

**Tesista:** Florencia Arrosio

**Título al que aspira:** Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** "Desarrollo y vida en servicio de tubulares de ERFV"

**Director de tesis:** Dr. Pablo Montemartini

**Co-director:** Dr. Juan Ignacio Morán

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 11 de mayo de 2022

**Jurados:**

Dr. Javier Amalvy (UNLP/CONICET)

Dr. Walter Morris (Y-TEC)

Dr. Exequiel Rodríguez (CDS, UNMDP)

**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 on 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.