

EFEITO DA ABSORÇÃO DA ÁGUA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEKK E SEUS COMPÓSITOS

Welton Gomes Freitas dos Santos¹; Beatriz Pinheiro Dias²; Iago Rodrigues de Abreu³; Caroline Henrique de Souza Borba⁴; Bruno Caetano dos Santos Silva⁵

¹ Graduando em Engenharia Mecânica; Projeto FAST; welton.freitas@fbter.org.br

² Mestre em Engenharia de Materiais; SENAI-CIMATEC; beatriz.dias@fbter.org.br

³ Mestre em Engenharia de Materiais; SENAI-CIMATEC; iago.abreu@fieb.org.br

⁴ Mestre em Engenharia de Materiais; SENAI-CIMATEC; caroline.borba@fieb.org.br

⁵ Mestre em Engenharia Mecânica; SENAI-CIMATEC; bruno.silva@fieb.org.br

RESUMO

O poli(éter-cetona-cetona) (PEKK) é um polímero termoplástico de alto desempenho que apresenta boas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Porém, o PEKK, assim como outros polímeros, é susceptível à absorção de água, podendo afetar negativamente suas propriedades. Neste trabalho, foram estudados os efeitos da absorção de água nas propriedades físicas do PEKK puro e de compósitos de PEKK reforçados com nanotubos de carbono (CN). Os materiais foram submetidos a ensaios de imersão em água salina simulada a 25°C por diferentes períodos e, em seguida, caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), além dos ensaios mecânicos. Contudo, a parte de ensaios laboratoriais desse projeto se encontra em andamento em que todos os resultados serão obtidos e analisados no intervalo de 6 meses. Portanto, para este trabalho será demonstrado o conhecimento sobre os polímeros estudados, a metodologia que está sendo adotada e alguns resultados esperados conforme observado na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Propriedades mecânicas; PEKK; Degradação; Absorção de água.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o rápido desenvolvimento da exploração em águas profundas, e com o uso de componentes em aços, que são susceptíveis a processos corrosivos, atuando em operações houve-se a necessidade de se pensar em materiais alternativos com o objetivo de mitigar o problema de corrosão, peso elevado de componentes e redução de *lead time* da fabricação. Diante disso, os polímeros de alto desempenho da família PAEK (poli(aril éter cetona)) se destaca por apresentar uma série de vantagens devido a composição da sua estrutura química apresentada, sendo um termoplástico semicristalino formado por ligações de grupos químicos éter e cetona entre anéis aromáticos. Essa estrutura química poli aromática faz com que os polímeros da mesma família, como o PEKK, por exemplo, apresentem uma elevada temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de 150°C, uma temperatura de fusão (T_m) de cerca de 300°C, e boas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e tensão de escoamento em tração. Além disso, é menos susceptível a intempéries quando comparados a outros polímeros.^{1,2} Essas propriedades fazem do PEKK um material de alto desempenho, sendo capaz de substituir metais em aplicações críticas, reduzindo o peso e aumentando a resistência à corrosão, sendo crucial para o setor de óleo e gás, especialmente em ambientes *offshore* e *subsea*, como também para outras aplicações, tais como na indústria aeroespacial, automotiva, elétrica, eletrônica, médica. Interligado com tecnologias e processos da Manufatura Aditiva (MA) desses materiais, como exemplo, a tecnologia Multi Jet Fusion (MJF) é possível oferecer, além da otimização no *lead time*, ótimas resoluções e precisões dimensionais. O processo de Extrusão de Material Fundido (FDM) utilizando o método de fabricação por Manufatura Aditiva (MA), também oferece uma boa versatilidade e ampla disponibilidade de materiais, permitindo a produção de peças maiores e duráveis.³

Para o setor de óleo e gás, o PEKK assim como o seu compósito, são potenciais candidatos para aplicações em *offshore*. Essas aplicações vão desde peças/componentes que requerem altas temperaturas de processo, como também, em aplicações que necessitam dos componentes em condições *subsea*. Para isso, é necessário entender como esses materiais são influenciados pela presença de água e o tempo de exposição desses nas suas propriedades mecânicas. O PEKK é considerado um polímero semi-cristalino e as regiões amorfas presentes na sua estrutura tendem a ser propícias a absorverem água e com isso influenciar suas características levando a perda de propriedades.^{4,5} Logo, a absorção d'água em polímeros pode acontecer de duas formas: por meio de absorção física quando a água penetra nas regiões amorfas do polímero, sem alterar suas ligações químicas e por meio de absorção química quando a água reage com os grupos funcionais do polímero, provocando a hidrólise da cadeia.⁶ A absorção de água pode ocasionar alguns efeitos nos polímeros, tais como: alteração nas dimensões, massa, densidade, cor, transparência, além de influenciar as características físicas como propriedades térmicas, estruturais e mecânicas.⁶ Nesse sentido o resumo expandido apresenta a proposta de um estudo e análise comparativa científica sobre o polímero PEKK e seu compósito com nanotubo de carbono (CN), utilizando a tecnologia de fabricação por

impressão de material por extrusão (MEX) submetido a exposições de água marinha simulada, com objetivo de avaliar o impacto da absorção de água nas propriedades mecânicas, térmicas e estruturais desses polímeros, sendo fundamental para o entendimento desses materiais para essas aplicações.

2. METODOLOGIA

O PEKK e o seu compósito, PEKK com nanotubos de carbono, serão fornecidos na forma de corpo de prova (CP), disponibilizando no total 1200 unidades. Os corpos de prova serão preparados utilizando a fabricação por impressão por extrusão de material (MEX), com variações na orientação de construção em ZX e XY, como também no ângulo *raster*, conforme demonstrado na tabela 1. Para o ensaio de absorção de água, será preparada uma solução de água marinha simulada e os corpos de provas serão colocados submersos durante o período de 6 meses a contar a partir de abril de 2024. Um primeiro lote de corpo de prova, será retirado da água e pesado nos intervalos de 0h, 24h, 48h, 7d, 15d e 30 dias ou até atingir completa saturação, conforme norma ASTM D1141-21 e ASTM D 570-22, e depois colocados novamente até atingir o período estipulado. Para os ensaios mecânicos, térmicos e microestruturais, primeiro, serão caracterizados lotes de corpos de prova padrão no qual não possui nenhuma influência de água. Em seguida, os lotes de corpos de prova que estão submersos serão retirados em intervalos de 2 meses (60 dias) para as devidas caracterizações, conforme demonstrado na tabela 2.

Os ensaios mecânicos serão realizados, no laboratório do SENAI CIMATEC, em condições estáticas no qual ensaios de tração, compressão, flexão, torção e de impacto, serão realizados conforme normas ASTM D 638-22, ASTM D 695-15, ASTM D 790-17, ISO 18338, ASTM D 256-23, respectivamente. Para a análise do mecanismo de degradação do PEKK e seu compósito, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, o FTIR por ATR será utilizado com o objetivo de observar as bandas de vibração de ligação dos subprodutos de degradação gerados durante o tempo de exposição em água simulada. Por fim, um calorímetro exploratório de varredura (DSC) será utilizado com o objetivo de verificar a influência da água simulada e o tempo de exposição nas temperaturas de fusão, cristalização e vítreo do PEKK e seu compósito, além disso, o grau de cristalinidade será calculado, conforme norma ASTM D3418. Vale ressaltar que para cada condição de imersão, serão utilizados pelo menos cinco corpos de prova, quantidade mínima exigida pelas normas e os resultados serão expressos em média e desvio padrão com apoio de um software estatístico.

Tabela 1: Orientação de construção dos CDP

Orientação de construção	Ângulo de <i>raster</i>
ZX	+45°/-45°
	0°/90°
XY	+45°/-45°
	0°/90°
	90°/0°

Tabela 2: Cronograma dos experimentos.

Etapas	Condição 0	Condição 60 (2 meses)	Condição 120 (4 meses)	Condição 140 (6 meses)
Dia/mês	08/ABR - 15/ABR	07/JUN - 14/JUN	06 AGO – 13 AGO	04/OUT - 10/OUT
Teste 1	[Barra azul representando o teste 1]			
Teste 2	[Barra azul representando o teste 2]			
Teste 3	[Barra azul representando o teste 3]			
Teste 4	[Barra azul representando o teste 4]			

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base no que já foi observado na literatura com polímeros da mesma família,^{7,8} é possível inferir alguns resultados para os testes previstos é esperado que a água absorvida nos primeiros intervalos de tempo não cause diferenças significativas em suas propriedades a exemplo das propriedades mecânicas. Contudo, para intervalos de exposição, em água marinha simulada, acima de 3 meses é esperado que mudanças microestruturais ocorra e o impacto em suas propriedades mecânicas sejam observados. Além disso, é esperado que alterações do seu comportamento térmico, como mudanças na temperatura de

transição vítrea seja observada devido a interação das moléculas de água com a cadeia polimérica do PEKK e seu compósito. No entanto, para polímeros como o PEKK e seu compósito essas mudanças de propriedades podem ser mínimas quando comparadas a outros polímeros a exemplo da poliamida.¹

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O projeto FAST (Fabricação Aditiva para Subsea Tecnologias) é um projeto de pesquisa e desenvolvimento em parceria com a Petrobras no qual está sendo executado com plano de trabalho de 18 meses, em que esse foi iniciado em julho de 2023 e será finalizado em dezembro de 2024. O objetivo desse projeto é compreender os materiais poliméricos e a manufatura aditiva através de um fluxo de substituição de componentes que são fabricados por rotas convencionais por manufatura aditiva. Além disso, o foco em redução de peso, adequação de projeto para manufatura aditiva e redução de *lead time* de fabricação são os pontos chaves para resolver gargalos presentes na indústria de óleo & gás.

Para este trabalho, a parte experimental entrará na fase de execução a partir de abril/2024, visto que o processo levantamento bibliográfico, elaboração de metodologia de ensaios e aquisições foram realizadas nos seis primeiros meses de projeto. Portanto, os resultados obtidos em laboratório a partir da metodologia proposta serão publicados no próximo SAPCT.

5. REFERÊNCIAS

- ¹ BERGER, J. et al. **The aging of offshore polyamides under services conditions in subsea applications.** Rio de Janeiro: OTC Brasil, 2011.
- ² BUCHMAN, A.; **Water absorption of some thermoplastic composites.** Akron: A ISAYEVSAMPE Journal, 1991.
- ³ CALDONA, E. B. et al. **Additively manufactured high-performance polymeric materials and their potential use in the oil and gas industry.** Knoxville: MRS Communications, 2021.
- ⁴ CHRISTOPHER, C. AL et al. **High performance polymers for oil and gas applications.** Cleveland: Elsevier, 2021.
- ⁵ DAVIES, P. et al. **Thermoplastic composite cylinders for underwater applications.** IFREMER Brest Center: Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2005.
- ⁶ ROUWAY, M. et al. **Additive Manufacturing and Composite Materials for Marine Energy: Case of Tidal Turbine. 3D Printing and Additive Manufacturing,** Ain Chock: Mary Ann Liebert, Inc, publishers. 2023.
- ⁷ SAHARUDIN, M. et al. **The degradation of mechanical properties in polymer nano-composites exposed to liquid media—a review.** Newcastle upon Tyne: pubs.rsc.org, 2015.
- ⁸ WANG, Z.; DESIGN, D. G.-M. &; 2014, UNDEFINED. **Friction and wear properties of stainless steel sliding against polyetheretherketone and carbon-fiber-reinforced polyetheretherketone under natural seawater.** Qinhuangdao: Elsevier, 2013.