

A.Valea<sup>a</sup>; F.J.Juanes<sup>a</sup>; M.A. Corcuera<sup>b</sup>; V.Astigarraga<sup>a</sup>,  
M.L. González<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería de Bilbao II. Universidad del País Vasco. Bilbao 48013. España  
<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería de Donostia. Universidad del País Vasco. Donostia. España

## Tratamientos superficiales de silanización para mejorar la adhesión de superficies aluminio-polipropileno

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017  
En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

#### Palabras clave:

Tratamientos superficiales  
Silanos  
Silanoles  
Silanización de superficies  
Caracterización de superficies

En este trabajo se van a estudiar un amplio abanico de diferentes compuestos del tipo silano para la preparación superficial de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 del tipo silano. Los tratamientos tipo no silano se presentan en otros trabajos [1,2] de los mismos autores, que se complementan entre sí y sirven de base para un tercer trabajo en el que se discute el diseño experimental de medida de propiedades, específicamente las mecánicas [3].

## Silanization treatment for improve adhesion in Al-PP surfaces

### ABSTRACT

#### Keywords:

Surface treatments  
Silanes  
Silanoles  
Surface silanization  
Surface characterization

In this work, a wide range of different silane based compounds has been studied with the aim of preparing the surfaces of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the polypropylene (PP). Afterwards, these materials have been joined with two kinds of adhesives: two-component structural adhesive DP8005 and double-sided adhesive tape RP45 (due to its interest in fast assembling operations). The compounds used for surface treatments are based on silane agents. Likewise, same authors have presented non-silane based treatments in other work (1).

Both works, complement each other and provide the basis for a third one where the experimental design of measuring properties, mechanical properties in particular, is discussed (3).

## 1 Introducción. La unión adhesiva

Los tres métodos de montaje más importantes son:

**MECÁNICOS:** con tornillos, pernos y remaches

**TÉRMICOS:** con soldadura fuerte y blanda

**QUÍMICOS:** con adhesivos

La unión de materiales con adhesivos proporciona ventajas significativas respecto a los métodos de unión mecánicos. Además de una distribución uniforme de la tensión, no hay distorsión en el sustrato, ya que las piezas no se calientan como en la soldadura; posibilitan utilizar materiales distintos, lo que permite seleccionar y combinar materiales; proporcionan uniones selladas y mejoran el aspecto del producto.

Entre las limitaciones se incluyen el tiempo para alcanzar la resistencia y la necesidad de preparar adecuadamente las superficies.

La preparación de las superficies se puede llevar a cabo mediante métodos físicos o químicos. En el proyecto del que forma parte este trabajo se han investigado un amplio abanico de agentes químicos de tratamiento superficial, que a grandes rasgos se dividen en dos grandes grupos: los agentes no silanos, que han sido objeto de otro trabajo de los mismos autores [1] y los agentes silano de los cuales trata este trabajo, complementándose así ambos trabajos.

El tratamiento superficial por silanización depende marcadamente del tratamiento inicial de activación, por lo que estos mismos autores presentan en este Matcomp-17 otro trabajo de no silanización [2], que puede considerarse complementario de éste, en el que el tratamiento superficial que denominaremos “tratamiento mecánico común” se ha acompañado de un tratamiento de activación por metóxido de sodio en etapas. Finalmente, en un tercer trabajo [3] se discutieron los diseños para la medida de propiedades, específicamente mecánicas (ya que la caracterización de las superficies se hace escuetamente en este escaso espacio de trabajos individuales).

## 2 Procesos de silanización

Los Organosilanos son compuestos que contienen silicio y carbono. La química de estos compuestos es semejante a la de los compuestos orgánicos tradicionales (relacionados con la de compuestos del carbono) El átomo de silicio es más electropositivo que el carbono, lo que da lugar a 4 diferencias fundamentales:

1.- La sustitución nucleofílica en el silicio es más fácil que en el carbono.

2.- Las energías de enlace con elementos electronegativos, oxígeno, flúor y cloro son mayores para el silicio que las que da el carbono.

3.- El enlace silicio-carbono estabiliza un carbanión en posición  $\alpha$  y un carbocatión en posición  $\beta$ :



4.- El enlace Si – H está polarizado con  $Si^+$  y  $H^-$ , generalmente resulta una adición anti-Markownikov a olefinas bajo condiciones catalíticas y bajo determinadas condiciones puede transferir hidruro.

Los agentes de silanización para tratamiento superficial que se han utilizado (sobre el Al2024 y sobre el PP-Goodfellow, que son los adherentes en el trabajo) han sido: Viniltrimetoxisilano (VTMSi); Trietoxisilano (TRIETSi); Dimetilclorosilano (DMCISi); Dimetildiclorosilano (DMDCISi); Triclorosilano (TRICISi); dipodal: Bis(trietoxisilil)etano (BISTRIETSIE).

## 3 Metodología experimental

### Materiales. Productos y Reactivos

Chapa Al2024-T3, 1.0 mm Cobrealok24-T3, 2000x1000 sumin. ALU-STOCK; Rollo de PP-homopolímero Goodfellow, película de espesor 0.27 mm de 650x1000 mm; Adhesivo DP 8005 estructural sumin. 3M Co.; Aplicadores EPX pistola para adhesivos, sumin. 3M Co.; Mezcladores estáticos EPX MX7-S1 para adhesivos, sumin. 3M Co.; Adhesivo de doble cara film RP 45, sumin. 3M Co.; Acrylic Foam 4952-P sumin. M Co.; Viniltrimetoxisilano, sumin. Gel-est Cymit Química, S.L.; Trietoxisilano, sumin. Gel-est Cymit Química, S.L.; Dimetilclorosilano, sumin. Gel-est Cymit Química, S.L.; Dimetildiclorosilano, sumin. Gel-est Cymit Química, S.L.; Triclorosilano, sumin. Gel-est Cymit Química, S.L.; Bis (trietoxisilil)etano, suministrado Gel-est Cymit Química, S.L.

### Equipos y Maquinaria

Espectrofotometría Infrarroja por Transformada (FTIR) Perkin Elmer Spectrum Two.; Espectrofotometría Infrarroja por Transformada (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; Medidor de ángulos de contacto/Energía superficial OCA-15 Dataphysics.

### 3.1 Procedimiento experimental

Se procede a cortar los especímenes de aluminio y del polipropileno a las dimensiones adecuadas. Se someten las probetas cortadas a desengrasado con acetona y posteriormente se les aplica el llamado “tratamiento mecánico común” a las placas de aluminio, tal como se detalló en trabajos presentados de los mismos autores [1,2].

Los valores de rugosidad superficial y de energía libre superficial para el aluminio sometido a “tratamiento mecánico común” y para el polipropileno desengrasado se encuentran en los citados trabajos [1,2] por lo que no los repetiremos aquí, quedando los especímenes de Al y PP dispuestos para los tratamientos superficiales de silanización, medidas de caracterización de las superficies y posteriormente para planificar la adhesión.

### Hidrólisis de los silanos a silanoles

1.- Se ha llevado a cabo un estudio cinético sobre la hidrólisis de los agentes silanos mediante tratamiento con etanol a pH =4 (impuesto con ácido acético) para determinar el tiempo



necesario para optimizar la transformación de silanos en silanoles.

Se han registrado los FTIR para comprobar la existencia de silanoles, que son realmente los agentes de silanización que deben modificar las superficies de los adherentes.

2.- Se han preparado 5 series de probetas de Al2024 (de 8 placas cada una) a las que se ha sometido a diferentes tratamientos de silanización con los distintos silanoles obtenidos mediante la hidrólisis de los silanos durante tiempos superiores a 30', tal como se ha explicado:

SERIE 1: Al2024 (8 placas de Al tratadas con Dimetildiclorosilano previa transformación por hidrólisis en silanol).

SERIE 2: Al2024 (8 placas de Al tratadas con viniltrimetoxisilano previa transformación por hidrólisis en silanol).

SERIE 3: Al2024 (8 placas de Al tratadas con trietoxisilano previa transformación por hidrólisis en silanol).

SERIE 4: Al2024 (8 placas de Al tratadas con Dimetilclorosilano previa transformación por hidrólisis en silanol).

SERIE 5: Al2024 (8 placas de Al tratadas con el dipodal Bis(trietoxisilil)etano previa transformación por hidrólisis en silanol).

3.- Se secan con aire caliente en una estufa a 120 °C/45 min.

4.- Se acondicionan las serie de Al2024 silanizados en sendas bolsas herméticas.

5.- Se procede a realizar las medidas de rugosidad y de Energía Libre superficial del Al2024-T3 después del tratamiento mecánico común -tal como se describió en [1]- sobre el Al2024 después de los tratamientos de silanización citados en el punto 2 anterior. También se ha medido la rugosidad del PP (tal como se describió en [1] antes y después de los tratamientos químicos).

### 3.2 Planificación de la adhesión

1. 8 placas Al2024 tratadas con viniltrimetoxisilano (previa transformación en silanol) se utilizan para unir a 8 placas de PP-Goodfellow (tratadas por silanización y no silano).
2. 8 placas Al2024 tratadas con dimetilclorosilano (previa transformación en silanol) se utilizan para unir a 8 placas de PP-Goodfellow (tratadas por silanización y no silano) para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
3. 8 placas Al2024 tratadas con trietoxisilano (previa transformación en silanol) se utilizan para unir a 8 placas de PP-Goodfellow (tratadas por silanización y no silano) para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
4. 8 placas Al2024 tratadas con [bis(trietoxisilil)etano] (previa transformación en silanol) se utilizan para unir a 8 placas de PP-Goodfellow (tratadas por silanización y no silano) para unir a 8 placas de PP-Goodfellow

## 4 Resultados y discusión

### 4.1.- Medida de la rugosidad superficial de las probetas de Al2024

Cuando se estudian los resultados de rugosidad superficial ( $R_a$ ,  $\mu\text{m}$ ), para las probetas de Al2024 después de someterlas, primero al que se ha llamado "tratamiento mecánico común" y luego al tratamiento de silanización que se ha mencionado en la Metodología Experimental, se puede deducir que de los tratamientos con los diferentes agentes de silanización, se observa que con VTMSi los valores de  $R_a$  se encuentran entre 0.2-0.6  $\mu\text{m}$ ; con DMCISi los valores de  $R_a$  se encuentran entre 0.2-0.3  $\mu\text{m}$ ; con TRIETSi los valores se están entre 0.2-0.4  $\mu\text{m}$  y para el tratamiento con BISTRIETSi los valores son 0.2-0.6  $\mu\text{m}$ .

Por tanto, parece que el agente de silanización VTMSi y el BISTRIETSi son los que producen una mayor rugosidad superficial (ya que no hay sustanciales diferencias en la rugosidad inicial de los sustratos, tal como se ha indicado) mientras que el DMCISi hace variar poco la rugosidad del Al2024. Los valores de rugosidad obtenidos con TRIETSi son intermedios entre estos, aunque parece que tienen poco efecto.

Por otro lado, la dispersión de valores de rugosidad obtenida con DMCISi es la más pequeña (valores de  $R_a$  muy próximos entre sí) y la que se obtiene con BISTRIETSi es la más grande (los valores de  $R_a$  difieren más dentro de la misma serie). Una mayor rugosidad posibilita una mayor adherencia mecánica.

### 4.2.- Medida de la energía libre superficial del Al2024

Cuando se analizan los resultados de las medidas de tensión superficial (en  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) para las probetas de Al2024 después del "tratamiento mecánico común" seguido del tratamiento superficial con diferentes agentes de silanización, se puede deducir que la silanización con VTMSi reduce la tensión superficial del Al2024 tratado hasta 22.0  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (desde 40.0-44.0  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , del tratamiento mecánico común).

Cuando se tratan con DMCISi las probetas de Al2024 el valor de la tensión resultó 25.0-27.0  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (desde 44.0  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  del tratamiento mecánico común).

Con el agente de silanización TRIETSi sobre Al2024-T3 el valor de la tensión superficial resultó ser 28.0-29.0  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (desde 44.0  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , del tratamiento mecánico común).

Con el agente de silanización BISTRIETSi sobre Al2024 el valor de la tensión superficial resultó ser 32.0-34.0  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (desde 44.0  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , del tratamiento mecánico común).

Puede concluirse que todos los agentes de silanización ensayados reducen la tensión superficial del Al2024, haciéndolo más hidrofóbico, pero lo hacen en diferente cuantía, siendo el más eficaz el VTMSi. El resto de agentes de silanización conducen a superficies con mayor energía libre superficial que el VTMSi. El DMCISi al tener un átomo de halógeno (Cl) y pequeño tamaño molecular presenta polaridad y por tanto aumenta la energía libre superficial (con respecto al anterior VTMSi); otro tanto sucede con el TRIETSi que



presenta tres grupos etoxo y el BISTRIETS<sub>i</sub> con tres grupos etoxo pero con un mayor tamaño e impedimento estérico.

#### 4.3.- Caracterización mediante Espectroscopía F.T.I.R.-A.T.R del PP-Goodfellow

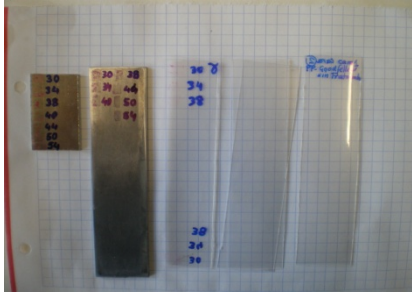


Figura 1: Medida de  $\gamma$  en probetas de Al y P

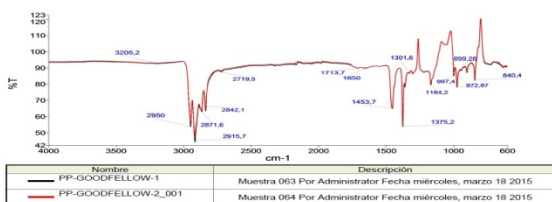


Figura 2 FTIR para PP-Goodfellow sin silanizar

En la Figura 2 se encuentran, sin normalizar, los espectros FTIR-ATR correspondientes a 8 barridos promediados de las dos caras de la muestra PP-Goodfellow, que se denominan como PP-Goodfellow-1 y PP-Goodfellow-2. En el apartado Experimental se presentaron dos espectros FTIR (promedio de 10) de la transformación con el tiempo de los silanos hacia silanoles, que se ha investigado a lo largo de 4 días.

#### 4.4.- Caracterización mediante espectrofotometría FTIR de la superficie del Al tras el tratamiento de silanización

En el espacio disponible para el trabajo, no es posible incluir los registros FTIR de las probetas de Al2024 (previamente sometidas al tratamiento mecánico común) y posteriormente sometidas a los 5 reactivos de silanización (viniltrimetoxisilano; dimetilclorosilano; dimetildiclorosilano; trietoxisilano; bis[trietoxisilil]etano) ni discutir la asignación de las bandas de absorción por lo que indicaremos sucintamente los resultados. En los espectros FTIR el valor del %T es muy alto como consecuencia del singular comportamiento del Al frente a la radiación IR, que es capaz de reflejar hasta más del 98% de esta radiación.

\* Los resultados del espectro FTIR parecen ser coherentes con la existencia sobre la superficie del Al2024 de viniltrimetoxisilano y el hidrolizado correspondiente.

##### 4.4.1.- Caracterización mediante Espectroscopía FTIR del tratamiento superficial de las probetas de Al2024 con dimetilclorosilano (DMCIS<sub>i</sub>)

\* Los resultados del espectro FTIR parecen ser coherentes con la presencia sobre la superficie del Al2024 de Dimetilclorosilano (DMCIS<sub>i</sub>) hidrolizado

##### 4.4.2.- Caracterización mediante Espectroscopía FTIR del tratamiento superficial de las probetas de Al2024 con trietoxisilano (TRiets<sub>i</sub>)

\* Los resultados del espectro FTIR son coherentes con la presencia en superficie del Al2024 del Trietoxisilano (TRiets<sub>i</sub>) hidrolizado

##### 4.4.3.- Caracterización espectroscópica FTIR de tratamiento de probetas de Al2024 con bis(trietoxisilil) etano (BISTRIETS<sub>i</sub>e)

\* Los resultados del espectro FTIR son coherentes con la presencia sobre la superficie del Al2024 de Bis(trietoxisilil)etano hidrolizado

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

En la Figura 3 se ve una micrografía SEM del Al2024 tratado mediante el Tratamiento mecánico común. En la Figura 4 se recoge una micrografía SEM del Al2024 tratado mediante el tratamiento mecánico común y posteriormente mediante el agente de silanización Bis (trietoxisilil)etano (BISTRIETS<sub>i</sub>):

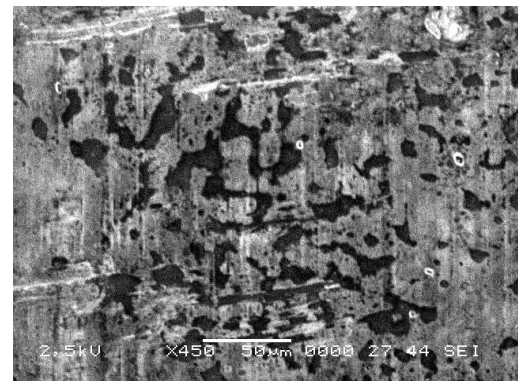


Figura 3.- micrografía Al2024 (tratam. mecánico)

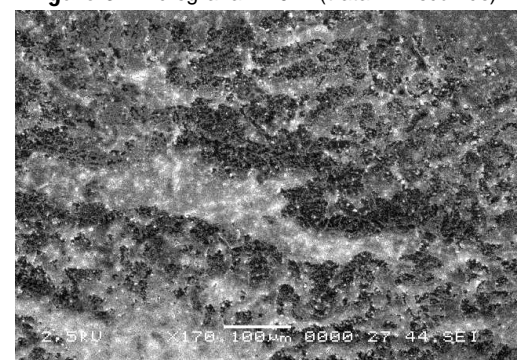


Figura 4.- micrografía Al2024 silanizado con (BISTRIETS<sub>i</sub>)



#### 4.5.1. Resultados SEM de las probetas de PP-GOODFELLOW tratadas con los agentes de silanización

En la Figura 5 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 ya que el PP-Goodfellow se considera suficientemente hidrofóbico y, en todo caso podría operarse en sentido contrario de aumentar la energía superficial del mismo para hacerla más próxima a la del Al2024.

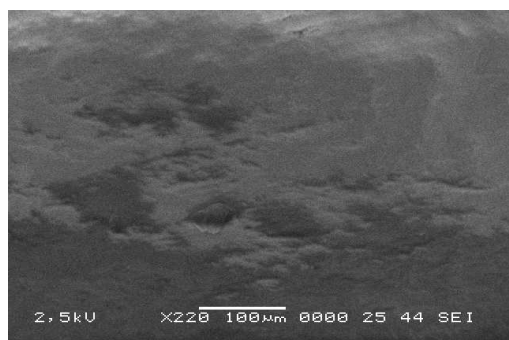


Figura 5'.- Micrografía SEM del PP sin tratar

#### 4.10.- Resultados de las Energías Superficiales para placas de Al2024 tratadas con diferentes agentes químicos.

A modo de ejemplo, se indican a continuación algunos de los valores de la energía libre superficial calculados mediante la medida de ángulos de contacto:

- Placa 17: Modelo de Owens: SFT = 25,65mN/m; comp.disp = 24,78 y polar = 0,86
- Placa 25: Modelo de Owens: SFT = 35,77 mN/m; comp.disp = 34,80 y polar = 0,97
- Placa 46 : Modelo de Owens: SFT = 53,41 mN/m; comp. disp = 6,34 y polar = 47,07
- Placa 49: Modelo de Owens: SFT = 62,94 mN/m; comp. disp = 6,7 y polar = 56,25
- Placa 51: Modelo de Owens: SFT = 22,85 mN/m; comp. disp = 17,55 y polar = 5,30
- Placa 59: Modelo de Owens: SFT = 30,29 mN/m; comp. disp = 29,86 y polar = 0,42

\* 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 (3) 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). La energía libre superficial resultante después del tratamiento mecánico común es de 40-44 mN·m<sup>-1</sup>.

2.- La preparación superficial del PP-homopolímero puede limitarse al tratamiento con acetona ya que la rugosidad es la adecuada. A pesar del distinto aspecto por ambas caras (lo que se ha denominado cara brillante y rugosa en el trabajo) se ha podido medir que la rugosidad es similar por ambas caras.

3.- El tratamiento de silanización exige la transformación 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.- Después de los tratamientos de silanización, los agentes viniltrimetoxisilano y el bis-trietoxisilano, son los que producen mayor rugosidad superficial (entre 0,2-0,6 µm). La energía libre de las superficies de Al después de silanizadas con estos dos agentes son 22mN·m<sup>-1</sup> y 32mN·m<sup>-1</sup>, respectivamente; lo que significa que se han hidrofobizado aproximándose a los valores que tiene el PP, con quien se busca adherir.

5.- El estudio de la adhesión y las propiedades mecánicas de la unión (entre PP y Al tratados superficialmente con agentes silano o no silano) se ha expuesto en otro trabajo [3] de los mismos autores. Se puede concluir que la unión adhesiva PP-Al (ambos tratados previamente) es factible y satisfactoria como tecnología de fabricación.

## 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".

## Referencias

- [1] Valea, A.; Miguez, J.C.; Eceiza, A.; Astigarraga, V.; González, M.L.; "Tratamientos químicos superficiales sobre aluminio para mejorar la adhesión sobre polipropileno". Proceed. Matcomp-2017(2017).
- [2] Valea, A.; González, M.L.; "Tratamientos superficiales Químicos sobre filmes de aluminio para preparar FML (laminados Al-PP)". Proceed. Matcomp-2017(2017).
- [3] Valea, A.; González, M.L.; "Estudio de la conducta de diferentes uniones adhesivas entre filmes de polipropileno y Al2024 tratados superficialmente". Proceed. XIV CNMAT-2016(2016).

