

TRATAMIENTOS DE SILANIZACIÓN Y MEDIDA DE PROPIEDADES DE SUPERFICIES DE Al2024 PARA SU POSTERIOR ADHESIÓN A OTROS MATERIALES

A.Valea; B. González; M.L. González

Escuela de Ingeniería de Bilbao. Dpto. Ingeniería Química y Medio Ambiente UPV-EHU.
(P^o Rafael Moreno Pitxitxi,³)(48013-BILBAO). angel.valea@ehu.es

Resumen: En este trabajo se van a estudiar un amplio abanico de diferentes compuestos del tipo silano para la preparación superficial de Al2024 y de polipropileno (PP), que posteriormente van a unirse mediante dos tipos de adhesivos: un adhesivo estructural bicomponente DP8005 y un adhesivo film de doble cara RP45 (por el interés que puede tener para operaciones de montaje rápido). Los compuestos que se utilizarán para el tratamiento superficial son tipo silano. Los tratamientos tipo no silano se presentan en otro trabajo (1) de los mismos autores, por lo que ambos se complementan entre sí y sirven de base para un tercer trabajo en el que se discute el diseño experimental de medida de propiedades mecánicas (3).

Palabras Clave: Tratamientos superficiales, silanos, silanoles, silanización de superficies, caracterización de superficies

1.- INTRODUCCION: LA UNION CON ADHESIVOS

Los tres métodos de montaje más importantes son los mecánicos, con tornillos, pernos y remaches; los térmicos, con soldadura fuerte y blanda y los químicos, con adhesivos. Las uniones con adhesivos proporcionan una serie de ventajas como son, la distribución uniforme de las tensiones, la posibilidad de seleccionar y combinar diferentes tipos de materiales y además, proporcionan uniones selladas y mejoran el aspecto del producto. Entre las limitaciones se incluyen el tiempo para alcanzar la resistencia adecuada y la necesidad de preparar adecuadamente las superficies. La preparación de las superficies se puede llevar a cabo mediante métodos físicos o químicos.

En este trabajo se han investigado un amplio abanico de tratamientos superficiales químicos, sobre dos tipos de materiales aluminio y polipropileno, incompatibles entre sí y que se pretende pegarlos con un adhesivo para fabricar materiales compuestos tipo FML. Los agentes químicos utilizados los hemos clasificado en dos grandes grupos: los agentes no silano, que han sido objeto de otro trabajo (1) y los agentes silano que son objeto de este estudio. En otro trabajo (3) se han pegado ambos materiales utilizando diferentes tipos de adhesivos para analizar el efecto que tienen los diferentes tratamientos superficiales químicos realizados sobre la adhesión entre el Aluminio y el PP.

2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Se ha utilizado chapa Al2024-T3, 1.0 mm Cobrealtok24-T3, 2000x1000 sumin. ALU-STOCK y rollo de PP-homopolímero Goodfellow, película de espesor 0.27 mm de 650x1000 mm.

Los agentes químicos tipo silano utilizados en este trabajo han sido: Viniltrimetilsilano (VTMSi) Trietoxisilano (TRIETSi), Dimetildiclorosilano (DMDCiSi), y 1,2-bis (trietoxisilil)etano, suministrados todos ellos por Gel-est Cymit Química, S.L.

Equipos y Maquinaria: Espectrofotometría Infrarroja por Transformada Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectrum Two; Espectrofotometría Infrarroja por Transformada Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectrum 1000 (célula líq); Reflectancia Total Atenuada (ATR) Specac Golden Gate; Baño de ultrasonidos Selecta; Rugosímetro electrónico TR200, Time Group Co.; Microscopía electrónica de Barrido (SEM) Jeol 5510; Sputter Balzec con oblea de Au/Pd para plasma de metalización; Goniómetro para medida de ángulos de contacto OCA-15 Dataphysics.

2.1.- Procedimiento Operativo

Se han cortado las muestras de aluminio y de polipropileno a las dimensiones adecuadas para realizar posteriormente(3) los ensayos en tracción de las probetas Al/PP. Las muestras cortadas de PP se han limpiado con una disolución acuosa de tensioactivo y las de Al, tras un desengrasado con acetona, se les ha sometido a “tratamiento mecánico común” (1,2). Tras la preparación previa inicial, las placas de Al se someterán a los tratamientos químicos con agentes de silanización. En el esquema de la figura 1 se representa de forma general la reacción de injerto superficial de

estos grupos de baja energía superficial que se espera que ocurra durante los diferentes tratamientos.

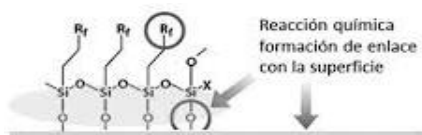


Figura 1: Esquema general del injerto de los grupos silano en la superficie del aluminio

El objeto de estos tratamientos de silanización es rebajar la energía superficial del Aluminio, por ello no se han realizado sobre el PP que ya tiene una tensión superficial baja (29-30 mN/m).

Se han preparado 4 series de probetas de Al2024 (de 8 placas cada una) a las que se ha sometido a diferentes tratamientos de silanización mediante la hidrólisis de los silanos durante tiempos superiores a 30 min:

- SERIE 2: Al2024 (8 placas de Al tratadas con viniltrimetoxisilano.
- SERIE 3: Al2024 (8 placas de Al tratadas con trietoxisilano.
- SERIE 4: Al2024 (8 placas de Al tratadas con Dimetilclorosilano.
- SERIE 5: Al2024 (8 placas de Al tratadas con el dipodal 1,2- bis(trietoxisilil)etano.

Se han secado con aire caliente en una estufa a 120 °C/45 min. y guardado en bolsas herméticas.

Se ha procedido a realizar las medidas de rugosidad y los ángulos de contacto que forman cuatro líquidos test sobre las superficies tratadas de aluminio y las del polipropileno. Se han registrado los espectros FTIR superficiales de todas las muestras antes y después de los tratamientos.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Rugosidad y tensión superficial crítica.

En la tabla 1 se reflejan los resultados medios obtenidos para la rugosidad de las superficies de aluminio tratadas con los diferentes agentes de silanización. Se observa que los valores de rugosidad (Ra) han resultado ser ligeramente superiores a 0,2 µm en todos los casos, siendo las superficie tratadas con VTMSi y el BISTRIETSi las que presentan una mayor rugosidad superficial.

Tabla 1: Resultados de la rugosidad y tensión superficial crítica de las superficies de Al determinados por el método de Zisman

Agente silanización	VTMSi	DMDCISi	TRIEtSi	BISTRIETSi
Ra(Ar/At)	0,2-0,6	0,2-0,3	0,2-0,4	0,2-0,6
γ _c (mN/m)	22-23	25-27	28-29	32-34

Se han medido los ángulos de contacto que forman gotas (2µL) de cuatro líquidos test (mezclas de etilenglicol/agua) sobre la superficie de las muestras tratadas. Con estos valores y utilizando el método de Zisman (figura 2) se han determinado las tensiones superficiales críticas γ_c de las diferentes superficies de aluminio tratadas.

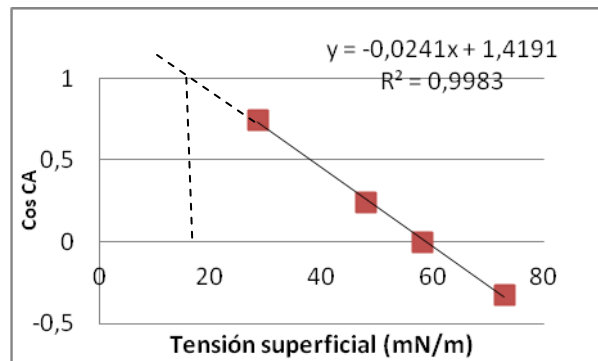


Figura 2: Ejemplo de utilización del método de Zisman para determinar la tensión superficial crítica de una de las muestras de aluminio tratadas.

En la tabla 1 se reflejan los resultados de la tensión superficial crítica de las superficies de Al tratadas con los agentes de silanización y puede concluirse que todos los agentes de silanización ensayados reducen la tensión superficial del Al2024, como cabía esperar, pero lo hacen en diferente cuantía. Si se analizan, de forma conjunta los valores de rugosidad superficial y de tensión superficial crítica, puede deducirse que la superficie de Al tratada con VTMSi presenta la tensión superficial más pequeña (θ mayor) y la mayor rugosidad, lo que sería compatible con el modelo de Cassie-Baxter para superficies hidrofóbicas (figura 3)

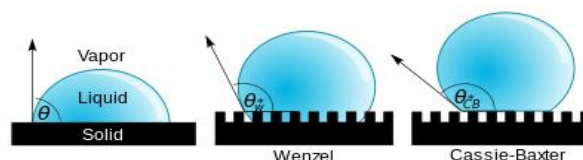


Figura 3: Ilustración de los modelos de Wenzel y de Cassie-Baxter sobre la influencia de la rugosidad sobre el ángulo de contacto.

La superficie tratada con BISTRIETSi presenta una rugosidad similar a la tratada con VTMSi, sin embargo, al tener tres grupos etoxi más polares la superficie resultante será algo más hidrofílica. Compatible con el modelo de Wenzel.

4.2.- Resultados espectrofotometría FTIR del tratamiento de silanización sobre Al2024.

En los espectros FTIR (figura 4) de las superficies de aluminio tratadas con los diferentes compuestos de silano aparecen las bandas: 2963 cm⁻¹; 1264 cm⁻¹, 1107 cm⁻¹ y 820 cm⁻¹ asociadas a enlaces -CH-; Si-O; Al-O- y -Si-C- respectivamente, que parecen ser coherentes con la reacción de injerto sobre la superficie

de Al2024, que ha ocurrido, por ejemplo, durante el tratamiento con viniltrimetoxisilano, según se indica en el esquema de la figura 5.

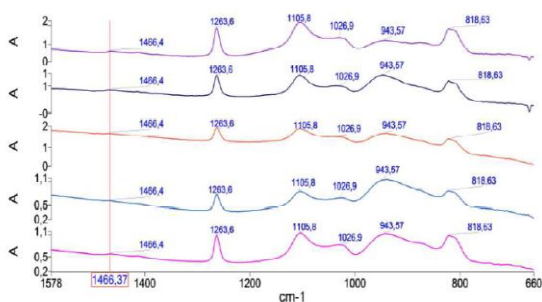


Figura 4: Espectros FTIR de las superficies de las placas de aluminio después de los diferentes tratamientos de silanización

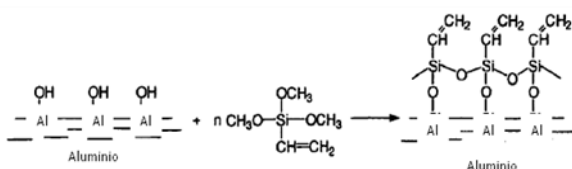


Figura 5: Esquema de la reacción de injerto sobre la superficie del aluminio cuando se trata con viniltrimetoxisilano.

4.3.- Energías Superficiales según modelo de Owens

A modo de ejemplo, en la figura 6, se representa uno de los casos de utilización del modelo de Owens para determinar la energía libre superficial a través de la medida de los ángulos de contacto que forman varios líquidos test sobre dichas superficies. A continuación se reflejan, en la tabla 2, algunos de los valores de las energías libres superficiales de las diferentes superficies de Al sometidos a los tratamientos de silanización, determinados por este procedimiento.

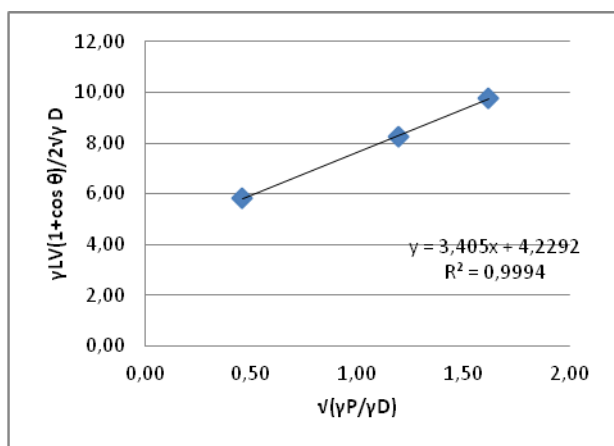


Figura 6: Ejemplo de una gráfica que representa la ecuación de Owens para determinar la energía superficial (SFT) y sus componentes polar y dispersiva.

Se observa que, en todos los tratamientos de silanización disminuye el valor de la SFT, pero en cuanto a la contribución de ambas componentes polar y dispersiva, se observa una disminución importante en la contribución polar, excepto en el tratamiento con el BISTRIETSi debido, como antes se ha mencionado a las presencia de los grupos etoxo.

Tabla 2: Valores SFT y las componentes dispersiva y polar determinadas por modelo de Owens

Tratamiento	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)	SFT(mN/m)
Mecánico	47,07	6,34	53,41
VTMSi	21,75	0,90	22,65
DMDCiSi	24,78	0,86	25,65
TRIETSi	29,86	0,42	30,29
BISTRIETSi	30,47	5,30	35,77

4.4.- Resultados SEM de las probetas de Al2024 tratadas por los diferentes agentes de silanización

En la Figura 7 se ve una micrografía SEM del Al2024 tratado solamente mediante el Tratamiento mecánico común. En la Figura 8 se recoge una micrografía SEM del Al2024 tratado mediante el tratamiento mecánico común y posteriormente mediante el agente de silanización 1,2 bis (trietoxisilil)etano (BISTRIETSi):

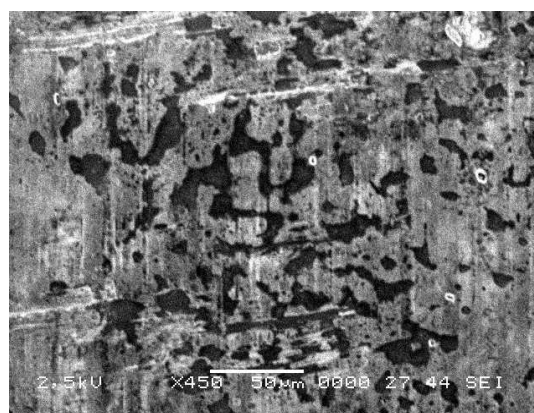


Figura 7.- Micrografía Al2024 (tratam. mecánico)

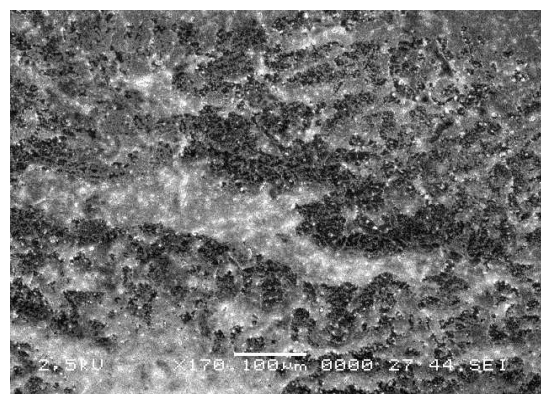


Figura 8.-micro Al2024 silanizado con (BISTRIETSi)

En la Figura 9 se ve una micrografía SEM del PP-Goodfellow sin tratar. Como ya se indicó no se consideró necesario hacer tratamientos de silanización que contribuyan a hacer hidrofóbico el sustrato de PP ya que el PP-Goodfellow se considera suficientemente hidrofóbico.

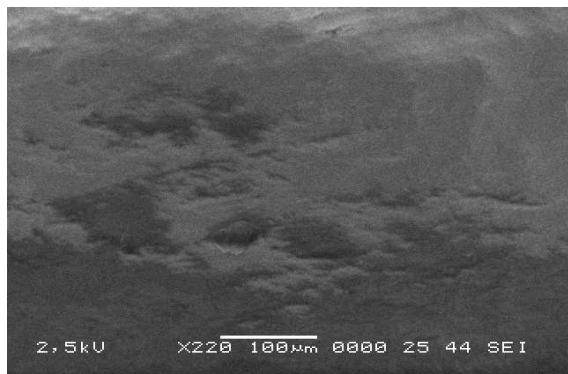


Figura 9 .- micrografía SEM del PP sin tratar

* El siguiente apartado del que debemos ocuparnos es el diseño de las uniones adhesivas entre los diferentes adherentes (Al2024 y el PP-Goodfellow), tratados cada uno con agentes químicos superficiales, del tipo silano en este trabajo y del tipo no silano en el trabajo (1) de los mismos autores y dos adhesivos distintos DP8005 (un adhesivo estructural bicomponente del tipo acrílico) y un adhesivo de doble cara RP45, que se encuentra en el trabajo (3) de estos autores.

5.- CONCLUSIONES

1.-Mediante la operación de desengrasado, seguida de lo que se ha denominado “tratamiento mecánico común”, es posible obtener una superficie sobre el Al2024 suficientemente homogénea y con la rugosidad requerida para llevar a cabo tratamientos superficiales de silanización (u otros) conducentes a mejorar la adhesión con materiales de baja energía superficial (como PP-homopolímero).

2.- La preparación superficial del PP-homopolímero puede limitarse a la limpieza superficial ya que la rugosidad es la adecuada.

3.- El tratamiento de silanización exige la transformación previa de los reactivos silano en silanoles. El estudio cinético previo de esta reacción, de hidrólisis con alcohol a pH=4, indica que debe permitirse la transformación durante, al menos, 30 min. para alcanzar una concentración de silanoles adecuada. La espectroscopía FTIR demuestra que los silanoles se logran fijar sobre las superficies del adherente Al y esta conclusión se corrobora a través de las micrografías SEM.

4.- Los valores de rugosidad obtenidos tras los tratamientos de silanización han resultado ser ligeramente superiores a 0,2 μm en todos los casos, siendo la superficie tratada con VTMSi y el 1,2-BISTRIETSi las que presentan una mayor rugosidad superficial.

5. Si se analizan, de forma conjunta los valores de rugosidad superficial y de tensión superficial crítica, puede deducirse que la superficie de Al tratada con VTMSi presenta la tensión superficial más pequeña 22 mN/m (θ mayor) y la mayor rugosidad, lo que sería compatible con el modelo de Cassie-Baxter para superficies hidrofóbicas. Este valor de la tensión superficial es inferior a la del PP, luego es poco compatible.

6.- La superficie tratada con BISTRIETSi presenta una rugosidad similar a la tratada con VTMSi, sin embargo, al tener tres grupos etoxo más polares la superficie resultante será algo más hidrofílica, compatible con el modelo de Wenzel. En este caso la tensión superficial 32mN/m al ser ligeramente superior a la del PP la hace más compatible

7.- Todos los tratamientos de silanización disminuyen el valor de la SFT, pero en cuanto a la contribución de ambas componentes polar y dispersiva, se observa una disminución importante en la contribución polar, excepto en el tratamiento con el BISTRIETSi debido, como antes se ha mencionado a las presencia de los grupos etoxo.

6.- AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la ayuda económica para la realización del trabajo a través del proyecto del MINECO-2013 (MAT- 2013-47031-C2-1-R) titulado “*Estudio de la adherencia en laminados híbridos Aluminio-polipropileno fibra de vidrio*”.

7.- BIBLIOGRAFIA

[1] Valea, A., González, B.; González, M.L.; “Tratamientos químicos superficiales por maleinización, fosfatación, ataque nítrico-microondas, imprimación y con metacrilato de glicidilo sobre láminas de Al2024 para mejorar la unión con materiales de baja energía superficial” *Proceed. Actas XIV CNMAT(2016)*.

[2] Valea, A.; González, M.L.; “Modificación interfacial de aluminio-polipropileno para preparar laminados”. *Proceed. Actas XIV CNMAT(2016)*.

[3] Valea, A.; González, M.L.; “Estudio de la conducta de diferentes uniones adhesivas entre filmes de polipropileno y Al2024 tratados superficialmente”. *Proceed. Actas XIV CNMAT (2016)*.