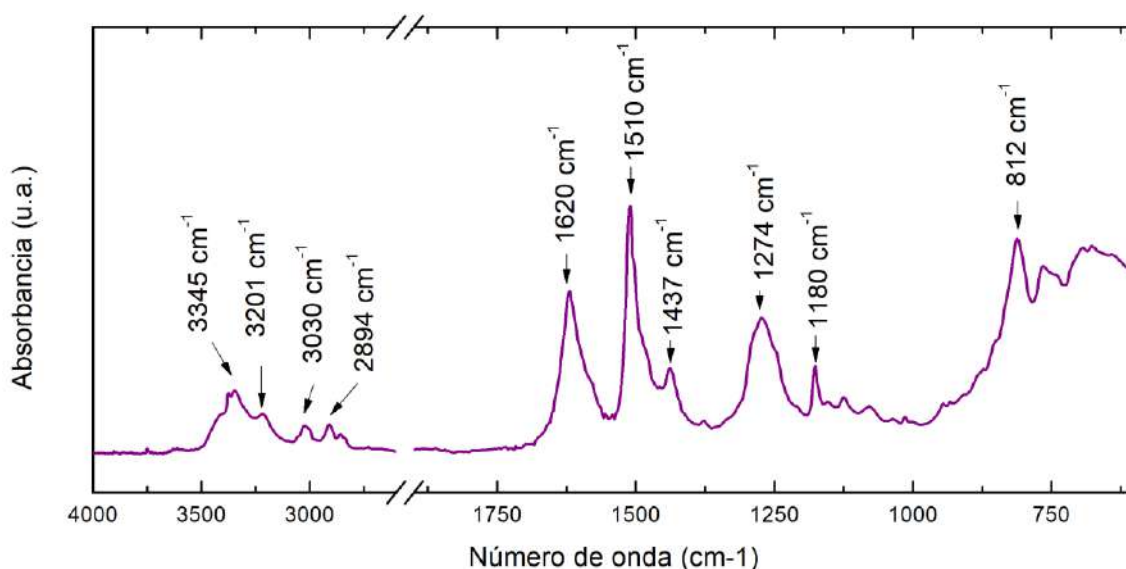


FIGURA 3.12. ESPECTRO FTIR DEL AGENTE DE CURADO ANCAMINE Y

El espectro del agente de curado (Ancamine Y) se puede observar en la Figura 3.12. La región de 3500 – 3100 cm^{-1} corresponde al estiramiento antisimétrico y simétrico del enlace N-H de los grupos amina. La señal en 3030 cm^{-1} corresponde al estiramiento antisimétrico del enlace C-H del anillo aromático. El pico observado en 1620 cm^{-1} se asocia a la vibración de flexión del enlace N-H de las aminas primarias. Las señales características del movimiento

N – H se encuentran en 812 y 1274 cm^{-1} . Esta última, es especialmente fuerte en aminas aromáticas [35]–[37].

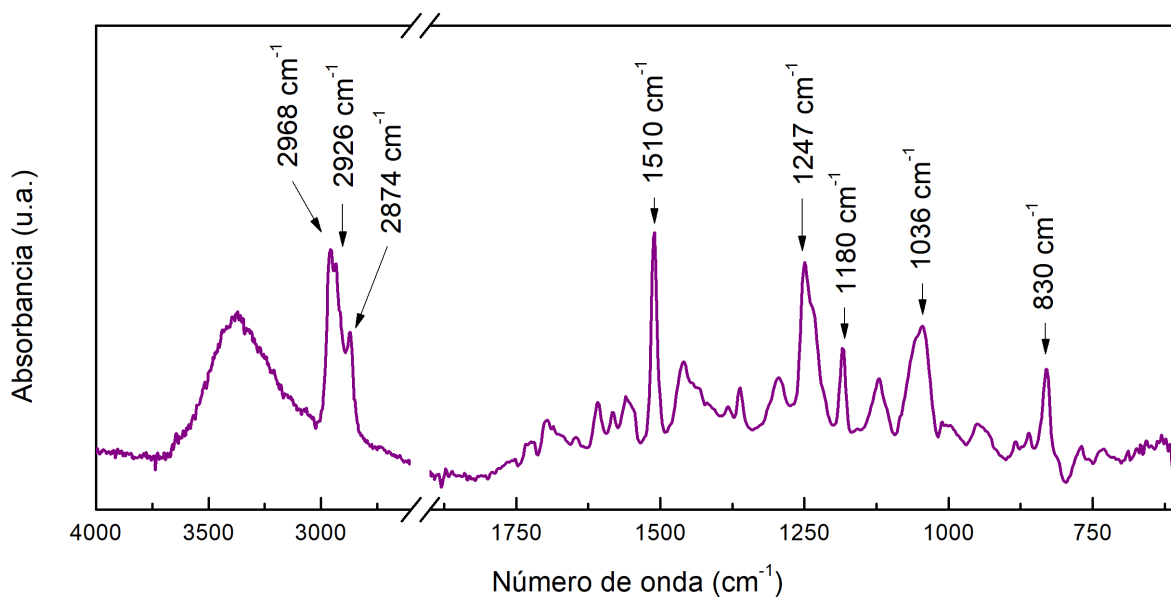


FIGURA 3.13. ESPECTRO FTIR DEL EXTRACTO ACUOSO DE LA FIBRA DE VIDRIO EXPUESTA A AGUA DESTILADA A 93 °C POR 70 DÍAS

En el espectro del extracto de la fase acuosa donde se sumergió fibra de vidrio se encontraron señales que están presentes en el espectro de la resina epoxi (Figura 3.13). Por ejemplo, los picos de 830 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} y 1510 cm^{-1} , asociados a los anillos aromáticos. Estas señales corroboran el efecto formador de film del *sizing* presente en la fibra [26].

Para analizar la liberación de productos de degradación al medio acuoso de las muestras en contacto con agua destilada (pH L) se retiraron muestras del líquido de inmersión a los 30, 60, 180, 320, 729 y 1234 días. Los espectros de FTIR de las especies presentes en la fase acuosa que se extraen en diclorometano se pueden observar en la Figura 3.14.

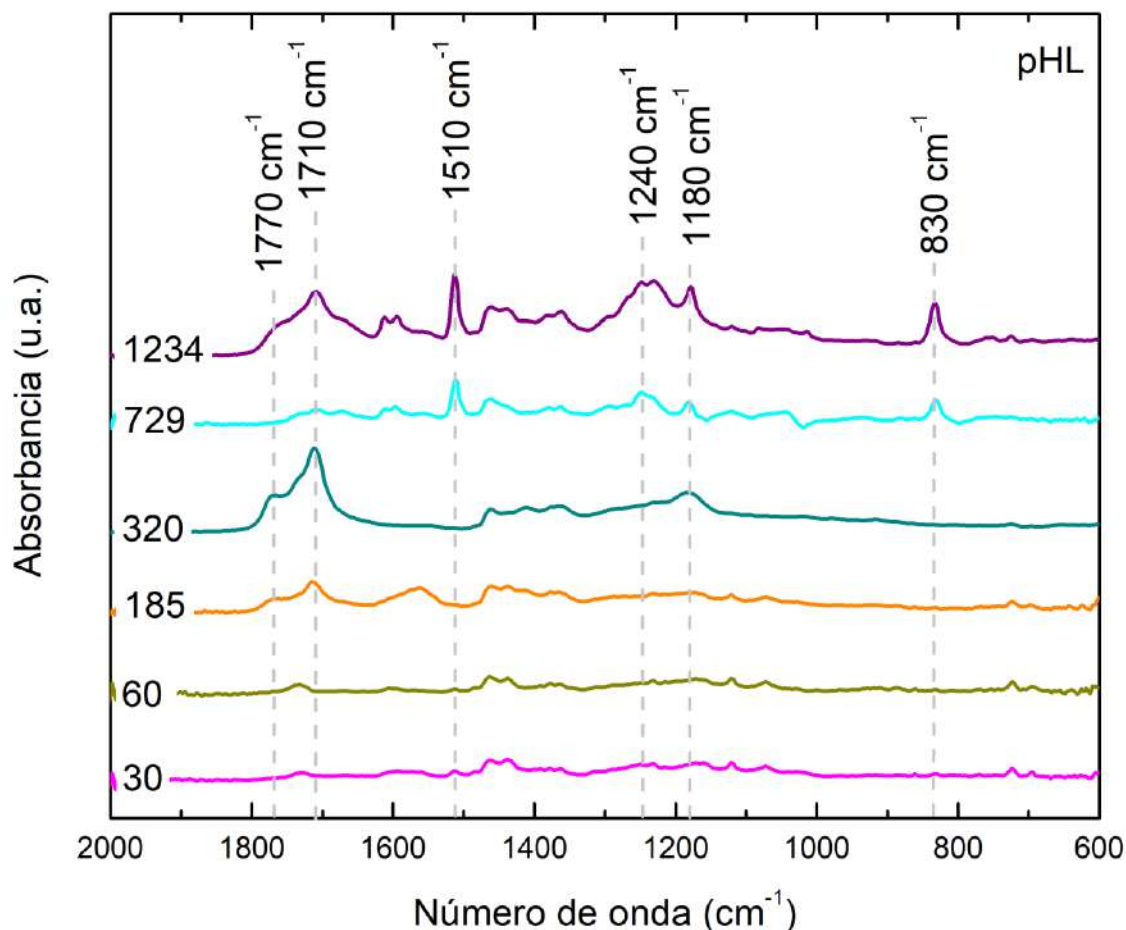


FIGURA 3.14. ESPECTROS FTIR DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA A 93 °C Y PH L DEL SISTEMA EPOXI-AMINA-FIBRA DE VIDRIO. LOS NÚMEROS SOBRE LOS ESPECTROS INDICAN EL TIEMPO DE DEGRADACIÓN EN DÍAS.

En las muestras de líquido correspondientes a los tiempos menores a 60 días no se presentan señales significativas. Lo cual indica que hasta ese momento no se liberan productos de degradación al medio acuoso o, al menos, productos que sean detectables mediante esta técnica. A partir de los 185 días se observa una señal en la región del grupo carbonilo (1770 y 1710 cm^{-1}). El pico en 1710 cm^{-1} se asocia con una interferencia generada por la red de polietileno utilizada para mantener separadas las muestras, lo cual fue corroborado mediante un análisis independiente. Krauklis y Echtermeyer [38] detectaron la formación de carbonilo en una red epoxi-amina como consecuencia de la termo oxidación, lo cual produjo la decoloración de las probetas o “yellowing”; efecto que también presentan los especímenes bajo estudio (Figura 3.15).

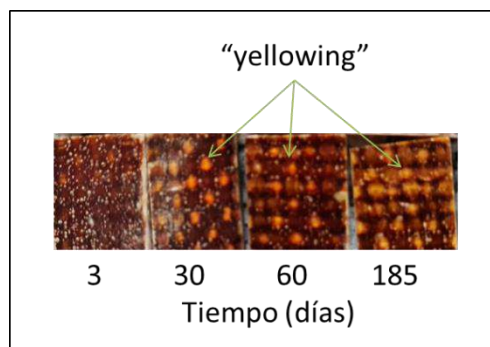


FIGURA 3.15. INSPECCIÓN VISUAL DE LAS MUESTRAS QUE SUFREN DECOLORACIÓN A CAUSA DEL ENVEJECIMIENTO HIDROTÉRMICO.

Los espectros muestran, luego de los 729 días, que aparecen picos asociados a los anillos aromáticos de la resina epoxi (1510 , 1180 y 830 cm^{-1}). Según lo analizado en las secciones anteriores, es probable que estas señales estén asociadas con el formador de film presente en el *sizing* de la fibra.

Si comparamos los espectros FTIR de las especies presentes en la fase acuosa de los medios ácidos que se extraen en diclorometano (Figura 3.16), se observa la ausencia de señales significativas. Este resultado indicaría que no hay productos de degradación liberados al medio que pudieran ser detectados mediante esta técnica con el procedimiento experimental utilizado y dentro de la ventana temporal estudiada. Las curvas gravimétricas muestran la pérdida de masa a los tiempos ensayados tanto a pH 4 como en ácido clorhídrico. La ausencia de señales en la Figura 3.16 que reflejen esta pérdida de masa estaría asociada directamente al procedimiento utilizado, ya que lo que se estudia son las especies presentes en la solución que son extraíbles en diclorometano. Los productos de degradación presentarían una mayor afinidad con el medio acuoso ácido que con el medio orgánico lo cual invalidaría el procedimiento utilizado.

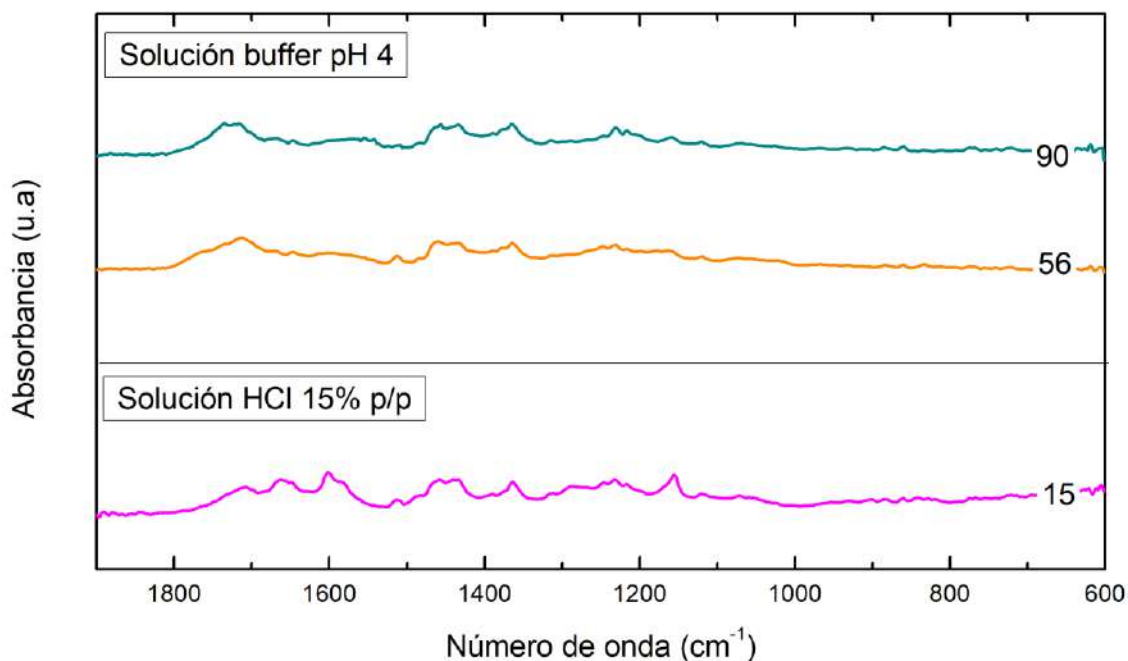


FIGURA 3.16. ESPECTROS FTIR DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA A 93 °C EN SOLUCIÓN DE HCL 15% Y EN SOLUCIÓN BUFFER PH 4 DEL SISTEMA EPOXI-AMINA-FIBRA DE VIDRIO. LOS NÚMEROS SOBRE LOS ESPECTROS INDICAN EL TIEMPO DE DEGRADACIÓN EN DÍAS.

3.4.2.2. ESPECTROS FTIR DE EXTRACTOS DE MUESTRAS DEGRADADAS

En la Figura 3.17 se comparan los espectros obtenidos a partir de extractos en THF de FV y probetas de matriz y compuesto del sistema epoxi-amina a tiempos iniciales. Se observa que el extracto de la fibra de la FV presenta señales a 1510 y 830 cm^{-1} que no se presentan en el resto de las muestras.

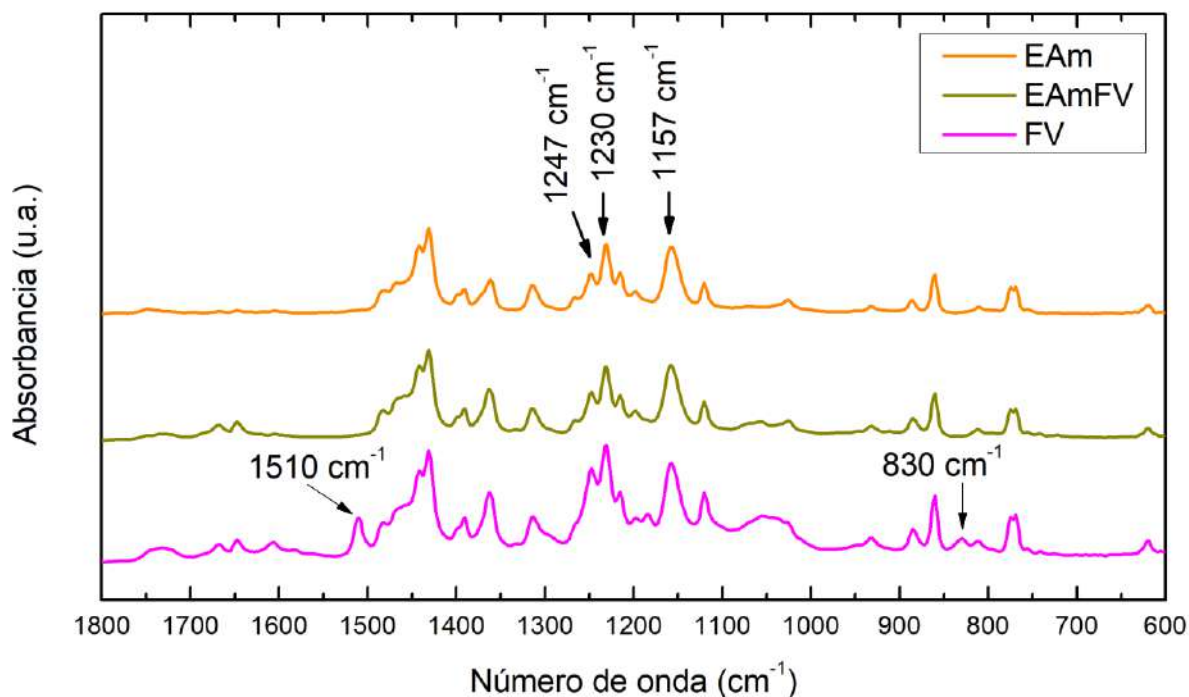


FIGURA 3.17. ESPECTROS FTIR DE EXTRACTOS EN THF DE MUESTRAS SIN DEGRADAR DE LA MATRIZ, DEL COMPUESTO Y DE LA FIBRA DE VIDRIO

En las Figuras 3.18 y 3.19 se encuentran graficados los espectros IR de los extractos de THF obtenidos de muestras retiradas a distintos tiempos de inmersión en agua destilada, ácido clorhídrico y pH 4. A todos los espectros se les substrajo el espectro de tiempo cero del material compuesto y, además, fueron normalizados para facilitar su visualización. En todos los casos se observan picos en 1510 y 830 cm^{-1} , y señales en 1247, 1180 y 1036 cm^{-1} . Las mismas se pueden asociar con los anillos aromáticos de la resina epoxi (1608, 1510, 1180 y 830 cm^{-1}) y al grupo éter aromático alifático (1247 y 1036 cm^{-1}). Los resultados coinciden con el extracto obtenido para la fibra de vidrio, lo cual confirmaría el efecto del contacto con medio acuoso sobre la interfase, si bien no es posible identificar si las especies provienen de moléculas libres presentes en la fibra, lo cual ocurriría a tiempos cortos, o son productos de la degradación de la interfase, a tiempos más largos.

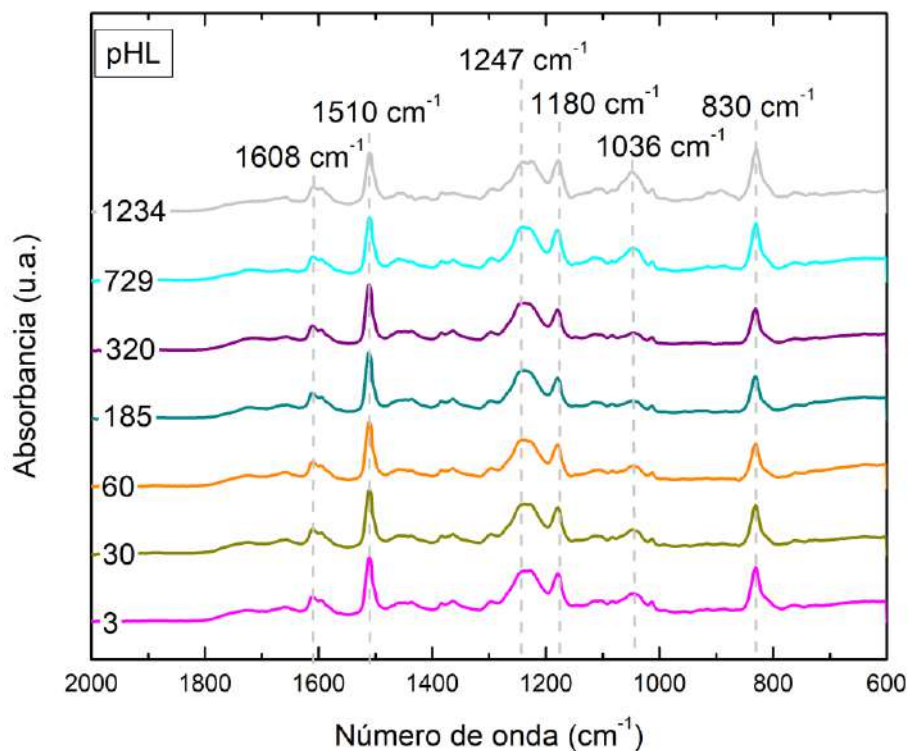


FIGURA 3.18. ESPECTROS FTIR DE EXTRACTOS DE THF DE MUESTRAS DE COMPUESTO EPOXI AMINA CON DISTINTOS TIEMPOS DE ABSORCIÓN (INDICADOS SOBRE LAS CURVAS A LA DERECHA) A PH L

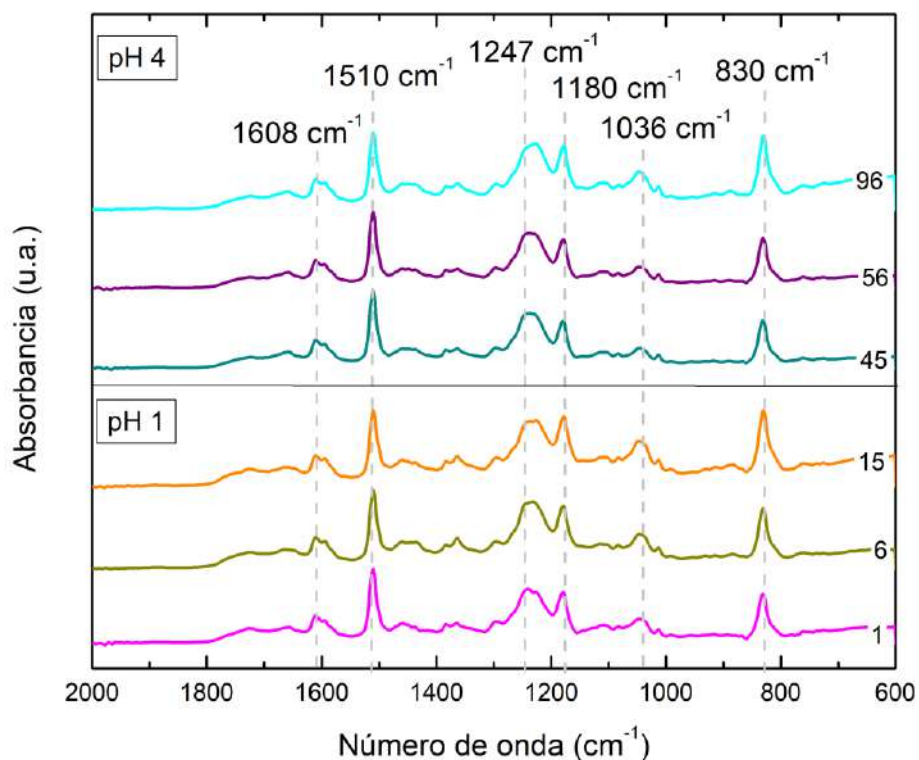


FIGURA 3.19. ESPECTROS FTIR DE EXTRACTOS DE THF DE MUESTRAS DE COMPUESTO EPOXI AMINA CON DISTINTOS TIEMPOS DE ABSORCIÓN (INDICADOS SOBRE LAS CURVAS) Y A DISTINTOS PHs (INDICADOS A LA DERECHA)

3.4.3. INFLUENCIA DEL PH DEL MEDIO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL MATERIAL

Los valores del módulo elástico (E) y la resistencia a la flexión (σ) de muestras del compuesto epoxi-amina envejecidas a 93 °C y en distintos medios acuosos fueron determinados mediante ensayos de flexión en tres puntos. En la Figura 3.20 se presenta la relación para el módulo elástico en flexión y para la resistencia a la flexión respecto a su valor original de muestras expuestas a agua destilada, solución buffer pH4 y solución de ácido clorhídrico al 15 % p/p versus el porcentaje de pérdida de masa. Las líneas punteadas esquematizan las tendencias de las curvas. El valor del módulo inicial (E_0) para este material es de 23 ± 4 GPa y el de resistencia (σ_0) es de 501 ± 49 MPa.

En las muestras sumergidas en agua destilada, se observa un pequeño aumento inicial del módulo elástico respecto al valor original que se mantiene hasta aproximadamente una pérdida de masa del 4 %. En la bibliografía se reportan comportamientos del mismo tipo para bajos tiempos de exposición y, en consecuencia, baja absorción de agua, que se atribuyen a una mejora en la interfaz debido a la mayor exposición del agente de acoplamiento (siloxano) [39], [40]. Esta etapa estaría asociada a la pérdida de especies libres presentes en la fibra. A tiempos más largos, la absorción de agua se incrementa, aumenta la plastificación de la matriz y, por otra parte, también incrementa la pérdida de masa por degradación interfacial. Ambos hechos resultan concurrentes en la disminución del módulo, que alcanza una pérdida del 40%.

La resistencia a la flexión pareciera mostrar una tendencia similar para todas las condiciones analizadas. La resistencia disminuye, independientemente del pH del medio, con una correlación aproximadamente lineal con una variación de la pendiente a medida que aumenta el tiempo y, en consecuencia, la pérdida de masa (o grado de degradación de la probeta). La pérdida de propiedades mecánicas se asocia al deterioro de la unión fibra-matriz por la combinación del hinchamiento, el efecto de la degradación hidrolítica de las

especies que forman la interfase y al *cracking* por corrosión bajo tensión que sufre la fibra de vidrio al entrar en contacto con el medio neutro o ácido [33], [41]–[43].

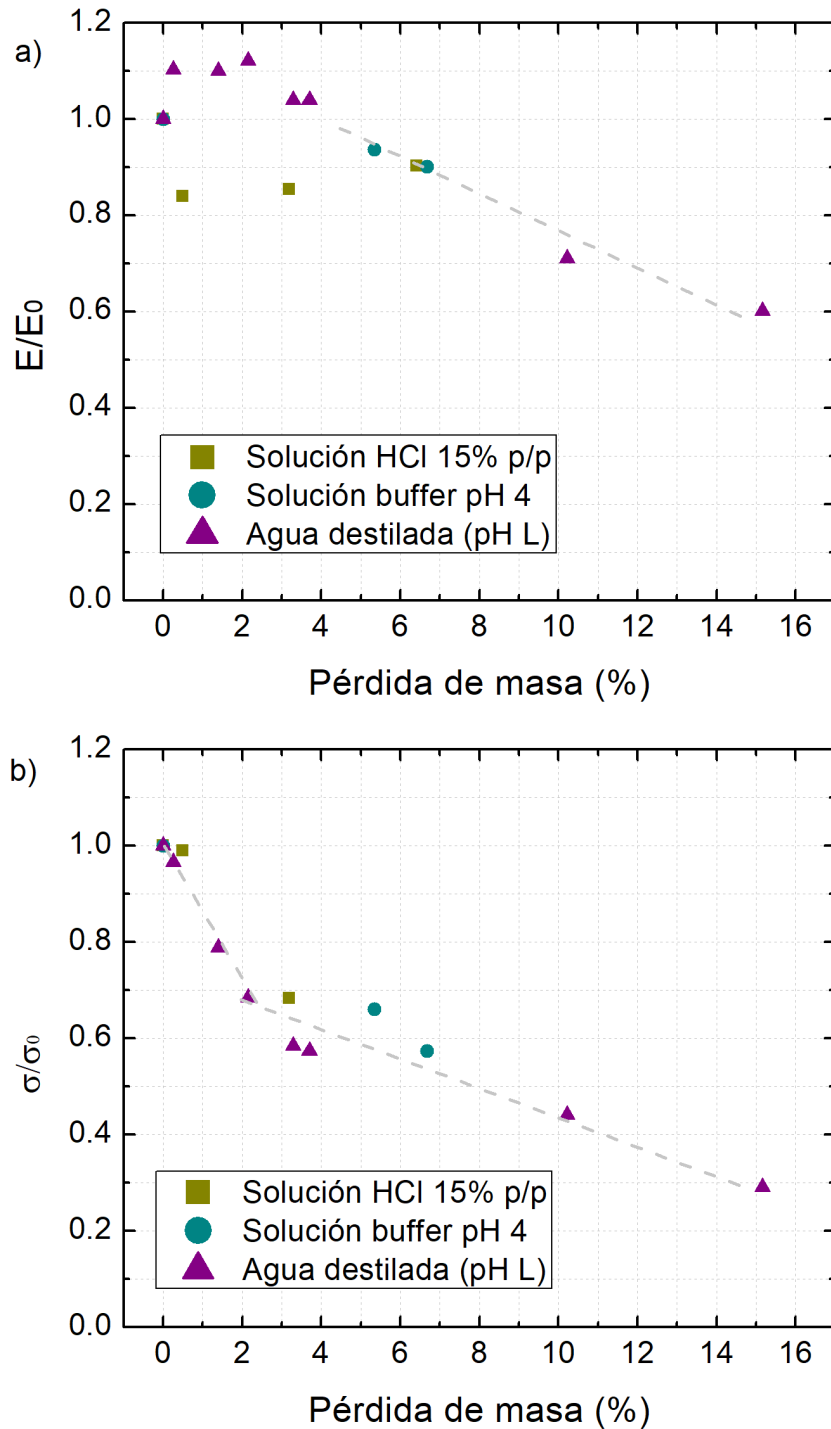


FIGURA 3.20. A) RELACIÓN DE MÓDULO ELÁSTICO Y B) RESISTENCIA A LA FLEXIÓN A 93 °C Y A DISTINTOS PHs DE MUESTRAS ENVEJECIDAS DE EAMFV EN FUNCIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA

3.4.4. EFECTO DEL MEDIO BÁSICO (PH 13)

En la Figura 3.21 se presenta la curva gravimétrica obtenida para la absorción en medio básico, pH 13, del sistema epoxi-amina.

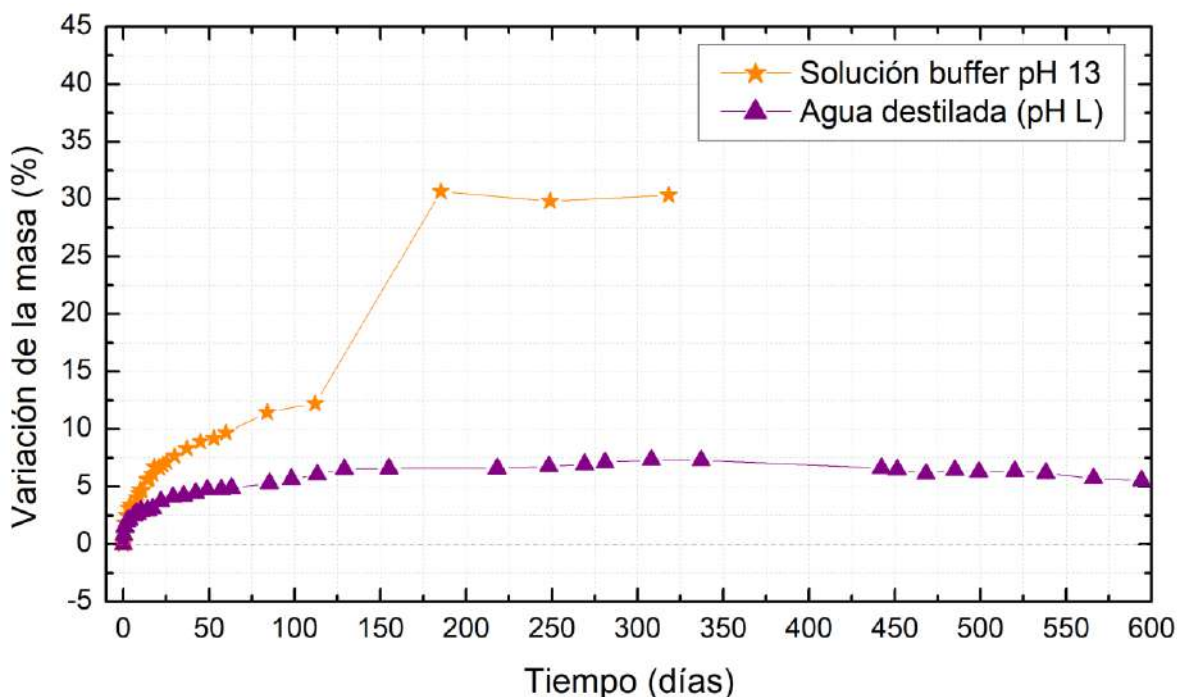


FIGURA 3.21. CURVA DE ABSORCIÓN DE EAMFV INMERSO EN SOLUCIÓN BUFFER PH 13 (DESVIACIÓN ESTÁNDAR $\pm 4\%$) Y EN AGUA DESTILADA A 93 °C (DESVIACIÓN ESTÁNDAR $\pm 0.4\%$)

Durante los primeros 100-120 días, la curva muestra un incremento de peso similar al obtenido en el resto de las condiciones estudiadas. Pasado este tiempo se produce un salto de la variación de la masa desde el 12,5 % hasta 30 % aproximadamente que ocurre en un período de 70 días. Este valor se mantiene prácticamente constante durante 130 días. Luego de 320 días en solución buffer de pH 13, las muestras se colocaron en estufa a 93 °C con el objetivo de eliminar el agua libre (secado). Después de 130 días de secado, la masa final fue de $32\pm 4\%$.

En la inspección visual de la probeta luego del ensayo de absorción se observa claramente un cambio en el color (Figura 3.22) hacia el blanco.

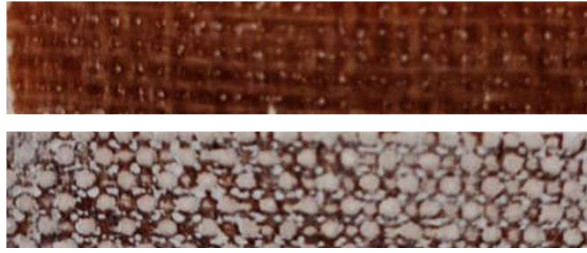


FIGURA 3.22. COMPARACIÓN DE UNA PROBETA DE COMPUESTO EPOXI AMINA SIN ENVEJECER (ARRIBA) CON UNA ENVEJECIDA A PH 13 (ABAJO)

El abrupto aumento de la masa que no disminuye luego de secar las probetas podría deberse a la evolución de alguna reacción que fija los productos en la estructura de la red, como la formación de carbonatos. Para corroborar esta hipótesis, las muestras fueron analizadas por FTIR. El espectro se presenta en la Figura 3.23.

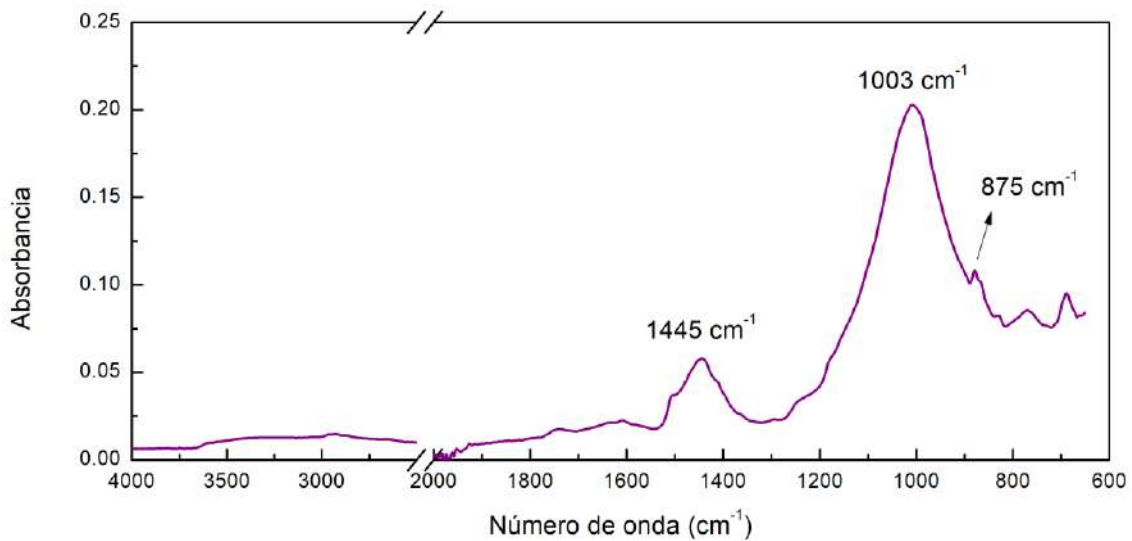


FIGURA 3.23. ESPECTRO DEL RASPADO DE UNA PROBETA DE COMPUESTO EPOXI-AMINA INMERSA EN SOLUCIÓN BUFFER DE PH13

Las señales de carbonatos aparecen a: 1450-1410 cm^{-1} , 1090-1020 cm^{-1} y 880-800 cm^{-1} [44], lo cual se corresponde con las señales observadas y corrobora la formación de carbonatos.

La evaluación de las propiedades del material se realizó comparando las condiciones iniciales y finales. Los resultados se presentan en la Tabla 3.1. Si

bien las muestras presentan un aumento en la masa, se puede observar una caída de las propiedades mecánicas comparable con el medio ácido y el agua destilada. El módulo desciende aproximadamente un 50 % respecto a su valor inicial; mientras que la caída de la resistencia a la flexión es mayor al 90 %. Como consecuencia de la debilitación de la interfaz, el fluido entra en contacto con la fibra por lo que, los hidroxilos presentes en el medio básico pueden destruir los enlaces O-Si-O presentes en la fibra de vidrio [10], [45]. Este efecto se ve potenciado a altas temperaturas y puede generar agrietamiento y *peeling off*; mientras que la disolución y lixiviación de los productos de degradación generan cavitaciones. Esto implica una fuerte degradación de la interfase y de la fibra, lo que produce la disminución de las propiedades mecánicas.

TABLA 3.1. PROPIEDADES DE EAMFV INICIALES Y LUEGO DE LA INMERSIÓN EN MEDIO BÁSICO

	Condición inicial	Condición final
Módulo en flexión (GPa)	28±1	13±0,8
Resistencia a la flexión (MPa)	427±71	57±4

3.5. CONCLUSIONES

En este capítulo se estudió el efecto de la absorción de agua y soluciones de distintos pHs en un compuesto epoxi-amina a 93 °C.

En primer lugar, se encontraron diferencias entre los ensayos gravimétricos realizados en la matriz y en el compuesto. Las cuales están son asociadas a la absorción en la interfase.

Por otro lado, la presencia del pico carbonilo de 1710 cm⁻¹ en los espectros FTIR de los extractos de la fase acuosa indican la existencia de degradación termo-oxidativa, lo cual coincide con la decoloración de las probetas. Además, la aparición de los picos asociables con las especies

presentes en la fibra en las muestras con largos tiempos de inmersión en agua destilada, sumado a su presencia en los espectros de los extractos de las muestras sólidas expuestas a distintos medios desde cortos tiempos, indicaría que el principal proceso de degradación se daría en la interfase.

Los resultados de los ensayos de flexión presentan grandes pérdidas de las propiedades mecánicas, independientemente del medio en el que fueron sumergidas las muestras, debido al debilitamiento de la interfase. La degradación en los distintos medios analizados muestra una velocidad diferente. Según las curvas de pérdida de masa, la velocidad es mayor a mayor acidez del medio. Debido a la presencia de carbonatos no se pudo determinar si hubo pérdida de masa en las muestras inmersas en solución básica, por lo que no fue posible analizar su velocidad de degradación.

Es importante remarcar que, de acuerdo con los resultados obtenidos, la pérdida de masa puede no ser directamente relacionada con el avance del proceso de degradación. A partir de la curva gravimétrica, es posible determinar si hay degradación irreversible gracias a la caída de la masa. Sin embargo, esto no es indicativo de cuándo comienza realmente la degradación porque, como se vio en la Sección 3.4.1.4, la pérdida de masa puede ocurrir mucho antes de que se aprecie en la curva de absorción. Por ejemplo, según las curvas gravimétricas parece que a pH 4 la degradación ocurre a mayor velocidad que a pH 1 pero las curvas de pérdida de masa indican lo contrario. Además, en la Sección 3.4.4 se observa que en medio básico el efecto de la carbonatación puede enmascarar la pérdida de masa generada por la degradación.

3.6. REFERENCIAS

[1] B. Wei, H. Cao, and S. Song, "Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 9, pp. 4244–4250, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.MATDES.2010.04.009.

- [2] N. Abacha, M. Kubouchi, T. Sakai, and K. Tsuda, "Diffusion behavior of water and sulfuric acid in epoxy/organoclay nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 2, pp. 1021–1029, Apr. 2009, doi: 10.1002/APP.29482.
- [3] H. Sembokuya, Y. Negishi, M. Kubouchi, and K. Tsuda, "Corrosion Behavior of Epoxy Resin Cured with Different Amount of Hardener in Corrosive Solutions," *J. Soc. Mater. Sci. Japan*, vol. 52, no. 9Appendix, pp. 230–234, Sep. 2003, doi: 10.2472/JSMS.52.9APPENDIX_230.
- [4] J. S. K. Lim, C. L. Gan, and X. M. Hu, "Unraveling the Mechanistic Origins of Epoxy Degradation in Acids," *ACS Omega*, vol. 4, no. 6, pp. 10799–10808, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00859.
- [5] K. Liao, C. R. Schultheisz, and D. L. Hunston, "Effects of environmental aging on the properties of pultruded GFRP," *Compos. Part B Eng.*, vol. 30, no. 5, pp. 485–493, Jul. 1999, doi: 10.1016/S1359-8368(99)00013-X.
- [6] E. P. Gellert and D. M. Turley, "Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 11, pp. 1259–1265, Nov. 1999, doi: 10.1016/S1359-835X(99)00037-8.
- [7] M. Shokrieh, V. Nasir, and H. Karimipour, "Strength behavior and crack-formation mechanisms of E-glass fiber exposed to sulfuric acid environment," *J. Compos. Mater.*, vol. 46, no. 7, pp. 765–772, Apr. 2012, doi: 10.1177/0021998311410481.
- [8] Q. Qiu and M. Kumosa, "[1] Q. Qiu and M. Kumosa, 'Corrosion of E-glass fibers in acidic environments,' *Compos. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 5, pp. 497–507, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0266-3538(96)00158-3. Corrosion of E-glass fibers in acidic environments," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 5, pp. 497–507, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0266-3538(96)00158-3.
- [9] E. Solis-Ramos and M. Kumosa, "Synergistic effects in stress corrosion cracking of glass reinforced polymer composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol.

136, pp. 146–157, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.016.

[10] S. T. Bashir, L. Yang, J. J. Liggat, and J. L. Thomason, “Kinetics of dissolution of glass fibre in hot alkaline solution,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 3, pp. 1710–1722, Feb. 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1627-z.

[11] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, “Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 35, no. 16, pp. 2659–2670, Nov. 1997, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(19971130)35:16<2659::AID-POLB9>3.0.CO;2-K.

[12] K. Tsuda, “Behavior and Mechanisms of Degradation of Thermosetting Plastics in Liquid Environments,” *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 50, no. 5, pp. 240–248, 2007, doi: 10.1627/jpi.50.240.

[13] G. Capiel, J. Uicich, D. Fasce, and P. E. Montemartini, “Diffusion and hydrolysis effects during water aging on an epoxy-anhydride system,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 153, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.030.

[14] J. M. Hale and A. G. Gibson, “Strength Reduction of GRP Composites Exposed to High Temperature Marine Environments,” p. 411, 1997.

[15] S. Van Der Heijden, B. De Schoenmaker, H. Rahier, G. Van Assche, and K. De Clerck, “The effect of the moisture content on the curing characteristics of an epoxy matrix in the presence of nanofibrous structures,” *Polym. Test.*, vol. 40, pp. 265–272, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2014.08.019.

[16] P. Bartolomeo, J. F. Chailan, and J. L. Vernet, “Dielectric investigation of interphase formation in composite materials. II. Relaxation process,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no. 16, pp. 2162–2169, Aug. 2000, doi: 10.1002/1099-0488(20000815)38:16<2162::AID-POLB90>3.0.CO;2-5.

[17] Y. Joliff, W. Rekik, L. Belec, and J. F. Chailan, “Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area,” *Compos. Struct.*, vol. 108, no. 1, pp. 876–885, 2014, doi: 10.1016/j.compstruct.2013.10.001.

- [18] Y. Lei, L. Luo, Z. Kang, J. Zhang, and B. Zhang, "Modified Halpin-Tsai equation for predicting interfacial effect in water diffusion process," 2021, doi: 10.1515/secm-2021-0017.
- [19] S. Heide-Jørgensen, C. H. Ibsen, and M. K. Budzik, "Temperature dependence of moisture diffusion in woven epoxy-glass composites: A theoretical and experimental study," *Mater. Today Commun.*, vol. 29, p. 102844, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2021.102844.
- [20] Z. A. Oguz, A. Erklig, and Y. Bozkurt, "Effects of hydrothermal seawater aging on the mechanical properties and water absorption of glass/aramid/epoxy hybrid composites," *Int. Polym. Process.*, vol. 36, no. 1, pp. 79–93, Mar. 2021, doi: 10.1515/IPP-2020-3963/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [21] S. G. Prolongo, M. R. Gude, and A. Ureña, "Water uptake of epoxy composites reinforced with carbon nanofillers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 12, pp. 2169–2175, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2012.07.014.
- [22] D. Olmos, R. López-Morón, and J. González-Benito, "The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 15, pp. 2758–2768, Dec. 2006, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2006.03.004.
- [23] H. F. Wu, D. W. Dwight, and N. T. Huff, "Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 8, pp. 975–983, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0266-3538(97)00033-X.
- [24] R. L. Gorowara, W. E. Kosik, S. H. McKnight, and R. L. McCullough, "Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 3–4, pp. 323–329, 2001, doi: 10.1016/S1359-835X(00)00112-3.

- [25] H. N. Petersen, Y. ; Kusano, P. ; Brøndsted, and K. Almdal, "Preliminary characterization of glass fiber sizing," 2017.
- [26] J. L. Thomason, "Glass fibre sizing: A review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 127, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105619>.
- [27] R. C. Zhuang, T. Burghardt, and E. Mäder, "Study on interfacial adhesion strength of single glass fibre/polypropylene model composites by altering the nature of the surface of sized glass fibres," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 10, pp. 1523–1529, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2010.05.009.
- [28] A. T. DiBenedetto, "Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, no. 1, pp. 74–82, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01357-5.
- [29] A. E. Krauklis, A. I. Gagani, and A. T. Echtermeyer, "Long-Term Hydrolytic Degradation of the Sizing-Rich Composite Interphase," *Coatings*, vol. 9, no. 263, 2019, doi: 10.3390/coatings9040263.
- [30] P. Kalenda, "Diffusion of acids into epoxy resin compositions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 45, no. 12, pp. 2235–2238, 1992, doi: 10.1002/app.1992.070451219.
- [31] J. Song, K. Lim, ‡ Chee, L. Gan, and X. M. Hu, "Unraveling the Mechanistic Origins of Epoxy Degradation in Acids," 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00859.
- [32] J. D. Tanks, M. Kubouchi, and Y. Arao, "Influence of network structure on the degradation of poly(ether)amine-cured epoxy resins by inorganic acid," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 157, pp. 153–159, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2018.10.011.
- [33] J. D. Tanks, Y. Arao, and M. Kubouchi, "Diffusion kinetics, swelling, and degradation of corrosion-resistant C-glass/epoxy woven composites in harsh environments," *Compos. Struct.*, vol. 202, pp. 686–694, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.COMPSTRUCT.2018.03.078.

- [34] M. G. González, J. C. Cabanelas, and J. Baselga, "Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake," *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, Apr. 2012, doi: 10.5772/36323.
- [35] "IR: _____ amines." <https://www.orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/aminesir.shtml> (accessed Dec. 02, 2021).
- [36] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, "Compounds Containing -NH₂, -NHR, and -NR₂ Groups," *Handb. Infrared Raman Charact. Freq. Org. Mol.*, pp. 155–178, Jan. 1991, doi: 10.1016/B978-0-08-057116-4.50016-X.
- [37] H. M. Badawi, "A comparative study of the structure and vibrational spectra of diphenylmethane, the carcinogen 4,4'-methylenedianiline and 4,4'-methylenebis(N,N-dimethylaniline)," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 109, pp. 213–220, May 2013, doi: 10.1016/J.SAA.2013.02.030.
- [38] A. E. Krauklis and A. T. Echtermeyer, "Mechanism of Yellowing: Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 9, Sep. 2018, doi: 10.3390/POLYM10091017.
- [39] A.P. Chakraverty, U. K. Mohanty, S. C. Mishra, and B. B. Biswal, "Effect of Hydrothermal immersion and Hygrothermal Conditioning on Mechanical Properties of GRE Composite," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 178, no. 1, p. 012013, Feb. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/178/1/012013.
- [40] B. Abdel-Magid, S. Ziaee, K. Gass, and M. Schneider, "The combined effects of load, moisture and temperature on the properties of E-glass/epoxy composites," *Compos. Struct.*, vol. 3–4, no. 71, pp. 320–326, Dec. 2005, doi: 10.1016/J.COMPSTRUCT.2005.09.022.
- [41] Y. Zhang, R. D. Adams, and L. F. M. Da Silva, "Absorption and glass transition temperature of adhesives exposed to water and toluene," *Int. J.*

Adhes. Adhes., vol. 50, pp. 85–92, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.IJADHADH.2014.01.022.

[42] Y. Padarthy, S. Mohanta, J. Gupta, and S. Neogi, “Assessment of transport kinetics and chemo-mechanical properties of GF/Epoxy composite under long term exposure to sulphuric acid,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 183, p. 109436, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2020.109436.

[43] D. Gibhardt, A. Doblies, L. Meyer, and B. Fiedler, “Effects of hygrothermal ageing on the interphase, fatigue, and mechanical properties of glass fibre reinforced epoxy,” *Fibers*, vol. 7, no. 6, pp. 1–23, Jun. 2019, doi: 10.3390/fib7060055.

[44] F. A. Miller and C. H. Wilkins, “Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions,” *Anal. Chem.*, vol. 24, no. 8, pp. 1253–1294, Aug. 2002, doi: 10.1021/AC60068A007.

[45] H. G. Zhu, C. K. Y. Leung, J. K. Kim, and M. Y. Liu, “Degradation of glass fiber-reinforced plastic composites containing nanoclay in alkaline environment:,” <http://dx.doi.org/10.1177/0021998311401064>, vol. 45, no. 21, pp. 2147–2156, May 2011, doi: 10.1177/0021998311401064.

CAPÍTULO 4.

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS EPOXI-ANHÍDRIDO

4.1. OBJETIVO

Identificar los procesos de deterioro de formulaciones comerciales epoxi-anhídrido en condiciones de servicio simuladas en laboratorio.

4.2. INTRODUCCIÓN

La industria petrolera argentina ha utilizado tubulares de ERFV para el transporte de hidrocarburos y agua de inyección desde fines de la década del '80. YPF fue pionero en sus yacimientos del sur de Mendoza. Luego, a principios de los '90, Petrobras instala las primeras líneas en Neuquén. Actualmente más del 90% de las líneas instaladas en el país son de ERFV de matriz epoxi-anhídrido y las más antiguas están cerca de los 30 años en operación. En general, tanto en las líneas de pozo como en las de inyección, el principal componente del fluido transportado es agua. Los métodos de gestión de integridad y las reglamentaciones de las oficinas de control requieren la aplicación de técnicas de inspección y monitoreo que permitan establecer los riesgos asociados a la operación y eviten fallas catastróficas. El desarrollo de técnicas de inspección o monitoreo, como también la aplicación de modelos que permitan predecir la vida residual requieren el conocimiento del mecanismo de degradación y de los efectos que la degradación genera en el comportamiento mecánico o, más especialmente, en la propagación de defectos críticos. En este sentido, la comprensión del proceso de difusión de especies de bajo peso molecular en la matriz epoxi resulta un paso crítico para avanzar en tecnologías de inspección y monitoreo.

El envejecimiento de materiales compuestos de matriz polimérica en presencia de agua ha sido revisado en forma exhaustiva por Verdu [1]–[3]. El efecto del agua puede asociarse a la plastificación, hinchamiento y fisuración de la matriz a lo cual se agrega, cuando sea factible, la degradación química [4]–[6]. Los polímeros que contienen grupos ésteres en su estructura, como las resinas

epoxi entrecruzadas con anhídrido, pueden sufrir degradación química hidrolítica [7]–[9]. Recientemente, Capiel *et al.* [10] propusieron un proceso de degradación de la matriz epoxi-anhídrido de cuatro etapas (Figura 4.1) en el cual los procesos de difusión, hidrólisis y lixiviación trabajan en simultáneo.

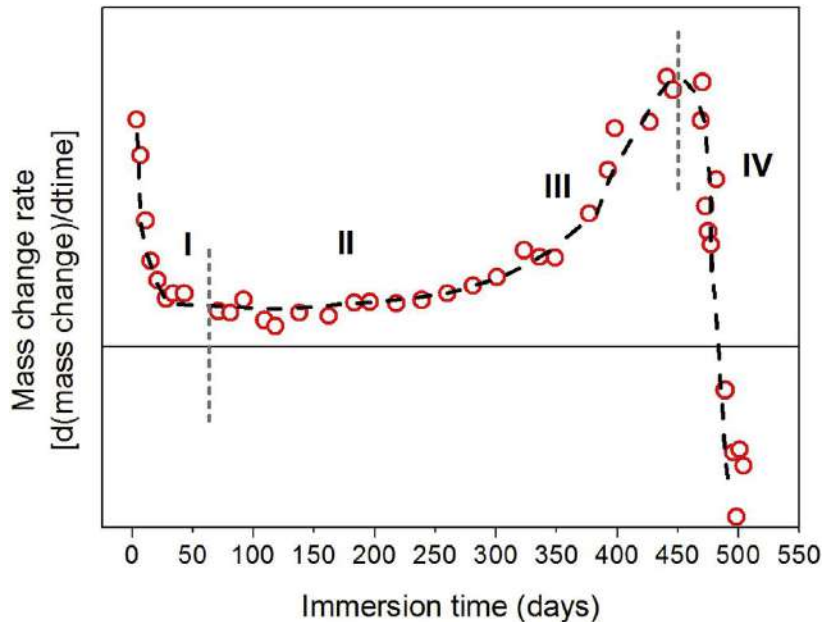


FIGURA 4.1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA VELOCIDAD DE CAMBIO DE MASA PARA UN SISTEMA EPOXI-ANHÍDRIDO [10]

La primera etapa se encuentra gobernada por la clásica difusión Fickiana [11] (ver Capítulo 1 – Introducción). Sin embargo, el valor de equilibrio (M_{∞}) característico de este proceso no es alcanzado, observándose un incremento constante de la masa. La segunda y tercera etapa se relacionan con la reacción de hidrólisis entre el agua que ingresa y los grupos éster presentes en la matriz. La hidrólisis genera la disminución de la densidad de entrecruzamiento. Además, los alcoholes y ácidos carboxílicos, productos de la hidrólisis, aumentan el número de grupos polares en la red. Estos cambios físico-químicos afectan tanto al proceso de difusión como a la cinética de la hidrólisis. La absorción de agua en sistemas epoxi aumenta de manera no lineal en presencia de grupos polares debido a fuertes interacciones agua-polímero [12]–[14]. Si bien la degradación hidrolítica comienza en la primera etapa, es en la segunda etapa

cuando afecta el comportamiento de la red aumentando su movilidad e hidrofiliidad. En el tercer paso, la movilidad de la red crece fuertemente como consecuencia de los grupos ácidos producidos en la hidrólisis, que actúan como catalizadores de la reacción (Figura 4.2) y dan lugar a una red más hidrofílica [15]–[17]. La última etapa está caracterizada por la pérdida de masa, el material continúa absorbiendo agua mientras una gran cantidad de productos de degradación abandonan la matriz y son liberados al medio acuoso.

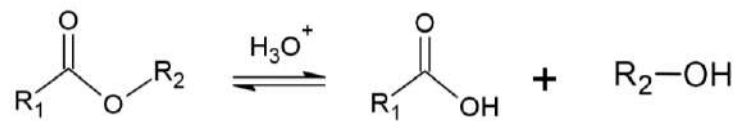


FIGURA 4.2. HIDRÓLISIS DEL GRUPO ÉSTER CATALIZADA POR LA PRESENCIA DE ÁCIDO

Si bien existen numerosos reportes acerca de los mecanismos de deterioro a corto plazo, aún no se ha logrado explicar y predecir el comportamiento a largo plazo en el que todos los procesos indicados actúan en forma concurrente.

4.3. EXPERIMENTAL

Con el objetivo de estudiar el proceso de degradación hidrotérmica de un compuesto epoxi-anhídrido reforzado con fibra de vidrio, se llevaron a cabo ensayos gravimétricos en agua destilada a 22, 65, 80 y 93 °C. Las temperaturas fueron elegidas entre la temperatura ambiente y los máximos recomendados para el uso de tubulares epoxi anhídrido (65 °C) y epoxi amina (93 °C). Los ensayos se extendieron durante 1.000 días o hasta que se alcanzaron valores de variación de la masa negativos. Dado que la interfaz fibra/matriz es un camino preferencial para la absorción, se utilizó una fibra de vidrio con entramado bidireccional con el fin de acelerar el proceso de degradación. El contenido de fibra de las placas, obtenido por calcinación, fue 72 ± 2 % p/p.

Para comprender el mecanismo de degradación global, se decidió separar y caracterizar el material degradado y los productos de degradación. Para ello, se retiraron muestras y se tomó una alícuota de la fase acuosa a distintos tiempos de absorción. Las muestras sólidas se estabilizaron en estufa a 93 °C hasta peso constante para eliminar el agua no ligada y se analizaron mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) y flexión en 3 puntos. Luego, los especímenes fueron sumergidos en THF (ver Capítulo 2 – Materiales y Métodos) para extraer las especies ocluidas en la red y en la interfase, los extractos fueron caracterizados mediante FTIR. La alícuota de líquido fue tratada con diclorometano (ver Capítulo 2 – Materiales y Métodos), la fase orgánica se caracterizó mediante FTIR y cromatografía de permeación de gel (GPC). A continuación, se puede observar un esquema del diseño experimental.

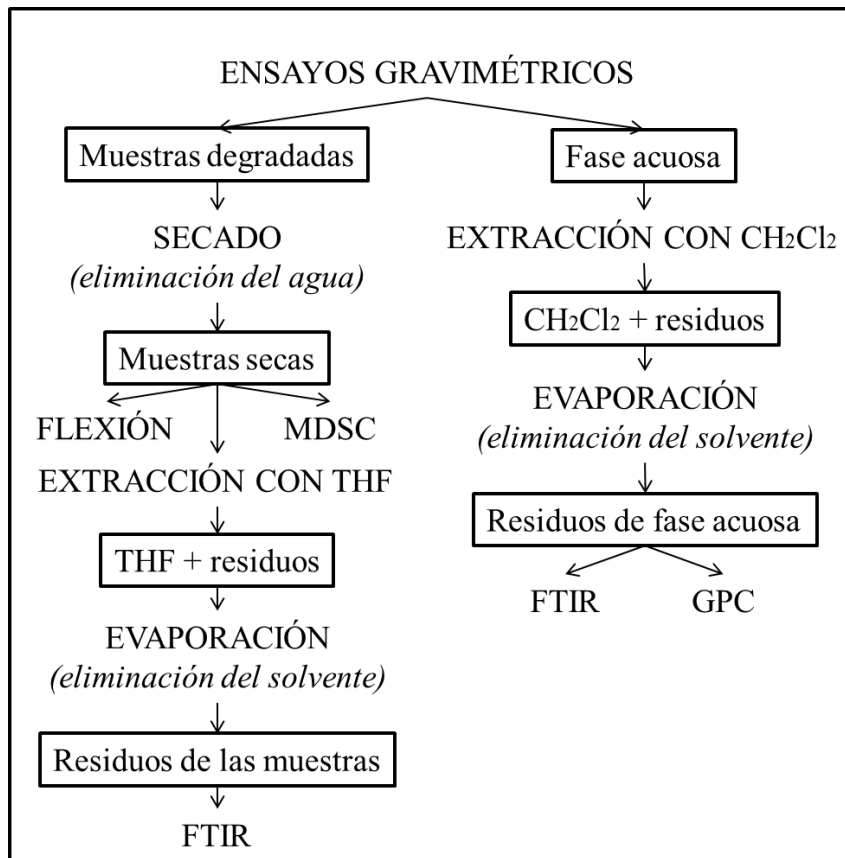


FIGURA 4.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1. ENSAYOS DE ABSORCIÓN

Como se ha mencionado en el Capítulo 3 – Estudio de la degradación de compuestos epoxi-amina, las curvas gravimétricas son el resultado del balance global entre dos procesos: el incremento de masa por absorción y la pérdida de masa por liberación de especies al medio. En la Figura 4.4 se observan las curvas de variación de peso en función del tiempo a distintas temperaturas del sistema epoxi-anhídrido-fibra de vidrio. La duración de los ensayos es mayor a la generalmente reportada en bibliografía. Los valores de cambio de peso en el compuesto, indicados en el eje de ordenadas, se calculan sobre la masa de matriz. de modo de poder comparar los valores absolutos obtenidos para el compuesto con los estudios realizados sobre la matriz.

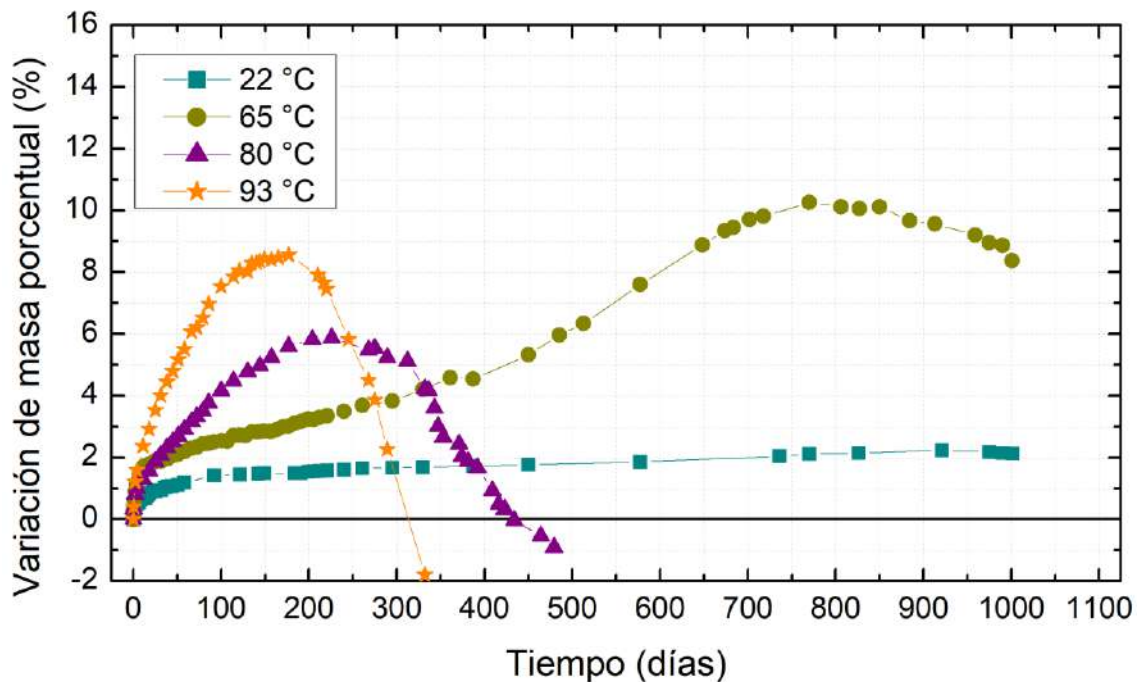


FIGURA 4.4. CURVAS DE ABSORCIÓN DEL COMPUESTO EPOXI-ANHÍDRIDO A 22, 65, 80 Y 93°C.
DESVIACIÓN ESTÁNDAR $\pm 0.4\%$

A 22 °C el incremento de peso en el compuesto alcanza un pseudo-equilibrio en el entorno de 100 días. Luego, la curva de la absorción se desvía

del comportamiento tipo Fick (ver Capítulo 1 – Introducción) y la variación de masa aumenta continua pero levemente, lo cual es esperable en este tipo de materiales.

A temperaturas más elevadas el incremento de peso alcanza un máximo partir del cual se observa la caída de las curvas. En la curva de 65 °C se observa un cambio de velocidad de aumento de masa a los 400 días y se alcanza el máximo a los 770 días aproximadamente. Sin embargo, este comportamiento no se presenta en las curvas de mayor temperatura. En ellas, la velocidad de aumento de masa va disminuyendo hasta alcanzar el máximo a los 230 días, en el caso de la curva de 80 °C, y a los 170 días en la curva de 93 °C.

La comparación de las curvas de absorción del compuesto con las de la matriz epoxi-anhídrido se puede observar en la Figura 4.5. Si bien el comportamiento de la matriz y el compuesto es similar para una misma temperatura, se encuentra una diferencia en el máximo de absorción. Considerando las condiciones del ensayo de absorción, las muestras de material compuesto presentan, de sus seis caras en contacto con el fluido, cuatro donde las fibras están expuestas de modo perpendicular a la superficie. Estas caras, si bien representan una menor superficie que las dos restantes, resultan preferenciales para la difusión en el compuesto dado que permiten el ingreso de agua a través de la interfase. La interfase explica que el incremento de masa duplique los valores obtenidos para el compuesto en relación con la matriz.

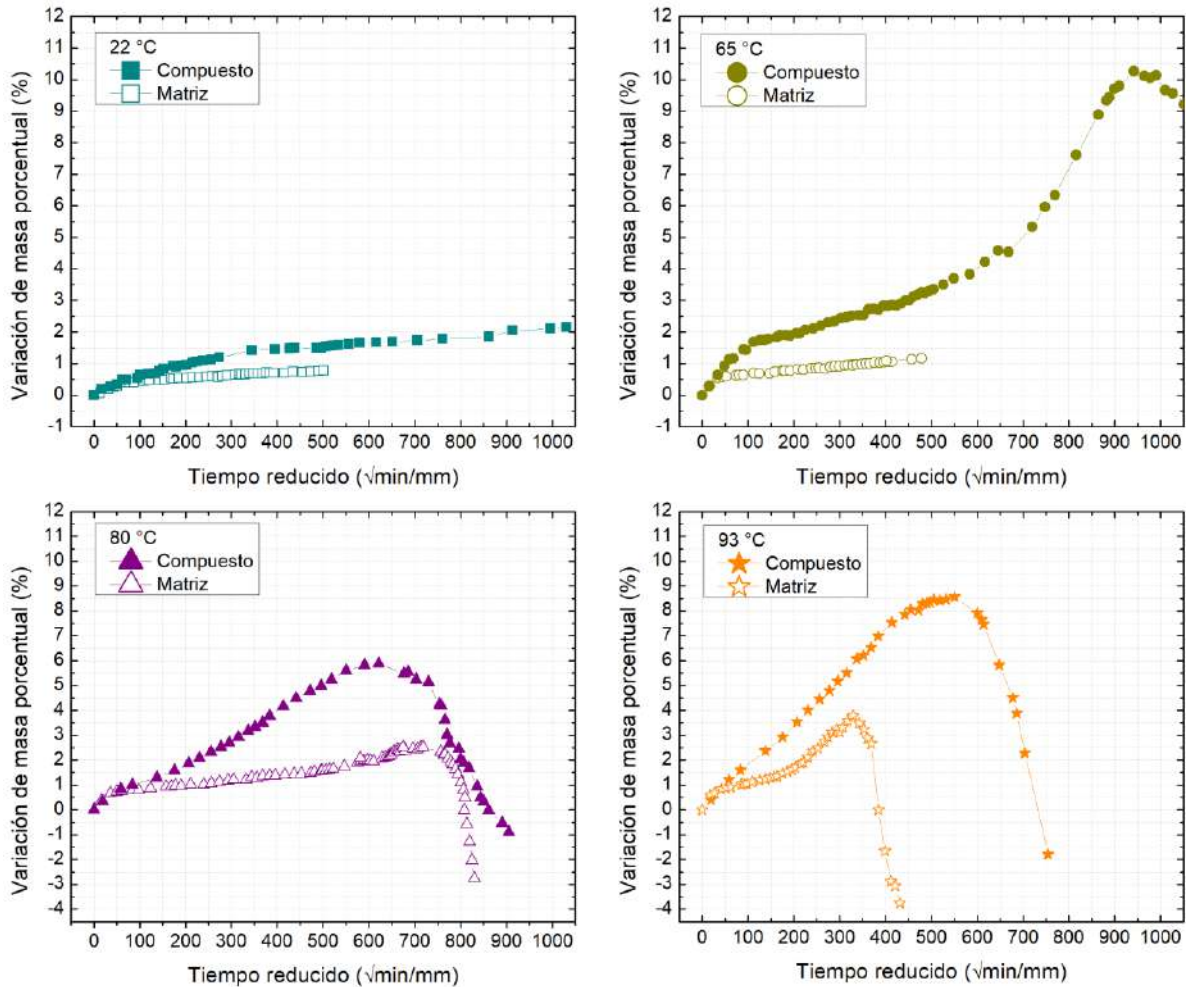


FIGURA 4.5. COMPARACIÓN DE CURVAS DE ABSORCIÓN DEL COMPUESTO Y DE LA MATRIZ EPOXI-ANHÍDRIDO EN AGUA DESTILADA Y A DISTINTAS TEMPERATURAS: 22, 65, 80 Y 93 °C

Según Capiel *et al.* [10], el proceso de ingreso de agua en la matriz continúa cuando el incremento de peso se detiene y persiste hasta en las etapas en que el peso disminuye. Es más, el proceso difusivo sería favorecido por el incremento en la flexibilidad de la red y de la interacción agua-red y agua-interfase que ocurre durante la degradación química. La pérdida de peso, entonces, se asocia con el aumento de velocidad del proceso de lixiviación o expulsión de especies desde la muestra al fluido, el cual depende de la velocidad de reacción de los enlaces éster presentes en la matriz epoxi y de los enlaces hidrolizables presentes en la interfase. Los tres procesos involucrados (difusión-reacción-lixiviación) presentan diferente dependencia de la temperatura lo cual explicaría la variación del tiempo asociado al máximo de las

curvas y el incremento de peso alcanzado. En el caso del material compuesto la difusión preferencial en la interfase permitiría habilitar a tiempos más cortos la pérdida de especies presentes en el *sizing* y también acelerar el proceso de degradación de la matriz al reducir la longitud característica de la difusión en más de un orden de magnitud de la mitad del espesor de probeta en el caso de la matriz (500 μm nominal) a la distancia entre fibras en el compuesto (del orden de 10 a 20 μm).

En la Figura 4.6 se presentan las derivadas de las curvas gravimétricas en función del tiempo a las temperaturas estudiadas. En las curvas se marcan las etapas correspondientes al proceso de degradación desarrollado en la introducción de este capítulo.

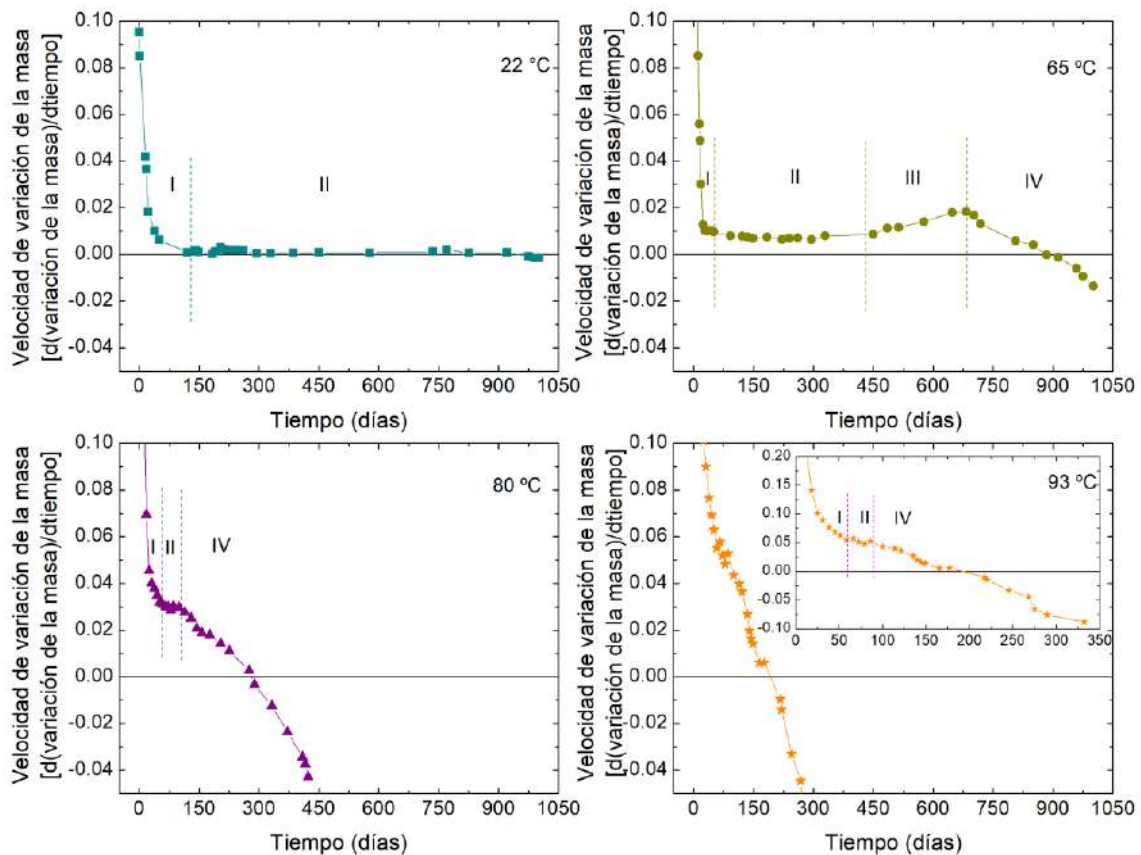


FIGURA 4.6. VELOCIDAD DE VARIACIÓN DE LA MASA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO A 22, 65, 80 Y 93 °C DEL COMPUESTO EPOXI-ANHÍDRIDO.

Observando la curva de las derivadas de cambio de masa, a 22 °C y en el marco temporal estudiado, se desarrollan las primeras dos etapas del proceso de degradación, donde existe un comienzo de la reacción de hidrólisis pero a baja velocidad por lo que la degradación no resulta significativa.

A diferencia de la curva de 65 °C, donde se pueden marcar las cuatro etapas del proceso, se observa que el corrimiento de la etapa IV hacia tiempos más cortos determina la imposibilidad de separar las etapas II y III en los ensayos de 80 °C y 93 °C. La disminución de la velocidad de aumento de la masa que caracteriza los procesos difusivos se superpone con el aumento de la velocidad de pérdida de masa que se genera por el avance de la degradación. Este contra efecto genera un aumento en el valor de la derivada promedio de las etapas II/III con la temperatura, como se observa en la Tabla 4.1.

TABLA 4.1. DURACIÓN DE LAS ETAPAS II/III DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE EANFV A DISTINTAS TEMPERATURAS

Etapa II/III		
T (°C)	Valor derivada promedio	Duración (días)
25	8,65E-4	Al menos 920
65	7,31E-3	630
80	2,98E-2	53
93	5,31E-2	38

Por otro lado, la pendiente de la etapa IV (m_{IV}) es más abrupta a mayor temperatura. Considerando los puntos que se encuentran por debajo del cero de la derivada, se realizó un ajuste según la Ley de Arrhenius (Figura 4.7) y se obtuvo la siguiente expresión:

$$m_{IV} = 1,14E07xe^{-8603/T} \tag{Ec. 4.1}$$

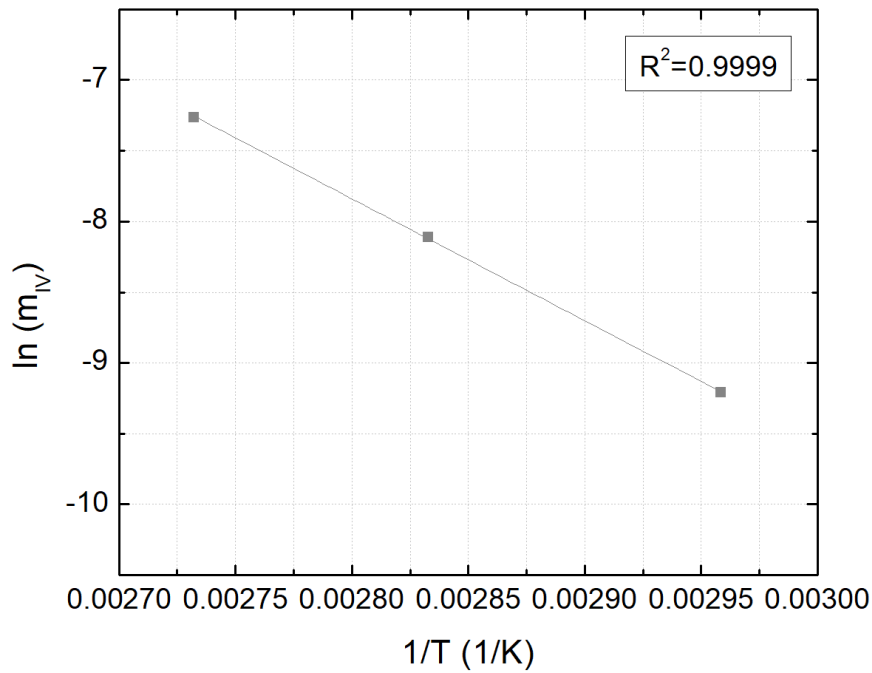


FIGURA 4.7. AJUSTE DE ARRHENIUS PARA LA PENDIENTE DE PÉRDIDA DE MASA

En la Figura 4.8 se muestran las curvas de absorción en función del tiempo reducido del compuesto epoxi-amina y del compuesto epoxi-anhídrido en las mismas condiciones de ensayo: absorción en agua destilada a 93 °C.

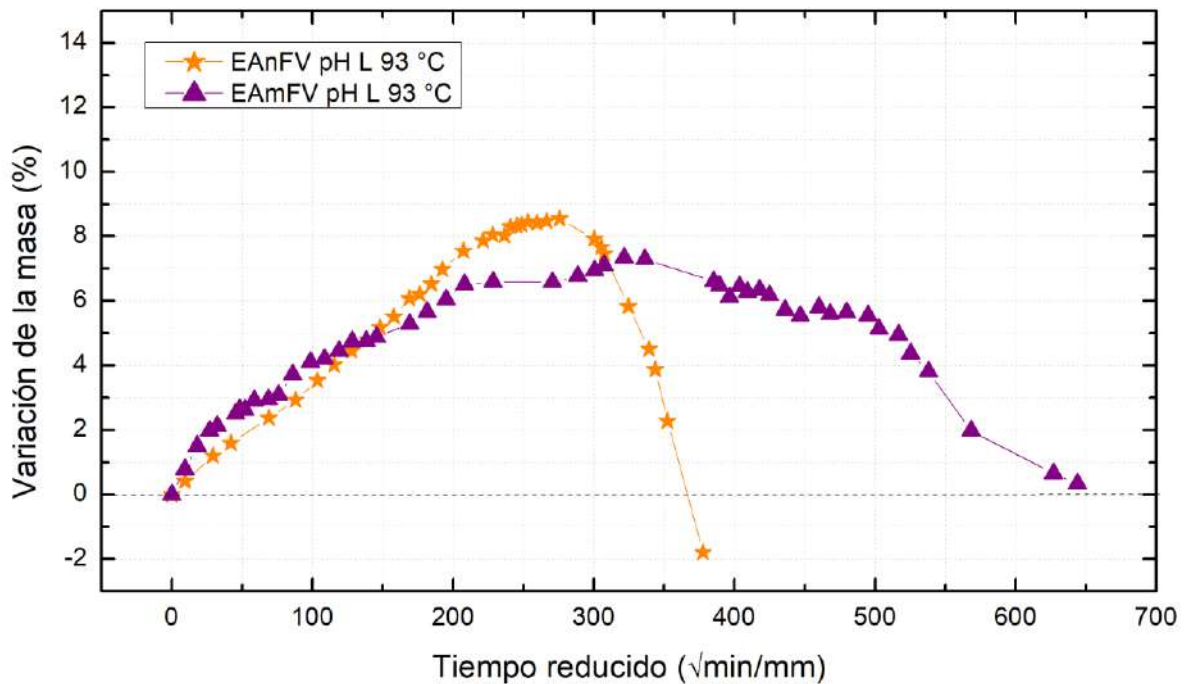


FIGURA 4.8. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE ABSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS EPOXI-ANHÍDRIDO Y EPOXI-AMINA A PH L Y 93 °C

Inicialmente, la velocidad de absorción es mayor en el compuesto epoxi-amina, posiblemente por la presencia de oxhidrilos en su estructura lo que le otorga mayor hidrofiliidad a la red. Sin embargo, a diferencia del sistema epoxi-anhídrido, la red epoxi-amina no hidroliza en contacto con el agua por lo que le resulta imposible aumentar su hidrofiliidad y capacidad de absorción. Por este motivo, el máximo de la curva gravimétrica es algo menor que el del compuesto epoxi-anhídrido y ocurre a tiempos más largos (EAmFV: 7,3 % en 337 $\sqrt{\text{min/mm}}$; EAnFV: 8,6 % en 276 $\sqrt{\text{min/mm}}$). Por último, la caída de la curva es menos abrupta que en el sistema epoxi-anhídrido. Como ya es sabido, el efecto de la absorción de agua en este sistema es catastrófico, la sinergia de la degradación de la matriz y de la interfase en el sistema epoxi-anhídrido provoca que el efecto de la pérdida de masa sea más crítico. En cambio, en el sistema epoxi-amina la degradación es solo en la interfase (Capítulo 3).

4.4.1.1. CURVA DE REABSORCIÓN DE AGUA

Una vez finalizados los ensayos de absorción a 25 y 65 °C, las muestras se colocaron en estufa a 93 °C hasta alcanzar un valor de masa constante y luego se volvieron a sumergir en agua. Las curvas de reabsorción se pueden observar en la Figura 4.9, a continuación de las curvas de absorción.

La curva de reabsorción a 22 °C comienza desde un valor inicial cercano a cero y repite la absorción de manera similar a la original, alcanzando el mismo estado estacionario, y en tiempos comparables. Esto es indicio de que los procesos que ocurren a esta temperatura son reversibles. En cambio, a 65 °C, se observa que las probetas han perdido material ya que la curva de reabsorción comienza con un valor de variación de masa porcentual negativo del -9 % aproximadamente. Una vez que recupera la masa perdida, la curva continúa la tendencia que tenía la curva de absorción original. Es decir, que se reanuda también la degradación del material.

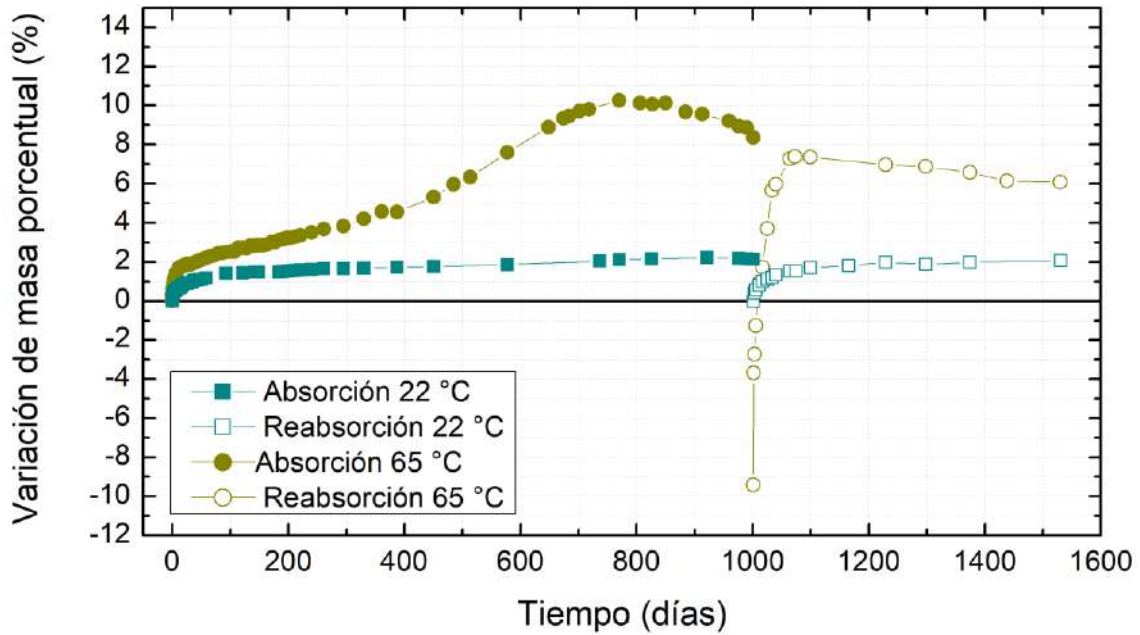


FIGURA 4.9. CURVAS DE REABSORCIÓN DEL COMPUESTO EPOXI ANHÍDRIDO A 25 Y 65 °C

4.4.1.2. CURVA DE ABSORCIÓN IDEAL Y DE PÉRDIDA DE MASA

Como se indicó anteriormente, las curvas gravimétricas muestran los efectos resultantes de dos posibles procesos: la absorción y la pérdida de especies. En la Figura 4.10 se muestran las curvas de pérdida de masa y de absorción ideal evaluada a partir del secado de muestras extraídas a distintos tiempos de la curva de absorción a 93 °C.

De las curvas se puede concluir que la curva real se desvía notoriamente de la ideal luego de los 45 días aproximadamente, que es cuando comienza el proceso de pérdida de masa. Es decir, que a esta altura ya se formaron especies de bajo peso molecular que fueron liberadas al medio acuoso. Esto implica que se han producido cortes de cadena posiblemente tanto en la matriz como en la interfase, lo que ocasionaría pérdida en las propiedades mecánicas y térmicas del material.

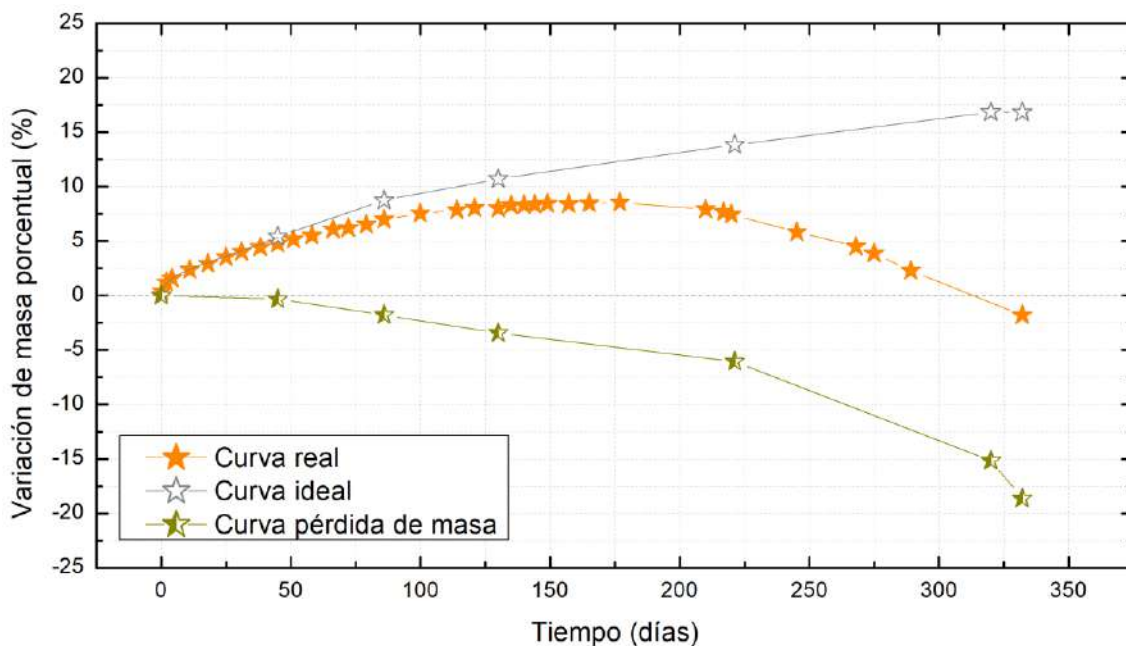


FIGURA 4.10. CURVA GRAVIMÉTRICA IDEAL Y DE PÉRDIDA DE MASA

4.4.2. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

En esta parte del trabajo, el objetivo principal se centra en la identificación cualitativa de aquellas especies resultantes de la degradación extraíbles del material y/o del medio líquido. Para ello, se analizó una alícuota de la fase acuosa extraída en diclorometano y los extractos provenientes de las probetas sólidas sumergidas en THF.

4.4.2.1. CROMATOGRAMAS DE GPC DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA

Los extractos del solvente (diclorometano) obtenidos de la fase acuosa fueron analizados por GPC para tener más información sobre los fragmentos de la red hidrolizada que abandonan la matriz durante la degradación a distintas temperaturas.

La degradación de una red epoxi-anhídrido puede producir fragmentos que contienen desde unidades de éster de diferentes tamaños hasta productos finales de la hidrólisis, un bis-diol y un diácido, derivados de la resina epoxi y de anhídrido metil tetrahidroftálico (MTHPA) respectivamente. En la Figura 4.11 se

pueden observar los cromatogramas del MTHPA y de la resina epoxi. Considerando que el cromatograma del MTHPA hidrolizado presenta un pico único observado luego de un tiempo de elución de 21,5 minutos y que la resina epoxi utilizada en la preparación del material muestra dos picos localizados a los 21,3 y 20,3 minutos, es razonable esperar que las señales del GPC de los fragmentos de red hidrolizada aparezcan a tiempos de elución menores a 21,3 – 21,5 minutos.

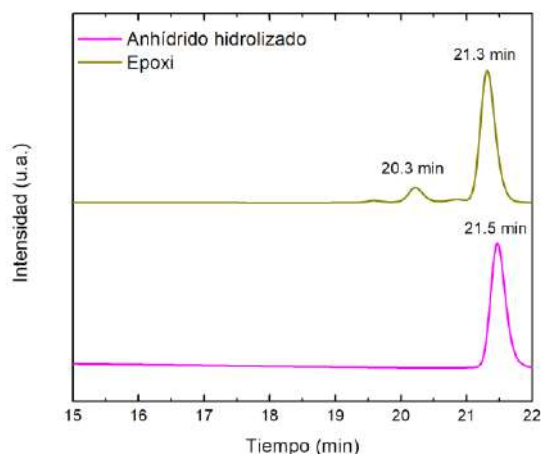


FIGURA 4.11. CROMATOGRAMA DE GPC DEL ANHÍDRIDO HIDROLIZADO Y DE LA RESINA EPOXI

En la Figura 4.12 a)-c) se ilustran los cromatogramas de muestras tratadas durante distinto tiempo a 65, 80 y 93 °C. No se presentan los cromatogramas correspondientes a la absorción a 25 °C dado que no se observaron picos significativos. A todas las temperaturas presentadas, se observa un pico principal a un tiempo de elución de 20,3 minutos con un hombro entre 20,55 y 20,7 minutos. Esta señal se puede observar a partir de los 480 días a 65 °C y a tiempos superiores a 127 días a mayores temperaturas. Ampliando los cromatogramas de los extractos de la fase acuosa de 10 y 45 días a 93 °C (inserto Figura 4.12-c)), se encuentran los mismos picos, aunque su intensidad sea despreciable en comparación con los obtenidos a tiempos mayores.

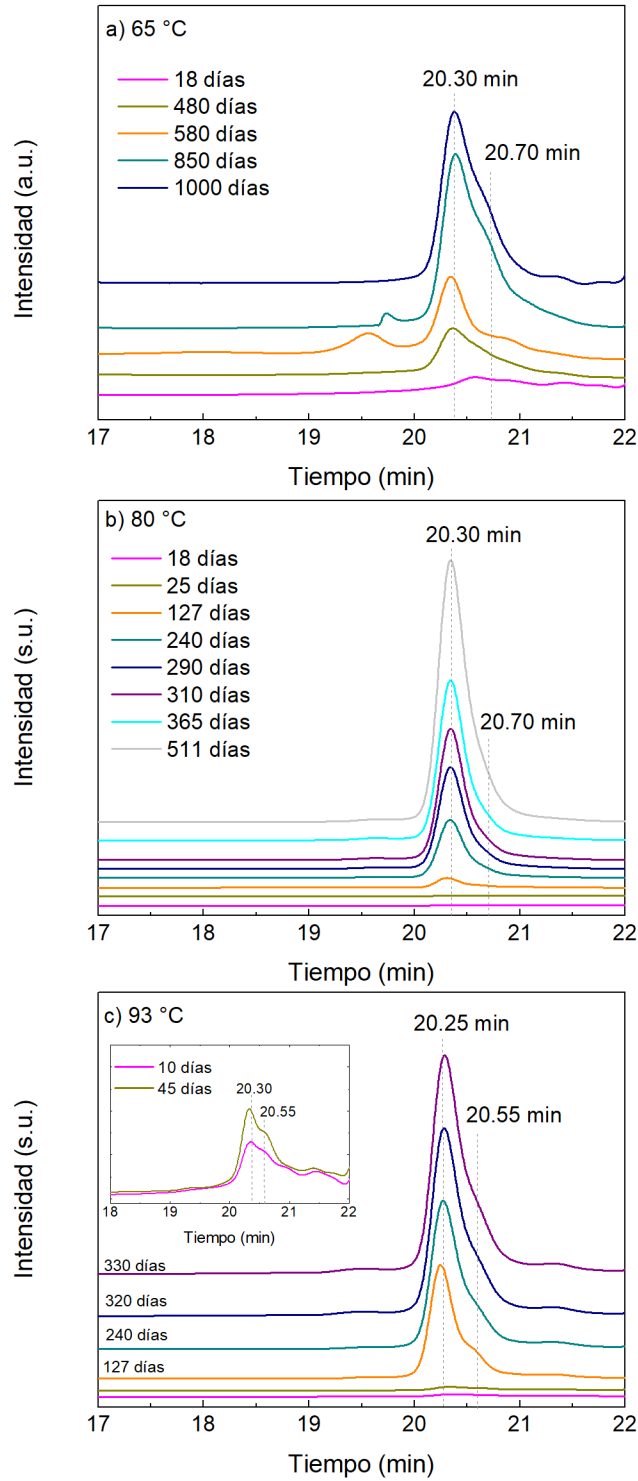


FIGURA 4.12. CROGRATOGRAMAS DE GPC DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA A A) 65 °C, B) 80 °C Y C) 93 °C

Estas señales son similares a las obtenidas por Capiel *et al.* [18] para la matriz epoxi-anhídrido. Las mismas fueron relacionadas con el bis-diol

proveniente de la resina epoxi, cuya estructura para $n = 0$ ($MW = 376 \text{ g/mol}$) es mostrada en la Figura 4.13.

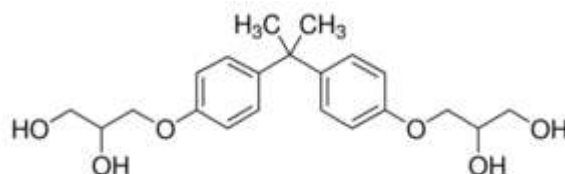


FIGURA 4.13. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL BIS-DIOL DE $n=0$

Esto significa que se detectan productos de degradación en la fase acuosa y que no se liberarían especies de mayor peso molecular dado que, en general, no hay señales a tiempos de elución menores. El método de evaluación de especies presentes en la fase acuosa presenta al menos dos condiciones que dificultan la evaluación del comportamiento para tiempos cortos: la evaluación en tiempos discretos y el coeficiente de partición de los productos de degradación en agua y diclorometano. A pesar de estas limitaciones, los resultados concuerdan relativamente bien con la pérdida de masa medida a 93°C .

4.4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El estudio mediante FTIR - ATR de los extractos obtenidos de la fase acuosa extraídos con diclorometano se llevó a cabo en el rango medio (600 a 4000 cm^{-1}). En primer lugar, se muestran los espectros de los reactivos (resina epoxi y agente de curado) y del extracto de la fibra de vidrio sumergida en agua por 100 días (Figuras 4.14 a 4.16).

La Figura 4.14 presenta el espectro obtenido del anhídrido MTHPA. En este caso, las bandas de absorción más importantes son las que corresponden al grupo funcional anhídrido. Las bandas asociadas al estiramiento del grupo carbonilo se localizan en 1858 cm^{-1} y en 1778 cm^{-1} y las bandas asociadas a los

estiramientos de los enlaces C-O-C y C-C-O aparecen en 924 cm^{-1} y en 977 cm^{-1} [19].

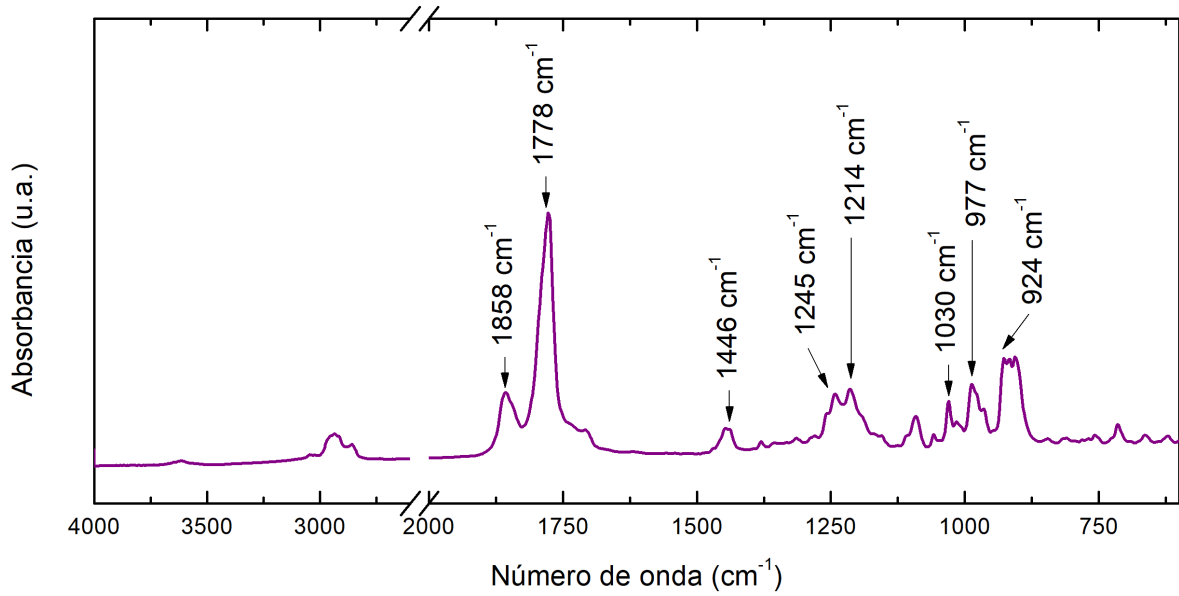


FIGURA 4.14. ESPECTRO IR DEL AGENTE DE CURADO ANHÍDRIDO DICURE

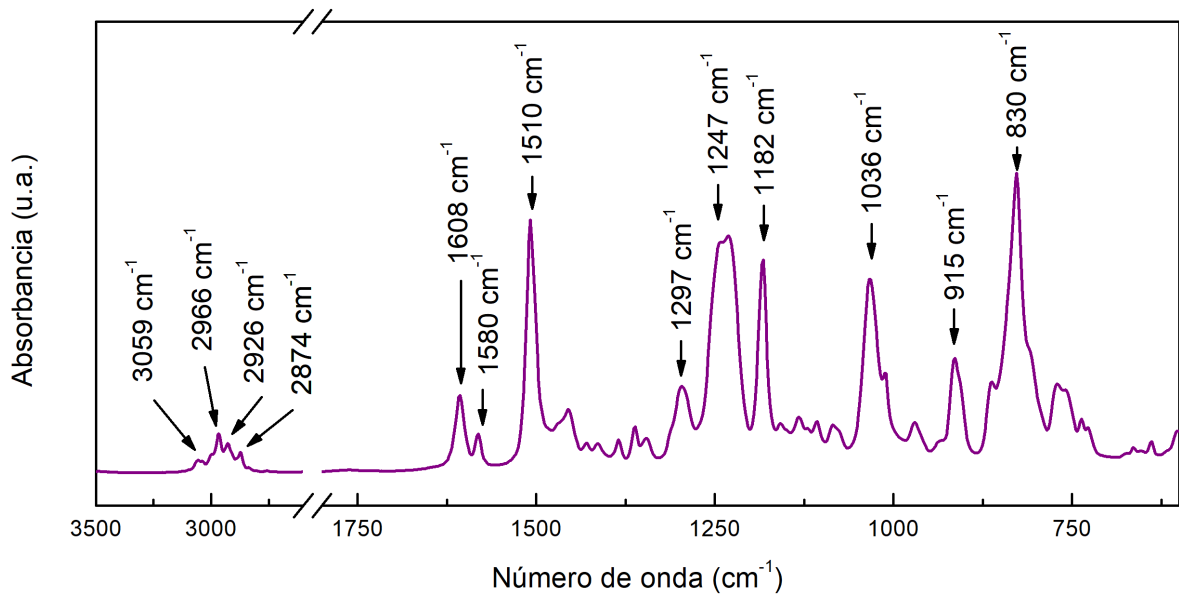


FIGURA 4.15. ESPECTRO FTIR DE LA RESINA EPOXI

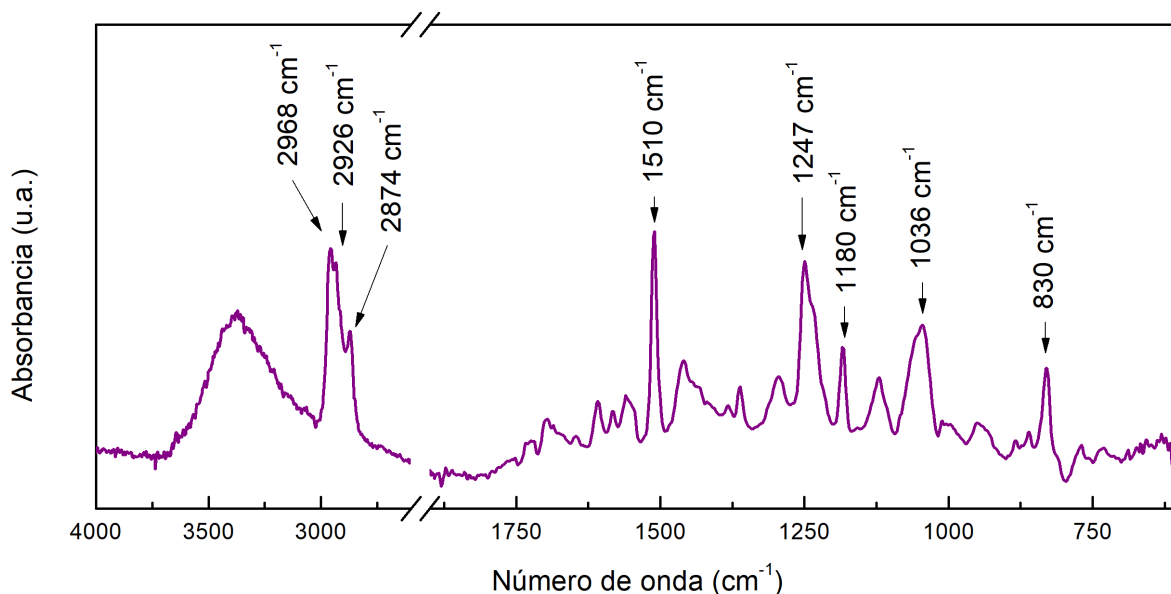
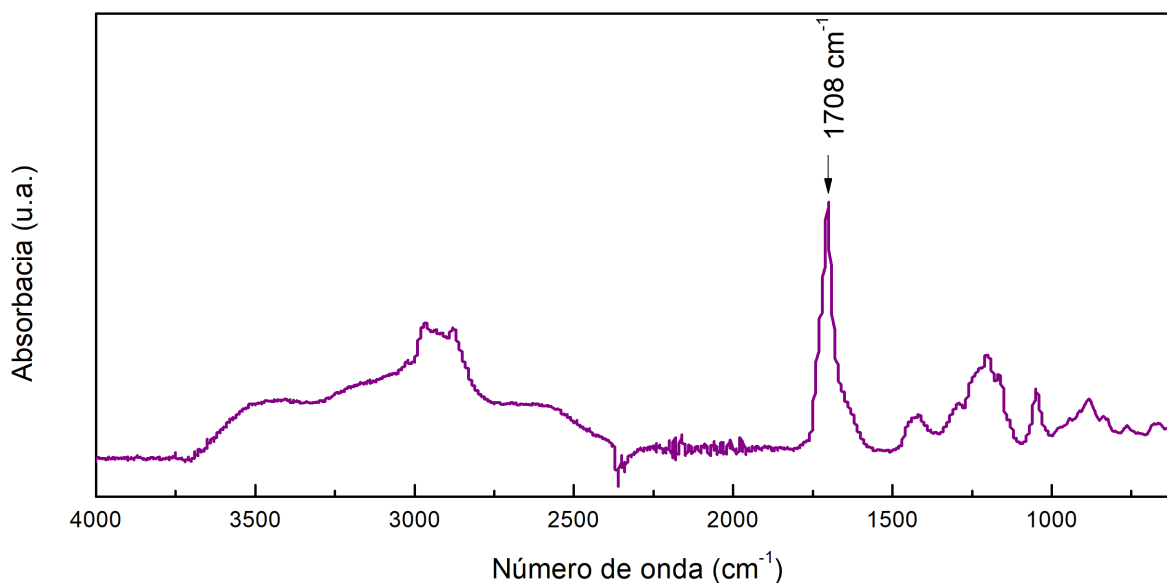


FIGURA 4.16. ESPECTRO FTIR DEL EXTRACTO EN LA FASE ACUOSA DE LA FIBRA DE VIDRIO

En el Capítulo 3 – Estudio de la degradación de compuestos epoxi-amina, se vieron en detalle los espectros correspondientes a la resina y al extracto acuoso de la fibra de vidrio (Figuras 4.15 y 4.16). Lo más relevante es que ambos presentan los picos correspondientes a los anillos aromáticos de la resina epoxi (1510 , 1180 , 830 cm^{-1}). Las bandas en 1247 y 1036 cm^{-1} se asocian a la flexión asimétrica y simétrica respectivamente del grupo éter aromático alifático (C-O-C). Es decir, es un indicador de que se extrajo el formador de film del *sizing* de la fibra de vidrio cuya composición es similar a la de la resina epoxi.

Dado que durante la reacción de hidrólisis el producto de la degradación de menor longitud que podría generarse es el correspondiente al obtenido a partir del anhídrido hidrolizado se preparó una muestra en laboratorio cuyo espectro IR se utilizó como referencia para el análisis. La Figura 4.17 muestra el espectro obtenido.

**FIGURA 4.17. ESPECTRO FTIR DEL ANHÍDRIDO HIDROLIZADO**

Las bandas características del ácido resultante de la hidrólisis completa del anhídrido (ácido metil tetrahidroftálico) corresponden a un pico bien definido en 1708 cm^{-1} y a un ensanchamiento en la región comprendida entre 2500 y 3500 cm^{-1} debida a las vibraciones de los enlaces -OH del grupo ácido.

Las Figuras 4.18 a) a c) muestran los espectros FTIR correspondientes a los extractos en diclorometano del agua de absorción. Los resultados se presentan para las temperaturas de absorción: 65 , 80 y 93 °C y para los distintos tiempos en los que se extrajeron alícuotas. Los espectros fueron normalizados (entre 0 y 1) con el objetivo de mejorar su presentación visual. Se realizaron ensayos a 22 °C a 65 , 580 , 1000 y 1500 días pero no se observaron señales relevantes en el rango de interés.

A 65 °C se presentan señales significativas asociadas a los anillos aromáticos de la resina epoxi (1510 , 1181 y 830 cm^{-1}) a partir de los 480 días, estas pueden provenir tanto de la matriz como de la interfase. Además, a los 1500 días también aparece un pico a los 1708 cm^{-1} que puede relacionarse con el grupo ácido.

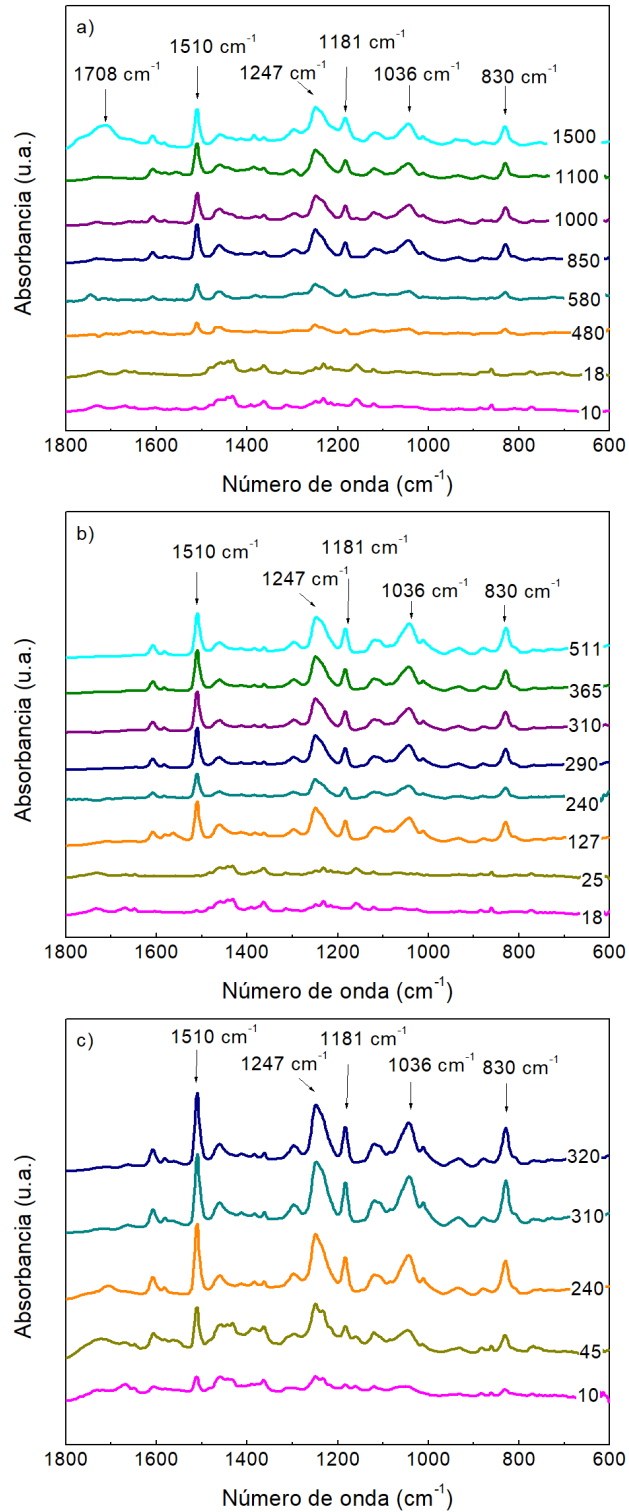


FIGURA 4.18. ESPECTROS FTIR DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA A A) 65 °C, B) 80 °C Y C) 93 °C DEL SISTEMA EPOXI-ANHÍDRIDO-FIBRA DE VIDRIO. LOS NÚMEROS SOBRE LOS ESPECTROS INDICAN EL TIEMPO DE DEGRADACIÓN EN DÍAS.

En las muestras sumergidas a 80 °C se aprecian especies asociables a la resina epoxi a partir de los 127 días; mientras que, en las muestras de 93 °C, se

observan señales de baja intensidad a partir de los 10 días. Lo cual coincide con los resultados obtenidos por GPC.

4.4.2.3. ESPECTROS FTIR DE EXTRACTOS DE MUESTRAS DEGRADADAS

En esta sección se analizarán las especies libres, no unidas a la red, que permanecen “atrapadas” dentro de la muestra. Para ello, se realizaron espectros FTIR - ATR en el rango medio (600 a 4000 cm^{-1}) de los extractos obtenidos de las probetas sumergidos por 48 h en THF. En primer lugar, se presenta el espectro del extracto de una muestra sin envejecer en la Figura 4.19. El espectro muestra señales características del enlace C-O-C proveniente de éteres y ésteres. Los resultados sugieren que en un principio es posible extraer impurezas de los reactivos, reactivos sin reaccionar o productos de la polimerización que no son incorporados a la red.

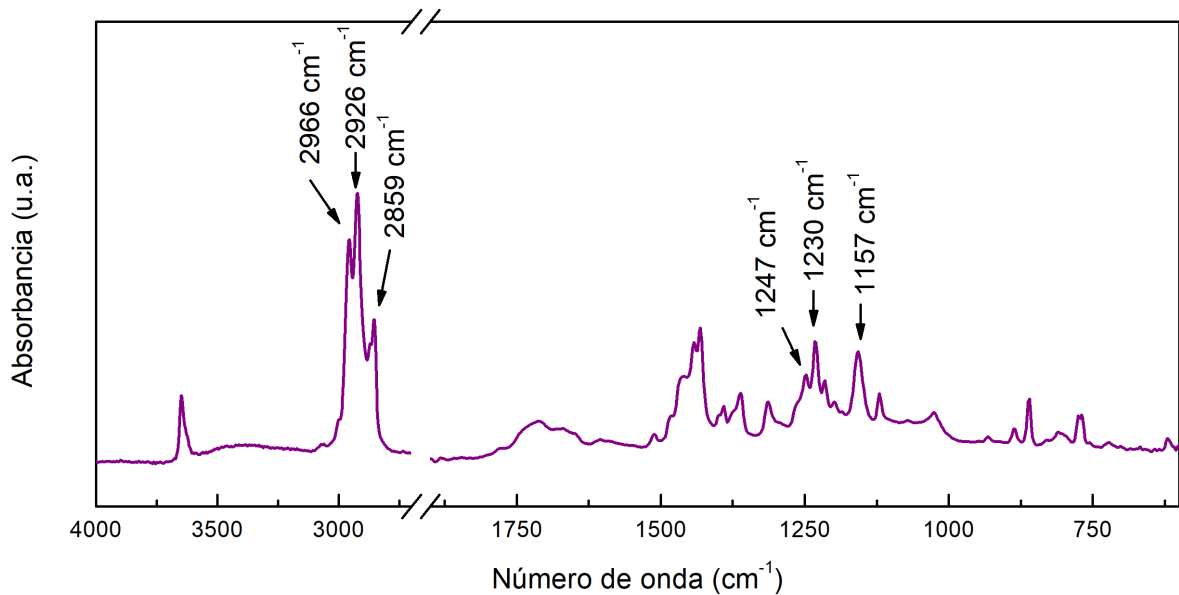


FIGURA 4.19. ESPECTRO FTIR DEL EXTRACTO DE UNA MUESTRA SIN ENVEJECER

En la Figura 4.20 a) - c) se presentan los espectros de los extractos de las muestras envejecidas a las distintas temperaturas de estudio. A 22 $^{\circ}\text{C}$, no se observaron señales significativas que indique la presencia de productos de

degradación aun cuando la curva de absorción no alcanza un valor de equilibrio en la ventana temporal estudiada.

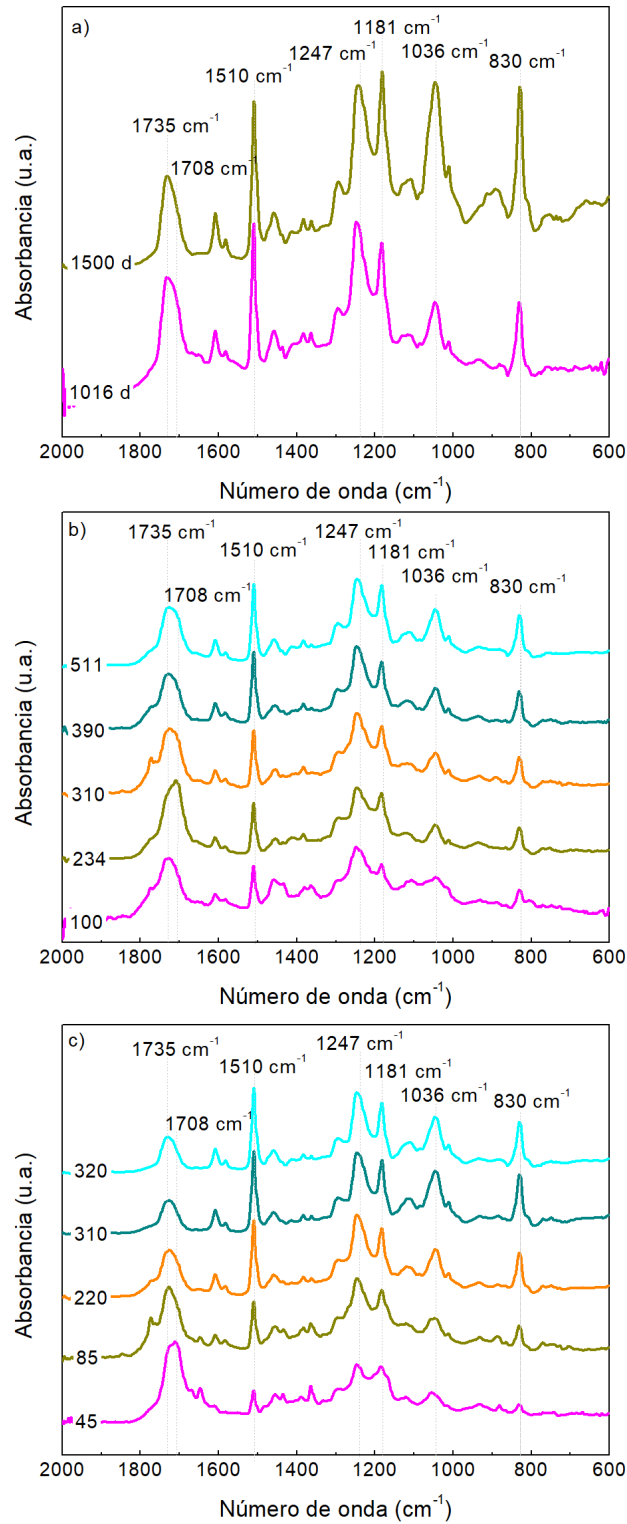


FIGURA 4.20. ESPECTROS FTIR DE EXTRACTOS DE MUESTRAS DEGRADADAS A A) 65 °C; B) 80 °C Y C) 93 °C. LOS NÚMEROS SOBRE LAS CURVAS INDICAN EL TIEMPO DE INMERSIÓN EN DÍAS

A mayores temperaturas los extractos muestran picos característicos de anillos aromáticos ($1510, 1181, 830 \text{ cm}^{-1}$) y del enlace C-O-C proveniente de éteres (1247 y 1036 cm^{-1}). Los mismos picos también se observan en los espectros de los extractos acuosos tanto de la fibra de vidrio como de la matriz envejecidas. Por otro lado, se observa un pico ensanchado en la zona comprendida entre 1600 y 1800 cm^{-1} en todos los espectros. Este pico se ubica en la intersección del pico éster de 1735 cm^{-1} y del anhídrido hidrolizado de 1708 cm^{-1} . Es decir, que estas señales se relacionan con la degradación de la matriz. Como se mostró en la sección anterior, esta señal está ausente o presenta baja intensidad en la mayoría de las muestras extraídas de la fase acuosa en diclorometano. Esta diferencia se debe al coeficiente de partición del ácido en agua y diclorometano.

4.4.3. INFLUENCIA DE LA ABSORCIÓN DE AGUA EN LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL

4.4.3.1. EFECTO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA EN LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

En la industria se utiliza el valor de temperatura de transición vítrea (T_g) como una referencia para establecer la temperatura máxima de operación de una instalación en servicio. La misma se determina, en general, unos cuarenta grados por debajo de la T_g . Al mismo tiempo, en la evaluación de instalaciones en servicio, la T_g es un indicador simple de medir que podría permitir establecer el grado de avance de los procesos de degradación y separar efectos de acuerdo con su grado de reversibilidad. Por estas razones resulta de interés determinar, en condiciones controladas de laboratorio, el efecto del proceso de deterioro en la T_g .

En los ensayos de MDSC se realizó un ciclo de calentamiento modulado desde 0 °C hasta 220 °C a una velocidad de 3 °C/min . Las temperaturas de transición vítrea informadas se determinaron en el punto medio de la inflexión (*midpoint*). Algunas muestras presentaron dos transiciones: una temperatura de

transición vítrea de baja temperatura (Tg_{Baja}) y otra de alta (Tg_{Alta}). En la Figura 4.21 se presenta, a modo de ejemplo, la comparación de las curvas de flujo de calor reversible en función de la temperatura de una muestra con una o dos temperaturas de transición vítrea.

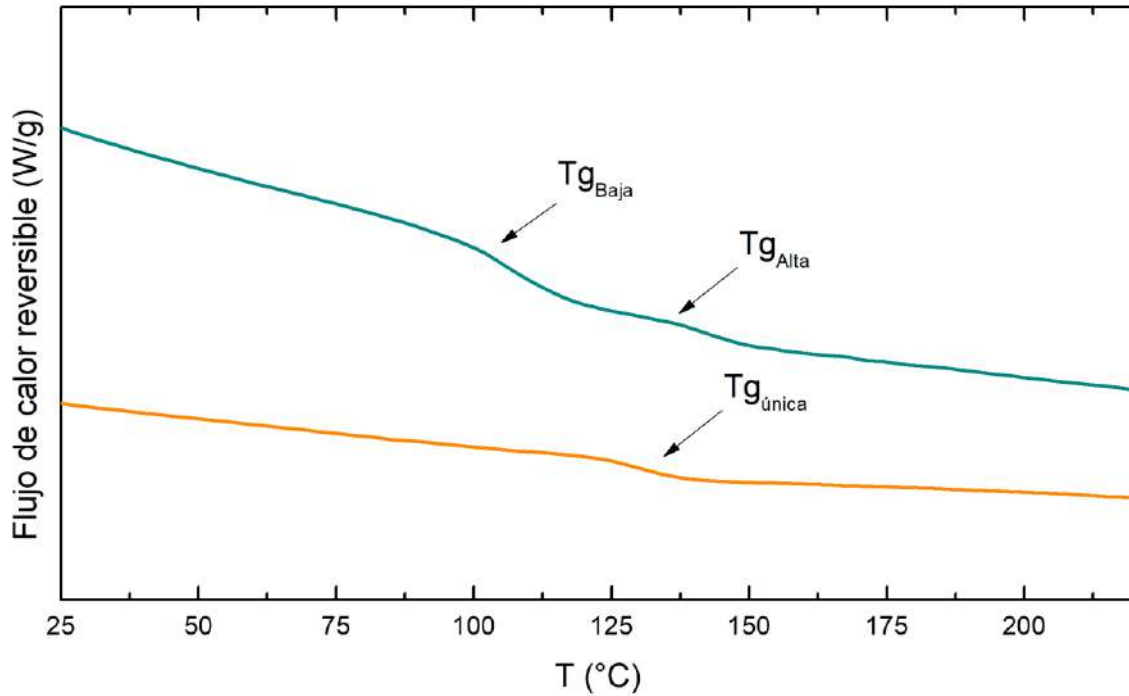


FIGURA 4.21. TERMOGRAMA CORRESPONDIENTE A UNA MUESTRA DEGRADADA

Los valores de temperatura de transición vítrea de muestras envejecidas a distintos tiempos y a todas las temperaturas estudiadas se presentan en la Figura 4.22. En aquellas muestras en que se observaron dos transiciones se reportan ambas indicadas como Tg_{Baja} y Tg_{Alta} . En todos los casos, la variación de la Tg_{Alta} se encuentra dentro de ± 6 °C respecto al valor inicial. En las muestras inmersas a 22 °C no se observó la aparición de una Tg de baja en los 1500 días de estudio. A 65 °C los valores de Tg_{Alta} se mantienen relativamente constantes hasta pasados los 200 días. A los 1.500 días aparece una Tg_{Baja} 30 °C menor al valor inicial. Este efecto también se observa en las muestras de 80 °C. Sin embargo, la disminución de Tg_{Baja} se inicia a tiempos más cortos, luego de los 100 días, para finalmente perder también 30 °C a los 500 días. A 93 °C, el período en que la transición se mantiene prácticamente constante se extiende

hasta los 100 días y luego, Tg_{Baja} comienza a disminuir hasta perder 20 °C a los 330 días. Los efectos observados en Tg_{Baja} son el resultado del efecto de la plastificación por el ingreso de agua, el aumento de la movilidad de la red debido al corte de cadenas y al aumento de la concentración de productos de degradación [23]–[28]. La aparición de una segunda transición (Tg_{Baja}) indica la presencia de fases dentro de la probeta: zonas degradadas y zonas sin degradar. Luego, los períodos de descenso de Tg_{Baja} se pueden asociar a la cuarta etapa del proceso de degradación (Figura 4.7).

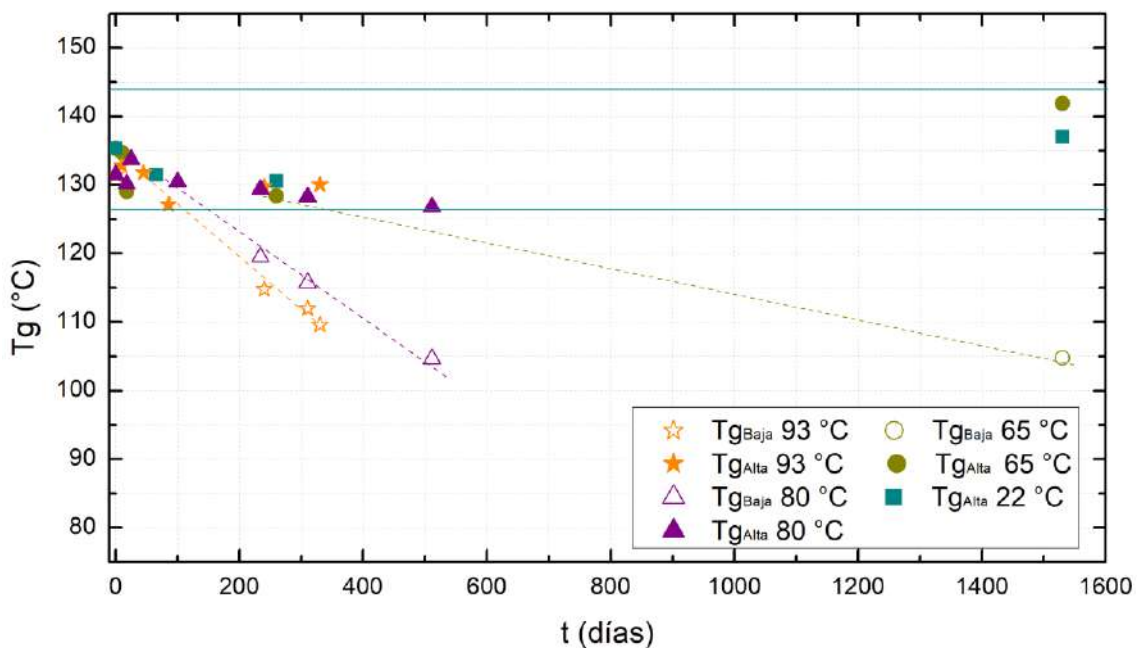


FIGURA 4.22. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (TG I) BAJA Y ALTA DE EANFV INMERSOS EN AGUA A 25 °C, 65 °C, 80 °C Y 93 °C

4.4.3.2. CURVA DE HIDRÓLISIS

A partir del conocimiento existente sobre la relación entre la temperatura de transición vítrea y el grado de curado se puede obtener el grado de conversión (x) o enlaces destruidos por hidrólisis ($1-x$) en función del tiempo. La ecuación de DiBenedetto [29] relaciona la temperatura de transición vítrea con el grado de conversión de la reacción de curado según la siguiente expresión:

$$\frac{Tg - Tg_0}{Tg_\infty - Tg_0} = \frac{\lambda \cdot x}{1 - (1 - \lambda) \cdot x} \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$\lambda = \frac{\Delta Cp_\infty}{\Delta Cp_0} \quad \text{Ec. 4.3}$$

donde,

$$Tg_0 = Tg|_{x=0} \quad Tg_\infty = Tg|_{x=1}$$

$$\Delta Cp_0 = \Delta Cp|_{x=0} \quad \Delta Cp_\infty = \Delta Cp|_{x=1}$$

Según Pascault *et al.* [30], cuando una matriz epoxi-anhídrido está parcialmente reaccionada el ΔCp se puede aproximar a:

$$\Delta Cp(Jg^{-1}K^{-1}) = 0,089 + \frac{107,2}{T(K)} \quad \text{Ec. 4.4}$$

A partir de esta ecuación, se pueden obtener los valores de ΔCp a las temperaturas correspondientes, Tg_0 y Tg_∞ , para luego calcular el valor de λ utilizando la Ec. 4.3. Para ello, primero deben establecerse los valores de las temperaturas. El primer valor se obtiene de bibliografía [31] para un sistema semejante al empleado en este capítulo, $Tg_0 = -36,5^\circ C$, y para el segundo, Tg_∞ , se utiliza el valor obtenido en el apartado anterior para las muestras sin envejecer. Con estos valores y los valores de Tg de las muestras extraídas a distintos tiempos de la curva de absorción en agua destilada a $65^\circ C$, $80^\circ C$ y $93^\circ C$ es posible calcular el grado de curado de la red (x_C) a los distintos tiempos durante el proceso de hidrólisis mediante la Ec. 4.2. Si asumimos que lo que sucede en la hidrólisis es similar al proceso inverso de curado entonces, la conversión de hidrólisis (x_H) es equivalente a $x_H = 1 - x_C$. Los resultados se presentan en la Tabla 4.2. En las ocasiones en que los valores de Tg superan al valor inicial, se considera que el valor de la conversión de curado es igual a la unidad.

TABLA 4.2. CONVERSIÓN DE HIDRÓLISIS DE MUESTRAS EPOXI-ANHÍDRIDO REFORZADO CON FIBRA DE VIDRIO INMERSAS EN AGUA DISITNTOS TIEMPOS A 65, 80 Y 93 °C.

T (°C)	t (días)	T_{gI-baja} (°C)	x_C	x_H
93	0	131	1,000	0,000
	10	133	1,000	0,000
	45	132	1,000	0,000
	85	127	0,983	0,017
	240	115	0,933	0,067
	310	112	0,921	0,079
	330	110	0,911	0,089
80	0	131	1,000	0,000
	18	130	0,994	0,006
	25	134	1,000	0,000
	100	130	0,995	0,005
	234	120	0,944	0,056
	310	116	0,926	0,074
	511	102	0,855	0,145
65	0	135	1,000	0,000
	10	135	1,000	0,000
	18	129	0,989	0,011
	260	128	0,969	0,031
	1000	113	0,894	0,106
	1530	105	0,855	0,145

Como es sabido, la hidrólisis de uniones éster forma ácido carboxílicos que, a su vez, catalizan la reacción. Kamal [32] propuso un modelo cinético autocatalítico con múltiples etapas que se representa con la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x^m)(1 - x)^n \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde $\frac{dx}{dt}$ es la velocidad de curado, x es el grado de conversión, k_1 es la constante de velocidad de hidrólisis, k_2 es la constante de velocidad de autocatálisis y m y n son los órdenes de reacción. Considerando ambos son de primer orden e integrando la Ec. 4.5 se obtiene:

$$\ln \frac{k_1 + k_2x}{1 - x} = (k_1 + k_2)t + C \quad \text{Ec. 4.6}$$

Con la aplicación de la condición de contorno que a $t = 0, x = 0$:

$$C = \ln k_1 \quad \text{Ec. 4.7}$$

Luego, la conversión es:

$$x = 1 - \frac{k_1 + k_2}{\exp((k_1 + k_2)t + \ln k_1) + k_2} \quad \text{Ec. 4.8}$$

Los valores de la Tabla 4.2 de conversión de “curado” versus el tiempo se grafican en la Figura 4.23 junto con el respectivo ajuste de la Ec. 4.8 extendido hasta los 7300 días. Este tiempo corresponde con el tiempo de vida útil de este tipo de tubulares (20 años). Para poder apreciar mejor la primera etapa se empleó una escala semilogarítmica.

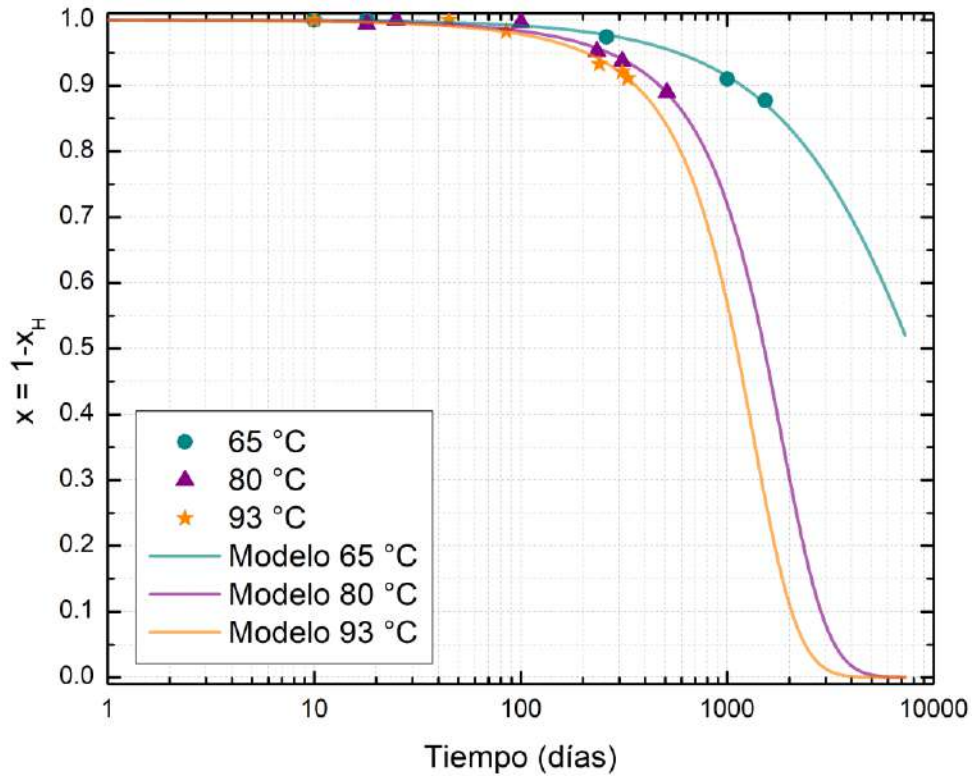


FIGURA 4.23. AJUSTE DE CONVERSIÓN VS TIEMPO CON CINÉTICA DE REACCIÓN AUTOCATALÍTICA.

En la Tabla 4.3 se exhiben los parámetros de ajuste y el coeficiente de determinación (R^2).

TABLA 4.3. PARÁMETROS DE AJUSTE DE LA CINÉTICA AUTOCATALÍTICA

T ($^{\circ}\text{C}$)	$k_1(\text{día}^{-1})10^{-5}$	$k_2(\text{día}^{-1})10^{-5}$	R^2
65	8,9	1,0	0,995
80	15,9	142,0	0,975
93	20,0	205,0	0,981

A altas temperaturas, la constante relacionada con la autocatálisis (k_2) es mayor que la constante de reacción de hidrólisis (k_1). Esto significa que el efecto autocatalítico tiene un impacto mayor en la degradación a estas temperaturas, contrario a lo que sucede a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. A su vez, ambas constantes aumentan con la

temperatura. Generalmente, la relación se puede representar por la ecuación de Arrhenius:

$$k_i(T) = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad \text{Ec. 4.9}$$

donde A_i es el factor preexponencial, E_i es la energía de activación, R es la constante de los gases. El ajuste de ambas constantes se puede apreciar en la Figura 4.24. El ajuste permite obtener una energía de activación $E_1 = 29,9 \text{ KJ/mol}$ y $E_2 = 200,9 \text{ KJ/mol}$.

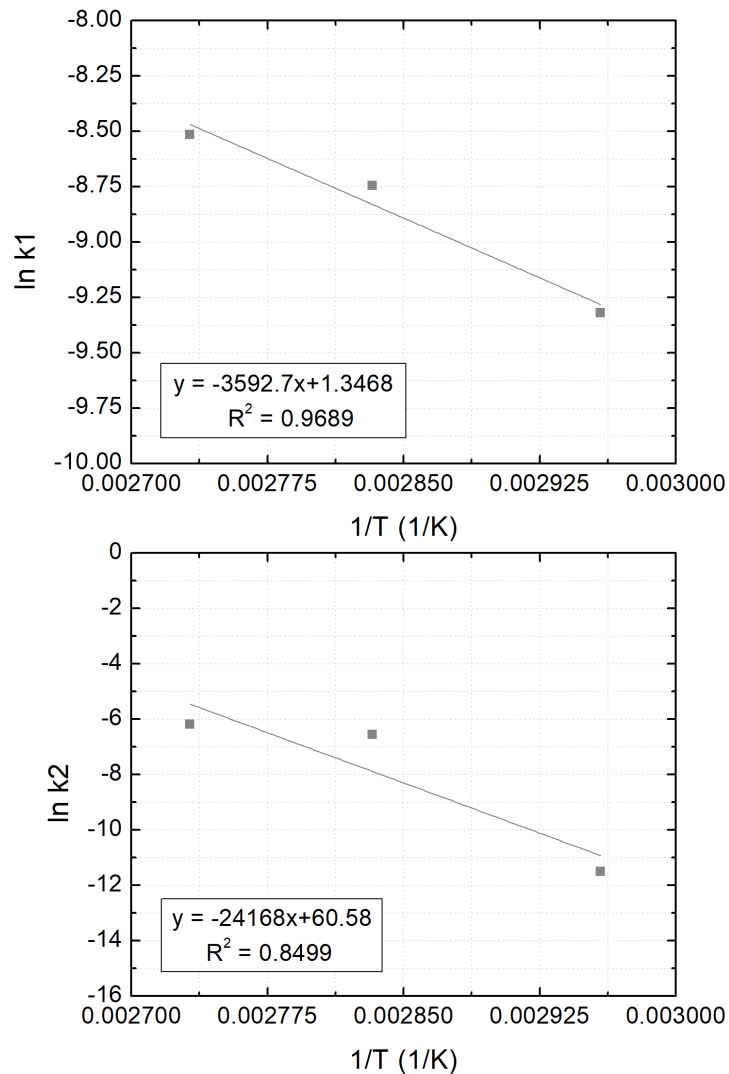


FIGURA 4.24. RELACIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD K1 Y K2 CON LA TEMPERATURA. AJUSTE CON LEY DE ARRHENIUS

Una vez obtenidos los valores de las constantes es posible hacer el camino inverso de cálculos para poder predecir cómo se comportará la temperatura de transición vítrea con el tiempo a cada temperatura estudiada. En primer lugar, se calcula la conversión de hidrólisis en función del tiempo con la Ecuación 4.8. Con esta se obtiene la conversión de “curado” y, luego, es posible obtener un valor de Tg a cada tiempo mediante la ecuación de Di Benedetto (Ec. 4.3). La Figura 4.25 representa la predicción del comportamiento de la Tg en el tiempo para un sistema epoxi-anhídrido en contacto con agua. Este comportamiento sólo será válido para las zonas del material que sufren degradación hidrolítica.

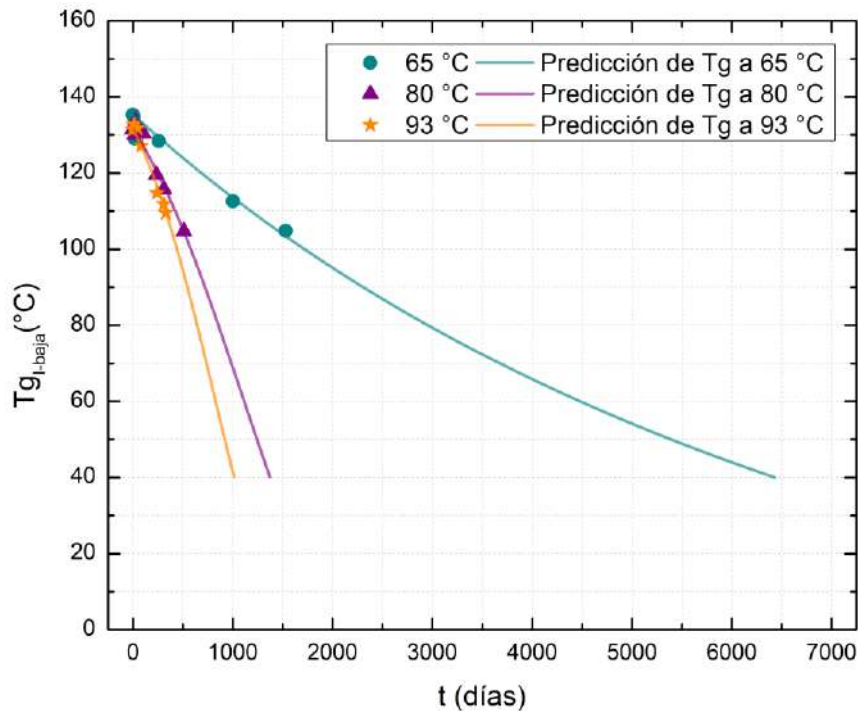


FIGURA 4.25. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA EN ZONAS DE DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA

4.4.4. EFECTO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

A partir de ensayos de flexión en tres puntos, es posible determinar el módulo elástico (E) y la resistencia a la flexión (σ) de muestras del compuesto

epoxi-anhídrido envejecidas a 80 °C y 93 °C. El valor del módulo inicial (E_0) para este material es de $33,1 \pm 0,3$ GPa y el de resistencia (σ_0) es de 769 ± 12 MPa.

En la Figura 4.26 se presenta la relación tanto del módulo elástico en flexión como el de la resistencia a la flexión respecto a su valor original versus el tiempo. A ambas temperaturas, el módulo elástico se mantiene invariable hasta aproximadamente los 100 días. Luego, comienza a disminuir hasta perder, en los dos casos, entre el 30 % y el 35 % de la condición inicial. A 93 °C ese valor se alcanza a los 330 días, mientras que a 80 °C a los 510 días.

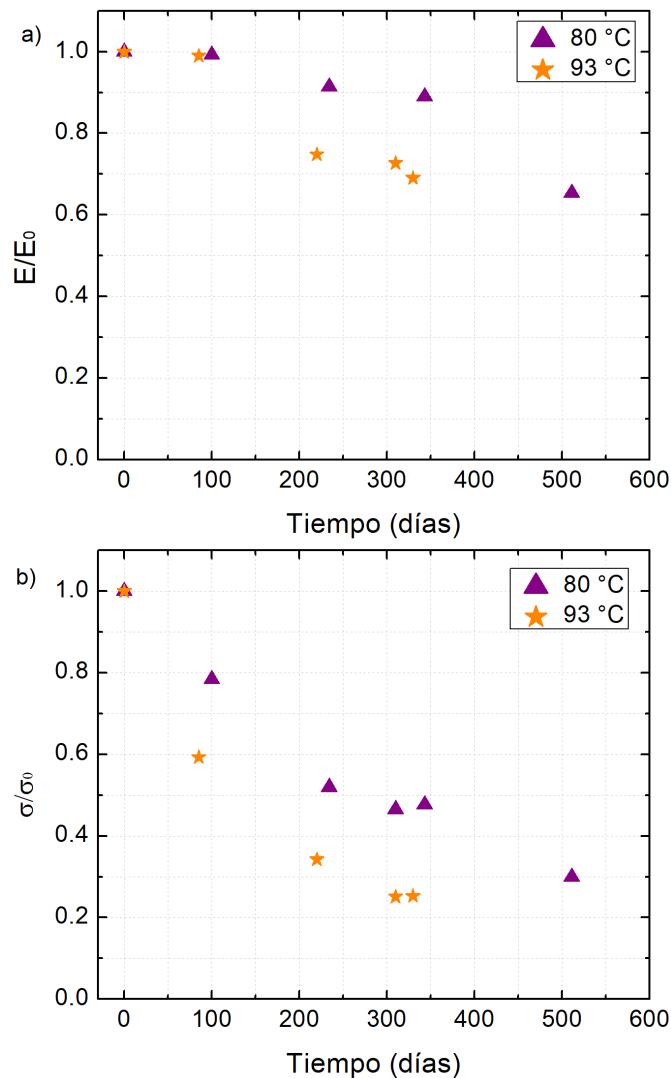


FIGURA 4.26. RELACIÓN DE A) MÓDULO ELÁSTICO Y B) RESISTENCIA A LA FLEXIÓN A 80 Y 93 °C DE MUESTRAS ENVEJECIDAS DE EANFV

La resistencia a la flexión presenta un comportamiento similar en las dos temperaturas estudiadas. Ambas comienzan con una caída hasta pasados los 300 días del 50 % para 80 °C y del 75 % para 93 °C, se estabilizan levemente y a 80°C continúa disminuyendo hasta alcanzar un 30 % respecto al valor inicial. Es notorio que la disminución de la resistencia es más drástica que la del módulo elástico. Lo cual estaría relacionado con la pérdida de adhesión en la interfaz fibra-matriz. Este comportamiento también fue observado por Stocchi *et al.* [33] y fue atribuido al daño permanente que sufre el material al estar en contacto con agua debido a la degradación de la interfase fibra-matriz. Sin embargo, no es tan sencillo distinguir si la caída en la resistencia y en el módulo es consecuencia de la degradación en la matriz o en la interfase, ya que la detección de la pérdida de adhesión interfacial depende de la configuración de la carga y del entramado de la fibra utilizado, en este caso, el entramado es bidireccional. Durante la flexión, la zona superior de la probeta se encuentra sometida a esfuerzos compresivos, mientras que la región inferior se encuentra sometida a esfuerzos de tracción. En esta última, la debilitación de la adhesión interfacial tiene efectos en las fibras que se encuentran perpendiculares a los esfuerzos principales, las cuales actúan como defectos y, por ende, se produce una disminución de las propiedades mecánicas. Por otro lado, cuando la adhesión interfacial es nula, las zonas que se encuentran bajo la acción de la compresión inician antes el colapso por pandeo elástico o *buckling*, generando también la disminución de la resistencia.

4.5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten avanzar en la comprensión del proceso de degradación de materiales compuestos basados en redes epoxi - anhídrido. En primer lugar, según los ensayos gravimétricos y sus derivadas, se observa que es posible aplicar el modelo de degradación desarrollado en la introducción de este capítulo para la matriz. Aunque a medida que aumenta la temperatura,

la disminución de la velocidad de aumento de la masa que caracterizan los procesos difusivos se superpone con el aumento de la velocidad de pérdida de masa que se genera por el avance de la degradación, por lo que se dificulta la distinción de todas las etapas del mecanismo.

Para verificar esta hipótesis se analizaron los productos de degradación presentes tanto en la fase acuosa como en el material. Los resultados de GPC de los extractos de la fase acuosa indican la presencia, principalmente, de grupos epoxi hidrolizados. Estos resultados se encuentran en concordancia con los espectros de FTIR de los mismos extractos, donde se observan señales relacionadas con anillos aromáticos. Además, en los extractos provenientes de las probetas degradadas se observa un pico en la zona de $1780 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, que es indicio de la presencia de grupos ésteres y ácidos. La obtención de bis-dioles y especies con grupos ácidos corroboran que se produjo la hidrólisis de la red epoxi-anhídrido.

Además, la presencia de dos transiciones en los ensayos calorimétricos indica la existencia de distintas zonas de degradación dentro de la muestra. La disminución de la temperatura de transición vítrea de baja de las probetas envejecidas implica rupturas de enlace en la red. Por otro lado, el hecho de que la hidrólisis genere el corte de cadenas no significa que cada ruptura se asocie a una molécula libre, por ejemplo, si sólo se corta un enlace puede implicar la disminución de la adhesión interfacial. Si bien es difícil diferenciar si la pérdida de propiedades mecánicas es consecuencia de la degradación en la matriz o en la interfase, una caída tan drástica de la resistencia a la flexión (alrededor del 80 %) evidencia que también hay degradación en la interfase.

Por ende, la degradación ocurre tanto en la interfase como en la matriz, a diferencia de lo que sucede en el sistema epoxi-amina. La sinergia de degradación por absorción de agua en la matriz y en la interfase produce un efecto más crítico que en el sistema epoxi-amina.

En condiciones de laboratorio la absorción se ve favorecida respecto a tubulares debido a las 6 caras expuestas al medio y, en consecuencia, los tiempos absolutos no son comparables. Si bien la extrapolación de resultados de laboratorio al campo no resulta directa, se ha verificado la evolución de los procesos de degradación a partir de los 65 °C, la cual es la temperatura recomendada de operación continua para el sistema epoxi-anhídrido.

4.6. REFERENCIAS

- [1] L. Nicolais, X. Colin, and J. Verdu, "Aging of Organic Matrix Composite Materials," *Wiley Encycl. Compos.*, 2011, doi: 10.1002/9781118097298.weoc005.
- [2] X. Colin and J. Verdu, "Humid ageing of organic matrix composites," in *Solid Mechanics and its Applications*, 2014, vol. 208, pp. 47–114, doi: 10.1007/978-94-007-7417-9_3.
- [3] E. Richaud and J. Verdu, *Aging behavior and modeling studies of unsaturated polyester resin and unsaturated polyester resin-based blends*. Elsevier Inc., 2019.
- [4] D. Powers, "Interaction of Water with Epoxy," no. July, p. 58, 2009.
- [5] R. Leger, A. Roy, and J. C. Grandidier, "Non-classical water diffusion in an industrial adhesive," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 30, no. 8, pp. 744–753, Dec. 2010, doi: 10.1016/J.IJADHADH.2010.07.008.
- [6] G. Capiel, L. A. Miccio, P. E. Montemartini, and G. A. Schwartz, "Water diffusion and hydrolysis effect on the structure and dynamics of epoxy-anhydride networks," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 143, pp. 57–63, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.06.010.

- [7] M. K. Antoon and J. L. Koenig, "Irreversible effects of moisture on the epoxy matrix in glass-reinforced composites," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 19, no. 4, pp. 197–212, 1981, doi: 10.1002/pol.1981.180190202.
- [8] G. Z. Xiao, M. Delamar, and M. E. R. Shanahan, "Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal aging," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, no. 3, pp. 449–458, Jul. 1997, doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19970718)65:3<449::aid-app4>3.0.co;2-h.
- [9] V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, and J. Verdu, "Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, no. 1, pp. 91–97, Jan. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)00049-R.
- [10] G. Capiel, J. Uicich, D. Fasce, and P. E. Montemartini, "Diffusion and hydrolysis effects during water aging on an epoxy-anhydride system," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 153, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.030.
- [11] J. Crank, "The mathematics of diffusion. 2nd Edn.," 1979, doi: 10.1088/0031-9112/26/11/044.
- [12] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, "Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00801-0.
- [13] E. Gaudichet-Maurin, F. ThomINETTE, and J. Verdu, "Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, pp. 3279–3285, Sep. 2008, doi: 10.1002/APP.24873.
- [14] G. Bouvet, N. Dang, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Mallarino, and S. Touzain, "Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in

model epoxy free films and coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 96, pp. 32–41, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2015.12.011.

[15] I. Merdas, F. Thominette, and J. Verdu, "Hydrolytic ageing of polyamide 11 - Effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, no. 3, pp. 419–425, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00358-0.

[16] D. A. S. Ravens, "The chemical reactivity of poly(ethylene terephthalate): Heterogeneous hydrolysis by hydrochloric acid," *Polymer (Guildf.)*, vol. 1, no. C, pp. 375–383, Jan. 1960, doi: 10.1016/0032-3861(60)90047-1.

[17] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, and D. M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, 3rd ed. John Wiley & Sons, 2016.

[18] G. Capiel, J. Uicich, F. Arrosio, D. Fasce, J. Morán, and P. E. Montemartini, "pH Effect on epoxy-anhydride water aging," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 193, p. 109747, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2021.109747.

[19] T. Luo *et al.*, "Synthesis and characterization of methyltetrahydrophthalic anhydride esterified corn starch by wet method," *Mater. Express*, vol. 11, no. 7, pp. 1223–1230, Jul. 2021, doi: 10.1166/MEX.2021.2026.

[20] M. Das, D. Bandyopadhyay, R. P. Singh, H. Harde, S. Kumar, and S. Jain, "Orthogonal biofunctionalization of magnetic nanoparticles via 'clickable' poly(ethylene glycol) silanes: A 'universal ligand' strategy to design stealth and target-specific nanocarriers," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 47, pp. 24652–24667, Dec. 2012, doi: 10.1039/C2JM34571D.

[21] C. hwa Chiang and J. L. Koenig, "Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of multiple amino silane coupling agents on glass surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 83, no. 2, pp. 361–370, Oct. 1981, doi: 10.1016/0021-9797(81)90331-3.

- [22] A. Baptiste *et al.*, “X-ray, Micro-Raman, and Infrared Spectroscopy Structural Characterization of Self-Assembled Multilayer Silane Films with Variable Numbers of Stacked Layers,” 2002, doi: 10.1021/la015572r.
- [23] J. M. Charlesworth, “Effect of crosslink density on molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. Part 2. The rubbery plateau region,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 28, no. 4, pp. 230–236, 1988, doi: 10.1002/pen.760280406.
- [24] A. Roggero, N. Caussé, N. Pébère, and E. Dantras, “VFT to Arrhenius crossover at the dynamic glass transition of an epoxy network as revealed by dielectric experiments in continuous immersion,” *Polymer (Guildf.)*, p. 124542, 2022, doi: 10.1016/j.polymer.2022.124542.
- [25] A. Le Guen-Geffroy, P. Y. Le Gac, B. Habert, and P. Davies, “Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 168, 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108947.
- [26] E. Linde, N. H. Giron, and M. C. Celina, “Water diffusion with temperature enabling predictions for sorption and transport behavior in thermoset materials,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 153, pp. 653–667, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.08.024.
- [27] C. L. Soles and A. F. Yee, “A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no. 5, pp. 792–802, Mar. 2000, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(20000301)38:5<792::AID-POLB16>3.0.CO;2-H.
- [28] C. I. Vallo, P. M. Frontini, and R. J. J. Williams, “The glass transition temperature of nonstoichiometric epoxy–amine networks,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 29, no. 12, pp. 1503–1511, 1991, doi: 10.1002/polb.1991.090291207.

- [29] A. T. DiBenedetto, "Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 25, no. 9, pp. 1949–1969, Sep. 1987, doi: 10.1002/POLB.1987.090250914.
- [30] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. CRC Press, 2002.
- [31] H. A. Flores, L. A. Fasce, and C. C. Riccardi, "On the cure kinetics modeling of epoxy-anhydride systems used in glass reinforced pipe production," *Thermochim. Acta*, vol. 573, pp. 1–9, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.TCA.2013.09.004.
- [32] M. R. Kamal and S. Sourour, "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 59–64, Jan. 1973, doi: 10.1002/PEN.760130110.
- [33] A. Stocchi, A. Pellicano, J. P. Rossi, C. Bernal, and P. Montemartini, "Physical and water aging of glass fiber-reinforced plastic pipes," <https://doi.org/10.1163/156855406779366831>, vol. 13, no. 8–9, pp. 685–697, 2012, doi: 10.1163/156855406779366831.

CAPÍTULO 5.
DESARROLLO DE TUBULARES PARA ALTA
TEMPERATURA

5.1. OBJETIVO

Seleccionar redes poliméricas libres de amina potencialmente aptas para su utilización como matriz en la formulación apta para tubulares que operen hasta 100 °C.

5.2. INTRODUCCIÓN

Según las prácticas recomendadas para el uso de tubulares de epoxi reforzado con fibra de vidrio (ERFV) del Instituto Argentino de Petróleo y Gas (IAPG) [1], en el diseño de este tipo de tuberías la temperatura de trabajo es una variable crítica para la selección del agente de curado.

Como se mostró en capítulos anteriores, si se trabaja a temperaturas mayores a la recomendada para el sistema epoxi-anhídrido (65 °C), los tubulares que se encuentran en contacto con agua sufren daños irreversibles debido a la reacción de hidrólisis en la matriz. Como consecuencia, el debilitamiento del material compromete la integridad estructural de la instalación, lo que puede conducir a la falla catastrófica.

Para que la cañería no sufra la disminución de su vida útil y genere pérdidas económicas y ambientales, actualmente los tubulares de ERFV de uso a alta temperatura se basan en compuestos de matriz epoxi-amina. Inicialmente, el mercado fue abastecido con productos basados en aminas aromáticas, lo cual presupone resolver las complicaciones asociadas a trabajar con productos de alto riesgo para la salud y el medio ambiente [2]–[5]. Por este motivo, en los últimos 20 años, los grandes productores mundiales han migrado a productos curados con aminas cicloalifáticas. Si bien las aminas cicloalifáticas presentan menos complicaciones que las aromáticas en su procesamiento, las cuestiones de seguridad, higiene y cuidado ambiental siguen siendo un problema sin resolver [5].

Por otro lado, el procesamiento de los tubulares se realiza por *filament winding* y requiere el control de la polimerización [6] y la identificación de una ventana de procesabilidad determinada por la evolución de la viscosidad durante la polimerización.

El objetivo de este capítulo es desarrollar una formulación para la fabricación de tubulares que permita la operación a alta temperatura a partir de una red polimérica que no requiera la utilización de aminas y que no se degrade en contacto con agua.

5.3. EXPERIMENTAL

Para el posible empleo de materiales en tubulares que permita la operación a alta temperatura se estudiaron dos sistemas químicos diferentes, ambos basados en resina epoxi, denominados A y B. En este último se evaluaron distintas proporciones de sus componentes las cuales se indican como B_i .

Para llevar a cabo los ensayos de absorción, se prepararon placas de ambas matrices, A y B, como también del material compuesto que se denomina CB. Las mismas fueron caracterizadas por MDSC, DMA y FTIR. Además, en el compuesto, se determinó el contenido de fibra por calcinación. Los ensayos gravimétricos se llevaron a cabo en agua destilada a 22 °C, 65 °C, 80 °C y 93 °C. Para analizar la presencia de productos de degradación, se estudió el extracto en THF obtenido del espécimen en inmersión y los productos presentes en el agua. Para ello, a distintos tiempos de la curva de absorción se retiraron muestras sólidas y muestras de la fase acuosa. Las muestras sólidas fueron estudiadas mediante ensayos de calorimetría (MDSC) y flexión en tres puntos. Luego, fueron sumergidas en THF de modo de inducir el hinchamiento de la matriz para extraer las especies que no estuvieran unidas a la red y no hubieran alcanzado la solución. Estas fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja (FTIR). Las especies que pudieran estar presentes en la fase acuosa,

por su parte, fueron extraídas en diclorometano y caracterizadas utilizando FTIR. En la Figura 5.1 se presenta un esquema del diseño experimental.

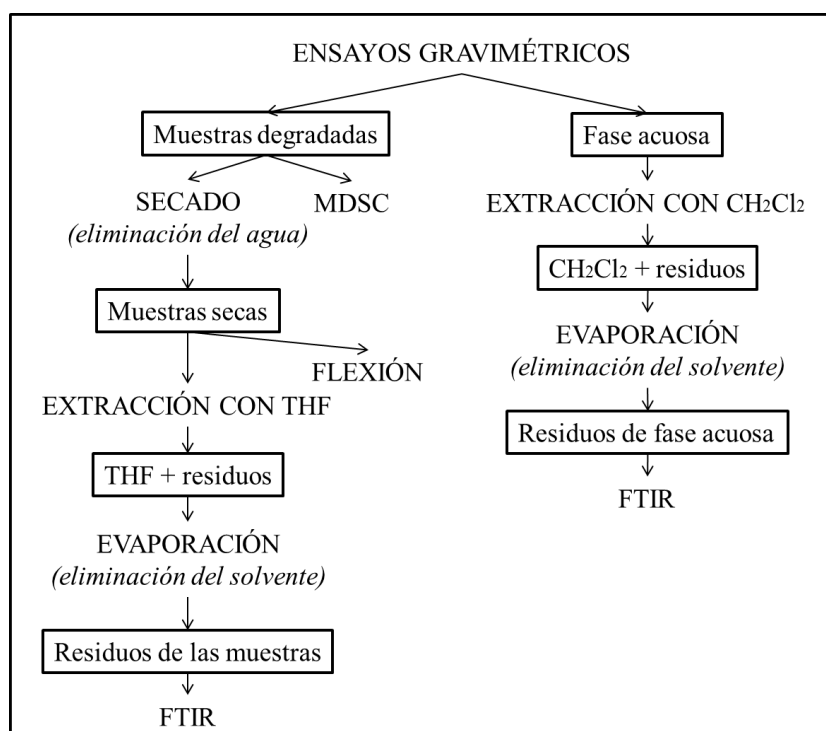


FIGURA 5.1. DISEÑO EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS A, B Y CB

5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1. CARACTERIZACIÓN

Con el objetivo de determinar la proporción conveniente de los componentes del sistema B, se realizaron análisis de MDSC de distintas proporciones de mezclas reactivas (sistemas B₁ a B₅). Del primer calentamiento se obtuvo el calor de reacción y del segundo, la temperatura de transición vítrea (T_g). En la Figura 5.2 se representa el flujo de calor no reversible en función de la temperatura para los distintos sistemas.

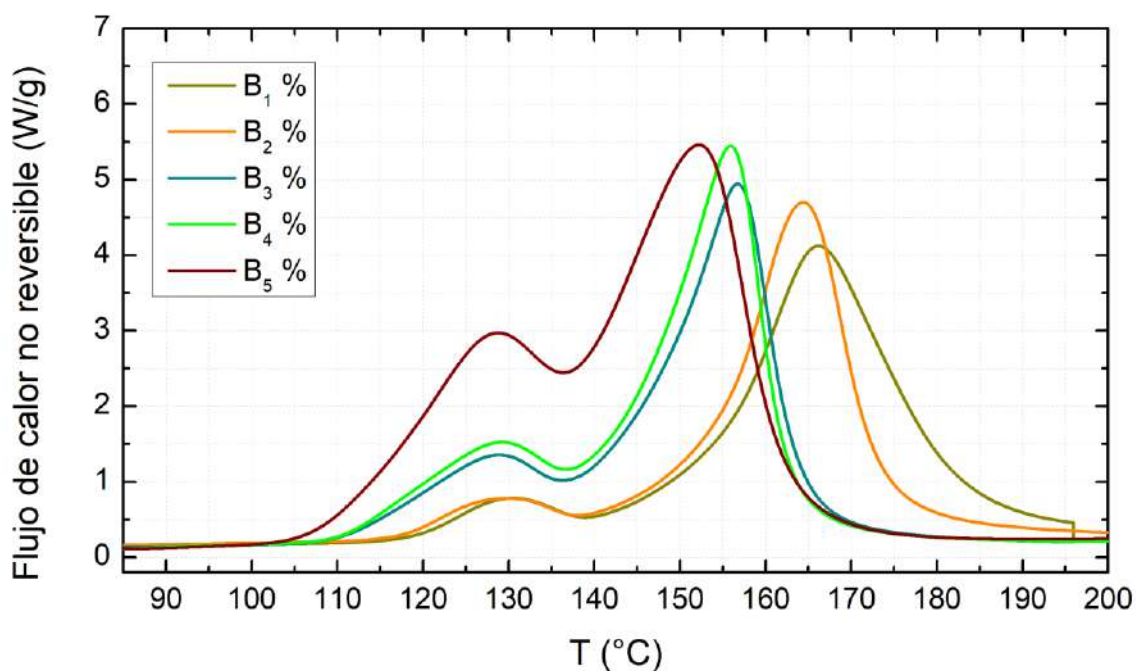


FIGURA 5.2. TERMOGRAMAS DE MDSC DINÁMICOS PARA LAS MEZCLAS REACTIVAS B₁ A B₅

Los termogramas de forma bimodal presentan un primer máximo en el rango de temperatura $T_1 = 127,63 \rightarrow 130,59$ °C, mientras que el segundo en $T_2 = 152,2 \rightarrow 166,15$ °C. Como se puede verificar en la Tabla 5.1, la temperatura de ambos picos (T_1 y T_2) disminuyen de B₁ a B₅.

En la misma tabla se reporta la Tg evaluada en el segundo barrido y el calor de reacción total. En la Figura 5.3 se grafican los valores de los calores de reacción y de la temperatura de transición vítrea reportados en la Tabla 5.1. Los resultados muestran que el calor de reacción alcanza un máximo para la formulación B₄; mientras que la Tg disminuye en forma monótona. Los valores de calor obtenidos indicarían que las formulaciones B₃ y B₄ alcanzarían a completar la reacción, si bien los valores de Tg resultan inferiores al alcanzado en la muestra B₂.

TABLA 5.1. CALOR DE REACCIÓN Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA DEL SISTEMA B₁

Sistema	Calor (kJ/mol)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Tg (°C)
B ₁	77,04	130,59	166,15	No se observa
B ₂	87,23	129,87	164,39	172,90
B ₃	99,21	128,87	156,72	164,28
B ₄	103,43	128,56	155,96	156,05
B ₅	90,36	127,63	152,20	127,56

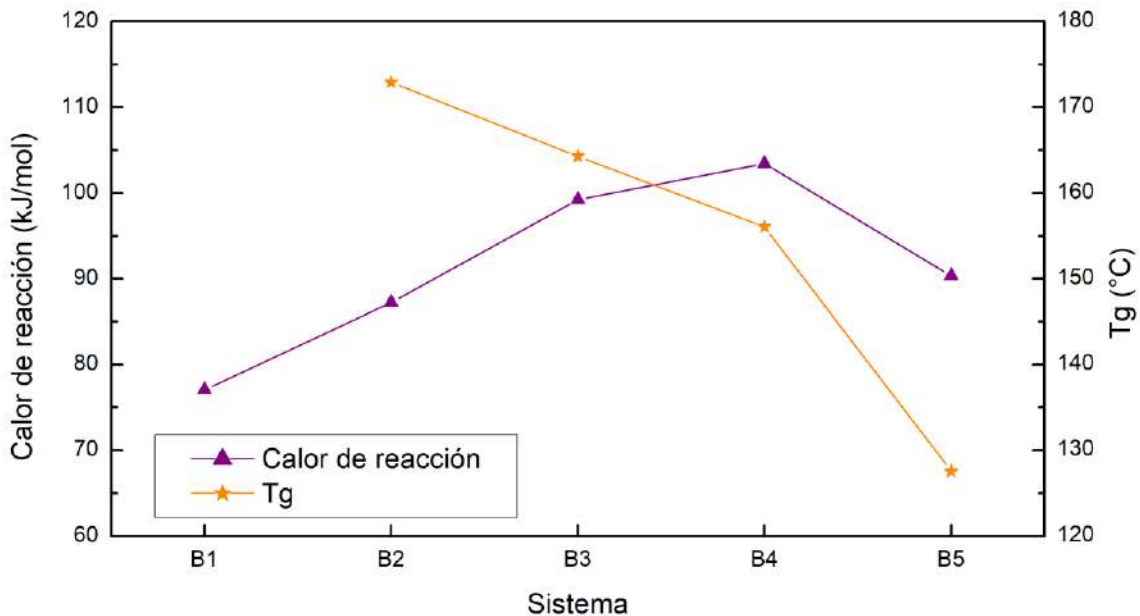


FIGURA 5.3. CALOR DE REACCIÓN Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA DE LOS SISTEMAS B₁ A B₅

Para el diseño de tubulares comerciales no resulta crítico alcanzar el valor de $T_{g\infty}$, sino que se prioriza que el valor de Tg alcanzado supere la temperatura de trabajo por unos 40 °C. Por lo tanto, si se desea utilizarlo a temperaturas superiores a 100 °C, la Tg mínima del tubular se debe encontrar por encima de los 140 °C. Si bien las formulaciones B₂, B₃ y B₄ cumplen con este requisito se decidió continuar con la formulación B₂. Con esta formulación se prepararon

placas de material compuesto, denominado CB. El contenido nominal de fibra de las placas de material compuesto, determinado por calcinación, fue del 70 %

5.4.2. ENSAYOS DE ABSORCIÓN

El proceso de absorción de agua a distintas temperaturas se estudió en los dos sistemas epoxi propuestos, A y B y en este último sistema reforzado con fibra de vidrio, CB.

La Figura 5.4 muestra las curvas de absorción del sistema A correspondientes a cuatro temperaturas de inmersión en agua destilada: 22 °C, 65 °C, 80 °C y 93 °C.

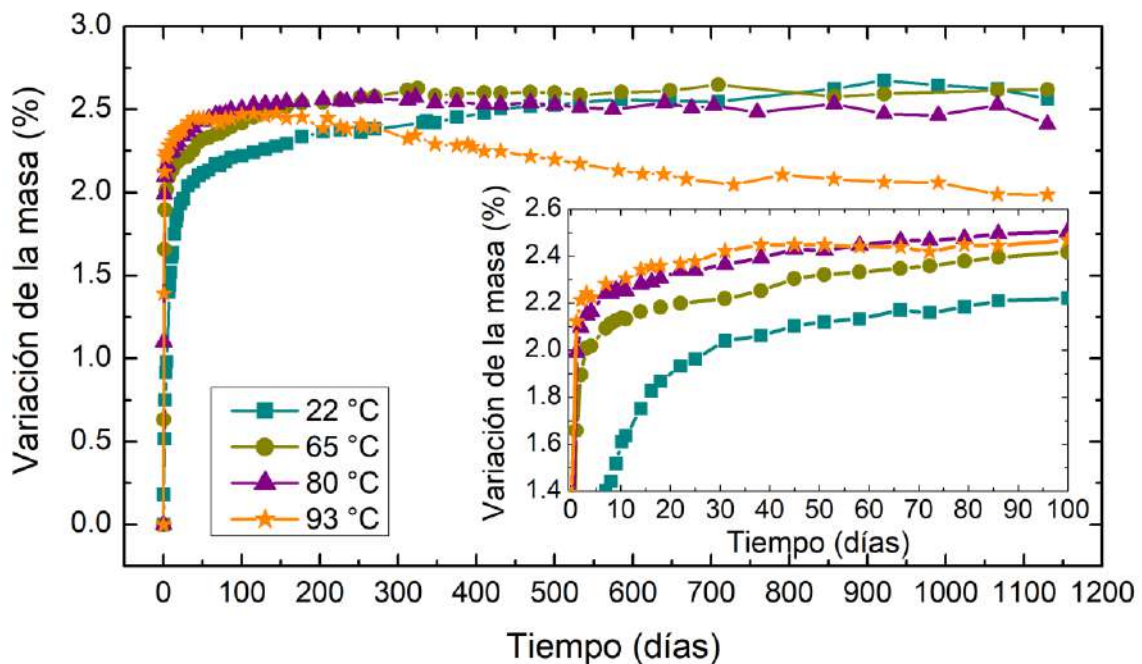


FIGURA 5.4. CURVAS DE ABSORCIÓN DE AGUA PROMEDIO A 22 °C, 65 °C, 80 °C Y 93 °C DEL SISTEMA A. DESVIACIÓN ESTÁNDAR = $\pm 0,03$ %

Como es esperable, la absorción de agua aumenta rápidamente al inicio, luego la velocidad va disminuyendo hasta alcanzar un equilibrio. Sin embargo, los resultados experimentales muestran algunas diferencias con el comportamiento clásico (Fick) que podrían estar relacionadas con el acoplamiento del proceso difusivo con el proceso de relajación estructural de la

red [7]. Para el caso de 93 °C, la curva muestra una caída leve pero continua a partir de los 100 días aproximadamente.

El comportamiento del sistema B se presenta en la Figura 5.5. Si bien la forma de las curvas gravimétricas de ambos sistemas es similar, la variación de masa porcentual y los tiempos asociados a las distintas etapas del proceso de absorción son levemente diferentes.

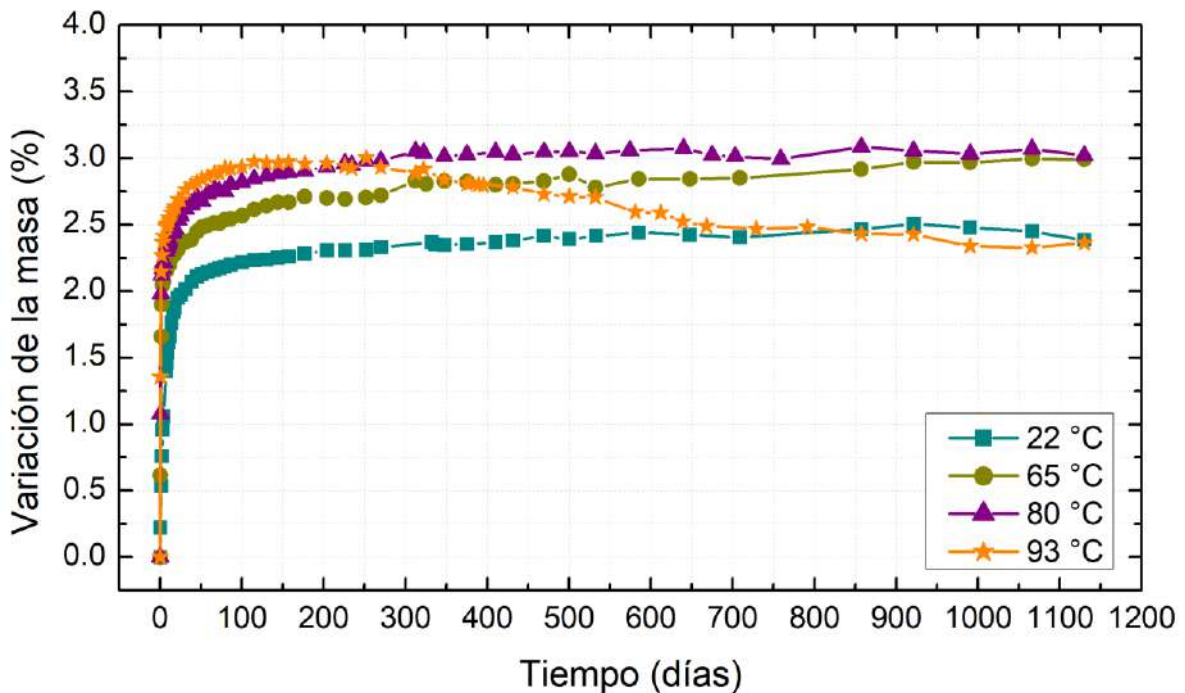


FIGURA 5.5. CURVAS DE ABSORCIÓN DE AGUA PROMEDIO A 22 °C, 65 °C, 80 °C Y 93 °C DEL SISTEMA B.
DESVIACIÓN ESTÁNDAR = $\pm 0,05$ %

La Figura 5.6 muestra las curvas de absorción correspondientes al sistema B reforzado con fibra de vidrio, CB. La variación de la masa se determinó referida al contenido de matriz en el compuesto. El comportamiento de absorción de agua difiere entre la matriz y el material compuesto.

El incremento de la masa en el compuesto evaluado en relación a la proporción de matriz (30 %) alcanza, al igual que en los sistemas epoxi-anhídrido y amina analizados anteriormente, valores que hasta triplican la absorción de la matriz. Esta diferencia puede asociarse, como se ha explicado en

capítulos anteriores, con la complejidad que genera en el compuesto la presencia de fibras expuestas en 4 caras de los especímenes utilizados en el estudio y el efecto de la interfase fibra-matriz.

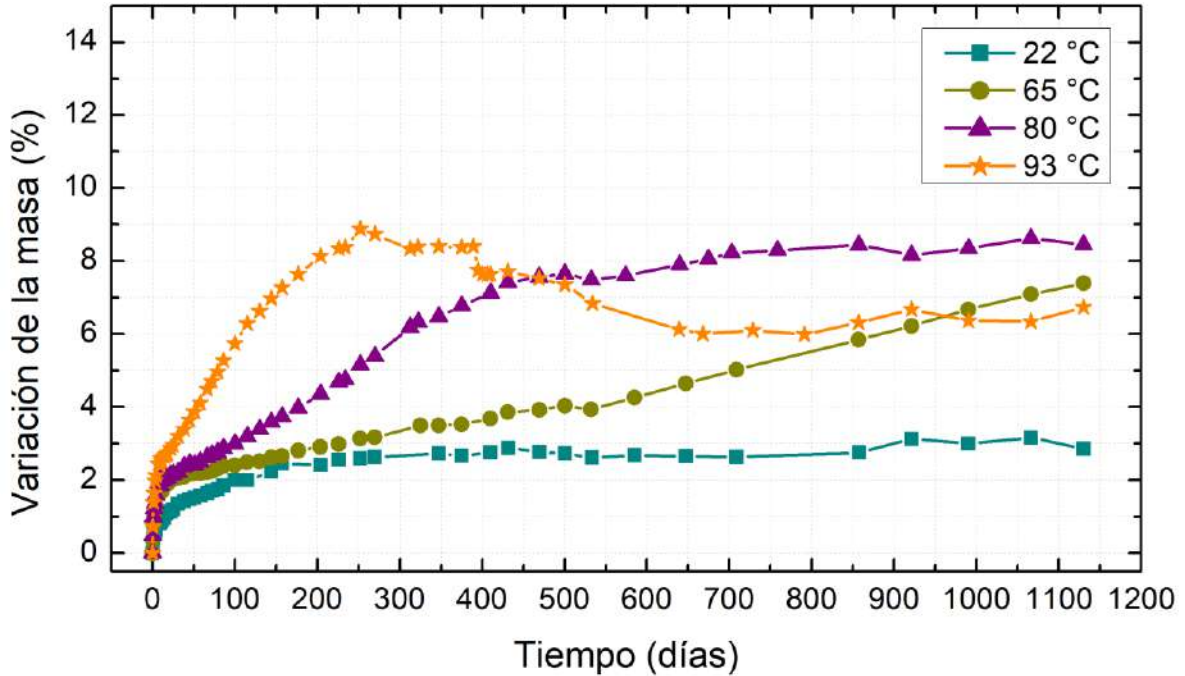


FIGURA 5.6. CURVAS DE ABSORCIÓN DE AGUA PROMEDIO A 22 °C, 65 °C, 80 °C Y 93 °C DEL SISTEMA CB. DESVIACIÓN ESTÁNDAR = $\pm 0,1\%$

En la Figura 5.7 se presenta la comparación de las curvas gravimétricas de los sistemas CB y epoxi-amina-fibra de vidrio expuestos a agua destilada a 93 °C y las del sistema epoxi-anhídrido a 65 y 80 °C. El eje de ordenadas de cada curva se ajusta en relación al contenido de matriz.

Las curvas seleccionadas representan el comportamiento de absorción de agua de los dos sistemas comerciales empleados en la fabricación de tubulares estudiados en los capítulos anteriores ensayados a su temperatura de uso recomendada: 65 °C para epoxi-anhídrido y 93 °C para epoxi-amina. En ambos casos se espera que, en las condiciones recomendadas, la durabilidad de los tubulares en campo se extienda por, al menos, 20 años. En la Figura 5.7 se agregó el comportamiento del sistema de epoxi-anhídrido a 80 °C para comparar con una condición en la cual se conoce que los sistemas comerciales

presentan inconvenientes a tiempos considerablemente más cortos a los 20 años. En los ensayos de laboratorio, se observa que el sistema epoxi anhídrido a 80 °C comienza la etapa de pérdida de peso aproximadamente al 25 % del tiempo al que ocurre a 65 °C. Si bien esta relación no puede ser extrapolada directamente a la vida útil de los sistemas comerciales en operación, la experiencia del grupo indica que el factor 4 sería una representación relativamente ajustada a lo que ocurre en servicio. Los compuestos CB y epoxi amina presentan un comportamiento similar hasta los 650 - 700 días. A partir de ese momento, el sistema CB no presenta cambios significativos en el incremento de masa, mientras que en el compuesto epoxi-amina la masa decrece hasta alcanzar el valor de masa inicial. Esto podría indicar que la durabilidad del compuesto CB es mayor al de los sistemas comerciales que se ofrecen actualmente para una temperatura de operación de 93 °C.

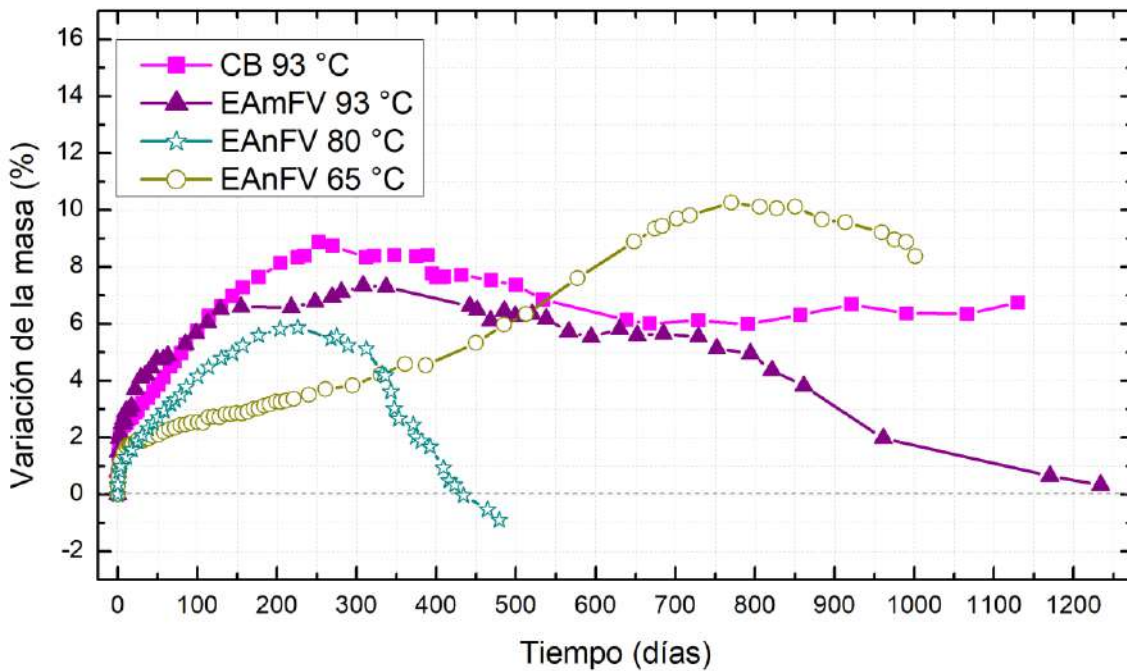


FIGURA 5.7. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS GRAVIMÉTRICAS DE LOS COMPUESTOS CB Y EPOXI-AMINA EN AGUA DESTILADA A 93 °C Y DEL COMPUESTO EPOXI-ANHÍDRIDO A 65 Y 80 °C

5.4.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

Las señales obtenidas a partir de los extractos, tanto del medio acuoso como de la probeta sólida, son de mínima intensidad por lo que para los sistemas A y B propuestos no se realizaron ensayos de cromatografía de permeación de gel. Los resultados de los ensayos infrarrojos se reportan a continuación, todos los espectros se realizaron en el rango medio (600 - 4000 cm^{-1}).

5.4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Como el objetivo de esta sección es detectar productos de degradación que difundan a la fase acuosa durante el proceso de absorción de agua, se separó la fase acuosa a distintos tiempos de la curva gravimétrica y se extrajo en ampolla de decantación con diclorometano. Luego, se dejó evaporar el solvente y se analizó el extracto mediante FTIR. Se tomaron muestras de agua a los 127, 390, 530 y 1130 días. Una selección de los espectros de los distintos sistemas químicos se puede observar en la Figura 5.8 a)-c).

En general, los tres sistemas presentan espectros similares. A temperaturas menores a 93 °C, no se encuentran picos significativos en muestras extraídas en distintos tiempos dentro de la ventana temporal estudiada. Por lo que se puede decir que en esas condiciones la presencia en el agua de especies provenientes de la red o del compuesto es irrelevante a los fines del análisis de la degradación del material.

Para tiempos largos, aparece un pico en 1710 cm^{-1} , el cual es atribuible a especies liberadas por la red de polietileno empleada en los recipientes para separar las probetas como se indicó en el Capítulo 3- Estudio de la degradación de compuestos epoxi amina.

En resumen, no se observa en los extractos de la fase acuosa presencia significativa de especies provenientes de la red o de la interfase en ninguno de los sistemas propuestos.

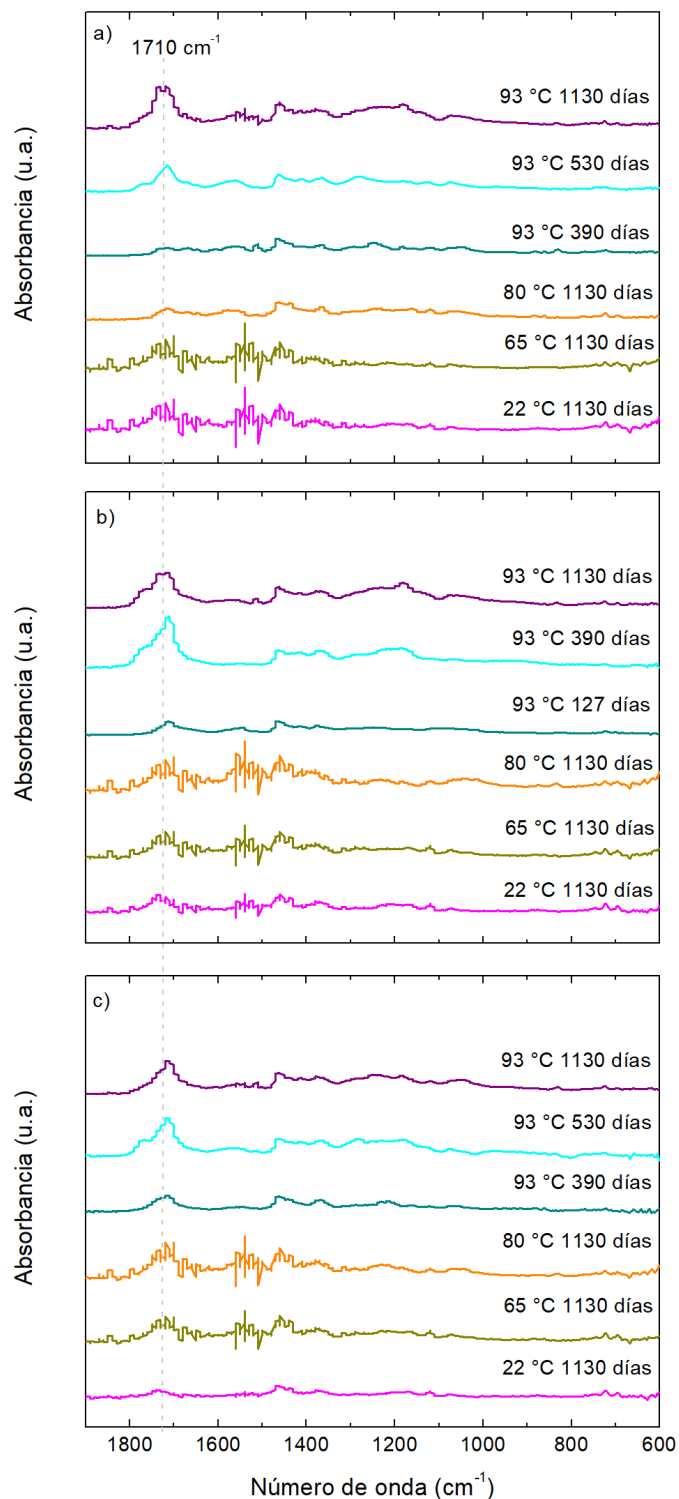


FIGURA 5.8. ESPECTROS FTIR DE LOS EXTRACTOS DE LA FASE ACUOSA EN DISTINTAS CONDICIONES (INDICADAS A LA DERECHA) DE A) SISTEMA A, B) SISTEMA B Y C) SISTEMA CB

5.4.3.2. ESPECTROS FTIR DE EXTRACTOS DE MUESTRAS DEGRADADAS

Si bien no se observó presencia significativa de especies cortas en la fase acuosa, los primeros indicios de un proceso de ruptura de cadenas podrían encontrarse dentro de las probetas en el caso que las especies libres no hayan alcanzado la fase líquida. Para analizar esta posibilidad, las muestras sólidas se sumergieron en THF a temperatura ambiente con agitación continua durante 48 h de modo de permitir el hinchamiento de la red y la consecuente extracción de moléculas libres solubles en el solvente. La Figura 5.9 muestra los espectros en el rango medio ($600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) de las matrices y el compuesto en el estado inicial y final a distintas temperaturas. Los espectros fueron normalizados entre 0 y 1 para mejorar su presentación visual.

Como se puede observar en la Figura 6.9, en todos los casos estudiados se encuentra el mismo espectro, similar a los presentados en capítulos anteriores de las muestras sin envejecer de los compuestos epoxi-anhídrido y epoxi amina. Los espectros presentan señales características de enlaces de éteres y ésteres ($1247, 1230, 1157 \text{ cm}^{-1}$). Como se mencionó anteriormente, estos resultados indican que los extractos de muestras sin envejecer contienen principalmente impurezas provenientes de la resina epoxi, compuestos sin reaccionar y/o productos de polimerización no incorporado a la red. Por lo tanto, se puede decir que no se observa la presencia de productos de degradación en la ventana temporal estudiada en ninguno de los sistemas analizados.

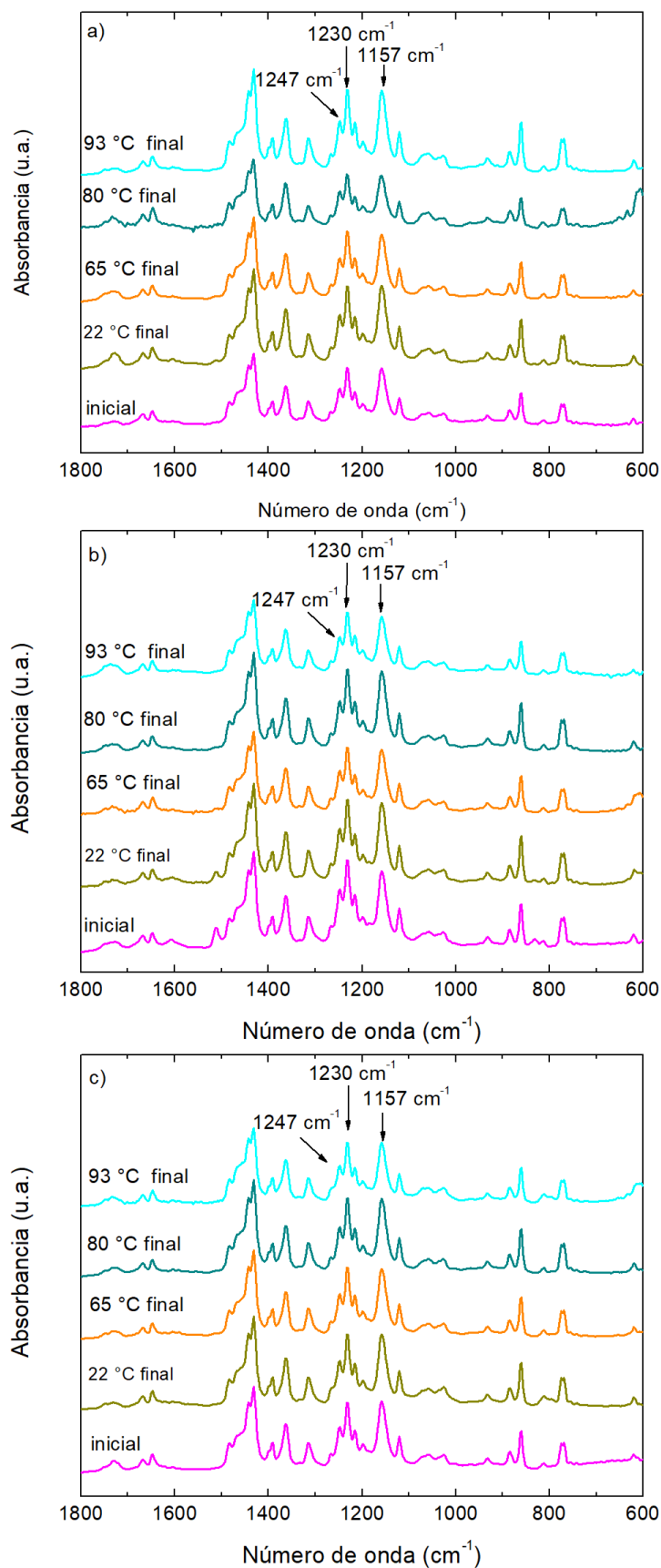


FIGURA 5.9. ESPECTROS FTIR DE EXTRACTOS DE MUESTRAS EN CONDICIÓN INICIAL Y FINAL (1130 DÍAS) A LAS DISTINTAS TEMPERATURAS ESTUDIADAS DE A) SISTEMA A, B) SISTEMA B, C) SISTEMA CB.

5.4.4. INFLUENCIA DE LA ABSORCIÓN DE AGUA EN LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL

5.4.4.1. EFECTO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA EN LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

En los ensayos de MDSC se realizó un calentamiento modulado desde 0 °C hasta 250 °C a una velocidad de 3 °C/min. La temperatura de transición vítrea se determinó como el *midpoint* correspondiente a la inflexión. La Tg de las muestras sin envejecer (t_0) y en condiciones finales ($t_f = 1130$ días de absorción) a las distintas temperaturas de ensayo se muestran en la Figura 5.10 tanto para las matrices como para el compuesto.

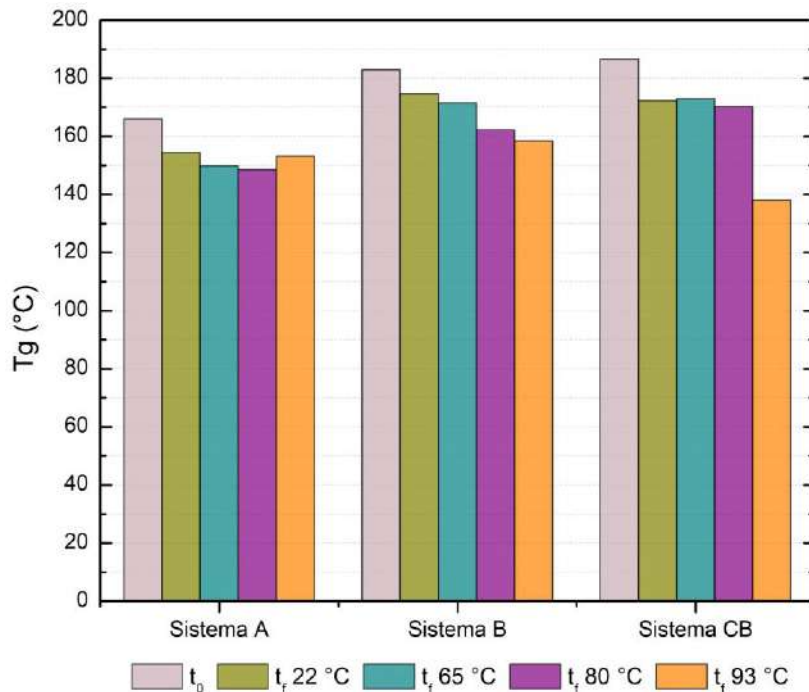


FIGURA 5.10. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA INICIAL Y FINAL DE LOS SISTEMAS A, B Y CB

Las temperaturas de transición vítrea iniciales de los sistemas B y CB son similares entre sí, algo mayor a la Tg obtenida en el sistema A. En general, la Tg cae para ambas matrices, la caída es levemente mayor en la formulación B. Sin embargo, en el compuesto ensayado a 93 °C la diferencia de Tg entre el estado inicial y final alcanza aproximadamente 40 °C.

5.4.4.2. EFECTO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

El módulo elástico y la tensión última fueron evaluados a partir de ensayos de flexión en tres puntos realizados a muestras de los sistemas estudiados tanto en su estado inicial como en el estado final de absorción a las temperaturas estudiadas. Los valores iniciales se pueden encontrar en la Tabla 5.3, mientras que los resultados para el tiempo final (1130 días) se presentan en la Figura 5.11.

TABLA 5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS INICIALES DE LOS SISTEMAS HOMOPOLIMERIZADOS

Sistema	A	B	CB
Módulo Elástico (GPa)	3,1 ± 0,2	2,9 ± 0,3	27 ± 1
Resistencia a la Flexión (MPa)	126 ± 20	107 ± 12	516 ± 8

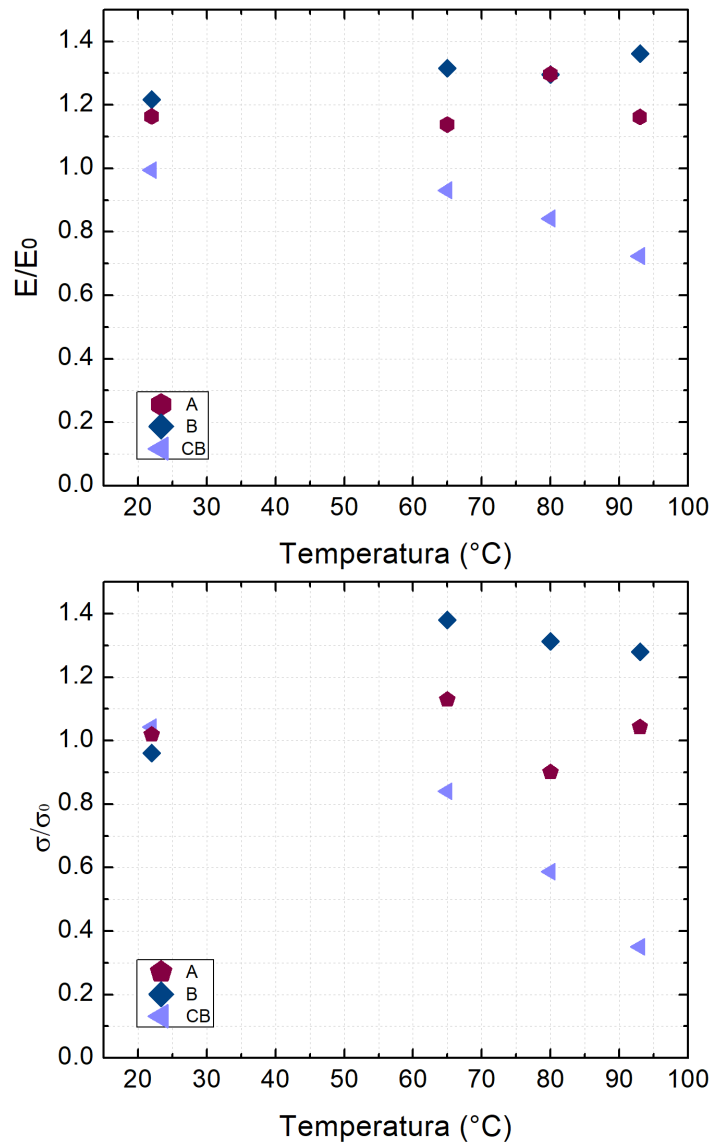


FIGURA 5.11. RELACIÓN DE A) MÓDULO ELÁSTICO Y B) RESISTENCIA A LA FLEXIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA MUESTRAS ENVEJECIDAS DE 1130 DÍAS DE LOS SISTEMAS A, B Y CB

En esta figura se puede diferenciar el comportamiento entre las redes propuestas, A y B, y el compuesto. Las matrices presentan comportamientos similares en el módulo elástico, el cual aumenta levemente con la temperatura de envejecimiento. La resistencia a la flexión, por su parte, presenta un aumento para el sistema B, mientras que el sistema A permanece prácticamente constante. Según estos resultados, nuevamente el sistema A no muestra efectos en las propiedades mecánicas debido a la exposición al agua a ninguna de las temperaturas de estudio, mientras que en el sistema B los

aumentos del módulo y tensión de rotura son leves. En el compuesto, por su parte, tanto el módulo como la resistencia a la flexión presentan una disminución que parece incipiente a los 65 °C y se acrecienta con el aumento de la temperatura; alcanzando casi el 30% para el módulo elástico y del 65% para la resistencia en las muestras envejecidas a 93 °C. Los resultados indican que el mayor efecto del envejecimiento en agua para estos sistemas se daría en la interfase. Como se indicó en capítulos anteriores, este efecto se acrecienta al utilizar muestras con fibras expuestas, el comportamiento en servicio podría arrojar resultados más alentadores.

5.5. CONCLUSIONES

En base a la caracterización de los sistemas epoxi B, se decidió estudiar la degradación por absorción de agua en el sistema B₂.

Según los ensayos de absorción de las matrices, se puede reconocer una combinación de efectos de difusión de agua dentro de la red y relajación de la misma. Además, a 93 °C los tres sistemas presentan una leve caída de masa que, en general, se asocian a procesos de degradación. Sin embargo, no se detectaron productos de degradación en el análisis de los extractos de la fase acuosa ni de los extractos en THF del material.

Por otro lado, los sistemas A y B no presentan cambios significativos en la T_g ni en las propiedades mecánicas al estar expuestos a agua a distintas temperaturas. Con lo que se puede concluir que, en la ventana temporal estudiada, la absorción de agua tampoco afecta las propiedades de estos materiales. En cambio, en el compuesto CB sí se presenta cierto deterioro por absorción de agua a tiempos largos y a alta temperatura. La temperatura de transición vítrea del compuesto expuesto a 93 °C disminuyó aproximadamente un 25% a causa de la plastificación e hinchamiento de la red. A su vez, la disminución en las propiedades mecánicas en el compuesto es de

aproximadamente 30% en el módulo y de 65% en la resistencia a la flexión. Esto indica la existencia de degradación en la interfase.

Estos resultados son prometedores respecto a la posibilidad de obtener una formulación que permita producir tubulares aptos para la operación a altas temperaturas sin presencia de aminas.

5.6. REFERENCIAS

- [1] IAPG, “Prácticas Recomendadas del Uso de cañerías de ERFV (Epoxi Reforzado con Fibra de Vidrio) en instalaciones de superficie,” 2017.
- [2] G. Korinth, K. H. Schaller, and H. Drexler, “Percutaneous absorption of aromatic amines and the risk assessment resulting from the dermal pathway,” *Front. Biosci.*, vol. 5, pp. 928–938, 2013, doi: 10.2741/e672.
- [3] G. Korinth, T. Weiss, S. Penkert, K. H. Schaller, and J. Angerer, “Percutaneous absorption of aromatic amines in rubber industry workers: impact of impaired skin and skin barrier creams,” *Occup Env. Med*, vol. 64, pp. 366–372, 2007, doi: 10.1136/oem.2006.027755.
- [4] L. K. Shuker, S. Batt, I. Rystedt, and M. Berlin, “THE HEALTH EFFECTS OF AROMATIC AMINES A REVIEW,” 1986.
- [5] Plastics Europe, “EPOXY RESINS AND CURING AGENTS Toxicology, Health, Safety and Environmental Aspects,” 2017.
- [6] D. Foix, E. Jiménez-Piqué, X. Ramis, and Á. Serra, “DGEBA thermosets modified with an amphiphilic star polymer. Study on the effect of the initiator on the curing process and morphology,” *Polymer (Guildf)*., vol. 52, no. 22, pp. 5009–5017, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.09.001.
- [7] M. D. Placette, X. Fan, J. H. Zhao, and D. Edwards, “A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds,” 2011, doi: 10.1109/ESIME.2011.5765824.
- [8] P. Bartolomeo, J. F. Chailan, and J. L. Vernet, “Dielectric investigation of

interphase formation in composite materials. II. Relaxation process,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no. 16, pp. 2162–2169, Aug. 2000, doi: 10.1002/1099-0488(20000815)38:16<2162::AID-POLB90>3.0.CO;2-5.

[9] Y. Joliff, W. Rekik, L. Belec, and J. F. Chailan, “Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area,” *Compos. Struct.*, vol. 108, no. 1, pp. 876–885, 2014, doi: 10.1016/j.compstruct.2013.10.001.

[10] Y. Lei, L. Luo, Z. Kang, J. Zhang, and B. Zhang, “Modified Halpin-Tsai equation for predicting interfacial effect in water diffusion process,” 2021, doi: 10.1515/secm-2021-0017.

CAPÍTULO 6.
PROCESAMIENTO DE TUBULARES PARA USO A
ALTA TEMPERATURA

6.1. OBJETIVO

Procesar por *filament winding* un prototipo de tubular que opere hasta 100 °C a partir de los sistemas epoxi estudiados en el Capítulo 5 – Desarrollo de tubulares para alta temperatura.

6.2. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha mencionado, las estructuras cilíndricas con altas exigencias en cuanto a resistencia a la corrosión y/o relación resistencia/peso se producen a partir de polímeros reforzados con fibras continuas mediante el método de *filament winding*. Las estructuras de este tipo están comúnmente sometidas a condiciones de carga complejas, que resultan de la presurización interna y cargas axiales superpuestas durante la instalación y/o el funcionamiento del componente cilíndrico. Ejemplos de tales componentes son recipientes a presión, sistemas de tuberías para el transporte de fluidos y estructuras de carcasa para aplicaciones aeroespaciales.

El proceso de *filament winding* consiste en enrollar filamentos de fibras de refuerzo, impregnados con una resina termorrígida, sobre un molde cilíndrico (mandril). El mandril gira, mientras que un carro se mueve en sentido horizontal, el cual orienta las fibras con el patrón deseado. Una vez que el mandril está completamente cubierto con el espesor deseado, se deja curar la resina según un programa establecido. Una vez que la resina se haya curado, el mandril se retira (desmolde), dejando el producto final hueco [1], [2].

El esquema del proceso de fabricación de tubulares por esta técnica se muestra en la Figura 6.1. Los filamentos de fibra parten de sus respectivas bobinas y pasan por un sistema de rodillos que las tensan y alinean. Luego, las fibras se sumergen en una batea llena de resina a una temperatura suficiente para que pueda ser arrastrada por las fibras, pero no tan alta como para que se escurra durante el proceso. Al salir de la batea, las fibras se alinean y dirigen a

un rodillo situado en el extremo del devanador para luego ser enrolladas por el mandril. La velocidad de giro del mandril controla la velocidad del proceso. Entre las ventajas de esta técnica, se destaca: 1) la creación de un patrón de deposición altamente repetitivo, con una deposición fácil de fibra en una amplia gama de direcciones (típicamente entre 20° y 87°); 2) la posibilidad de obtener una fracción de refuerzo en volumen considerablemente alta (hasta 75 %); 3) el proceso de curado es sencillo y puede no realizarse un autoclave; 4) la posibilidad de utilizar fibras sin pre-impregnar. Por otro lado, algunas de las desventajas del proceso de *filament winding* son: 1) se limita a formas simétricas axiales o similares y no se pueden fabricar formas cóncavas; 2) la variación del ángulo de enrollamiento debe ser gradual; 3) el mandril podría ser removible y su costo es relevante [3].

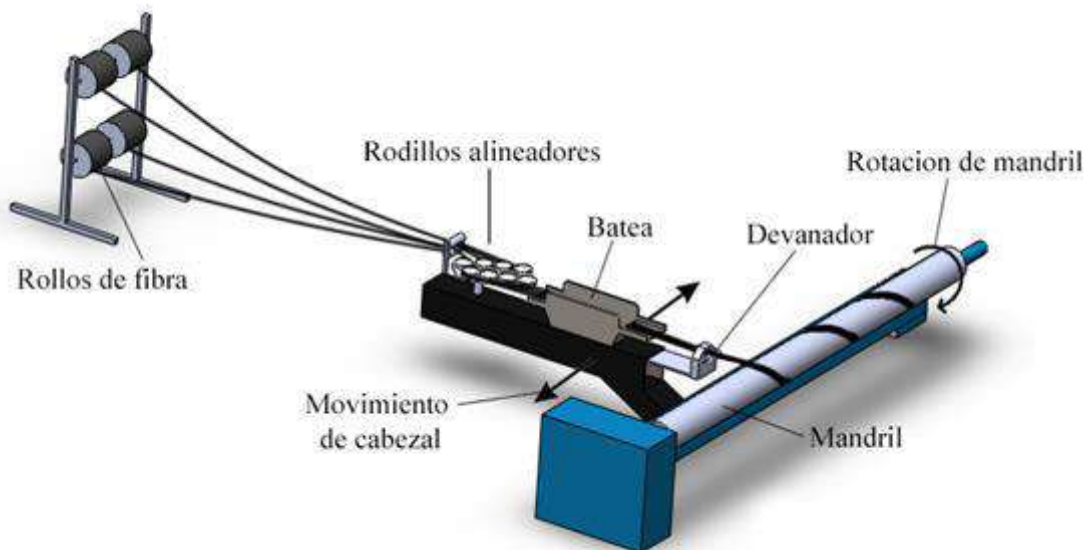


FIGURA 6.1. ESQUEMA DEL PROCESO DE FILAMENT WINDING

El ángulo de enrollamiento, α , es el ángulo de las fibras con respecto a la dirección longitudinal (Figura 6.2) y es el parámetro principal que controla el comportamiento mecánico de la tubería. Este ángulo se puede controlar automáticamente mediante la velocidad de rotación del mandril y la velocidad longitudinal del devanador. Las máquinas de bobinado controladas por

computadoras permiten fácilmente un ajuste del ángulo de bobinado durante el procesamiento. Existen numerosas metodologías de cálculo para determinar el mejor ángulo de enrollamiento, siendo una de ellas el Análisis de Red (*Netting Analysis*). Esta asume que las cargas son soportadas únicamente por las fibras, es decir que se desprecia la contribución de la matriz y de la interacción entre las fibras. El criterio de Análisis de Red concluye que los tubos reforzados con fibras laminadas en un ángulo $\alpha = \pm \arctan \sqrt{2}$ respecto al eje horizontal presentan una excelente resistencia respecto a los esfuerzos generados por la presión interna [4]. Esta teoría sugiere un ángulo de bobinado óptimo de 54,7°. Este es el ángulo utilizado industrialmente en la fabricación de tubulares y fue empleado en la producción del prototipo.

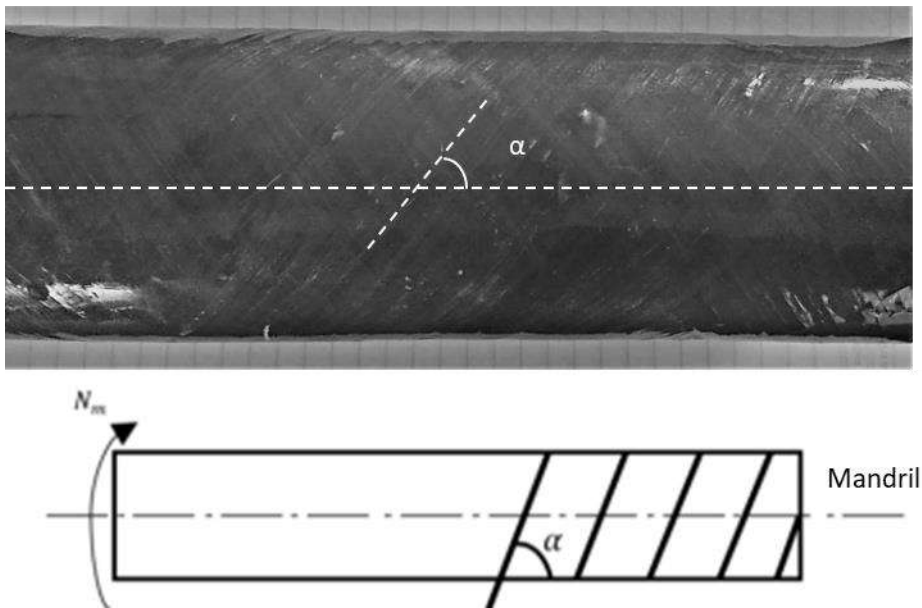


FIGURA 6.2. ÁNGULO DE BOBINADO

Con el objetivo de obtener un tubular a partir de la formulación propuesta en el Capítulo 5, en primer término, se determinaron los parámetros necesarios para llevar a cabo el procesamiento. Luego, se procedió a procesar un prototipo de 2" de diámetro y 700 mm de longitud, para finalmente realizar la caracterización fisicoquímica y mecánica del mismo.

6.3. EXPERIMENTAL

El procesamiento del prototipo se realizó utilizando el sistema epoxi B₂. (Capítulo 5 – Desarrollo de tubulares para alta temperatura). En primer lugar, se determinaron las condiciones de procesamiento mediante ensayos reológicos para establecer las temperaturas aptas de procesamiento. Luego, se llevó a cabo el procesamiento del prototipo mediante la técnica de *filament winding*. Para ello, se emplearon 4 rollos de fibra de vidrio Hybon® 2006 (gentilmente cedidos por REPSA - *Reinforced Plastics* S.A.). Por último, se realizó la caracterización del tubular. Se determinó el contenido de fibra por calcinación, la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC), la porosidad se midió por microscopía óptica y las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos de tracción, *short beam test* y flexión en tres puntos.

6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO

6.4.1.1. TEMPERATURA Y TIEMPO DE PROCESAMIENTO

La capacidad de procesamiento de la mezcla se determinó a partir de ensayos reológicos. A partir del estudio dinámico se obtiene la relación de la viscosidad con la temperatura (Figura 6.3), sabiendo que la viscosidad de procesamiento recomendada se encuentra entre 300 y 500 cp (0,3 – 0,5 Pa.s), se estableció que la temperatura de procesamiento se debe encontrar entre 51,3 y 57,3 °C.

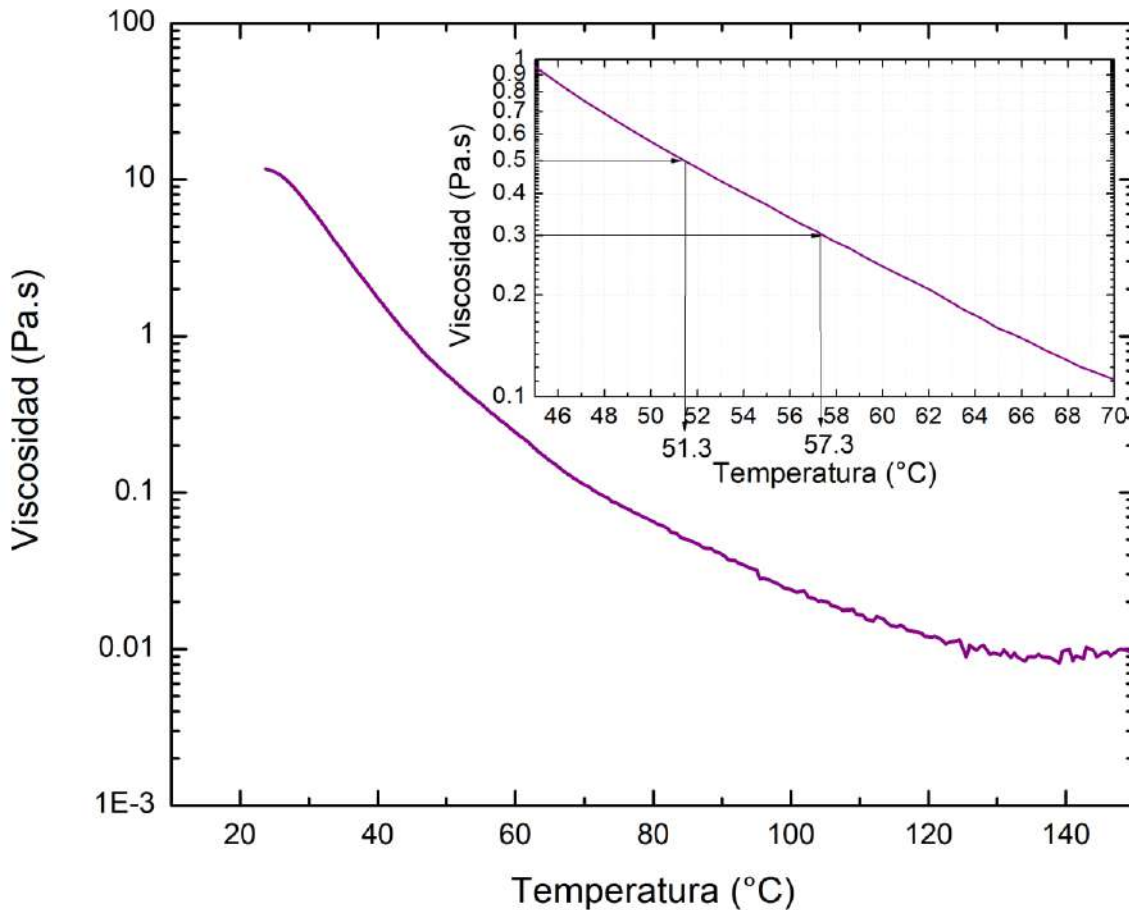


FIGURA 6.3. ENSAYO REOLÓGICO DINÁMICO DE LA MEZCLA REACTIVA B₂

La ventana temporal disponible para el procesamiento se puede determinar a partir de ensayos reológicos isotérmicos. Los mismos fueron realizados a 100 °C y 140 °C. Como se puede observar en la Figura 6.4 a 140 °C el crecimiento de la viscosidad es abrupto a partir de los 10 minutos aproximadamente. Sin embargo, a 100 °C la mezcla mantiene bajos valores de viscosidad aún luego de 3 h de ensayo. Esto implica que a la temperatura de trabajo y considerando los tiempos de procesamiento, no deberían presentarse inconvenientes asociados al aumento de la viscosidad como variación en la impregnación o la gelación de la mezcla.

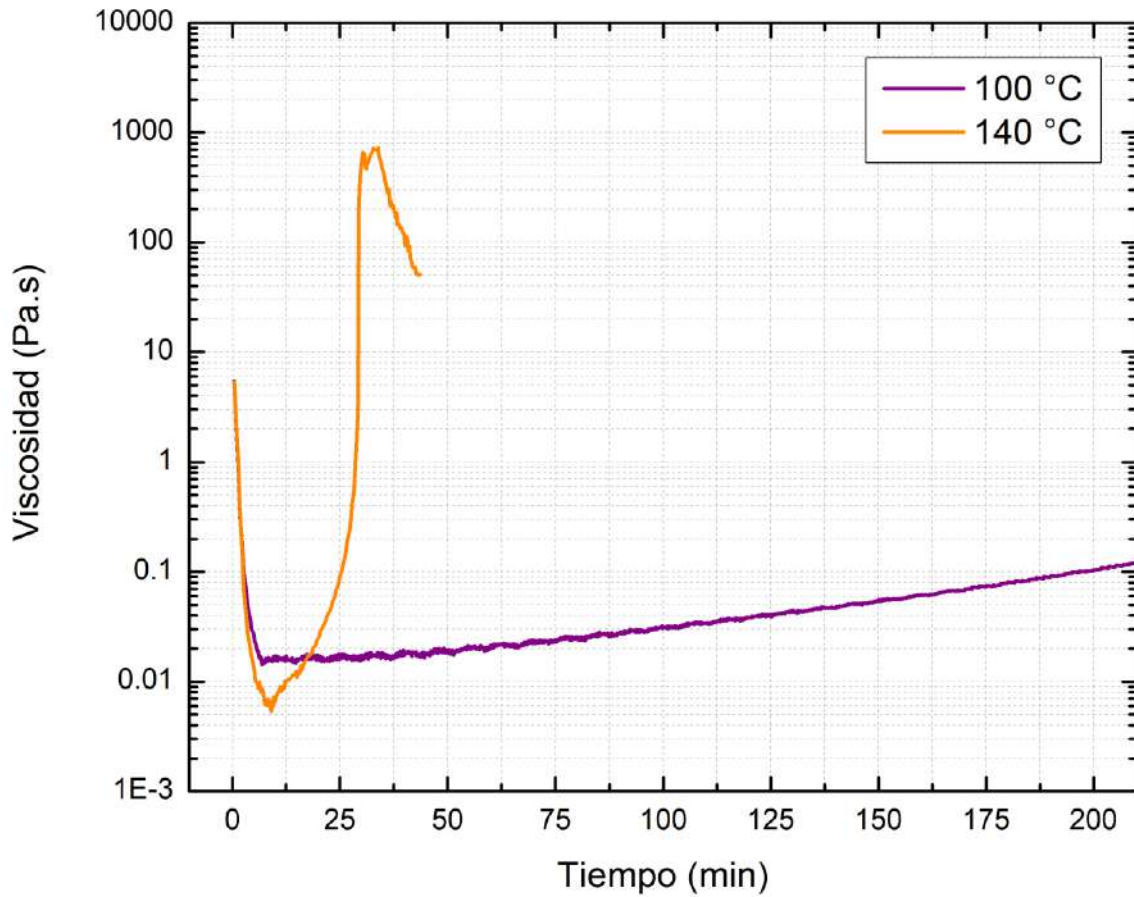


FIGURA 6.4. ENSAYOS REOLÓGICOS ISOTÉRMICOS A 100 °C Y 140°C

6.4.1.2. DETERMINACIÓN DE LAS DIMENSIONES DEL TUBULAR

El procesamiento se realizó utilizando un mandril de 2" y 1 m de longitud. Para optimizar la longitud del prototipo y controlar el resbalamiento de fibras se emplearon pines en los extremos del mandril (Figura 6.5).

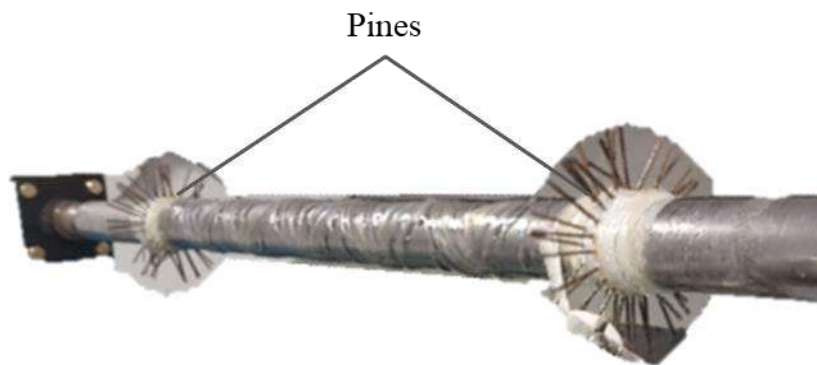


FIGURA 6.5. DISPOSICIÓN DE LOS PINES UTILIZADOS

Para determinar el número de capas de fibra del tubular, se definió el espesor de pared deseado. El Instituto Argentino de Petróleo y Gas (IAPG) en sus prácticas recomendadas de uso de cañerías de ERFV en superficie [5] sugiere un espesor mínimo de pared de 2 mm. Este requerimiento tiene como propósito asegurar capacidad autoportante de la tubería. Si bien se ofrecen productos comerciales con menor espesor, estos tubulares presentan un mayor riesgo de daño el cual puede ser ocasionado por una flexión muy pronunciada por inconvenientes producidos en el transporte, la manipulación o el montaje. A partir de estas consideraciones y teniendo en cuenta la experiencia del grupo, se estableció procesar 5 capas.

6.4.2. FABRICACIÓN DEL TUBULAR

En la Figura 6.6, se ilustra el esquema principal de fabricación. En primer lugar, cuatro bobinas de fibra de vidrio alimentan la máquina de filament winding. A diferencia del esquema de la Figura 6.1, la fibra es tomada de bobinas que se encuentran a nivel piso y, con el objetivo de lograr la tensión adecuada, se la hace pasar por un sistema de poleas antes de llegar a los rodillos alineadores (Figura 6.7).

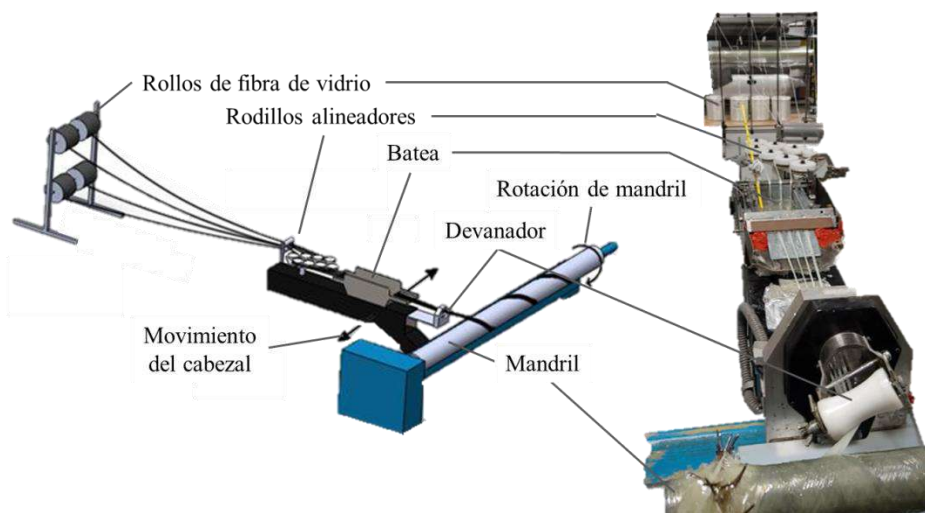


FIGURA 6.6. ESQUEMA DEL PROCESO DE FILAMENT WINDING UTILIZADO

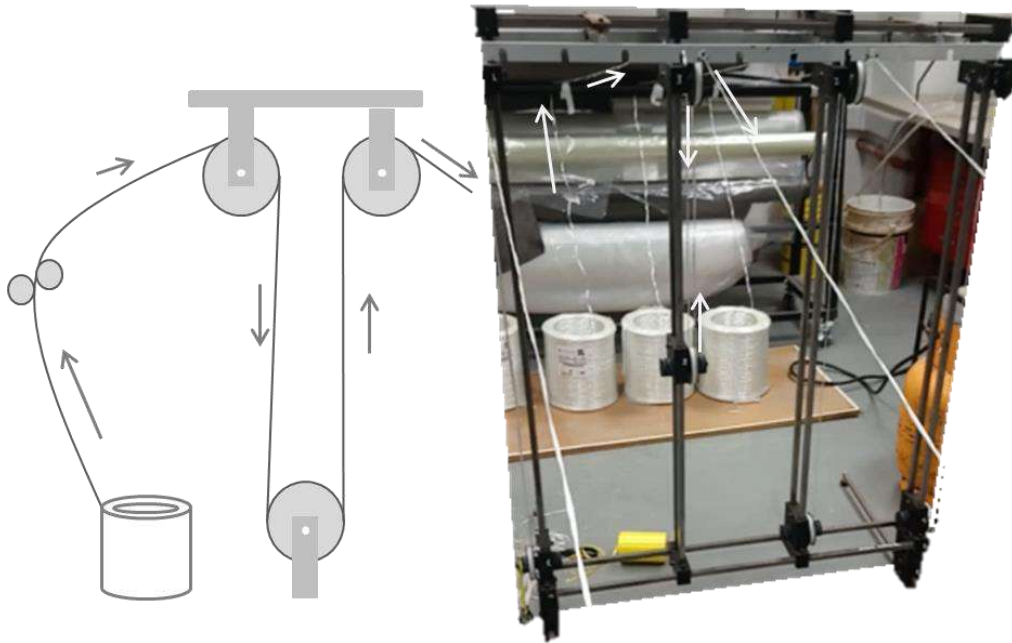


FIGURA 6.7. SISTEMA DE POLEAS EMPLEADO. LAS FLECHAS INDICAN EL SENTIDO DE AVANCE DE LA FIBRA DE VIDRIO

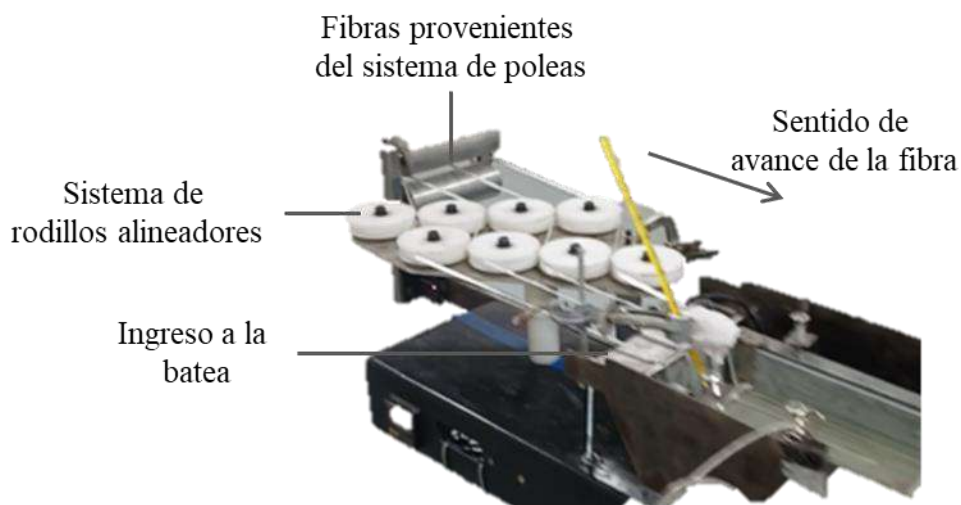


FIGURA 6.8. SISTEMA DE RODILLOS ALINEADORES

Una vez que las fibras tienen la tensión adecuada, las cuatro mechas pasan a través de los rodillos alineadores. De esta manera, se asegura obtener una banda pareja y uniforme para realizar el laminado (Figura 6.8). A continuación, las fibras se sumergen en la resina dentro de una batea

calefaccionada. Mantener constante y uniforme la viscosidad deseada de resina permite alcanzar un equilibrio entre la cantidad de resina arrastrada por las fibras y el escurrimiento que se produce previo al enrollamiento, evitando la exudación excesiva debido a la presión de las capas subsiguientes [6]. Para asegurar una buena distribución del calor en la resina se empleó un sistema de doble batea, el mismo se muestra en la Figura 6.9. La resina se ubica en una batea de pequeñas dimensiones que es encuentra contenida en la batea mayor que actúa como un baño de agua. El baño de agua es calefaccionado por un sistema de resistencias conectadas a un controlador de temperatura. El baño de agua posee un sistema de agitación para alcanzar una temperatura más homogénea. La batea pequeña cuenta con un juego de cuatro barras cilíndricas que tensionan y mantienen las fibras en la posición requerida. Se cuenta también con un dispositivo capaz de generar un escurrimiento a la salida de la batea para evitar arrastrar resina en exceso.

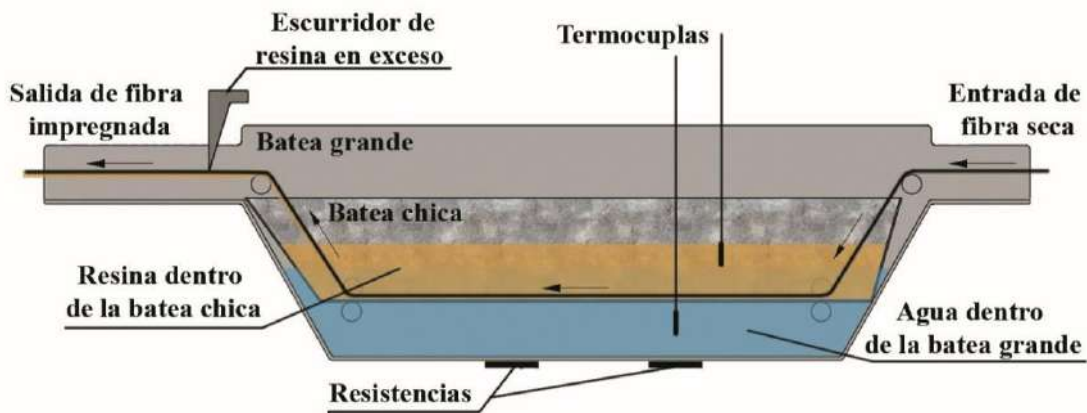


FIGURA 6.9. VISTA EN CORTE DEL SISTEMA DE DOBLE BATEA

Luego de abandonar la batea, las fibras alcanzan el determinado ancho de banda en el rodillo devanador que se mueve en el sentido longitudinal del tubular (sentido del mandril); para luego generar el enrollamiento sobre el mandril con el ángulo establecido. El siguiente esquema muestra un proceso de laminación simplificado que sirve para entender el patrón de fibras al final de la laminación.

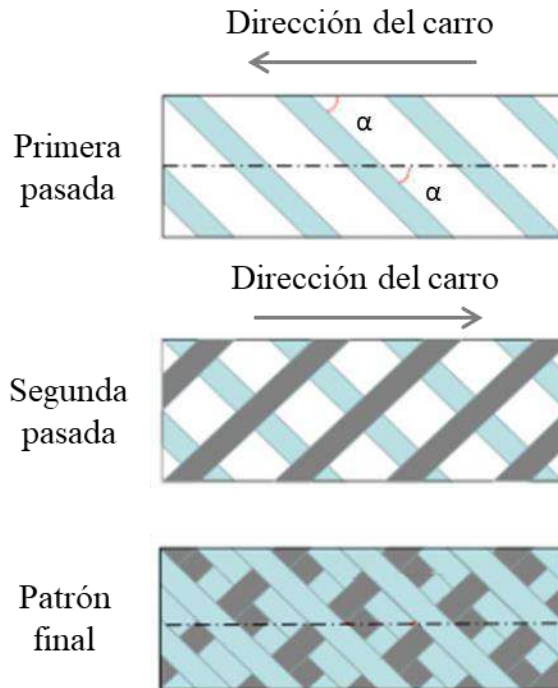


FIGURA 6.10. PATRÓN DE LAMINACIÓN DE TUBULARES POR LA TÉCNICA DE FILAMENT WINDING

Los movimientos del equipo son controlados por un software comercial, Match3, que es alimentado con el código G. Este código contiene la información necesaria para controlar los 4 grados de libertad de movimiento del equipo: el movimiento lateral del carro, la velocidad de rotación del mandril, el ángulo de rotación del devanador y la distancia entre el devanador y el mandril. Este último parámetro se mantiene fijo en 40 mm por tratarse de la fabricación de un tubular. La generación del código se hace en base a las siguientes condiciones iniciales: longitud de tubo requerido, diámetro de mandril, distancia entre devanador y mandril, velocidad de giro del mandril y coeficiente de roce. Además, se debe fijar las variables de proceso como el ángulo deseado en cada capa, el ancho de banda y especificar el uso o no de pines. Las especificaciones utilizadas para procesar el tubular se muestran en la Tabla 6.1.

TABLA 6.1. VARIABLES DE PROCESAMIENTO

Longitud deseada del tubo	700 mm
Diámetro del mandril	2"
Distancia entre devanador y mandril	40 mm
Velocidad de giro del mandril	2000 mm/min
Coefficiente de roce	0,3
Ángulo deseado	54,55°
Ancho de banda	16 mm
Uso de pines	Sí

El ancho de banda es el medido por el arreglo de mechas a la salida del devanador y dependerá de la tensión de las fibras y del ángulo a utilizar.

6.4.2.1. CURADO DE TUBOS

El curado del tubular se llevó a cabo en un horno a temperatura controlada. Para ello, se desmonta el mandril del equipo de *filament winding* y se lo coloca dentro del horno sobre un dispositivo que lo mantiene en posición horizontal y le permite girar sobre sí mismo para de evitar el escurrimiento de la resina. El ciclo de curado se presenta en la Tabla 6.2.

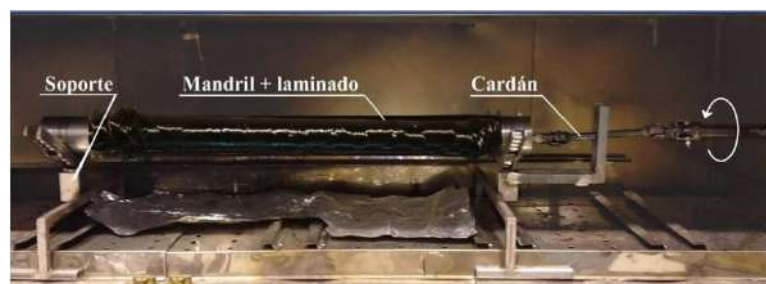


FIGURA 6.11. DISPOSITIVO QUE PERMITE EL GIRO DEL MANDRIL SOBRE SÍ MISMO EN EL HORNO

TABLA 6.2. CICLO DE CURADO DEL TUBULAR

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	140	120
2	180	70

Mediante este proceso se obtuvo un prototipo de 60 cm de largo, 2" de diámetro interno y 4 mm de espesor.



FIGURA 6.12. TUBULAR SISTEMA CB

6.4.3. CARACTERIZACIÓN DEL TUBULAR

6.4.3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Para caracterizar las propiedades fisicoquímicas del tubular se determinó el contenido de fibra por calcinación, la temperatura de transición vítrea mediante calorimetría y la porosidad. Los resultados se resumen en la Tabla 6.3.

TABLA 6.3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL TUBULAR

Propiedad del material	Tubular CB
Contenido de fibra (%)	65
Tg (°C)	127
Porosidad (%)	0,3

El contenido de fibra es levemente menor al valor esperado 70-75 %. Esto podría deberse a variaciones en la temperatura del baño que aumentaron el arrastre de resina por parte de las fibras.

El valor de la Tg también es menor al obtenido en las placas estudiadas en el Capítulo 5. Esto podría corregirse mejorando las condiciones de mezclado de los componentes de la formulación y modificando el ciclo de curado.

El prototipo obtenido presenta una muy baja porosidad, superando los estándares utilizados en la industria.

6.4.3.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

En la Tabla 6.4 se comparan los resultados obtenidos para el comportamiento mecánico con los valores de un tubular comercial de producción nacional.

TABLA 6.4. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL TUBULAR CB CON UNO COMERCIAL

Propiedad del material	Tubular CB	Tubular comercial
Resistencia a la tracción (MPa)	45,7	72,4
Módulo en tracción (MPa)	9.401	13.790
Resistencia a la flexión (MPa)	96	131
Módulo en flexión (MPa)	9.227	16.547
Resistencia al corte interlaminar (MPa)	25	35

En general, las propiedades obtenidas son entre el 30 y 40% menores a las que presenta un tubular comercial. Esto puede deberse a que se obtuvo un contenido de fibra menor al esperado, lo que puede afectar significativamente las propiedades mecánicas del material [7]–[9]. Por otra parte, el curado

incompleto de la matriz también genera una caída en el comportamiento mecánico.

6.5. CONCLUSIONES

En este capítulo se realizó un estudio de la procesabilidad del sistema CB y como resultado se obtuvo un rango de temperatura para el procesamiento (entre 51 y 57°C) en el cual el sistema no reacciona y por lo tanto no modifica significativamente su viscosidad. Esto significa una ventaja competitiva en comparación a los sistemas comerciales empleados actualmente.

Además, se obtuvo un prototipo de tubular de 2" de diámetro, 4 mm de espesor de pared y 60 cm de longitud cuyas propiedades se acercan a lo requerido para un producto comercial. La experiencia recogida en el procesamiento y caracterización del primer prototipo establecen los puntos a optimizar. En primer lugar, con el objetivo de alcanzar la temperatura de transición vítrea deseada deberá mejorarse el proceso de mezclado mediante la implementación de agitación mecánica. Además, se deberá incrementar levemente la temperatura de batea para mejorar la impregnación y se deberá analizar con más detalle el proceso de curado de modo de poder alcanzar una mayor Tg.

6.6. REFERENCIAS

- [1] P. K. Mallick, "Fiber-Reinforced Composites : Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition," Nov. 2007, doi: 10.1201/9781420005981.
- [2] M. Quanjin, R. M. Rejab, J. Kaige, and M. N. Harith, "Filament winding technique, experiment and simulation analysis on tubular structure Related content Filament winding technique, experiment and simulation analysis on tubular structure," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 342, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/342/1/012029.
- [3] C. Colombo and L. Vergani, "Optimization of filament winding parameters

for the design of a composite pipe,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 148, pp. 207–216, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2018.04.056.

[4] J. T. Evans and A. G. Gibson, “Composite angle ply laminates and netting analysis,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 458, no. 2028, pp. 3079–3088, Dec. 2002, doi: 10.1098/rspa.2002.1066.

[5] IAPG, “Prácticas Recomendadas del Uso de cañerías de ERFV (Epoxi Reforzado con Fibra de Vidrio) en instalaciones de superficie,” 2017.

[6] S. V Hoa, *Principles of the manufacturing of composite materials*. 2009.

[7] L. Zhao, S. C. Mantell, D. Cohen, and R. McPeak, “Finite element modeling of the filament winding process,” *Compos. Struct.*, vol. 52, no. 3–4, pp. 499–510, May 2001, doi: 10.1016/S0263-8223(01)00039-3.

[8] D. Cohen, S. C. Mantell, and L. Zhao, “The effect of fiber volume fraction on filament wound composite pressure vessel strength,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 32, no. 5, pp. 413–429, Jan. 2001, doi: 10.1016/S1359-8368(01)00009-9.

[9] M. S. El-Wazery, M. I. El-Elamy, and S. H. Zoalfakar, “Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polyester Composites,” *Int. J. Appl. Sci. Eng.*, vol. 14, p. 121, 2017, doi: 10.6703/IJASE.2017.14(3).121.

CAPÍTULO 7.
MODELADO DE LA ABSORCIÓN DE AGUA DE
MATRICES EPOXI

7.1. OBJETIVO

Predecir la respuesta en servicio de matrices de sistemas epoxi en contacto con agua.

7.2. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con los estudios realizados (Capítulos 3 y 4), el deterioro de los tubulares de ERFV en condiciones de servicio es gobernado por tres procesos: difusión de especies de bajo peso molecular en la interfase y la matriz, degradación química y pérdida al fluido transportado de especies presentes en el material. El modelado de estos tres procesos en forma acoplada permitiría:

- Establecer la evolución del comportamiento mecánico durante la vida en servicio.
- Especificar procedimientos para determinar la vida residual según las condiciones de operación.
- Definir los planes de inspección de acuerdo con criterios de avance del deterioro.
- Evitar una parte de las fallas catastróficas que generan impacto económico por la pérdida de producción y, en ciertas circunstancias, daño ambiental.

Los mecanismos que controlan el proceso de deterioro se inician a partir de la difusión en el compuesto de especies presentes en el medio. Si bien cualquier especie que difunda generará algún tipo de efecto, el agua es la principal causa de deterioro de los tubulares comerciales utilizados en la producción de petróleo. Durante décadas, se han desarrollado diferentes modelos con el objetivo de predecir el fenómeno de ingreso de humedad en los compuestos poliméricos. El modelo de difusión clásico, desarrollado por Fick en 1855 [1], es el más utilizado para predecir la difusión de agua en materiales poliméricos, al menos para tiempos relativamente cortos en comparación con

los resultados presentados en los Capítulos 3 y 4. La primera ley de difusión de Fick se basa en la hipótesis de que para un medio isotrópico, la velocidad de difusión a través de cualquier sección transversal es directamente proporcional al gradiente de concentración normal a él y se representa cuantitativamente como:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Ec. 7.1}$$

donde J es el flujo difusivo, C la concentración y D el coeficiente de difusión.

La segunda ley de Fick es considerada la ley fundamental de difusión que predice la forma en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo. Cuando la difusión ocurre en una dimensión y el coeficiente de difusión es independiente de la concentración se puede expresar como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 7.2}$$

El comportamiento típico de Fick aplicado a la absorción de agua en matrices poliméricas se muestra en la Figura 7.1, el mismo se puede dividir en dos partes: una región lineal inicial que es consecuencia del coeficiente de difusión independiente de la concentración y una región de saturación en la que no se absorbe más humedad aun cuando la muestra se mantenga en la misma condición durante largo tiempo. Si bien este comportamiento es comúnmente reportado en bibliografía para caracterizar en forma genérica la difusión de agua en matrices y compuestos poliméricos [2]–[5], por lo general resulta inadecuado para explicar el proceso de difusión a nivel molecular. Alfrey *et al.* [6] propusieron tres tipos distintos de procesos de difusión en materiales poliméricos. Esta clasificación se basó en las tasas relativas de difusión de moléculas penetrantes y relajación de cadenas poliméricas. La primera categoría es la de difusión de Fick en la que la tasa de relajación es mucho más alta que la de difusión. La difusión no Fickiana se incluye en la segunda categoría

en la que la tasa de relajación es casi la misma que la tasa de difusión. La tercera categoría pertenece a un caso en el que la tasa de relajación es mucho menor que la de difusión. Este comportamiento no Fickiano se debe a diferentes razones, como al hinchamiento del material, el desarrollo de grietas y huecos y, en el caso de compuestos, a la difusión de la humedad a lo largo de la interfase fibra-matriz [7].

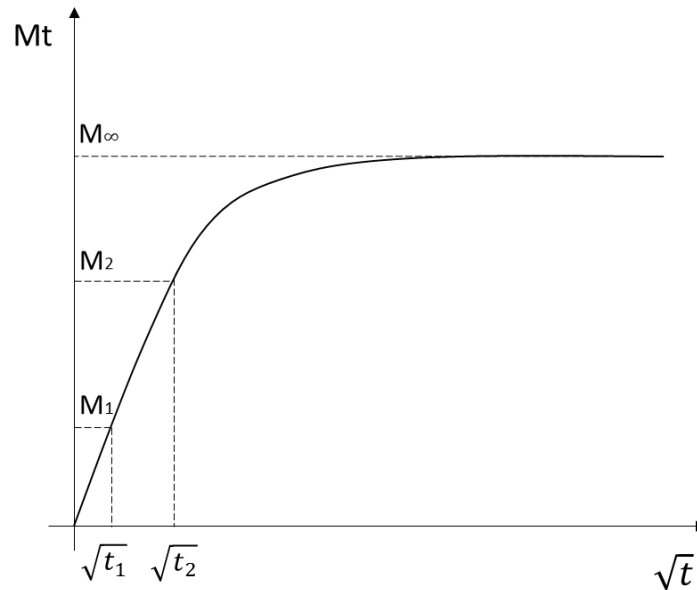


FIGURA 7.1. MODELO TÍPICO DE DIFUSIÓN LINEAL DE FICK

En la Figura 7.2 se muestran diferentes curvas de absorción de humedad no Fickianas observadas en matrices y compuestos poliméricos.

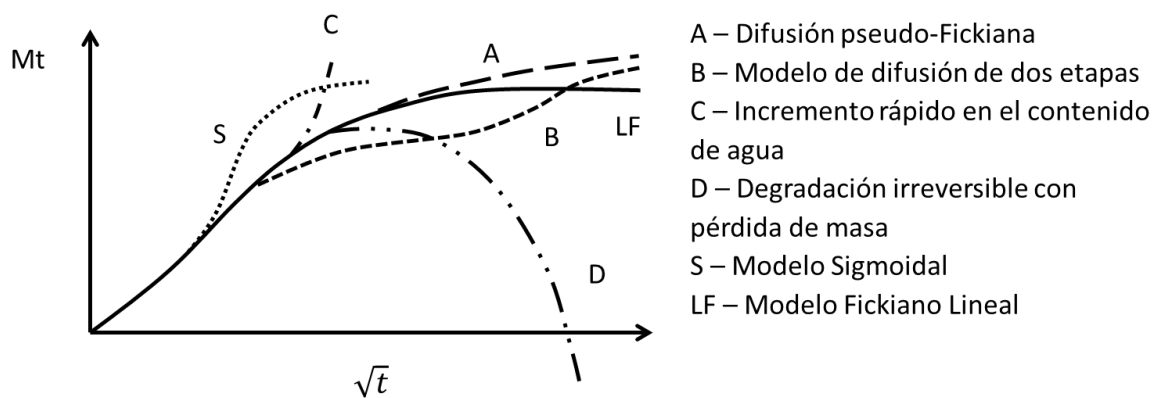


FIGURA 7.2. MODELOS TÍPICOS FICKEANOS Y NO FICKEANOS [8]

La curva "A" muestra la difusión pseudo-Fickiana en la que nunca se logra el verdadero equilibrio. La curva se puede dividir en dos regiones lineales: la región inicial es similar a la curva de Fick y la otra región tiene una pendiente más baja pero distinta de cero. Este comportamiento se observa principalmente en compuestos poliméricos en los que tanto la fibra como la matriz absorben humedad [9].

La curva "B" muestra el modelo de difusión de humedad de dos etapas. El modelo de difusión de dos etapas se puede describir cuantitativamente asociando la concentración de agua en el polímero al comportamiento de difusión de Fick y a la relajación de la cadena de polímero cuando estos procesos presentan diferentes constantes de tiempo.

La curva "C" muestra el caso de un rápido aumento del contenido de humedad en la matriz o el compuesto polimérico, que suele ser el resultado de un daño inducido en el material. El cual, a veces, puede provocar grandes deformaciones e incluso fallas [10], [11].

La curva "D" explica la degradación física (hinchamiento) o química (hidrólisis y lixiviación) del polímero o material compuesto que causa pérdida de peso. Este comportamiento irreversible genera la pérdida de la integridad estructural y es una amenaza de falla para una instalación [12], [13].

Por otro lado, la comprensión del proceso de degradación del agua en polímeros con grupos hidrolizables en su estructura es un desafío. Recientemente, se han realizado muchos esfuerzos para abordar el estudio y modelado de los procesos de difusión-reacción acoplados. Gautier *et al.* [14] estudió la degradación higrotérmica de matrices poliéster y propuso que el proceso implica la absorción de agua, hinchamiento, hidrólisis del éster, fisuración osmótica y lixiviación de moléculas pequeñas. También estudiaron la nucleación de fisuras osmóticas, que se produce por una separación de fases

entre el polímero y moléculas orgánicas solubles en agua, producto de la hidrólisis. Un modelo cinético más detallado para la hidrólisis del éster de una red de poliéster casi ideal basada en macrodioles fue desarrollado por Verdú [15], [16] incluyendo el efecto autocatalítico del ácido carboxílico resultante de la reacción. Nishida *et al.* [17] propusieron un modelo de la hidrólisis autocatalítica de poliésteres alifáticos que es capaz de predecir cambios en el número y peso molecular promedio. Sin embargo, no hay suficientes estudios de degradación a largo plazo donde las conversiones de hidrólisis son altas y se esperan pérdidas de masa.

En este capítulo, se propone describir el comportamiento de absorción de sistemas epoxi propuestos en el Capítulo 5 – Desarrollo de tubulares para alta temperatura mediante la implementación de un modelo basado en la combinación de los procesos de difusión y relajación de la red polimérica [18]. Por otro lado, implementar el modelo desarrollado por Yaugobi *et al.* [19], el cual se basa en un esquema fenomenológico de reacción-difusión para el sistema epoxi-anhídrido expuesto a distintos niveles de humedad relativa a cortos tiempos, con el objetivo de corroborar su capacidad predictiva a tiempos largos.

7.3. EXPERIMENTAL

Para la implementación de los modelos se utilizó la herramienta COMSOL Multiphysics 5.5®.

En la primera parte del capítulo se presenta la implementación de un modelo de difusión y relajación sin reacción química para ajustar el comportamiento de los sistemas epoxi propuestos para utilizar en tubulares de alta temperatura libres de amina (Capítulo 5). Los ensayos gravimétricos, como se indicó en el Capítulo 5, se realizaron sumergiendo probetas de 1,3x12x60 mm³ en agua destilada a 22, 65, 80 y 93 °C.

En la segunda parte de este capítulo se presenta la implementación del modelo propuesto por Yagoubi [19], que acopla los procesos de difusión e hidrólisis, para obtener parámetros que permitan predecir el deterioro del sistema epoxi-anhídrido utilizado como matriz en tubulares comerciales. Los resultados experimentales fueron reportados por Capiel *et al.* [20].

En ambos modelos, los parámetros fueron optimizados mediante el método de algoritmos genéticos. El mismo fue implementado en el entorno MatLab®, utilizando el plugin LiveLink™ de Comsol Multiphysics® para integrar la evaluación individual de soluciones mediante el método de Elementos Finitos (FEM).

7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.4.1. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS

Los algoritmos genéticos son técnicas de búsqueda y optimización que tratan de replicar el modelo de selección natural que propuso Darwin. Este modelo básicamente dice que, dentro de una población, los individuos que sobreviven son aquellos que están más adaptados al medio. Particularmente, el problema a resolver en este capítulo será el conjunto de ecuaciones diferenciales que describa la absorción de agua dentro de los materiales estudiados. Dentro del conjunto de parámetros a optimizar se encuentra, por ejemplo, el coeficiente de difusión.

La estructura de un algoritmo genético es la siguiente:

1. Se genera una población inicial de individuos, cada uno de los cuales representa una solución factible al problema dado. Los individuos pueden representarse como un conjunto de parámetros (genes), los cuales agrupados forman un arreglo de valores (a menudo referida como cromosoma). En este caso, la población fue generada de manera aleatoria.

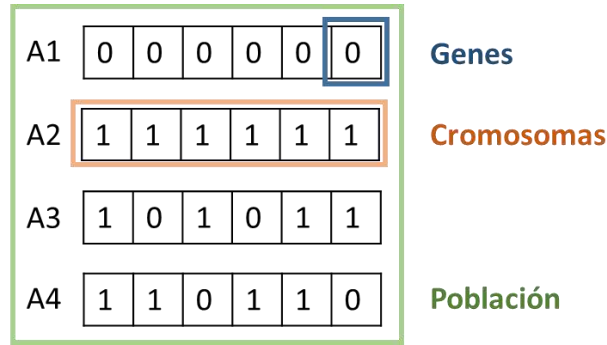


FIGURA 7.3. CONFORMACIÓN DEL CONJUNTO DE SOLUCIONES EN ALGORITMOS GENÉTICOS

2. Fase de evaluación: una vez generada la población, los individuos son evaluados con una función *fitness*, que les asigna una puntuación en función de qué tan buena sea la solución encontrada para el problema dado. En este caso, la función encuentra los valores numéricos de absorción de agua correspondientes a los tiempos experimentales mediante FEM y calcula el error por suma de cuadrados de la regresión (SCR) (Ec. 7.3).

$$error = \sum_0^n (w_{exp} - w_{num})^2 \quad \text{Ec. 7.3}$$

donde n es el tamaño de la población, w_{exp} es el porcentaje de absorción de agua experimental y w_{num} es el porcentaje de absorción de agua calculado numéricamente con cualquiera de los modelos presentados en las secciones siguientes.

3. Fase de selección: se seleccionan los individuos más aptos de la población para que se crucen y pasen sus genes a la próxima generación. Un porcentaje de la población nueva se seleccionó por el modelo de selección elitista, donde se fuerza a que los mejores individuos de la población en el tiempo t sean seleccionados como padres. Para el otro porcentaje de la población se utilizó la selección por torneos, la cual consiste en realizar competencias o torneos entre subgrupos de individuos escogidos al azar. De cada torneo se selecciona el mejor individuo, y se repite el proceso hasta que el número de individuos seleccionados coincida con el tamaño de la población.

Una vez que se seleccionan los padres, sus cromosomas se combinan, utilizando operadores de cruce y mutación.

4. Fase de cruce: si bien existen diversos operadores de cruce, en este caso, para realizar el entrecruzamiento se toman dos padres seleccionados y se cortan sus cromosomas en una posición escogida al azar, para producir dos sub-arreglos iniciales y dos sub-arreglos finales. Luego, se intercambian los sub-arreglos finales, produciéndose dos nuevos cromosomas completos (Figura 7.4 a). Ambos descendientes heredan genes de cada uno de los padres. Este operador se conoce como operador cruce basado en un punto.

5. Fase de mutación: se introducen mutaciones (pequeños cambios) en genes de ciertos individuos de la nueva población de manera aleatoria (Figura 7.4 b). La mutación ocurre para mantener la diversidad dentro de la población y prevenir la convergencia prematura. La probabilidad de genes mutados dentro de la población fue de 0,04, mientras que el cambio que se le hizo a los genes seleccionados aleatoriamente fue un valor aleatorio entre $\pm 0,03\%$ respecto al valor original.

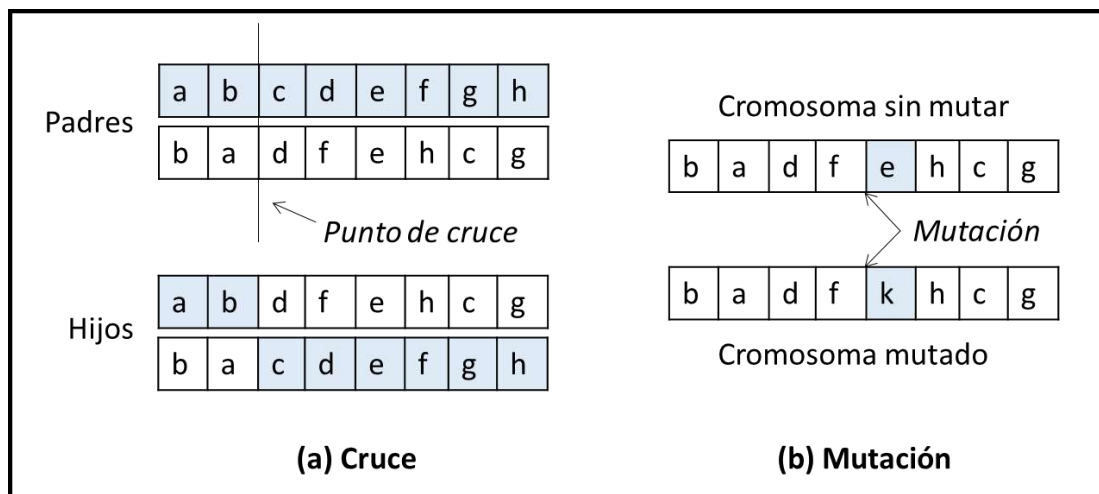


FIGURA 7.4. OPERACIONES BÁSICAS EN ALGORITMOS GENÉTICOS

6. Luego, se obtiene una nueva generación. El proceso se repite formando un nuevo conjunto de soluciones candidatas que son sometidas a una ronda de evaluación de aptitud. Los individuos que han empeorado, o no han

mejorado suficientemente, son eliminados; pero por puro azar, las variaciones aleatorias introducidas en la población pueden haber mejorado algunos individuos, convirtiéndolos en mejores soluciones del problema. Esta característica de los algoritmos evolutivos permite evitar que la solución se estanque en mínimos locales. Las expectativas son que la aptitud media de la población se incrementa en cada ronda y, por tanto, repitiendo el proceso pueden descubrirse soluciones muy buenas del problema.

7. Los algoritmos genéticos deberían finalizar cuando se alcanza una solución óptima, pero como esta solución es desconocida se utilizan diversos criterios de detención. En este caso, como criterio de parada se fijó el máximo de repeticiones en 500.

A continuación, en la Figura 7.5 se ilustra el diagrama de flujo de un algoritmo genético.

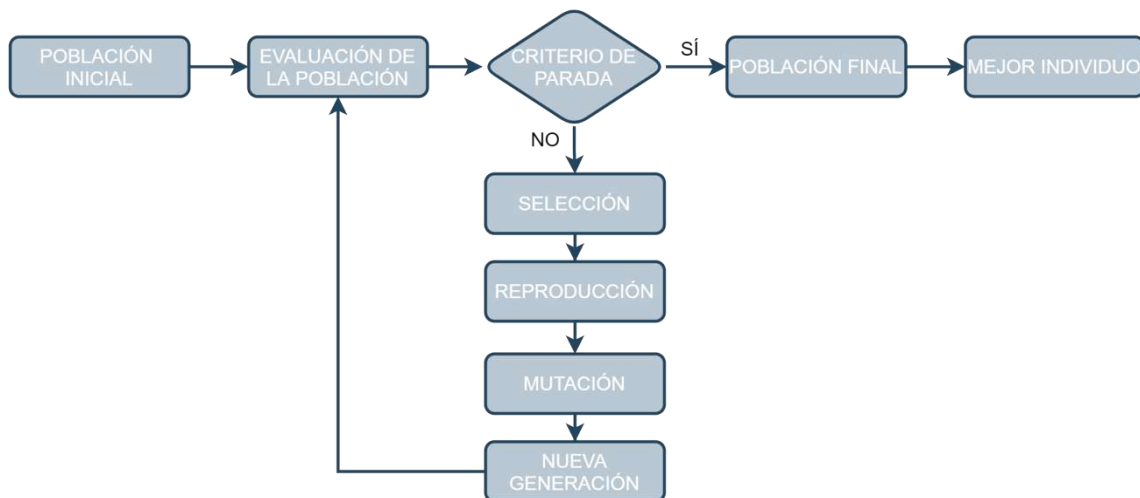


FIGURA 7.5. DIAGRAMA DE FLUJO DE UN ALGORITMO GENÉTICO

7.4.2. MODELO DIFUSIÓN-RELAJACIÓN

Según el análisis realizado en el Capítulo 5, el proceso de absorción de agua de los sistemas propuestos se ven influenciados por la difusión de Fick y la relajación polimérica. Es decir, que podrían ser calificadas como la curva “B” de la Figura 7.2, el modelo de difusión de humedad de dos etapas. Según este

modelo para obtener el porcentaje de absorción de agua total (M_t), deben adicionarse los aportes de los dos comportamientos mencionados.

$$M_t = M_F + M_R \quad \text{Ec. 7.4}$$

donde M_F es el aporte de la difusión, mientras que el de la relajación es M_R . La difusión está gobernada por la segunda Ley de Fick (Ecuación 7.6), mientras que el proceso de relajación se define, en este caso, según la Ecuación 7.7 propuesta por Berens [21].

Considerando condiciones isotérmicas, las ecuaciones que gobiernan el modelo se resumen a continuación:

Ecuación de conservación:

$$\frac{\partial M_t}{\partial t} = \frac{\partial M_F}{\partial t} + \frac{\partial M_R}{\partial t} \quad \text{Ec. 7.5}$$

Ecuaciones constitutivas:

Ley de Difusión

$$\frac{\partial M_F}{\partial t} = \text{div}(D\nabla M_F) \quad \text{Ec. 7.6}$$

Ecuación de Relajación

$$\frac{d(M_R)}{dt} = k_i(M_{\infty,R} - M_R) \quad \text{Ec. 7.7}$$

$M_{\infty,R}$ es la absorción final aportada por un proceso de relajación con una constante de velocidad de primer orden k_i .

La Ecuación 7.4 se representa en la Figura 7.6. La parte lineal inicial de la curva es idéntica a la curva de Fick y, por lo tanto, se puede decir que la relajación polimérica no influye en ella, mientras que sí juega un papel decisivo

en la determinación de la segunda parte, en la que la velocidad de difusión disminuye para alcanzar la saturación.

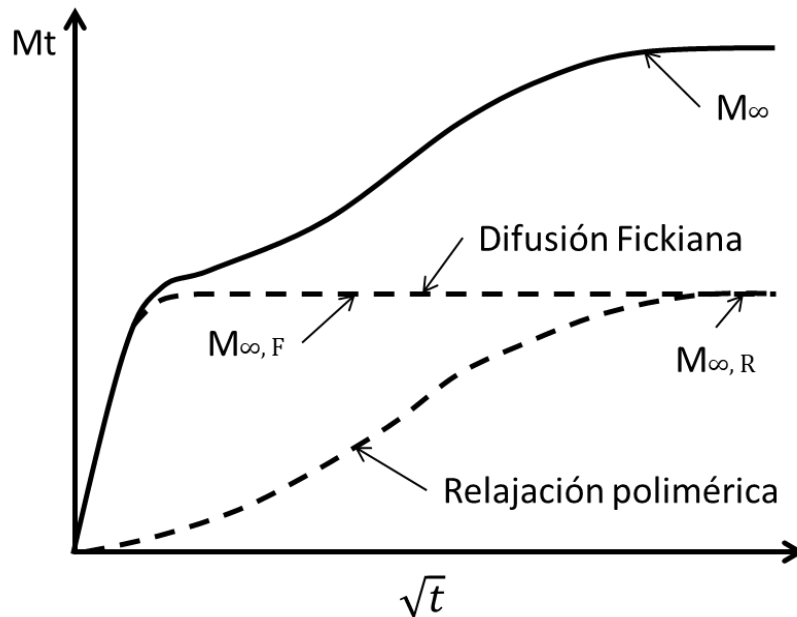


FIGURA 7.6. CURVAS GRAVIMÉTRICAS TEÓRICAS QUE MUESTRAN EL EFECTO COMBINADO DE LA DIFUSIÓN DE FICK Y LA RELAJACIÓN POLIMÉRICA [22].

Para obtener M_t se implementó un modelo en COMSOL Multiphysics 5.5[®]. El mismo resuelve la segunda ley de Fick (Ec. 7.6) y la ecuación diferencial de relajación (Ec. 7.7) en simultáneo mediante el método de elementos finitos. Asumiendo que el ancho y largo de la probeta se pueden considerar infinitos, la simulación se llevó a cabo en una dirección (1D). La relevancia de esta suposición fue confirmada por simulaciones bidimensionales de la segunda ley de Fick que muestran que la diferencia relativa en la absorción de masa máxima es inferior al 3% (Anexo I). Considerando la condición de simetría, se modeló el proceso a lo largo de la mitad del espesor. El esquema de la geometría y las condiciones de Dirichlet y Neumann se muestran en la Figura 7.7. Se utilizó una malla con 162 elementos lineales.

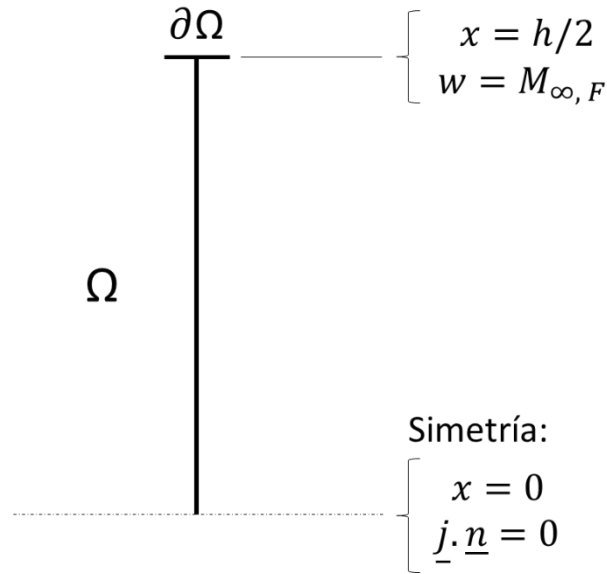


FIGURA 7.7. REPRESENTACIÓN DE LA GEOMETRÍA Y LAS CONDICIONES DE BORDE CONSIDERADAS PARA LA IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA DEL MODELO DIFUSIÓN-RELAJACIÓN

Los valores iniciales utilizados son los siguientes (Ecuación 7.8):

$$\begin{aligned} M_F &= 0 & \forall M \in \Omega, & \quad t = 0 \\ M_R &= 0 & \forall M \in \Omega, & \quad t = 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. 7.8}$$

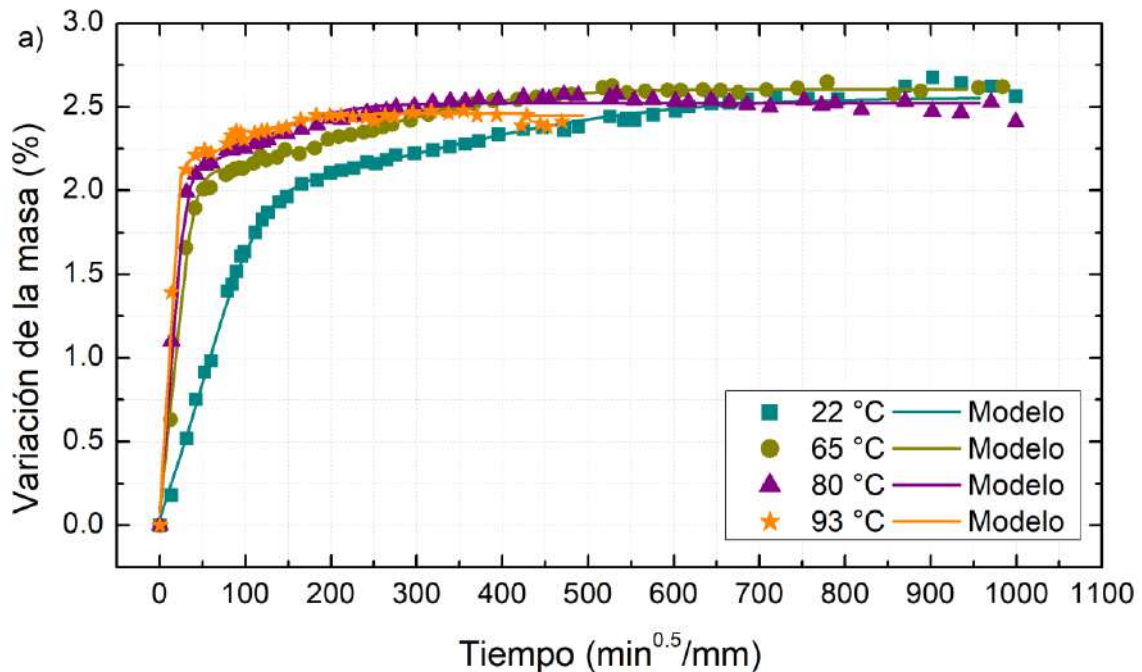
Para cada condición experimental, se simuló la evolución de los campos de concentración M_F y M_R . Luego, despreciando el hinchamiento del material, se puede obtener m_w como:

$$m_w = \frac{\Delta m}{M_0} = \frac{PM_w \int_{\Omega} (M_T) dV}{\rho_0 \cdot V_0} \quad \text{Ec. 7.9}$$

donde, Δm es la variación de masa consecuencia de la absorción de agua dentro de la probeta. Es decir, la integración en el dominio Ω de la suma del agua que ingresa a la probeta difundiéndose y la que ingresa como consecuencia del proceso de relajación. M_0 es la masa inicial de la probeta y puede ser calculada como el producto entre la densidad (ρ_0) y el volumen inicial de la probeta (V_0). $PM_w = 18 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ es la masa molar del agua.

Luego, el modelo debe ser alimentado con el siguiente set de parámetros para cada condición de temperatura: coeficiente de difusión (D), las absorciones de equilibrio, correspondientes a la difusión ($M_{\infty,F}$) y a la relajación ($M_{\infty,R}$), y la constante de velocidad relacionada con la relajación (k_i). La optimización de estos parámetros se realizó mediante el método de algoritmos genéticos, explicado en la Sección 7.4.1.

A partir de los parámetros óptimos se obtuvo la variación de la masa en función del tiempo para cada temperatura y sistema estudiado. En la Figura 7.8 se comparan los resultados numéricos con los experimentales. Vale aclarar que los ajustes se realizaron para los sets de datos correspondientes a cada temperatura ensayada y en la zona en la que las curvas gravimétricas se pueden asociar al modelo de absorción de dos etapas, es decir que no se incluyó la etapa de disminución de masa que se observó a 93 °C. La Figura 7.8 a) muestra el ajuste para el sistema A, mientras que la 7.8 b) la del sistema B.



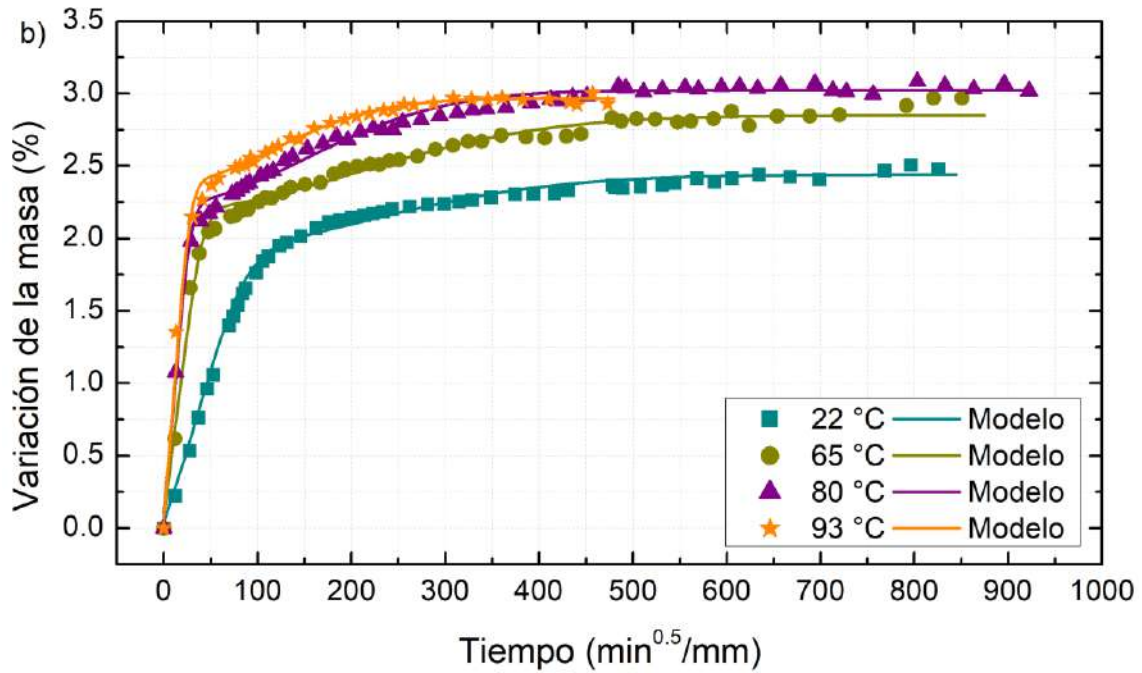


FIGURA 7.8. AJUSTE DE LAS CURVAS GRAVIMÉTRICAS A DISTINTAS TEMPERATURAS CON EL MODELO DE DIFUSIÓN-RELAJACIÓN. A) SISTEMA A Y B) SISTEMA B

Los parámetros optimizados para cada curva de cada sistema químico se resumen en la Tabla 7.1, para determinar la calidad del ajuste se calculó el coeficiente de determinación (R^2) mediante la siguiente expresión:

$$R^2 = 1 - \frac{error}{(Y - \bar{Y})^2} \quad \text{Ec. 7.10}$$

Donde el *error* es el calculado en la Sección 7.4.1, Y es la variable experimental e \bar{Y} su promedio.

TABLA 7.1. PARÁMETROS DEL MODELO DE DIFUSIÓN DE HUMEDAD DE DOS ETAPAS

	T (°C)	D (m ² /s)	M _{∞,F} (%)	M _{∞,R} (%)	k _i (min ⁻¹)	R ²
A	22	2,37E-13	1,986	0,567	3,62E-06	0,997
	65	2,13E-12	2,092	0,514	7,43E-06	0,999
	80	3,64E-12	2,109	0,413	2,92E-05	0,997
	93	8,41E-12	2,160	0,299	4,30E-05	0,999
B	22	4,22E-13	1,902	0,538	5,42E-06	0,997
	65	2,03E-12	2,196	0,653	6,11E-06	0,995
	80	4,14E-12	2,237	0,787	1,17E-05	0,996
	93	4,21E-12	2,376	0,592	2,18E-05	0,999

Como puede observarse, tanto D como $M_{\infty,F}$ y k_i aumentan con la temperatura en ambos sistemas. El coeficiente de difusión presentó un comportamiento del tipo Arrhenius:

$$D = \hat{D} \cdot e^{-Ea/RT} \quad \text{Ec. 7.11}$$

En la Figura 7.9 se grafican los pares de datos $\ln(D)$ vs. $1/T$ obtenidos para los sistemas A y B.

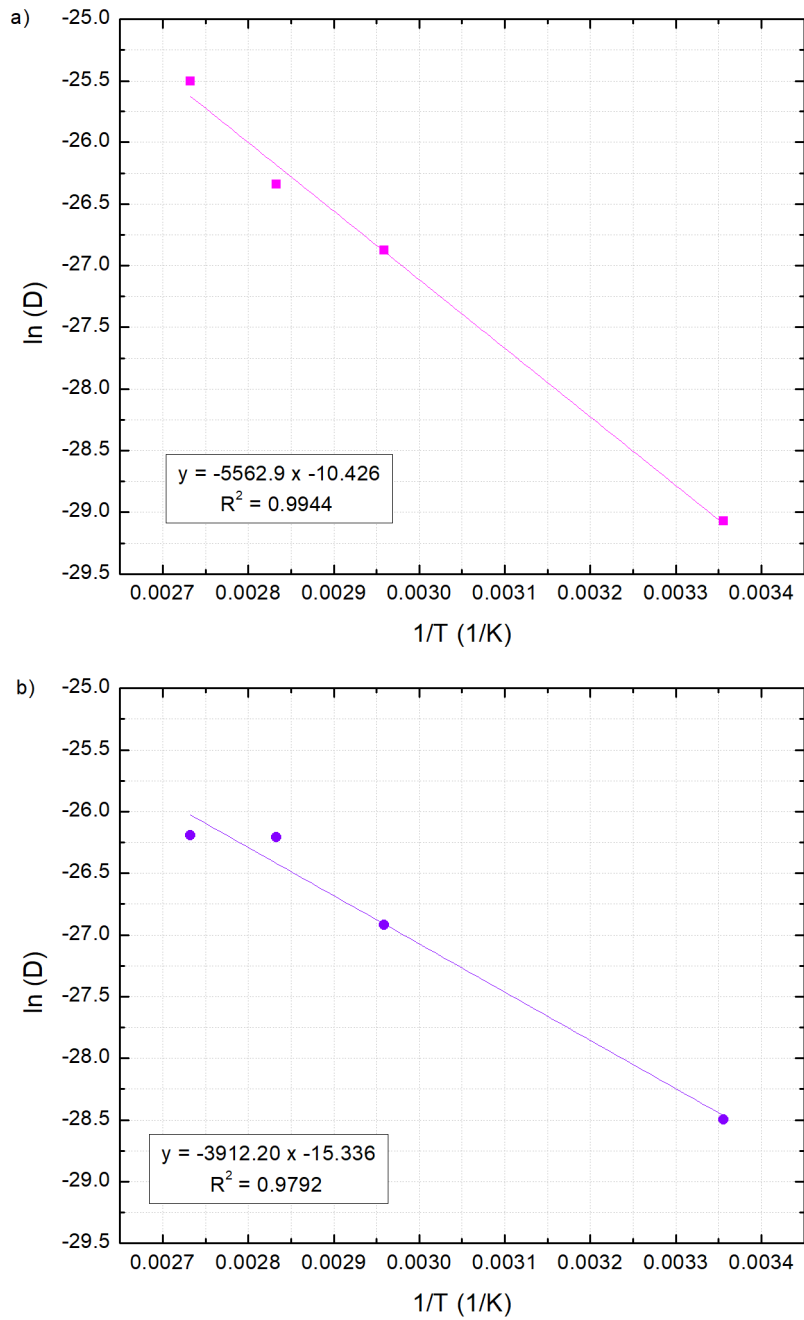


FIGURA 7.9. LN (D) VS 1/T PARA A) SISTEMA A Y B) SISTEMA B

Los valores del factor pre-exponencial (\hat{D}) y de la energía de activación (Ea) se pueden calcular a partir de la ordenada al origen y la pendiente respectivamente del ajuste lineal de las curvas de la Figura 7.9. Dichos parámetros se exhiben en la Tabla 7.2.

TABLA 7.2. PARÁMETROS DE ARRHENIUS

	\hat{D} (m ² /s)	Ea (J/mol)
A	2,965E-05	46.250
B	2,186E-07	32.526

Por otro lado, el pseudo-equilibrio asociado a la difusión se puede relacionar con el calor de disolución del agua (H_s) a partir del modelo propuesto por Merdas [23]. En el cual, S es la solubilidad del agua en el polímero (mol/m³.Pa), p es la presión de vapor de agua (Pa), H_w es la entalpía de vaporización de agua (42 kJ/mol) y ρ la densidad del polímero (kg/m³).

$$M_{\infty} = \frac{1.8 S_0 p_0}{\rho} \cdot \exp\left(\frac{-H_w - H_s}{RT}\right) \quad \text{Ec. 7.12}$$

De acuerdo con la ecuación anterior, la diferencia entre H_s y H_w es la que determina la velocidad de cambio de la absorción de equilibrio con la temperatura. Los valores de H_s obtenidos, -40,93 KJ/mol para el sistema A y -39,16 kJ/mol para el sistema B, indican la existencia de interacción entre el agua y la red polimérica lo cual permite asociar el proceso difusivo al movimiento del agua en contacto con las especies presentes en la red más que a la ocupación del volumen libre disponible (en este último caso H_s tiende a cero). Por otra parte el valor absoluto indicaría una interacción intermedia entre el agua y la red [23]. A continuación, se presenta el ajuste en la Figura 7.10:

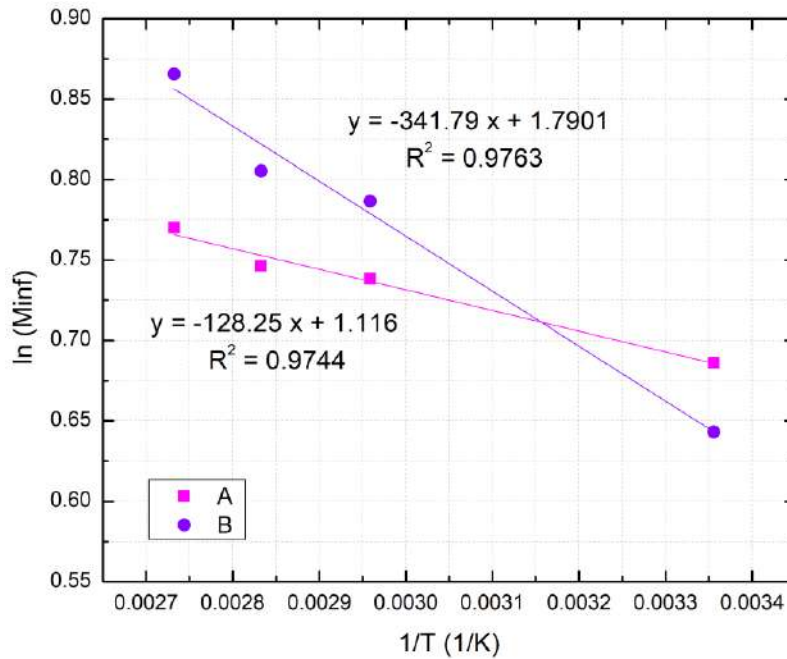


FIGURA 7.10. AJUSTE DEL MODELO DE MERDAS PARA LOS SISTEMAS A Y B

7.4.3. MODELO DIFUSIÓN-REACCIÓN

Yagoubi *et al.* [19] propone adoptar un enfoque general que consiste en modelar el transporte de agua asumiendo dos mecanismos básicos: difusión y reacción. Por tratarse de un modelo que sólo tiene en cuenta estos procesos, resulta acorde para intentar predecir hasta la tercera etapa del proceso de degradación planteado por Capiel *et al.* [24] y explicado en la introducción del Capítulo 4 – Estudio de la degradación de compuestos epoxi-anhídrido. El modelo considera que en cualquier punto del dominio Ω (Fig. 7.11) existen tres especies que pueden coexistir con su correspondiente concentración (mol/m^3):

- w : moléculas de agua libres que difunden en la red polimérica;
- R : sitio reactivo;
- Y : complejo formado por la reacción entre las moléculas de agua que difunden y los sitios reactivos.

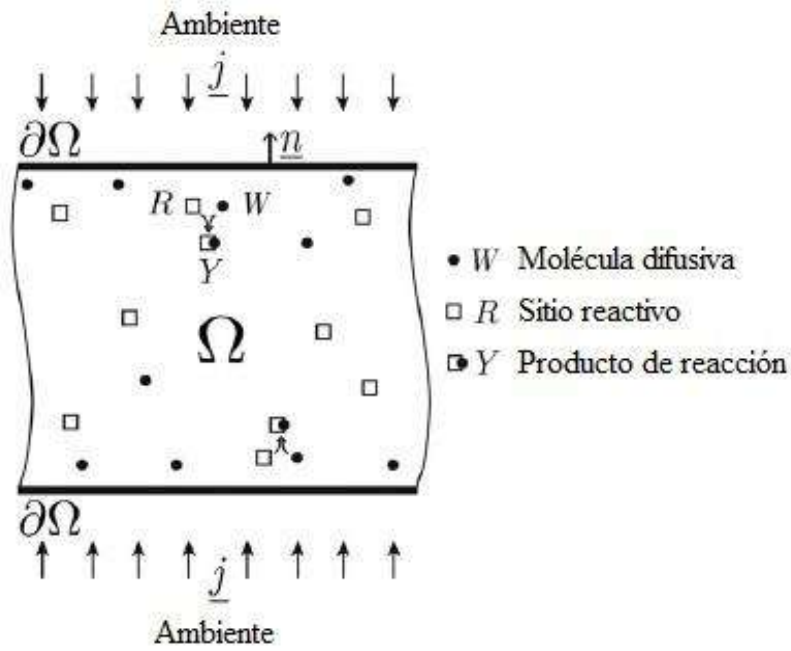


FIGURA 7.11. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA DIFUSIÓN-REACCIÓN: TRES ESPECIES DIFERENTES COEXISTEN EN EL DOMINIO Ω [19]

La cinética de formación/disociación del complejo se describe por una reacción global (r_w) que tiene en cuenta la hidrólisis del grupo epoxi y establece una reacción reversible que involucra las tres especies mencionadas:



Considerando condiciones isotérmicas, las ecuaciones que gobiernan el modelo se resumen a continuación:

Ecuaciones de conservación:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\text{div}(\underline{j}) + r_w \quad \text{Ec. 7.14}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = r_Y \quad \text{Ec. 7.15}$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = r_R \quad \text{Ec. 7.16}$$

donde \underline{j} es el flujo másico de moléculas de agua.

Ecuaciones constitutivas:

Ley de Difusión:

$$\underline{j} = -D(Y) \left[\underline{\nabla}w - \frac{w}{w_s(Y)} \underline{\nabla}w_s(Y) \right] \quad \text{Ec. 7.17}$$

$$D(Y) = D_0 + D_1 Y \quad \text{Ec. 7.18}$$

$$w_s(Y) = (S_0 + S_1 Y) P_{atm} \quad \text{Ec. 7.19}$$

donde D es el coeficiente de difusión, w_s es la concentración local máxima que el material puede absorber, S es la solubilidad, a^e es la actividad del agua en el ambiente y p_{sat} la presión de saturación de vapor en aire.

Cinéticas de reacción:

$$r_w = -k_h(T)wR + k_r(T)Y \quad \text{Ec. 7.20}$$

$$r_R = -k_h(T)wR + k_r(T)Y \quad \text{Ec. 7.21}$$

$$r_Y = k_h(T)wR - k_r(T)Y \quad \text{Ec. 7.22}$$

donde k_h y k_r son las constantes de reacción.

Una vez que se alcanza el equilibrio, el potencial químico del agua en la interfase entre el polímero y el agua es igual en ambos medios. Además, se asume que en el contorno del dominio ($\partial\Omega$) la concentración del agua sigue la siguiente ecuación:

$$w = (S_0 + S_1 Y) P_{atm} \quad \forall \underline{M} \in \partial\Omega, \quad \forall t \quad \text{Ec. 7.23}$$

Las condiciones iniciales se encuentran resumidas en la Ecuación 7.24. En primer lugar, se asume que la probeta está seca antes de comenzar los ensayos

gravimétricos. Por otro lado, se considera que el campo de los sitios reactivos es homogéneo en todo el dominio y toma el valor de R_0 .

$$\begin{aligned} w &= 0 & \forall \underline{M} \in \Omega, & \quad t = 0 \\ Y &= 0 & \forall \underline{M} \in \Omega, & \quad t = 0 \\ R &= R_0 & \forall \underline{M} \in \Omega, & \quad t = 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. 7.24}$$

Teniendo en cuenta que en una matriz epoxi-anhídrido los sitios reactivos con el agua se encuentran principalmente en los grupos éster, sabiendo las cantidades utilizadas de resina y endurecedor, es posible estimar la cantidad de sitios reactivos presentes en la probeta. Por este motivo, se asume que $R_0 = 7.100 \text{ mol/m}^3$.

El modelo fue implementado en COMSOL Multiphysics 5.5[®]. Para la ecuación de conservación de la masa (Ec. 7.14) se utilizó una ecuación diferencial parcial (EDP). Mientras que para las ecuaciones de cinética de reacción se emplearon dos ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO). Se condujo una simulación en una dirección (1D) con la geometría y las condiciones de contorno mostradas en la Figura 7.12 asumiendo que el ancho y largo de la probeta se pueden considerar infinitos (Anexo I). Nuevamente, se modeló la mitad del espesor teniendo en cuenta la condición de simetría y se empleó una malla de 162 elementos lineales.

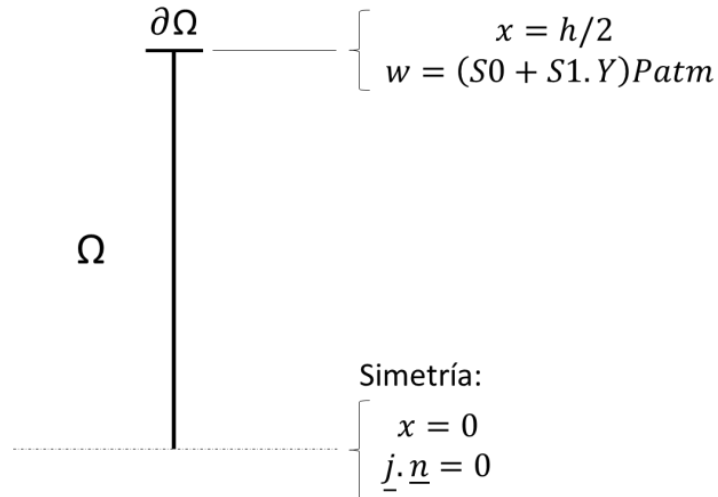


FIGURA 7.12. REPRESENTACIÓN DE LA GEOMETRÍA Y LAS CONDICIONES DE BORDE CONSIDERADAS PARA LA IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA DEL MODELO DIFUSIÓN-REACCIÓN

Para cada configuración experimental se simuló la evolución de los campos de concentración (w , Y y R). Despreciando el hinchamiento del material y de forma análoga a la Sección 7.4.1. se puede obtener m_w como:

$$m_w = \frac{\Delta m}{m_0} = \frac{PM_w \int_{\Omega} (w + Y) dV}{\rho_0 \cdot V_0} \quad \text{Ec. 7.25}$$

donde Δm es la variación de masa consecuencia de la absorción de agua dentro de la probeta, m_0 es la masa inicial de la probeta y puede ser calculada como el producto entre la densidad (ρ_0) y el volumen inicial de la probeta (V_0). $PM_w = 18 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ es la masa molar del agua.

Para la aplicación del modelo se consideró que la reacción es irreversible, por lo que la constante k_r se anuló numéricamente estableciendo su valor en cero. El resto de los parámetros del modelo (D_0, D_1, S_0, S_1, k_h) se optimizaron utilizando un *script* implementado en Matlab® similar al utilizado en el modelo de difusión-relajación. Las curvas del ajuste pueden observarse en la Figura 7.13.

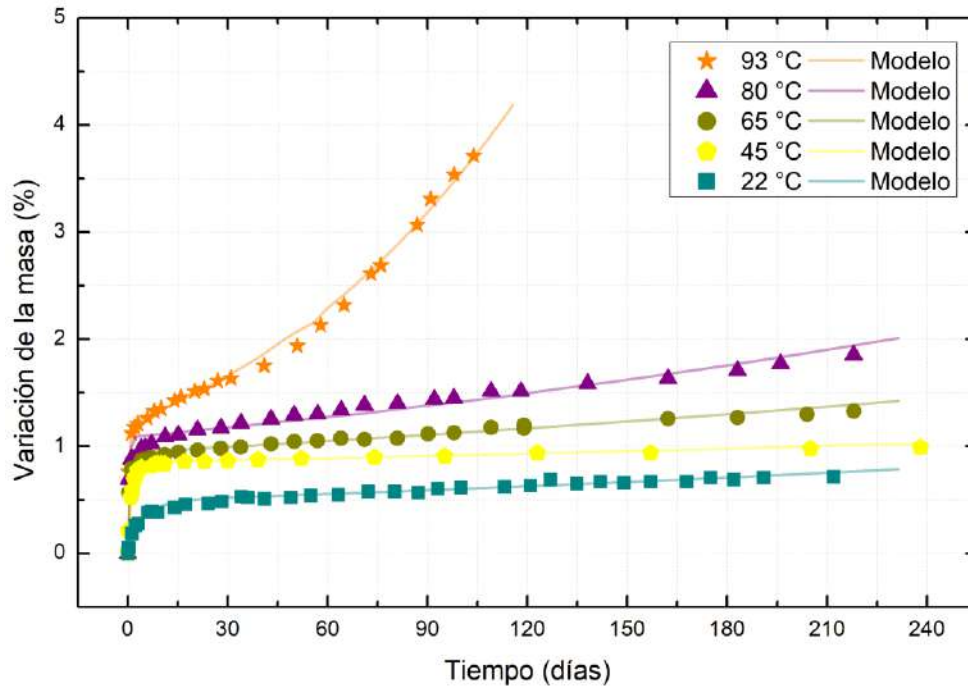


FIGURA 7.13. AJUSTE DE LAS CURVAS GRAVIMÉTRICAS DEL SISTEMA EPOXI-ANHÍDRIDO A DISTINTAS TEMPERATURA CON EL MODELO DE DIFUSIÓN-REACCIÓN

El ajuste obtenido es muy bueno para todo el rango de temperaturas, incluso habiendo empleado el modelo a largos plazos. En la Tabla 7.3 se encuentran los parámetros de ajuste para cada temperatura, el R^2 fue calculado del mismo modo que en la Sección 7.4.1.

TABLA 7.3. PARÁMETROS DEL MODELO DIFUSIÓN-REACCIÓN PARA DISTINTAS TEMPERATURAS

T (°C)	D_0 (m^2s^{-1})	D_1 ($m^5mol^{-1}s^{-1}$)	S_0 ($mol m^{-3}Pa^{-1}$)	S_1 (Pa^{-1})	k_h ($m^3mol^{-1}s^{-1}$)	R^2
21	3,82E-13	5,72E-17	14,20	2,70E-02	1,27E-14	0,987
45	1,25E-12	3,40E-14	6,07	2,97E-03	1,17E-14	0,999
65	2,53E-12	5,00E-13	2,56	2,89E-03	1,15E-14	0,978
80	3,17E-12	5,93E-13	1,56	2,42E-03	2,09E-14	0,978
93	5,61E-12	7,57E-13	1,04	3,47E-03	1,68E-14	0,989

$D(Y)$ y $S(Y)$ fueron estimados de un enfoque macroscópico en el cual ambos siguen la Ley de Arrhenius:

$$D(T, Y) = \hat{D}(Y) \cdot e^{-Ea(Y)/RT} \quad \text{Ec. 7.26}$$

$$S(T, Y) = \hat{S}(Y) \cdot e^{-Hs(Y)/RT} \quad \text{Ec. 7.27}$$

donde Ea es la energía de activación del mecanismo de transporte y Hs es el calor de disolución. En la Figura 7.14 se pueden observar los ajustes tanto para D_0 como para S_0 . Luego, $Ea = 32,11 \text{ kJ/mol}$ y $Hs = -32,95 \text{ kJ/mol}$.

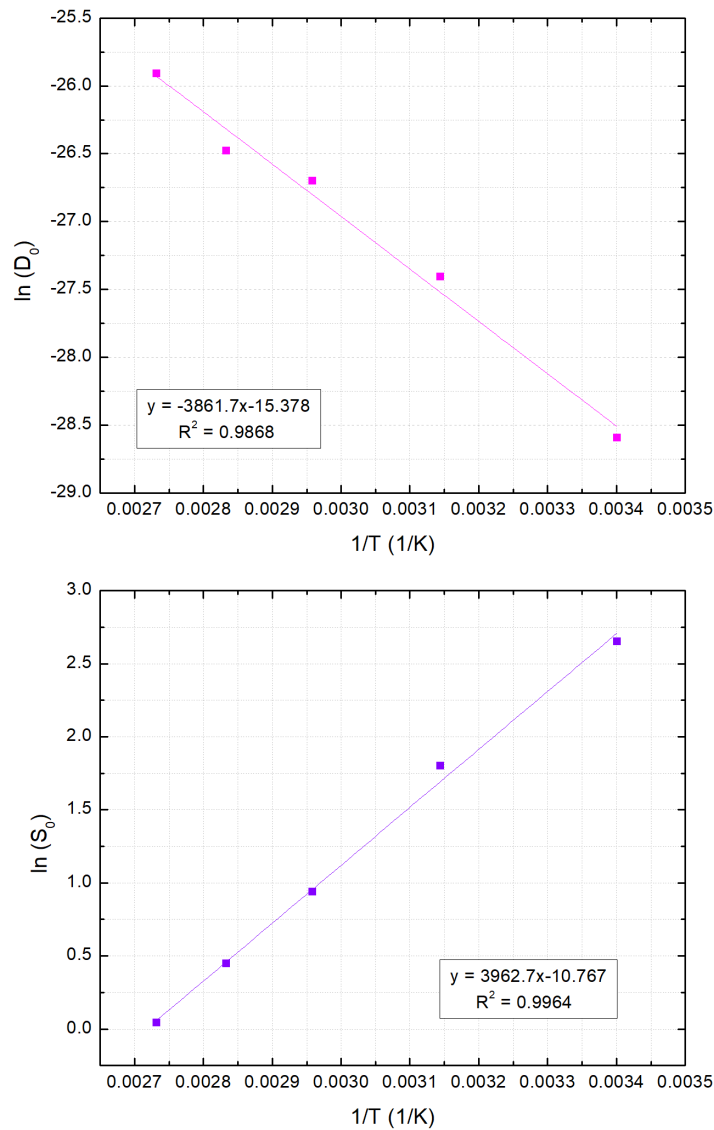


FIGURA 7.14. AJUSTE DE LOS PARÁMETROS D_0 Y S_0 A LA LEY DE ARRHENIUS

Según los resultados obtenidos, la constante de velocidad asociable a la hidrólisis de la matriz, k_h , no muestra un aumento monótono con la temperatura. Este resultado puede deberse a una serie de factores. A bajas temperaturas, hasta 65 °C, podría suponerse que la hidrólisis no genera efectos detectables en la ventana temporal analizada, este podría ser el motivo por el cual los valores obtenidos a 22 °C, 45 °C y 65 °C se muestran prácticamente invariables. Por otra parte, a 80 °C y 93 °C los valores son algo mayores a los obtenidos a baja temperatura, aunque la constante de velocidad a 93 °C es menor a la constante de velocidad a 80 °C. El comportamiento observado podría deberse a que en el modelo de Yagoubi [19] se considera la reacción de hidrólisis y su efecto en la composición de la red pero no considera la pérdida de masa consecuencia de la lixiviación de productos de degradación. De hecho, según lo visto en el Capítulo 4, la pérdida de masa a alta temperatura comienza a tiempos relativamente cortos. Por ende, la curva de incremento de peso por absorción de agua sin considerar la pérdida de masa por lixiviación, se encuentra desplazada hacia valores mayores. Los valores de k_h obtenidos son el resultado de dos procesos opuestos, el ingreso de agua y la pérdida de productos de hidrólisis, por lo cual no pueden asociarse a la cinética de hidrólisis.

En resumen, el modelo de difusión-reacción propuesto por Yaugobi [19] no resulta adecuado para describir el comportamiento de los tubulares que utilizan sistemas epoxi-anhídrido como matriz en operación.

Si bien se obtuvieron buenos ajustes de las curvas gravimétricas del sistema epoxi-anhídrido de largo plazo a distintas temperaturas, los parámetros de ajuste indicarían que el modelo es deficiente para predecir lo que ocurre en la realidad. Por lo que, sería conveniente modificarlo para que tenga en cuenta la cuarta etapa del proceso de degradación por agua del sistema estudiado, la caída de masa.

7.5. CONCLUSIONES

En este capítulo, se ha caracterizado el proceso de absorción de agua dentro de distintas matrices epoxi. A partir de la implementación de un modelo de difusión y relajación, utilizando el modelo de relajación propuesto por Berens, y aplicando la optimización de los parámetros requeridos por el modelo, fue posible obtener ajustes con R^2 mayores a 0,995 para las curvas experimentales de los sistemas A y B, estudiados en el Capítulo 5, a todas las temperaturas estudiadas. También, se obtuvieron buenos ajustes a la ley de Arrhenius para los coeficientes de difusión de ambos sistemas. A partir de los valores correspondientes a la absorción de equilibrio, se obtuvo un calor de disolución del agua de -40,93 kJ/mol para el sistema A y de -39,16 kJ/mol para el sistema B. El proceso de difusión-relajación resultó ser adecuado para describir la absorción de agua en ambos sistemas.

Por otro lado, se implementó el modelo propuesto por Yagoubi [19] que combina los procesos de difusión y reacción entre el agua y la red epoxi-anhídrido para tiempos en los cuales la hidrólisis presenta un considerable grado de avance. Si bien se obtuvo un ajuste muy bueno de los resultados experimentales, el comportamiento de la constante de velocidad de reacción, k_h , indica que el modelo no es adecuado para sistemas que sufren pérdida de masa por degradación.

7.6. REFERENCIAS

- [1] A. Fick, "Ueber Diffusion," Ann. Phys., vol. 170, no. 1, pp. 59–86, Jan. 1855, doi: 10.1002/andp.18551700105.
- [2] P. Bonniau and A. R. Bunsell, "A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites," J. Compos. Mater., vol. 15, no. 3, pp. 272–293, May 1981, doi: 10.1177/002199838101500306.

- [3] A. C. Loos and G. S. Springer, "Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air," *J. Compos. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 131–147, Apr. 1979, doi: 10.1177/002199837901300205.
- [4] C. Shirrell, "Diffusion of Water Vapor in Graphite/Epoxy Composites," in *Advanced Composite Materials—Environmental Effects*, ASTM International, 2009, pp. 21-21–22.
- [5] D. J. Buckley and M. Berger, "The swelling of polymer systems in solvents. II. Mathematics of diffusion," *J. Polym. Sci.*, vol. 56, no. 163, pp. 175–188, Jan. 1962, doi: 10.1002/POL.1962.1205616315.
- [6] T. Alfrey, E. F. Gurnee, and W. G. Lloyd, "Diffusion in Glassy Polymers.," *J. Polym. Sci. Part C*, vol. 12, pp. 249–461, 1966, doi: 10.1002/polc.5070120119.
- [7] B. C. Ray and D. Rathore, "Durability and integrity studies of environmentally conditioned interfaces in fibrous polymeric composites: Critical concepts and comments," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 209. Elsevier B.V., pp. 68–83, Jul. 01, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2013.12.014.
- [8] Y. J. Weitsman, "Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 4, pp. 617–623, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.05.022.
- [9] J. Yao and G. Ziegmann, "Water absorption behavior and its influence on properties of GRP pipe," *J. Compos. Mater.*, vol. 41, no. 8, pp. 993–1008, 2007, doi: 10.1177/0021998306067265.
- [10] V. B. Gupta, L. T. Drzal, and M. J. Rich, "The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 11, pp. 4467–4493, Nov. 1985, doi: 10.1002/app.1985.070301120.

- [11] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicolais, L. Iaccarino, and S. Roccotelli, "The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure," *Composites*, vol. 14, no. 4, pp. 387–392, Oct. 1983, doi: 10.1016/0010-4361(83)90160-X.
- [12] A. Kootsookos and A. P. Mouritz, "Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 10–11, pp. 1503–1511, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.compscitech.2003.10.019.
- [13] F. A. Ramirez, L. A. Carlsson, and B. A. Acha, "Evaluation of water degradation of vinylester and epoxy matrix composites by single fiber and composite tests," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 15, pp. 5230–5242, Aug. 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2766-z.
- [14] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, and J. Verdu, "Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 7, pp. 2481–2490, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00383-3.
- [15] E. Richaud, P. Gilormini, M. Coquillat, and J. Verdu, "Crosslink density changes during the hydrolysis of tridimensional polyesters," *Macromol. Theory Simulations*, vol. 23, no. 5, pp. 320–330, 2014, doi: 10.1002/mats.201300143.
- [16] E. Richaud and J. Verdu, *Aging behavior and modeling studies of unsaturated polyester resin and unsaturated polyester resin-based blends*. Elsevier Inc., 2019.
- [17] H. Nishida, M. Yamashita, M. Nagashima, N. Hattori, T. Endo, and Y. Tokiwa, "Theoretical prediction of molecular weight on autocatalytic random hydrolysis of aliphatic polyesters," *Macromolecules*, vol. 33, no. 17, pp. 6595–6601, 2000, doi: 10.1021/ma992102j.

- [18] A. R. Berens, "Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 1. Fickian diffusion of vinyl chloride in poly(vinyl choride)," *Polymer (Guildf).*, vol. 18, no. 7, pp. 697–704, 1977, doi: 10.1016/0032-3861(77)90237-3.
- [19] J. El Yagoubi, G. Lubineau, F. Roger, and J. Verdu, "A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption-desorption in an anhydride-cured epoxy resin," *Polymer (Guildf).*, vol. 53, no. 24, pp. 5582–5595, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.09.037.
- [20] G. Capiel, "Degradación de matrices utilizadas en cañerías epoxi-fibra de vidrio," Universidad Nacional de Mar del Plata, 2017.
- [21] A. R. Berens and H. B. Hopfenberg, "Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters," *Polymer (Guildf).*, vol. 19, no. 5, pp. 489–496, 1978, doi: 10.1016/0032-3861(78)90269-0.
- [22] X. Jiang, H. Kolstein, and F. S. K. Bijlaard, "Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced polymer composite bridge under hot/wet environment," *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 407–416, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.067.
- [23] I. Merdas, A. Tcharkhtchi, F. ThomINETTE, J. Verdu, K. Dean, and W. Cook, "Water absorption by uncrosslinked polymers, networks and IPNs having medium to high polarity," *Polymer (Guildf).*, vol. 43, no. 17, pp. 4619–4625, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00267-7.
- [24] G. Capiel, J. Uicich, D. Fasce, and P. E. Montemartini, "Diffusion and hydrolysis effects during water aging on an epoxy-anhydride system," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 153, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.030.

CAPÍTULO 8.

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

8.1. CONCLUSIONES GENERALES

La primera parte de este trabajo de tesis (Capítulos 3 y 4) pretende ser un aporte a la comprensión de los procesos de degradación que sufren los tubulares de ERFV empleados en la industria del petróleo en presencia de agua. Para ello, se analizó la influencia de la absorción del agua en sistemas comerciales epoxi amina y epoxi anhídrido. En el compuesto epoxi-amina se encontró evidencia de degradación interfacial y se demostró el impacto del pH del medio en la velocidad de degradación. En los sistemas curados con anhídrido la degradación se produce tanto en la interfase como en la matriz a temperaturas superiores a 65 °C. La degradación en este sistema sigue el mecanismo de cuatro etapas, donde interactúan los procesos de difusión, reacción de hidrólisis y liberación de especies de bajo peso molecular. A medida que aumenta la temperatura, la disminución de la velocidad de aumento de la masa que caracteriza los procesos difusivos se superpone con el aumento de la velocidad de pérdida de masa que se genera por el avance de la degradación, por lo que se dificulta la distinción de todas las etapas del mecanismo. La sinergia de la degradación por absorción de agua en la matriz y en la interfase produce un efecto crítico en el comportamiento mecánico medido en flexión. Es importante destacar que las condiciones impuestas por los ensayos de laboratorio no permiten la comparación de los tiempos indicados en los estudios realizados con lo que ocurre en operación; sin embargo, resulta destacable que la escala de tiempo utilizado permitió observar el decaimiento de las propiedades a 65 °C, lo cual permite prever que la ventana experimental cubre toda la vida de los materiales en servicio.

La segunda parte del trabajo tiene como objetivo optimizar formulaciones basadas en epoxi para desarrollar tubulares libres de aminas (Capítulo 5 y 6). Los sistemas propuestos no presentan evidencia de degradación química y exhiben una durabilidad mayor a los sistemas

comerciales cuando fueron evaluados en las mismas condiciones. Sin embargo, la pérdida de propiedades mecánicas es comparable con la del sistema epoxi-amina, lo que indicaría que existe degradación en la interfase. A su vez, el sistema presenta ventajas competitivas para el procesamiento, y si bien estas fueron corroboradas en la producción del prototipo, todavía se pueden introducir mejoras en la fabricación de modo de mejorar la competitividad del producto.

En el Capítulo 7 propuso avanzar en la predicción de los procesos de deterioro y la vida residual de las instalaciones. En consecuencia, se avanzó en el modelado del proceso de absorción de agua en distintas redes epoxi con y sin degradación química. El comportamiento de absorción de agua de los sistemas propuestos en el Capítulo 5 se ajustó adecuadamente a un proceso de difusión-relajación. Por otro lado, el modelo que combina los procesos de difusión y reacción entre el agua y la red epoxi-anhídrido resultó ser insuficiente para predecir la absorción de agua en muestras en los cuales la hidrólisis presenta un considerable grado de avance y que sufren pérdida de masa por degradación.

La identificación del mecanismo de degradación resulta crítico tanto para la obtención de modelos matemáticos que permitan estimar la vida en servicio de instalaciones industriales y componentes como para el desarrollo de técnicas de inspección y monitoreo en línea (ILI) requeridas por el mercado.

8.2. TRABAJO A FUTURO

Como se indicó en las conclusiones, a corto plazo el trabajo futuro se concentrará en el perfeccionamiento de la formulación basada en epoxi libre de amina y de las condiciones de procesamiento para obtener un prototipo con las características deseadas.

A mediano plazo, con el objetivo de avanzar en la predicción del deterioro de los materiales estudiados, es necesario modificar el modelo de

difusión-reacción incorporando mecanismos como el de relajación y la liberación de especies al medio. Por otro lado, se debe determinar la dependencia de las propiedades mecánicas de la matriz con el porcentaje de absorción mediante ensayos de tracción para poder implementar un modelo multifísica que permita simular la evolución del comportamiento mecánico durante el proceso de absorción de agua.

ANEXOS

ANEXO I. SUPOSICIÓN DE PLATO INFINITO

ANEXO II. DESARROLLO ACADÉMICO

ANEXO I: SUPOSICIÓN DE PLATO INFINITO

Para simplificar el análisis de los resultados se desea asumir absorción unidireccional. Sin embargo, es necesario corroborarlo y, por ello, se deben resolver los perfiles de concentración en la probeta a distintos tiempos e integrarlos en el espesor para conocer el porcentaje de absorción a cada tiempo. De esta forma, es posible construir las curvas de absorción en función del tiempo para los casos bidimensional y unidimensional, las cuales deben ajustarse a los datos experimentales, difiriendo en un porcentaje menor al 5% entre ellas para poder confirmar la suposición planteada.

Los perfiles de concentración se resolvieron empleando el método de elementos finitos para calcular una solución numérica C que aproxime a la solución c de la ley de Fick, en un dominio $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ con contorno poligonal Γ . En el subdominio Γ_D se asumen condiciones de Dirichlet, mientras que tenemos condiciones de Neumann en el resto del dominio Γ_N . Las ecuaciones a resolver se presentan a continuación:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D\nabla c) \quad \text{en } \Omega, \quad (1)$$

$$c = c_D \quad \text{en } \Gamma_D, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial n} = g \quad \text{en } \Gamma_N. \quad (3)$$

Donde, D es el coeficiente de difusión que se asume isotrópico, y c_D es la concentración de saturación de agua en epoxi-anhídrido. Los mismos son $2.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{min}$ y 1.2 \% p/p respectivamente y se obtuvieron de ensayos gravimétricos realizados previamente en probetas de $50 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ a $93 \text{ }^\circ\text{C}$

DESARROLLO MATEMÁTICO

Así entonces, aplicando el método de residuos ponderados a la ecuación (1), se obtiene la siguiente expresión:

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial c}{\partial t} - \text{div}(D\nabla c) \right] \cdot v \, d\Omega = 0 \quad \forall v \quad (4)$$

Separando por términos:

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial c}{\partial t} \cdot v - \text{div}(D\nabla c) \cdot v \right] d\Omega = 0 \quad \forall v \quad (5)$$

Por propiedades de divergencia:

$$\text{div}(vD\nabla c) = \nabla v \cdot D\nabla c + v \cdot \text{div}(D\nabla c) \quad (6)$$

Despejando el segundo término de (6) y reemplazando en (5)

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial c}{\partial t} \cdot v + \nabla v \cdot D\nabla c - \text{div}(vD\nabla c) \right] d\Omega = 0 \quad \forall v \quad (7)$$

Aplicando el Teorema de Gauss de la divergencia al tercer miembro de la integral (7):

$$\int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} \cdot v \, d\Omega + \int_{\Omega} \nabla v \cdot D\nabla c \, d\Omega - \int_{\Gamma} vD\nabla c \cdot n \, d\Gamma = 0 \quad \forall v \quad (8)$$

Como el contorno está conformado por el contorno de Dirichlet y el de Neumann, se obtiene:

$$\int_{\Gamma} vD\nabla c \cdot n \, d\Gamma = \int_{\Gamma_D} vD\nabla c \cdot n \, d\Gamma_D + \int_{\Gamma_N} vD\nabla c \cdot n \, d\Gamma_N \quad \forall v \quad (9)$$

Sabiendo que: $-D\nabla c \cdot n = g$ y pidiendo que v se anule en el contorno de Dirichlet, se llega a:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} \cdot v \, d\Omega + \int_{\Omega} \nabla v \cdot D\nabla c \, d\Omega + \int_{\Gamma_N} g \cdot v \, d\Gamma_N = 0 \quad \forall v / v_{\Gamma_D} = 0 \quad (10)$$

Suponiendo aproximaciones discretas lineales del tipo:

$$C = \sum_j C_j \cdot \phi_j \quad (11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \sum_j \frac{\partial C_j}{\partial t} \cdot \phi_j = \sum_j \dot{C}_j \cdot \phi_j \quad (12)$$

en donde C es la aproximación lineal para un tramo o elemento, ϕ son las funciones de forma y C_j son los valores nodales de la función solución c. De este modo, y considerando las funciones de ponderación, v, iguales a las funciones de forma, ϕ_i (método de Galerkin), puede escribirse:

$$\int_{\Omega} (\sum_j \dot{C}_j \cdot \phi_j) \cdot \phi_i \, d\Omega + \int_{\Omega} \nabla \phi_i \cdot D \nabla \sum_j C_j \cdot \phi_j \, d\Omega + \int_{\Gamma_N} g \cdot \phi_i \, d\Gamma_N = 0 \quad (13)$$

Reordenando:

$$\sum_j \int_{\Omega} \phi_j \cdot \phi_i \, d\Omega \cdot \dot{C}_j + D \sum_j \int_{\Omega} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j \, d\Omega \cdot C_j = \int_{\Gamma_N} g \cdot \phi_i \, d\Gamma_N \quad (14)$$

Llamando $B_{ij} = \int_{\Omega} \phi_j \cdot \phi_i \, d\Omega$, $A_{ij} = \int_{\Omega} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j \, d\Omega$ y $b = \int_{\Gamma_N} g \cdot \phi_i \, d\Gamma_N$:

$$\sum_j B_{ij} \cdot \dot{C}_j + D \sum_j A_{ij} \cdot C_j = b \quad (15)$$

Expresando (15) en forma matricial:

$$B \cdot \dot{C} + D \cdot A \cdot C = b \quad (16)$$

Utilizando un esquema de Euler implícito del tiempo, se separa el intervalo de tiempo $[0, T]$ en N subintervalos de tamaño $dt = T/N$ se obtiene la ecuación:

$$\dot{C} = \frac{C^n - C^{n-1}}{dt} \quad (17)$$

Reemplazando (17) en (16) y reordenando, se llega a:

$$(B + dt \cdot D \cdot A) \cdot C^n = dt \cdot b + B \cdot C^{n-1} \quad (18)$$

MODELADO

Para la implementación del modelo se utilizó como base el software desarrollado por Carstensen¹ para el caso de la ecuación de calor y se realizaron modificaciones para que el mismo sea capaz de resolver la ecuación (18). Tanto para el caso de dos dimensiones como para el de una.

CASO 2D

El modelado de la absorción de agua en dos dimensiones se trabajó en la cara de 10x1 mm. Con el programa Gmesh se ilustró la malla de un cuarto de la superficie con 320 elementos triangulares y 185 nodos como se observa en la Figura 2:

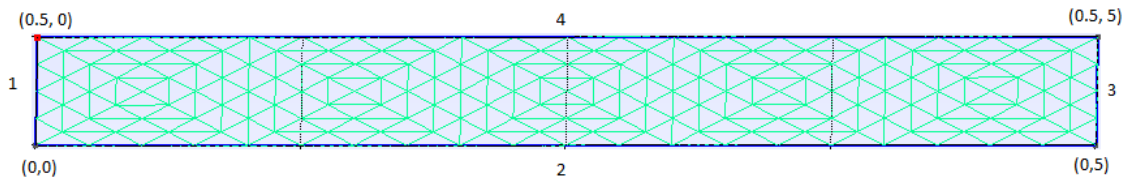


FIGURA 8.1. MALLADO DE LA SUPERFICIE DE ESTUDIO.

donde los nodos de los lados 1 y 2 se asocian a condiciones de Dirichlet; mientras que los de 3 y 4, a condiciones de Neumann. Con esto es posible rearmar los archivos `coordinates.dat`, `elements3.dat`, `neumann.dat` y `dirichlet.dat`.

Para llevar a cabo el ensamblado de las matrices, el script básicamente se mantiene como el original, sólo se modifica el ensamble de A para agregar la influencia del coeficiente de difusión (Dif):

```
A(elements3(j,:),elements3(j,:))
=A(elements3(j,:),elements3(j,:)) ...
```

¹J. Alberty, C. Carstensen, S. A. Funken, Remarks around 50 lines of Matlab: short finite element implementation, in: Numerical Algorithms, 1999: pp. 117-137.

```
+ Dif*stima3(coordinates(elements3(j,:),:));
```

El ingreso de las condiciones de contorno se realiza modificando las funciones u_d y g . En este problema, los nodos con condiciones de Dirichlet tomarán el valor de la concentración de saturación (w_0) y para las condiciones de Neumann: $g = 0$, por lo que la función g no se corrige.

```
function DirichletBoundaryValue = u_d(x,t,w0)
DirichletBoundaryValue = ones(size(x,1),1)*w0;
```

Con estas variaciones se puede calcular la matriz solución C (2D), la cual se integra en el área para cada tiempo con comandos agregados al programa de base.

CASO 1D

Este caso se analizó en la dirección de menor longitud (1 mm), la malla se conformó con 184 elementos lineales y 185 nodos. A un extremo se le asignó condición de Dirichlet y al otro del Neumann. Con esta nueva malla se vuelven a generar los archivos `coordinates.dat`, `elements3.dat`, `neumann.dat` y `dirichlet.dat`.

Para un elemento lineal L , sean x_1 y x_2 los vértices del elemento y ϕ_1 y ϕ_2 las funciones de forma:

$$\phi_j(x_k) = \delta_{jk}, \quad j, k = 1, 2.$$

Si $L_e = x_2 - x_1$, resolviendo las integrales $B_{ij} = \int_{\Omega} \phi_j \cdot \phi_i d\Omega$ y $A_{ij} = \int_{\Omega} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j d\Omega$ se llega a las siguientes formas matriciales:

$$B = \begin{pmatrix} \frac{Le}{3} & \frac{Le}{2} - \frac{Le}{3} \\ \frac{Le}{2} - \frac{Le}{3} & \frac{Le}{3} \end{pmatrix}$$

$$A = \frac{1}{Le} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Luego, se reescribe el ensamble de A y B, modificando la función que arma la matriz de rigidez elemental (stima2) y se crea otra para B (stimb):

```
function M = stima2(vertices)
```

```
Le = vertices(2)-vertices(1);
```

```
M = (1/Le)*[1 -1;-1 1];
```

```
function F = stimb(vertices)
```

```
Le = vertices(2)-vertices(1);
```

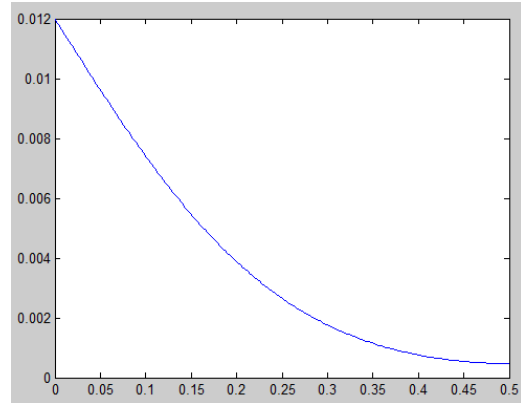
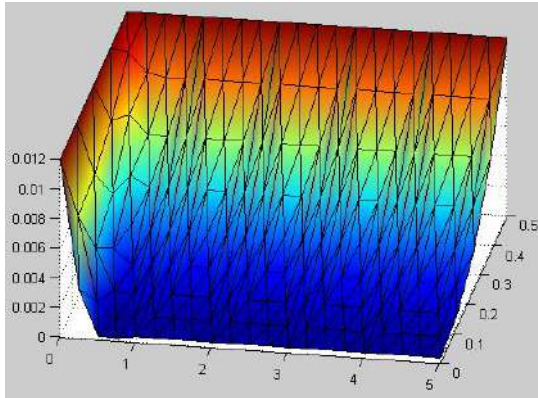
```
F = [Le/3 Le/2-Le/3;Le/2-Le/3 Le/3];
```

Los cambios realizados en el apartado anterior también son considerados para este. De este modo, es posible calcular C (1D) e integrarla de manera similar al caso 2D.

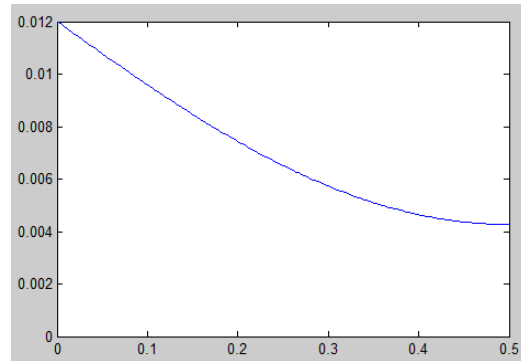
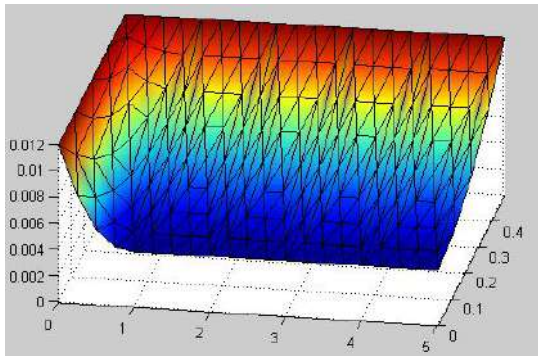
RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, con las modificaciones aplicadas al script se pueden obtener los perfiles de concentración para los distintos tiempos:

a)



b)



c)

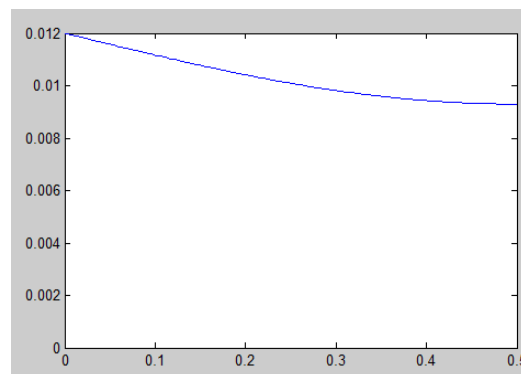
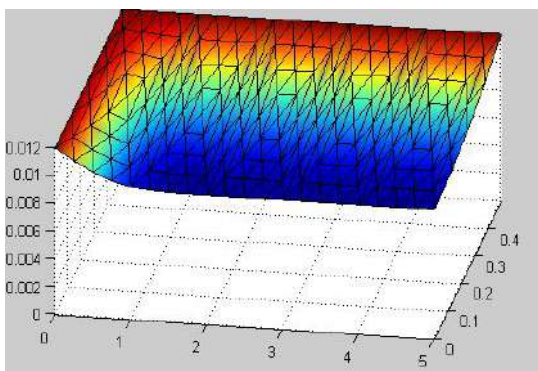


FIGURA 8.2. PERFILES DE CONCENTRACIÓN 2D (IZQUIERDA) Y 1D (DERECHA) A DISTINTOS TIEMPOS: A) 1000 MIN, B) 3000 MIN Y C) 7500 MIN

Como se puede observar para ambos casos los perfiles se van acercando a la concentración de saturación a medida que aumenta el tiempo. Para tiempos iniciales la concentración dentro de la probeta es nula casi en su totalidad y alcanza la de saturación en los bordes. A tiempos mayores ocurre la homogeneización de la cantidad de agua absorbida hacia toda la superficie/espesor, según corresponda.

Integrando los perfiles para cada tiempo, se pueden construir las curvas de absorción de agua en función del tiempo con el objeto de compararlas con los datos experimentales:

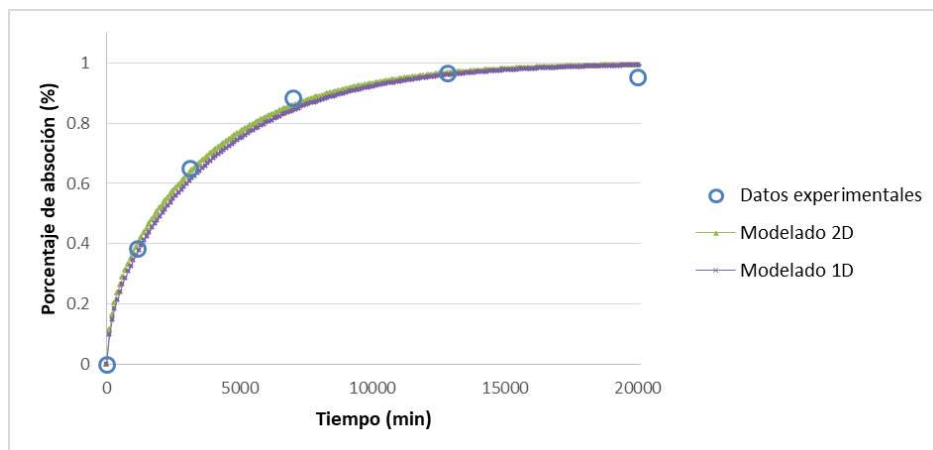


FIGURA 8.3. COMPARACIÓN DE RESULTADOS.

donde, los círculos celestes corresponden a los datos experimentales, los triángulos verdes a la aproximación obtenida a partir del programa modificado para trabajar en dos dimensiones y las cruces violetas, al del modelado en una dimensión.

Se observa que ambas curvas ajustan a los puntos obtenidos empíricamente y error entre ellas se calcula con el concepto de distancia (d) para cada tiempo:

$$d = \|C(2D) - C(1D)\|$$

El máximo error entre las dos soluciones es de 2.75% para los 2000 min.

ANEXO II: DESARROLLO ACADÉMICO

DOCTORADO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

Inicio: Mayo 2016

Finalización: Marzo 2022

CURSOS DE POSGRADO REALIZADOS:

- ✓ Cerámicos. Dictado por Dr. Pablo Botta (UNMdP).
- ✓ Polímeros. Dictado por Dra. Liliana Manfredi y Dr. Pablo Stefani (UNMdP).
- ✓ Corrosión. Dictado por Dra. Silvia Simison y Dra. Silvia Ceré (UNMdP).
- ✓ Metales. Dictado por Dr. Juan Masone y Dr. Roberto Boeri (UNMdP).
- ✓ Cinética de las reacciones de polimerización. Dictado por Dra. Carmen Ricardi (UNMdP).
- ✓ Métodos de mecánica computacional. Dictada por Dr. Adrián Cisilino (UNMdP)
- ✓ Introducción a métodos de elementos finitos. Dictada por Dr. Claudio Padra (UNMdP)
- ✓ Epistemología y metodología de la investigación científica. Dictada por Dr. Pablo Martinez y Dra. Marta Vacchino. (UNMdP)

PUBLICACIONES

Los resultados expuestos a lo largo de estas páginas han dado lugar a las siguientes publicaciones y presentaciones.

Publicaciones en revistas internacionales con referato

“An Artificial Neural Network (ANN) model for predicting water absorption of nanoclay-epoxy composites”. Guillermina Capiel, Vera A. Alvarez, Florencia Arrosio, Pablo E. Montemartini, Juan Morán. Journal of Materials

Science and Chemical Engineering (2019).
<https://doi.org/10.4236/msce.2019.78010>

“pH Effect on epoxy-anhydride water aging”. Guillermina Capiel, Julieta Uicich, Florencia Arrosio, Diana Fasce, Juan Morána, Pablo E. Montemartini. Polymer Degradation and Stability (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109747>

PRESENTACIONES A CONGRESOS

J. Uicich, F. Arrosio, G. Capiel, D. Fasce, P.E. Montemartini, *“Degradación higrotérmica de redes epoxi-anhídrido”*, XII Simposio Argentino de Polímeros, Córdoba (Argentina). Octubre 2017.

J. Uicich, F. Arrosio, G. Capiel, P.E. Montemartini, *“Hacia un sistema de gestión de integridad en instalaciones de ERFV utilizados en la producción de petróleo”*, XII Simposio Argentino de Polímeros, Córdoba (Argentina). Octubre 2017.

F. Arrosio, M. Linares, J.I. Morán, P.E. Montemartini, *“Efecto de la degradación higrotérmica en las propiedades mecánicas de materiales compuestos de ERFV”*, VII International Conference on Science and Technology of Composite Materials, Bahía Blanca (Argentina). Abril 2018

F. Arrosio, A. B. Orofino, P.E. Montemartini, *“Study of the water diffusion process in homopolymerized epoxy networks”*, XVI Latin-American Polymer Symposium, XIV Iberoamerican Polymer Congress, Mar del Plata (Argentina). Noviembre 2018.