

Desarrollo De Recubrimientos Anti-Rayado Sobre Sustrato Polimerico Mediante Tecnologia Sol – Gel, Para Uso En Vehiculos De Automocion.

Elizabeth Mejia, Ms

• Resumen

Durante los últimos 30 años se han buscado sustitutos al vidrio en diferentes aplicaciones tales como el policarbonato, ya que el vidrio es pesado y frágil. La densidad del vidrio es más del doble que la del policarbonato.

Por tanto, el uso de plásticos transparentes como el PC (policarbonato) o el PMMA (polimetilmetacrilato) presenta claras ventajas sobre el uso de cristales inorgánicos. Además de sus excelentes propiedades de calidad óptica, presentan una menor densidad y mejor resistencia al impacto que el vidrio.

Además, con este tipo de plásticos se pueden diseñar estructuras más aerodinámicas, superficies curvadas y en una gran variedad de colores que además tendrían gran resistencia al impacto, siendo muy difícil romperlos. En fabricación de vehículos, la ligereza y complejidad de las piezas de polímeros y simplicidad de procesado, es lo atractivo, ya que un vehículo ligero, es un vehículo que consume menos combustible. Se emplean en los asientos (los cuales, debido a avances en estos materiales, son más cómodos), en el parachoques, etc. Contribuyen también en seguridad activa, como frontales, spoilers. Contribuyen también a la disminución de ruidos, lo cual es positivo. La energía consumida en uso del vehículo, en vida promedio de 160000 km, es de 10 a 15 veces la energía empleada en su fabricación, si se necesita más energía en la fabricación, se verá recuperada en el vehículo. Sin embargo, la energía requerida para producir plásticos es menor que la requerida para producir metales, en comparación en base volumétrica. A este respecto hay que decir que los plásticos de ingeniería permiten

diseños con volúmenes de piezas similares a los de metal. Pasar de un metal a un polímero conduce a un ahorro de energía en dos etapas:
1.- Al final de la línea de ensamblado
2.- A través de su vida útil.

Como ventaja adicional, el policarbonato es un termoplástico que puede ser reciclado más fácilmente que el vidrio. Por otro lado, existe una directiva europea que ordena reusar los desechos de plástico, de vehículos desechados. El reciclado de desechos metálicos es enorme. De un vehículo a motor, sobre el 70% es de material férreo, 5% no férreos, y 25% de plásticos. La industria chatarrera tiene un gran problema con esos plásticos, compuestos por alrededor de 4 elastómeros y hasta 20 plásticos mezclados, para los cuales no hay demanda. El vertido de estos residuos debe ser restado de los beneficios de la chatarra metálica. Los desechos plásticos aumentan para alarma de las chatarrerías, además el material no virgen suele ser más caro y de menor calidad que el virgen. Por lo que una manera de apalea dicho inconveniente es la implementación y desarrollo de los cuatro modos de abordar los problemas de los desechos plásticos, que son, en orden descendente de beneficio ambiental de la forma siguiente: reutilización, reciclado, recuperación y/o enterramiento (Revista, edición 11 dic. 2009).

La técnica Sol Gel para recubrimientos ha sido empleada a nivel industrial más específicamente en materiales de vidrios y de metal. Debido al surgimiento y la necesidad de sustitución del vidrio y el metal por nuevos materiales y por la necesidad de reducción en los costos de estos se ha iniciado la búsqueda, experimentación y aplicación de esta técnica en materiales poliméricos y muchas otras aplicaciones más.

• Introducción

La química se ha inter-relacionado con la tecnología de los materiales desde la aparición del hombre. La aparición de los métodos modernos para la síntesis de materiales se ha modificado por el surgimiento de la tecnología sol-gel. Este método se desarrolla desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. El sistema inicial representa una solución donde diferentes procesos de polimerización y policondensación conllevan a la formación gradual de la red de fase sólida (Klein, 1988). El sol se compone de partículas sólidas de unos cuantos nanómetros suspendidas en una fase líquida. Luego las partículas se condensan en una nueva fase (gel), en la que una macromolécula sólida está inmersa en una fase líquida (solvente).

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Dicho proceso consiste en la preparación de un sol, la gelación de este y la eliminación del solvente para formar un sólido (Ceballos-Mendivil L.G. y col). El sol se define como dispersiones de partículas coloidales en un líquido y el gel como un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. Dicho de otra manera, el sol – gel es una ruptura química que se inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de

tiempo llamado envejecimiento, en el cual el Gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento por lo general aún se tiene solventes y agua en la materia, además de que el tamaño de poros es considerable. Para solucionar esto el material se somete a un tratamiento térmico al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada (Castañeda-Contreras J. [3]).

La particularidad del proceso sol-gel consiste en producir materiales muy duros sin gasto elevado de energía. Por ejemplo, se pueden preparar vidrios de sílice (SiO_2) a 500 °C, a diferencia del proceso tradicional de fusión que ocurre a más de 1000 °C. Otra de las ventajas del proceso sol – gel es que los materiales se pueden diseñar desde el principio, basándose en las características deseadas del material final. Otro aspecto que destacar de gran importancia tecnológica es el control del espesor del recubrimiento, que depende de las propiedades de la disolución (densidad, viscosidad, etc.), del proceso de depósito (velocidad de extracción), y del tratamiento térmico o sinterización (temperatura y tiempo). Si se pretende diseñar recubrimientos con espesores predeterminados y porosidad controlada, será necesario conocer en cada caso su relación con las variables mencionadas.

La deposición de un recubrimiento en un sustrato por el proceso sol-gel es fácil y económicamente atractivo a medida que mejora las propiedades físicas y químicas, ya que se consume una pequeña cantidad de organosilanos usados. Las técnicas más comunes en esta clase de métodos son: de Spin-Coating o recubrimiento por inmersión (dip – coating) y atomizado.

El objetivo principal de este proyecto consiste en desarrollar recubrimientos anti-rayado sobre sustratos poliméricos, concretamente sobre polimetil metacrilato (PMMA) negro y transparente y policarbonato (PC). Mediante la tecnología sol-gel, caracterizada por ser una tecnología verde y de bajo coste que puede ser aplicada sobre cualquier geometría obteniendo capas con propiedades mecánicas y ópticas similares al vidrio. Se pretenden obtener capas homogéneas y con buen aspecto físico que además presenten buena adherencia respecto al sustrato, con la intención de que en un futuro estos polímeros puedan llegar a sustituir a los vidrios convencionales, siendo actualmente muy utilizados en el sector de automoción.

Se van a definir una serie de objetivos parciales para conseguir el objetivo principal:

- Optimizar las variables más significativas del proceso sol-gel como son el pretratamiento del sustrato, el tiempo de reacción y el curado del recubrimiento final sobre dos tipos de polímero (PMMA y PC).
- Analizar la influencia de los diferentes precursores empleados en la reacción para cada uno de los sustratos, así como definir las concentraciones óptimas para cada uno de los casos.
- Caracterizar macroscópicamente y microscópicamente cada uno de los recubrimientos sintetizados, para conocer el grado de adherencia al sustrato, así como la estructura superficial de dichos recubrimientos.

Descripción general de la técnica Sol Gel

Se trata de un proceso de multietapas que involucra

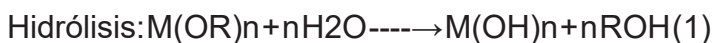
procesos físicos y químicos asociados con hidrólisis, condensación, secado y densificación. El proceso debe su nombre al repentino incremento en la viscosidad que ocurre en un punto en particular de la secuencia de las etapas. En la práctica, el proceso puede iniciarse a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores organometálicos en agua o solventes orgánicos.

Existen tres rutas principales de sistemas sol-gel, dependiendo de si el precursor es una sal inorgánica en solución acuosa, un sólido agregado formado de subunidades coloidales, o un agente formando arreglos en solución orgánica. Las soluciones de precursores iónicos son desestabilizadas por cambios en el pH de la solución o temperatura iniciando el proceso de hidrólisis seguido por el de condensación. En el segundo caso, se inicia con agregados de partículas coloidales en un solvente (suspensión), la cual es peptizada por la adición de algún electrolito u otro solvente, con la posibilidad de una subsiguiente re-agregación. El efecto fisicoquímico fundamental en operación es el cambio en el potencial zeta superficial y por consiguiente la energía de interacción entre las partículas coloidales. Los alcóxidos metálicos son los precursores más importantes para la formación de óxidos, siendo éstos los precursores utilizados en la síntesis de los recubrimientos de este proyecto.

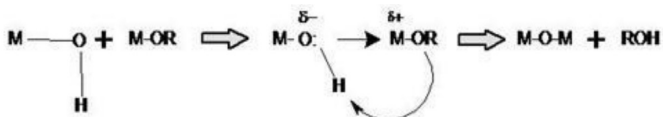
Las principales reacciones involucradas en esta técnica son: hidrólisis (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH, (donde M corresponde al metal involucrado en la reacción como puede ser Si, Ti, Zr, etc.), sumamente reactivas y la condensación

de estas especies mediante los mecanismos en competencia de condensación del alcohol, agua y formación del gel, seguido por el envejecimiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico.

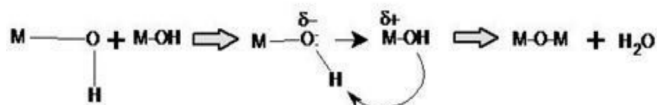
En la etapa de hidrólisis (ec. 1), los compuestos hidrolizados son alcóxidos y pueden ser catalizados por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtiene soles, es decir, una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos MOH. Al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (ROH).



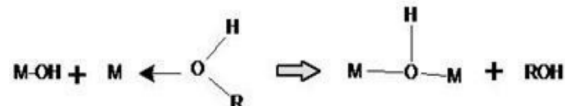
Condensación del alcohol (ec. 2): es la reacción por la cual se realiza el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol:



Condensación del agua (ec.3): sigue el mismo mecanismo que la condensación del alcohol, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua:



Formación del Gel (ec.4): cuando $N-Z > 0$ (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por la formación del gel:



Tal y como se ha hecho referencia anteriormente los alcóxidos son la clase de precursores más ampliamente utilizados en la investigación sol-gel. Algunos de los más conocidos son: TEOS, TMOS, Zr (IV)-Propóxido y Ti (IV)-isopropóxido. Estos serán algunos de los que se utilizara en el desarrollo de la parte experimental del proyecto. Uno de los factores más importante a tener en cuenta durante el proceso sol gel es el pH de la reacción. En condiciones ácidas, la hidrólisis es más rápida que la condensación. Esto lleva a una red polimérica poco ramificada y la evolución posterior conlleva a la estructura gel. En condiciones básicas, por el contrario, la condensación es más rápida que la hidrólisis. De esta forma, se forma una red sumamente densa y se genera la estructura del gel. (Villa Buriticá L.M, 2010).

Los catalizadores ácidos o básicos pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes, eliminando el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición.

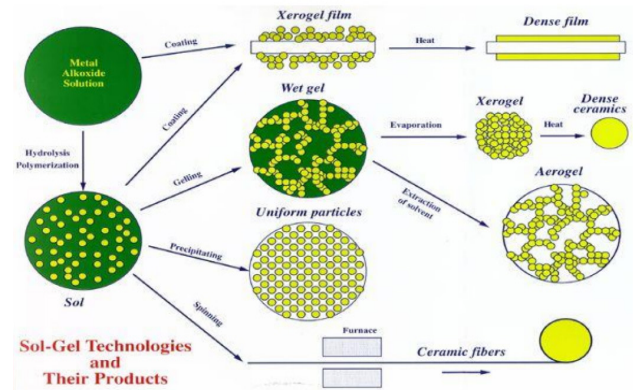
Cuando se agrega suficiente agua la hidrólisis tiende a completarse. La facilidad relativa de protonación de los diferentes grupos ligando alcóxido puede influir en la ruta de la reacción de condensación.

La hidrólisis es mucho más rápida en presencia de catalizadores ácidos. Una tendencia general en

los procesos de sol-gel usando alcoxi puro es que la hidrólisis ácida catalizada con baja relación agua/Si produce una red ramificada débilmente polimérica, mientras que la hidrólisis catalizada por base da muchas partículas de criados en granjas “coloidal” (Brinker, C., 1990).

• Aplicaciones

Algunas aplicaciones en la tecnología de este proceso son: síntesis de monolitos, polvos, granos, esferas, fibras, compósitos, geles, y membranas porosas además de películas delgadas y recubrimientos con las cuales pueden recubrir interior y/o exteriormente objetos con formas complejas, con espesores de un micrómetro en promedio, uniformes sobre grandes áreas, con muy buena adherencia aplicados sobre metales, cerámicos y plásticos. En la Fig. 1 se muestran los productos de la tecnología sol gel. Tal y como se puede observar procesamientos posteriores del sol posibilitan la obtención de materiales cerámicos de diferentes formas como pueden ser películas densas, fibras cerámicas, cerámicas densas, aerogeles, partículas uniformes o nanopartículas. Cuando el “sol” se deposita en un molde y ocurre la etapa de gelificación, se forma un “gel” húmedo. Si se produce una evaporación posterior el gel se comprime formando un aerogel. Con un secado y posterior tratamiento térmico, este xerogel se convierte en una cerámica densa o en artículos de cristal. Si se realiza una extracción del solvente del gel húmedo bajo condiciones supercríticas, es posible obtener un material altamente poroso y de densidad extremadamente baja llamado aerogel. (Brinker, C. 1990; Uhlmann, D.R, 1997).



La técnica Sol Gel para recubrimientos ha sido empleada a nivel industrial más específicamente en materiales de vidrios y de metal. Mucha documentación e información con estos sustratos existen en la actualidad.

Debido al surgimiento y la necesidad de sustitución del vidrio y el metal por nuevos materiales y por la necesidad de reducción en los costos de estos se ha iniciado la búsqueda, experimentación y aplicación de esta técnica en materiales poliméricos y muchas otras aplicaciones más. En la Fig. 2 se puede ver las numerosas aplicaciones que tiene esta técnica. (Ramírez-Palma, M.T. y Col, 2010).

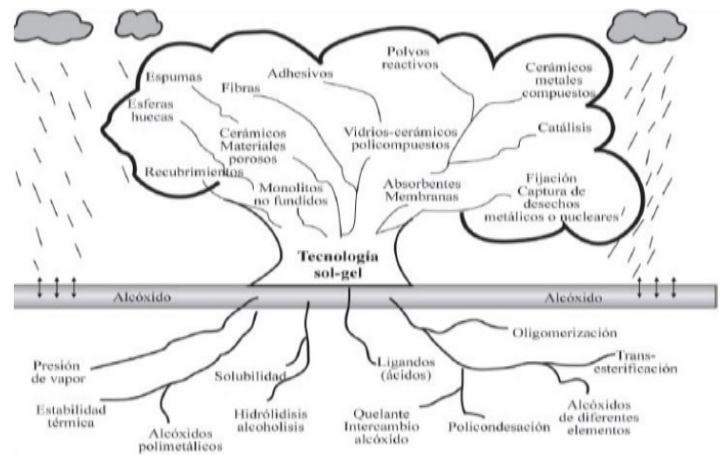


Fig.2- Esquema general del proceso sol-gel y sus aplicaciones

La principal aplicación de recubrimientos sustentados en este proyecto consistirá en la deposición del sol en un molde o sustrato plástico, más concretamente en sustrato de polimetilmetacrilato (PMMA) y policarbonato (PC).

• Procedimiento Experimental

El PMMA y el PC necesitan un pretratamiento previo a la deposición de la capa para conseguir una buena adherencia.

Pre-Tratamientos De Los Sustratos. La superficie de las películas fabricadas sobre materiales poliméricos es químicamente inerte los enlaces químicos que unen los átomos de carbono que forman sus moléculas, son no polares, por tanto, poco receptoras de tintas o recubrimientos, dicho de otro modo, hay poco o nulo anclaje de dichos materiales; para desarrollar esa propiedad es necesario tratar la superficie de esas películas. La propiedad de anclar o no, tintas y recubrimientos se debe a cierta energía de superficie cuya magnitud es una característica de cada material (Tecnología de empaque, Libro. PDF). **Mojabilidad o Angulo de Contacto** La mojabilidad es la capacidad de los sólidos para formar interfases con los líquidos. La mojabilidad de un determinado sólido por un líquido viene determinada por el ángulo de contacto θ . Se define el ángulo de contacto como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio

líquido. Cuando una fase líquida y una fase sólida entran en contacto, forman una interfase común. Como se muestra en la Figura 3. En ella se representa esquemáticamente una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G).

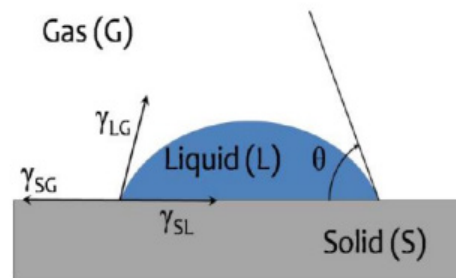


Figura 3. Representación esquemática de una gota sésil de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G). Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple.

Se considera que un líquido moja a un sólido y es hidrófilo cuando el ángulo de contacto es inferior a 90° . Esto sólo se produce cuando la tensión superficial del líquido es igual o inferior a la energía superficial del sustrato. En caso contrario se dice que tal líquido no moja el sólido en cuestión y es hidrófobo (ángulo mayor a 90°), como es el caso de los polímeros. (García-Cebadera, A.R., 2010). Buscando diferentes alternativas para obtener una mejor adherencia del Sol Gel en los sustratos las probetas se someten a un pretratamiento para eliminar toda la suciedad que puedan tener y darle a la superficie un carácter lo más hidrofílico posible, se procede a realizarles varios pretratamientos y así evaluar cuál de ellos es el mejor para el tipo de sustrato con los que se ha trabajado. Los pre-tratamientos estudiados han sido los siguientes:

- **Pretratamiento con plasma:** Consiste en bombardear partículas ionizadas que interactúan con la superficie del sustrato sin dañarlo, modificando la capa superficial del mismo. Esta capa oscila entre 10 a 1000 Å. La activación consiste en reemplazar a escala superficial enlaces débiles por grupos carbonil, carboxil, hidroxil, amil u otros altamente reactivos. De esta forma la superficie queda activada después del tratamiento.

PRETRATAMIENTO PLASMA						
	PC TRANSPARENTE		PMMA TRANSPARENTE		PMMA NEGRO	
	ANTES	DESPUES	ANTES	DESPUES	ANTES	DESPUES
Ángulo (θ)	80	50	74	58	72	35
% REDUC	38		22		52	

PRETRATAMIENTO UV		PRETRATAMIENTO NaOH 20%		PRETRATAMIENTO NaOH 50%		
	PMMA NEGRO		PMMA NEGRO		PMMA NEGRO	
	ANTES	DESPUES	ANTES	DESPUES	ANTES	DESPUES
Ángulo (θ)	68	55	87	84	91	75
% REDUC	20		3		17	

- **Pretratamiento con NaOH al 20% y al 50%:** Consiste en la inmersión de las probetas en una solución de NaOH al 20% y 50%, secadas posteriormente con aire a presión.

- **Pretratamiento con Radiación Ultravioleta (UV):** Consiste en exponer las probetas previamente lavadas y secadas, con alcohol y aire comprimido respectivamente, a radiación con lámparas de Ultravioleta por un tiempo determinado.

Resultados Obtenidos del ángulo de contacto Se evaluó el comportamiento del ángulo de contacto (θ) de las probetas antes y después del pretratamiento, realizando diferentes mediciones en varios puntos de las probetas y luego se obtuvo un promedio sobre siete mediciones realizadas en cada caso. Se incluye también el porcentaje de reducción del ángulo con respecto al ángulo medido de la probeta sin pretratar, en donde se observa que con el plasma y el UV se obtienen ángulos muy reducidos, el cual es el objetivo.

Los resultados de ángulos de contacto promedio están en la TABLA 1.

• Desarrollo Del Recubrimiento Anti-Rayado

Preparación del Sol-Gel Los recubrimientos que se han desarrollado en este trabajo son de estructura híbrida formadas por una parte orgánica y una estructura Si-O-Si inorgánica siendo ésta la que aporta mayor resistencia a la abrasión. La parte orgánica de la red contribuye en propiedades tales como el impacto, adhesión o dureza (Tekniker, 2010). Es aquí la razón por la cual nuestros ensayos están más enfocados y dirigidos al uso de estructuras con silicio.

Para la formación del recubrimiento en la experimentación se trabajó con dos precursores el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS). Para cada precursor se optimizaron diferentes variables tales como: el tipo y tiempo de curado o secado, pretratamiento de las probetas y tiempos de reacción del sol. Todos los soles fueron preparados sobre la base de alcohol etílico con una proporción y condición indicada en las tablas 2 y 3.

TABLA 2. Batería de Ensayos realizados con el precursor GLYMO.

Reactivos	Sol Gel	Ratio en moles	Tiempos y Tipos de curados	Tiempos de Reacción del Sol	Número de probetas recubiertas	Tipo de Probeta	Pre - Tratamiento probetas
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	12 horas 80°C	3 horas	4	PMMA	Plasma
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	12 horas a UV	3 horas	4	PMMA	Plasma
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	Doble curado	3 horas	2**	PMMA	Plasma
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	> 12 horas 80°C	3 horas	2	PMMA	UV
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	> 12 horas 80°C	3 horas	1	PMMA	NaOH
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	> 12 horas 80°C	3 horas	1	PMMA	HCl
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	(doble curado, 2 prob. 12h UV) (1 prob. 12h UV + 1 prob. 12h 80°C)	7 días	2	PMMA	CON UV 7h
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	> 12 horas 80°C	3 horas	1	PMMA TRANSP.	Plasma
TEOS:MPS:EtOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	> 12 horas 80°C	3 horas	1	PC	UV 4h

** Se usaron dos de las probetas ya curadas previamente a 80 °C y UV, para realizar el doble curado.

TABLA 3. Batería de Ensayos realizados con el precursor MPS.

Reactivos	Sol Gel	Ratio en moles	Tiempos y Tipos de curados	Tiempos de Reacción del Sol	Número de probetas recubiertas	Tipo de Probeta	Pre - Tratamiento probetas
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	3 horas	4	PMMA	Plasma
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas a UV	3 horas	4	PMMA	Plasma
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	Doble curado	3 horas	2**	PMMA	Plasma
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	3 horas	3	PMMA	UV, NaOH AL 20% Y 50%
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	1 hora	1	PC	Plasma
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	3 horas	1	PC	Plasma
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas a UV	1 hora	1	PC	Plasma
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas a UV	3 horas	1	PC	Plasma
TEOS: GLYMO:APT:EtOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	1,3,5, y 24 horas	4	PC	UV

** Se usaron dos de las probetas ya curadas previamente a 80 °C y UV, para realizar el doble curado.

Sol Gel Glymo.

El procedimiento para seguir la preparación del sol-gel Glymo es reflejado en la fig. 4., donde primero se mezclan todos los precursores junto con la mitad del etanol requerido en la reacción para luego añadir el agua con la otra mitad de etanol. Luego se procede al proceso de inmersión o dip-coating se puede describir como un proceso en el que el sustrato a recubrir se introduce en el baño que contiene el sol; como su nombre indica se lleva a cabo una inmersión, y después se extrae con una velocidad de extracción bien definida bajo

condiciones atmosféricas y de temperatura controladas. El espesor de la capa se define principalmente mediante la velocidad de extracción, por el contenido en sólidos y la viscosidad del líquido. La velocidad de inmersión/extracción con la que se trabajo fue de 150 mm/seg. Antes de realizar el recubrimiento de las probetas, se procede a encender la estufa y programarla para que ésta se estabilice. Luego de recubrir todas las muestras se procede a pasarlas a proceso de secado, introduciéndolas a la estufa a una temperatura fija de 80oC o a un secado ultravioleta en donde las probetas son irradiadas por lámparas de UV. NOTA: para ambas preparaciones, cuando las probetas son sometidas a curado ultravioleta; luego del proceso de preparación, se le añade a la solución un agente foto curable (DIC) y se agita durante 1h.

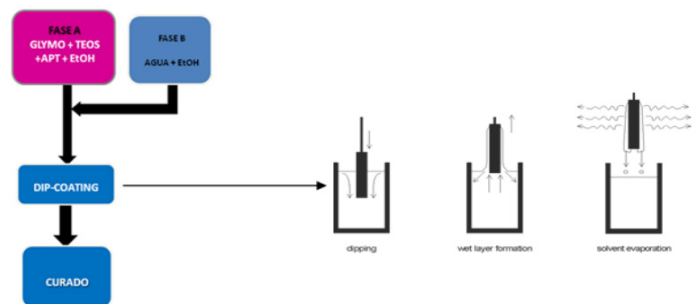


Figura 4.- Esquema seguido para la preparación del sol Glymo y etapas del proceso de inmersión de las probetas.

Sol Gel de MPS

El procedimiento a seguir se encuentra detallado en la fig. 5. Como precursores de la reacción se utilizan 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS) y tetraetilortosilicato (TEOS) consiste en hidrolizar por separado cada uno de los pre-

cursores, de manera que tenemos dos fases:

- FASE A: MPS + H₂O reaccionando a 80°C durante 1 hora.
- FASE B: TEOS + H₂O acidificada con HCl reaccionando a T^a ambiente durante 30 min

Una vez finalizada la hidrólisis de ambos reactivos se unen ambas fases con EtOH y se mantiene agitando durante 30 min.

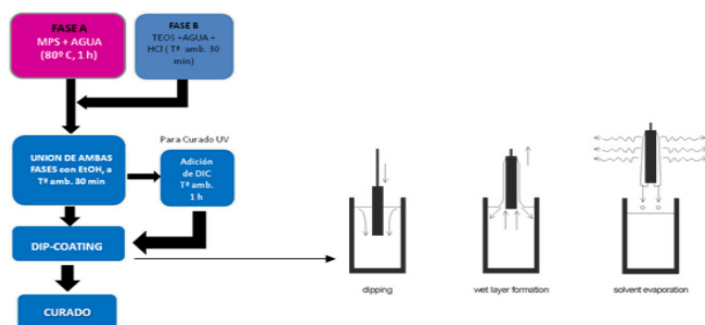


Figura 5.- Esquema seguido en la preparación del sol MPS y etapas del proceso de inmersión de las probetas.

• Caracterización

La caracterización de los recubrimientos va a consistir en analizar por orden de relevancia los siguientes puntos:

1. Análisis macroscópico: los recubrimientos deben ser estéticamente homogéneos, transparentes y uniformes a simple vista.
2. Test de enrejado normalizado y microscopía óptica: observación de la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato polimérico.

3. Análisis de espectroscopia NIR: se comprueba la presencia o ausencia del recubrimiento.

• Análisis Macroscópico (Estética). Glymo Según Variable A Optimizar

Glymo variando el tipo de curado: En esta experimentación se realizó un curado a 80 oC por 12 horas y otro a UV por 12 horas, para ver cuáles de los dos era más óptimo en la apariencia del recubrimiento en el sustrato, en ambos procesos los resultados fueron muy buenos ya que presentaban una apariencia muy brillante y un recubrimiento homogéneo en el sustrato de PC, pero en los sustratos de PMMA las probetas se veían opacas y sin brillo. Ver fotos recuadro A, Fig. 6.

Glymo con pretratamiento de UV y NaOH al 20 y 50%: En los tres pretratamientos, la parte estética dio excelentes resultados, las probetas presentan buen brillo y recubrimiento homogéneo. Solo se realizó esta experimentación en probetas de PMMA. Ver foto recuadro B de la Fig. 6

Glymo con pretratamiento de plasma: La estética en este recubrimiento no es buena para el sustrato de PC, las probetas presentan menos brillo que cuando no estaban recubiertas, en cambio obtuvimos muy buena apariencia en sustratos de PMMA. Ver foto recuadro C de la Fig. 6

MPS según variable a optimizar MPS variando el tipo de curado: Al igual que en el glymo se realizaron dos curados uno a 80 oC y otro a UV solo realizamos esta experimentación en el PMMA. Se obtuvo como resultado un buen brillo y recubrimiento homogéneo en el secado a UV, pero en el secado a 80 oC la probeta presentó

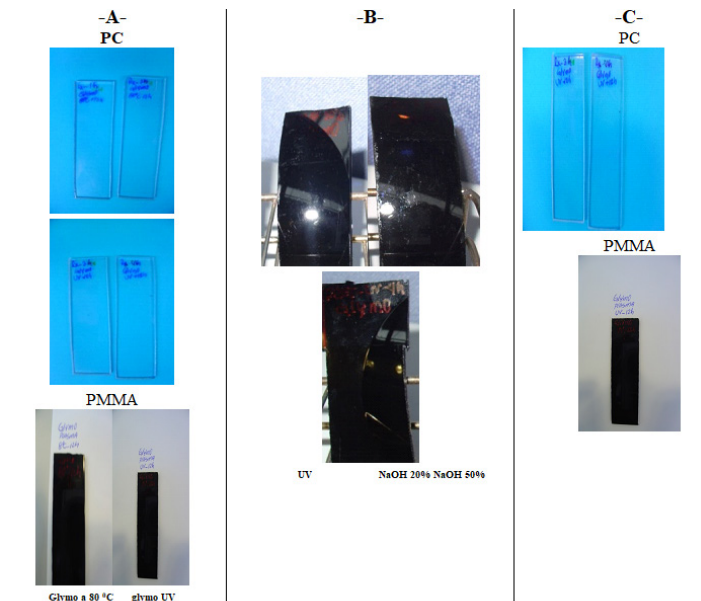


Figura 6. Fotografías de Ensayos realizados con el precursor Glymo.

una apariencia opaca. Ver el recuadro A, de la Fig. 7. MPS con pretratamiento de UV, NaOH al 20 y 50%: Con el pretratamiento de NaOH Las probetas presentan una apariencia rugosa, y con el recubrimiento craqueado, presenta buen brillo, pero a simple vista se ve poca homogeneidad en el recubrimiento. En las pretratadas a UV las probetas presentan buen brillo, pero el recubrimiento esta como abombado, o sea presenta grumos. Estéticamente no son aceptable, solo se realizó este experimento con probetas de PMMA. Ver recuadro B, de la Fig. 7.

MPS con pretratamiento plasma: Realizamos pretratamiento plasma y doble curado para el PC y curado a 80 oC para el PMMA transparente, los resultados de esta prueba a nivel de estética son muy buenos, ambas probetas presentan mucho brillo y recubrimiento muy homogéneo. Ver recuadro C, de la Fig. 7

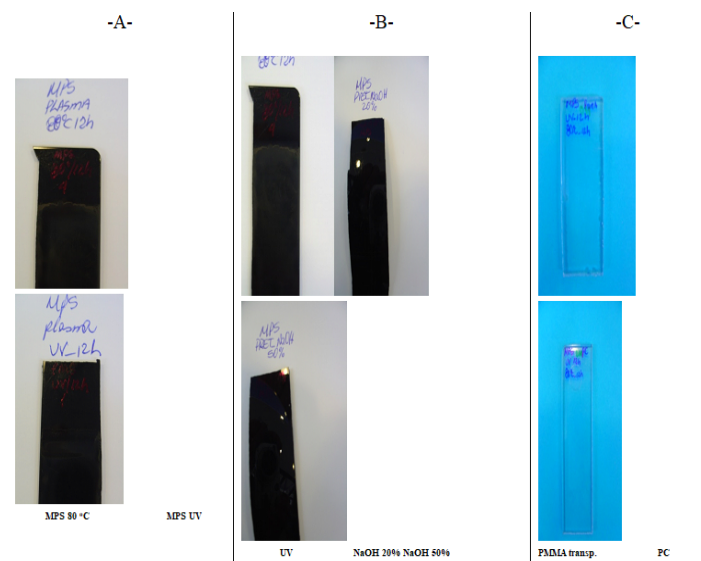


Figura 7. Fotografías de Ensayos realizados con el precursor MPS.

• Test De Enrejado Normalizado Y Microscopía Óptica

La realización de esta prueba consiste en hacer un Test de enrejado normalizado según la norma ASTM -3359 o la ISO 2409, y se basa en formar cuadrículas de igual tamaño en el substrato de la superficie recubierta para producir un debilitamiento en el recubrimiento. Una vez formadas las cuadrículas se adhiere la cinta normalizada y se cepilla despegando a continuación, se observa con una lupa o con el microscopio óptico, el grado de desconchamiento del recubrimiento. Este equipo está más en detalle en ANEXO D Para comprobar la presencia del recubrimiento en las probetas luego del enrejado utilizamos el análisis de microscopía óptica

ca. A continuación, los resultados:
 4.2.1 Probetas de Glymo.
 Variando el tipo de curado: En la prueba de adherencia se obtuvo el siguiente resultado: En la probeta que fue curada a 80 oC, se observa que se mantuvo el recubrimiento adherido al sustrato, fig. 6, mientras que la probeta que fue curada a UV, vemos que el recubrimiento no permaneció Fig. 7.

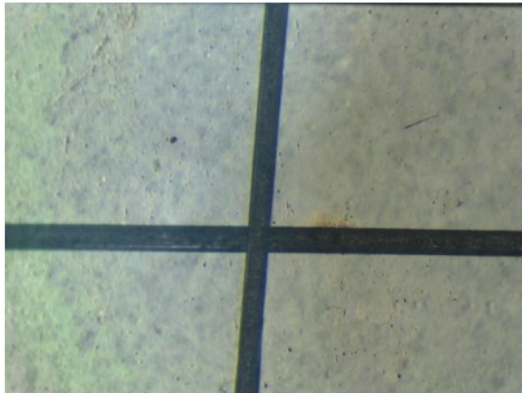


Fig. 6 microscopia óptica en probetas de PMMA Glymo curada a 80 oC_enrejadas.

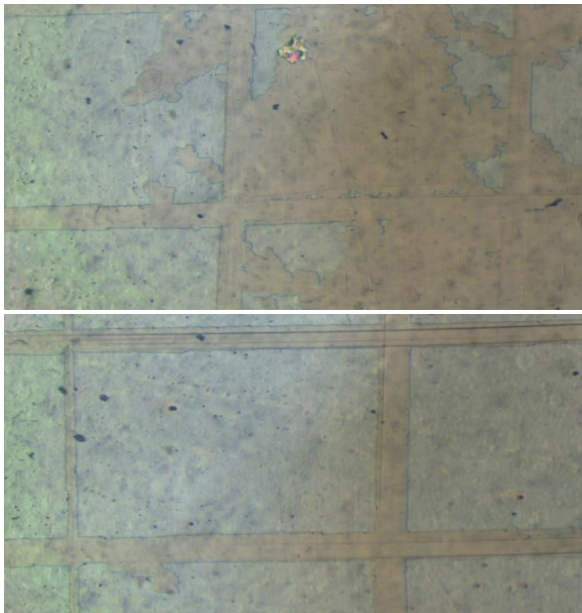


Fig.7 microscopia óptica en probetas PMMA de Glymo curadas a UV _ enrejadas.

Glymo con pretratamiento de UV y NaOH al 20 y 50%: Se obtuvieron los siguientes resultados: En estos tres casos el resultado fue el mismo. El recubrimiento no permaneció en ninguna de las probetas. En las fotografías a, b y c del microscopio óptico, Fig. 8, se puede ver claramente que luego del enrejado el recubrimiento no permaneció en ninguna de las probetas.

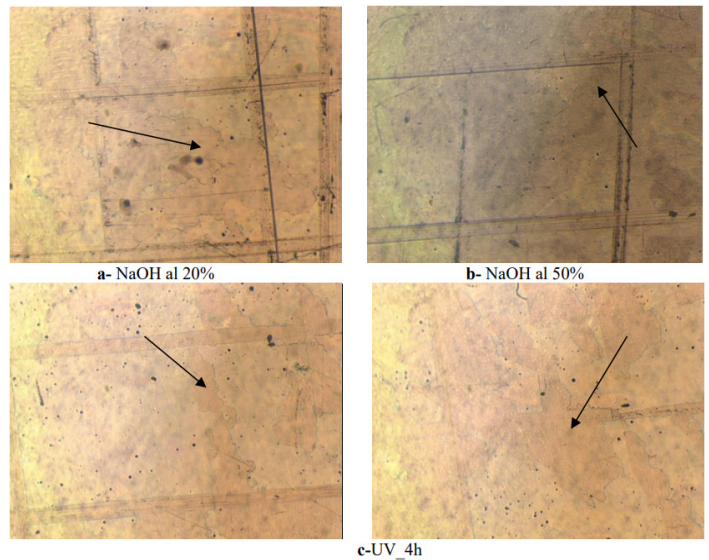


Fig. 8 Microscopía óptica de las probetas de PMMA pretratadas con UV, NaOH al 20% y NaOH al 50%.

Glymo con pretratamiento de plasma: En las imágenes de la fig. 9, se visualizan los resultados de adherencia en las probetas de PC con pretratamiento de Plasma, el recubrimiento se mantuvo luego del enrejado.

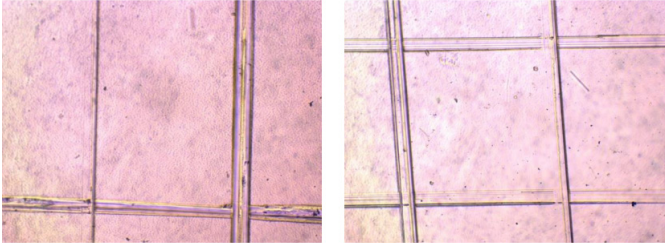


Fig. 9 Microscopía óptica de las probetas de PC pretratadas con Plasma.

Probetas de MPS variando el tipo de curado: Según el resultado visto en el microscopio óptico Fig. 10, se observa que el recubrimiento en la probeta curada a 80 0C, se mantuvo, pero el de la probeta curada a UV Fig. 11, no se mantuvo.

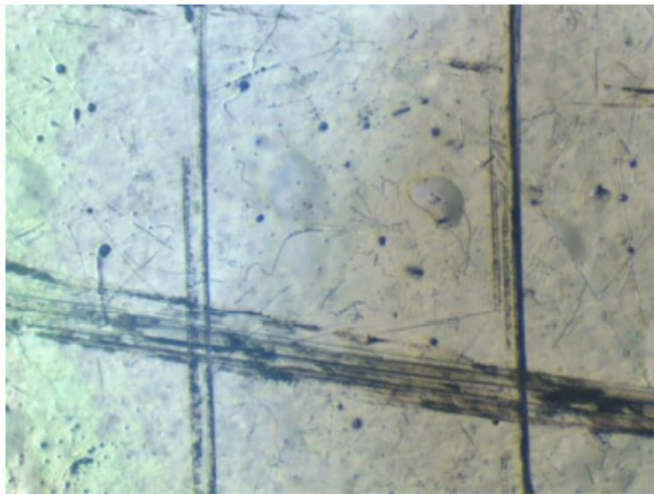


Fig. 10 Microscopía óptica probeta de PMMA pretratada con UV_curada a 80 oC_12 h

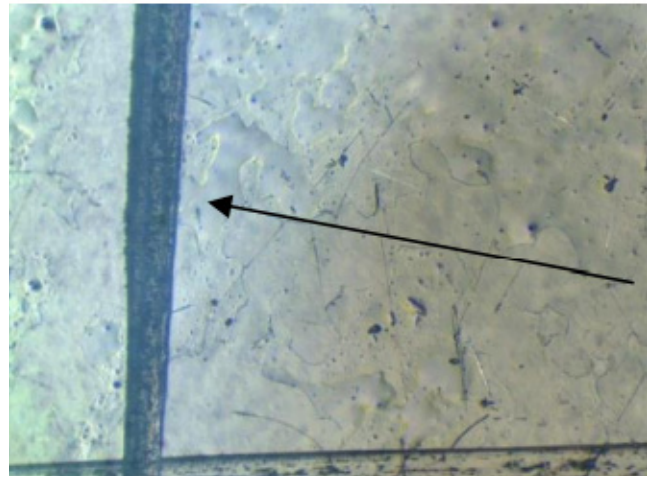
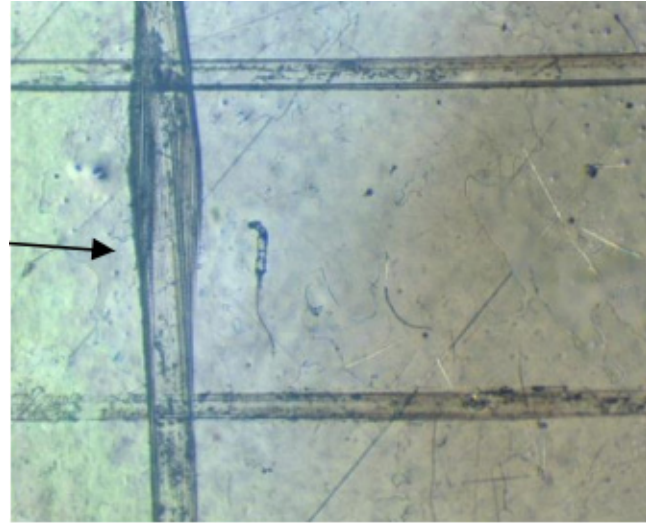


Fig. 11 Microscopía óptica probeta de PMMA pretratada con UV_curada a UV_12 h

MPS con pretratamiento de UV, NaOH al 20 y 50%: Para la evaluación del pretratamiento se tomó en cuenta los resultados de las figuras anteriores, fig.9 y 10, MPS con variación del tipo de curado,

por lo que se puede ver que el pretratamiento UV se mantiene en la probeta cuando esta es curada a 80 oC, en cambio cuando es curada a UV el recubrimiento no se mantiene. Para el pretratamiento del NaOH al 20 y 50% según los resultados de microscopía óptica de las Fig. 11 y 12 se ve que en ninguno de los pretratamientos el recubrimiento permaneció en las probetas.

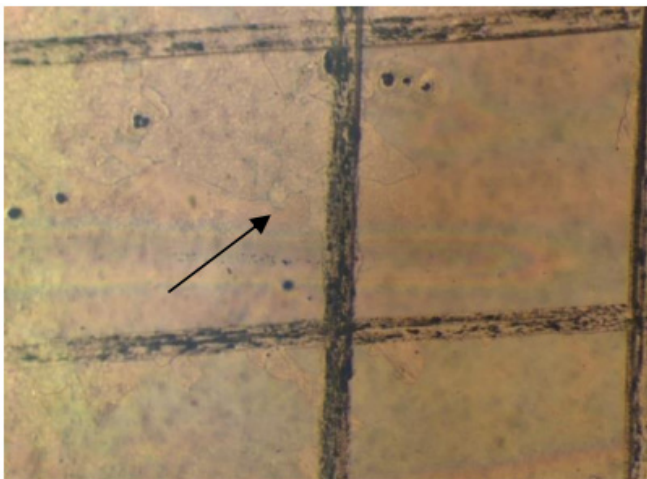


Fig. 11 Microscopía óptica probeta pretratada con NaOH al 20% Curada a 80 oC_12 h

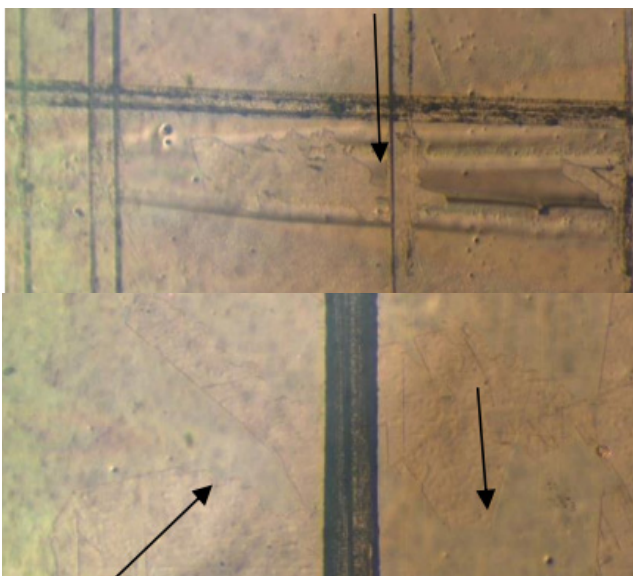
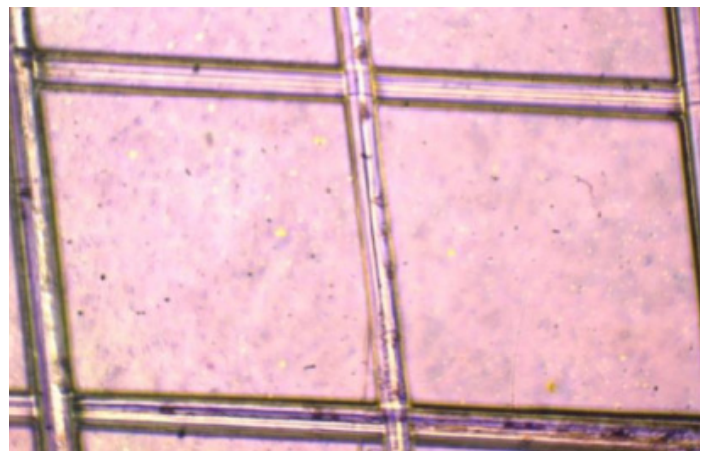
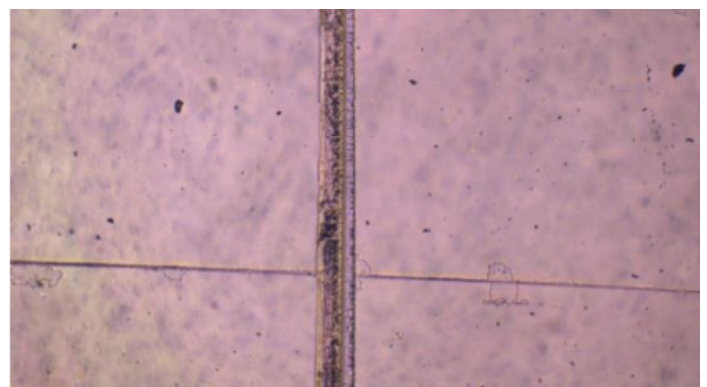


Fig. 12 Microscopía óptica probeta pretratada con NaOH al 50% Curada a 80 oC_12 h

MPS con pretratamiento plasma: En las fotografías de la fig. 13 se visualiza que el pretratamiento plasma es efectivo en la adherencia de las probetas tanto en las de PC como en la de PMMA transparente. Solo se visualiza desprendimiento de un poco del recubrimiento en la probeta de PMMA en los surcos del enrejado.



Probeta de PC



Probeta de PMMA transparente.

Fig. 13 Microscopía óptica probeta pretratada con plasma curada a 80 oC_12 h

- Análisis De Espectrofotometría**

Mediante el análisis de la reflectancia se va a comprobar la existencia del recubrimiento sobre el sustrato de PMMA o PC, además de realizar comparaciones entre varios recubrimientos respecto al blanco para estudiar el espesor de estos. Los resultados obtenidos de los análisis de espectrofotometría sólo nos indican la presencia y/o ausencia del recubrimiento en el sustrato.

- Gráficas De Resultados Análisis De Espectrofotometría**

Glymo variando el tipo de curado y con pretratamiento plasma. Según los espectros de las gráficas de las Figs. 9, 10, 11, 12, las ondulaciones de las gráficas indican la presencia del recubrimiento. Luego de la prueba de enrejado notamos que la ondulación disminuye, pero todavía hay presencia del recubrimiento en el sustrato.

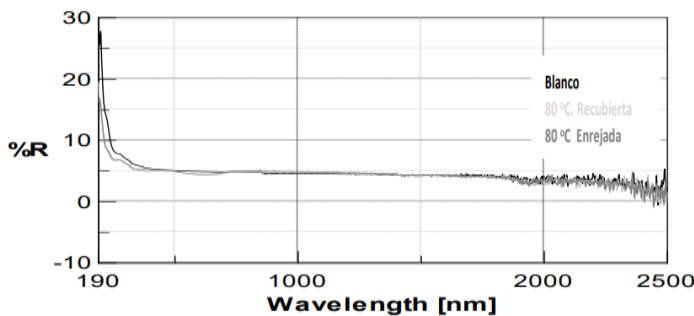


Fig. 9 Espectros probetas, con curado a 80 oC 12 h, recubiertas con GLYMO en PMMA

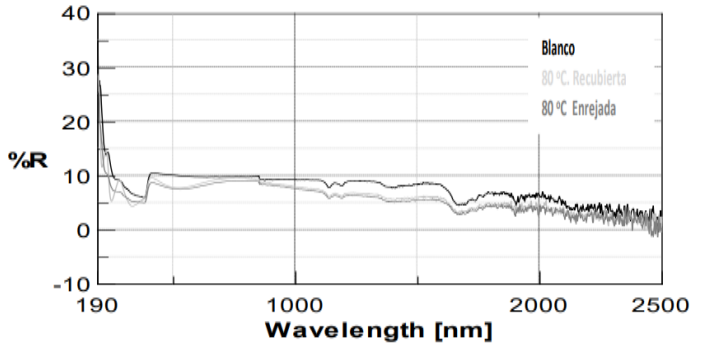


Fig. 10 Espectros probetas, con curado a 80 oC 12 h, recubiertas con GLYMO en PC

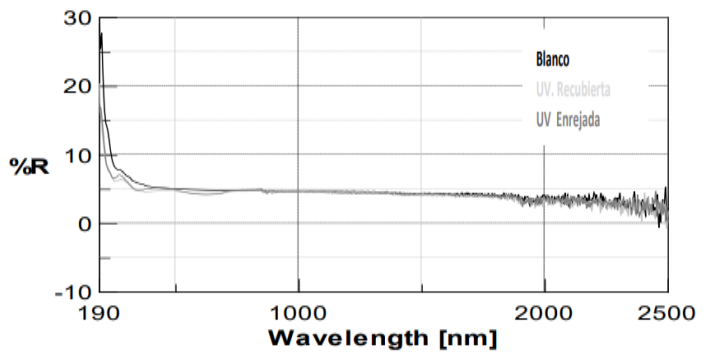


Fig. 11 Espectros probetas, con curado a UV 12 h, recubiertas con GLYMO PMMA

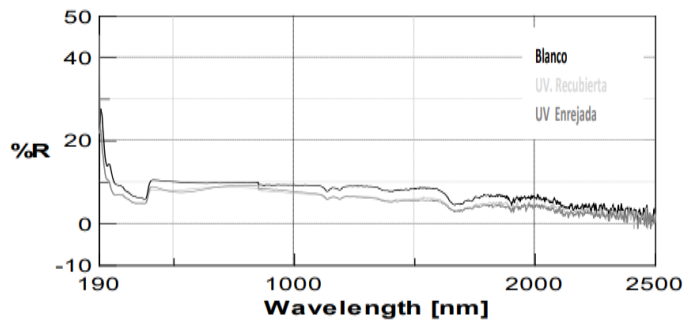


Fig. 12 Espectros probetas, con curado a UV 12 h, recubiertas con GLYMO PC

Glymo con Pretratamiento de NaOH 20% 50% YUV, En los espectros de las gráficas 13, 14, 15 se muestra el comportamiento del recubrimiento para cada tipo de pretratamiento, solo se realizó este experimento en probetas de PMMA. En los espectros del NaOH al 20 y 50% respectivamente se observa la ausencia del recubrimiento luego del enrejado, lo podemos notar, porque las gráficas tienen el mismo comportamiento que la del blanco.

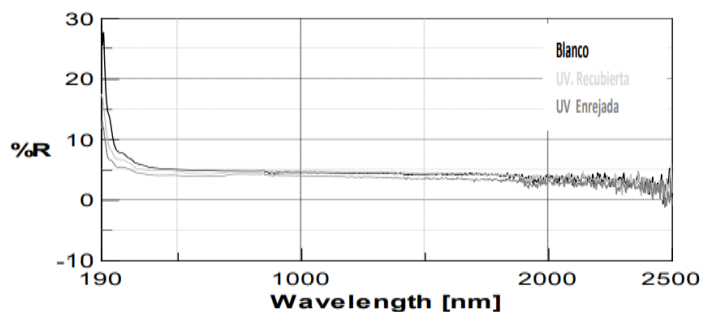


Fig. 15 Espectros probetas, con pretratamiento UV recubiertas con GLYMO en PMMA

MPS con tipos de curados y pretratamiento plasma En los espectros de las Fig. 16, y 17 se observa que para el curado a 80°C, con el pretratamiento plasma el recubrimiento permanece después del enrejado, a diferencia del curado a UV que según la gráfica luego del enrejado presenta un comportamiento muy similar al blanco.

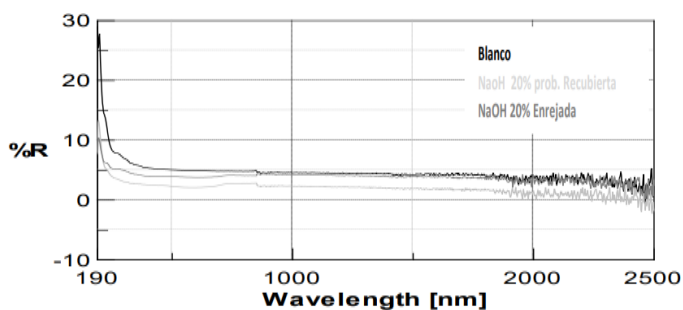


Fig. 13. Espectros probetas, con pretratamiento NaOH 20%, recubiertas con GLYMO en PMMA

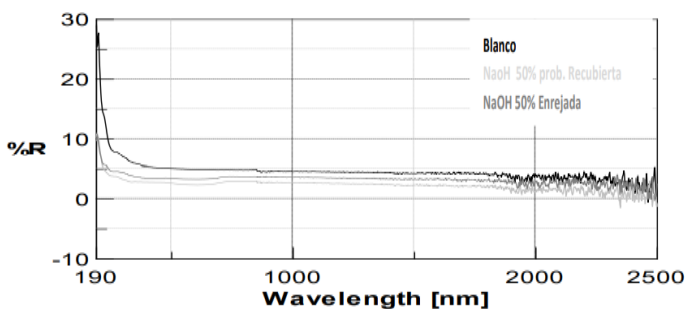


Fig. 14 Espectros probetas, con pretratamiento NaOH 50%, recubiertas con GLYMO en PMMA

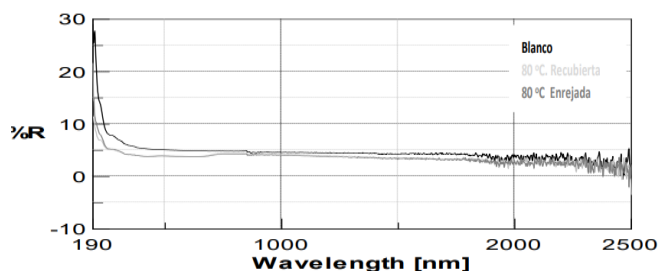


Fig. 16 Espectros probetas, con curado a 80 °C 12 h, recubiertas con MPS

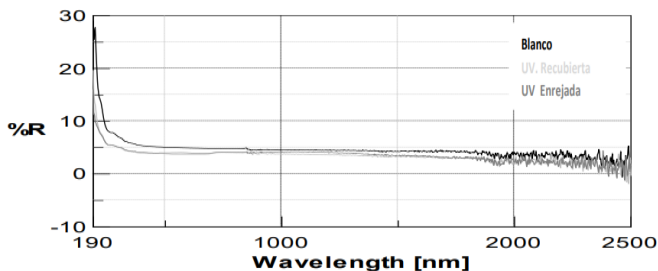


Fig. 17 Espectros probetas, con curado a UV 12 h, recubiertas con MPS

MPS con pretratamiento de NaOH al 20% y UV. En el espectro de la Fig. 18 se observa ausencia del recubrimiento luego del enrejado de la probeta, se nota que el comportamiento de la gráfica luego del enrejado es el mismo que el del blanco. En el espectro de la Fig. 19 se observa que luego del enrejado el recubrimiento se mantiene.

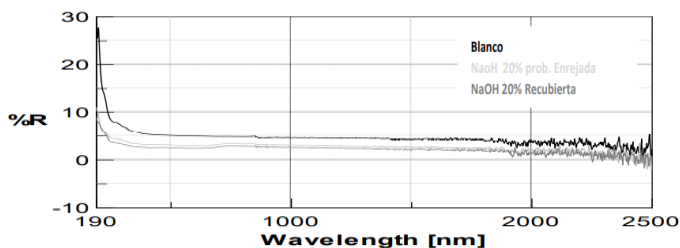


Fig. 18 espectros probetas, con pretratamiento NaOH 20%, recubiertas con MPS

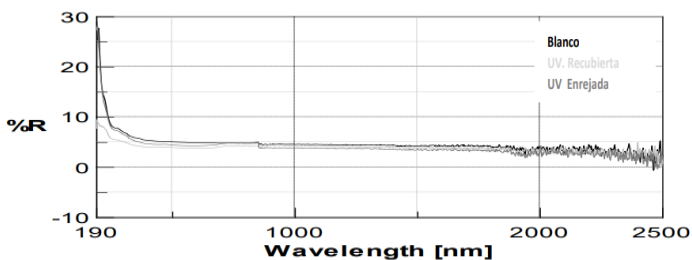


Fig. 19 Espectros probetas, con pretratamiento UV, recubiertas con MPS

• Resultados

Interpretando los resultados resumidos en la tabla 5, ensayo con precursor Glymo y tabla 6 ensayos con precursor MPS, obtuvimos lo siguiente:

- El pretratamiento plasma y el pretratamiento UV son dos alternativas viables para mantener la buena adherencia y estética en recubrimientos de MPS depositados en sustratos de PMMA. Dicho resultado parece deberse a que el MPS es muy afín al PMMA ya que el MPS contiene estructuras de metacrilato. En cambio, usando el precursor de Glymo en dicho sustrato, con los mismos pretratamientos, se notó que ni la estética ni la adherencia fueron buenas.
- El pretratamiento plasma y el pretratamiento UV son dos alternativas que mantienen muy buena adherencia en recubrimientos de MPS depositados en sustratos de PC, pero no mantienen una buena estética. Podría mejorarse encontrando la composición molar adecuada de los reactivos para buscar un óptimo.
- Los pretratamientos de NaOH al 20% y 50% no ofrecieron resultados satisfactorios, ya que, para ambos precursores, la adherencia del recubrimiento en los sustratos, no se mantuvo.
- El curado o secado a 80 oC durante 12 horas, presenta mejores resultados usando el MPS como precursor del recubrimiento en ambos sustratos PC y PMMA, mientras que con el curado a UV 12 horas no se obtienen buenos resultados.
- El curado a 80 oC y el UV por 12 horas presentan muy buenos resultados usando el GLYMO como precursor del recubrimiento solo en sustratos de PC.

TABLA 4. Resultados con precursor MPS/

Reactivos	Sol Gel de:	Ratio en moles	Tiempos y Tipos de curados	Tiempos de Reacción del Sol	Número de probetas recubiertas	Tipo de Probeta	Pre - Tratamiento probetas	Estética	Adherencia
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	12 horas 80°C	3 horas	4	PMMA	Plasma	Mala	Mala
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	12horas a UV	3 horas	4	PMMA	Plasma	Mala	Buena
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	Doble curado	3 horas	2**	PMMA	Plasma	Buena	Buena
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl:	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	+ 12 horas 80°C	3 horas	2	PMMA	UV	Buena	Buena
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl:	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	+ 12 horas 80°C	3 horas	1	PMMA	NaOH	Buena	Mala
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl:	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	+ 12 horas 80°C	3 horas	1	PMMA	HCl	Buena	Mala
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	(doble curado, 2 prob. 12 h UV) (1 prob. 12h UV + 1 prob 12h_80°C	7 días	2	PMMA	CON UV 7 h	Buena	Mala
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	+ 12 horas 80°C	3 horas	1	PMMA TRANSP.	Plasma	Buena	Buena
TEOS:MPS:ETOH:H2O:HCl: DIC	MPS	1:1:20:2:0.008:2%	+ 12 horas 80°C	3 horas	1	PC	UV 4h	Mala	Buena

TABLA 5. Resultados con precursor Glymo

Reactivos	Sol Gel	Ratio en moles	Tiempos y Tipos de curados	Tiempos de Reacción del Sol	Número de probetas recubiertas	Tipo de Probeta	Pre - Tratamiento probetas	Estética	Adherencia
TEOS: GLYMO:APT:ETOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	3 horas	4	PMMA	Plasma	Buena	Mala
TEOS: GLYMO:APT:ETOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12horas a UV	3 horas	4	PMMA	Plasma	Buena	Mala
TEOS: GLYMO:APT:ETOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	Doble curado	3 horas	2**	PMMA	Plasma	Buena	Mala
TEOS: GLYMO:APT:ETOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	3 horas	3	PMMA	UV, NaOH AL 20% Y 50%	Buena	Mala
TEOS: GLYMO:APT:ETOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	1 hora	1	PC	Plasma	Mala	Buena
				3 hora	1	PC	Plasma	Mala	Buena
TEOS: GLYMO:APT:ETOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12horas a UV	1 hora	1	PC	Plasma	Mala	Mala
				3hora	1	PC	Plasma	Mala	Buena
TEOS: GLYMO:APT:ETOH:H2O	GLYMO	1.1:4.2:4.7:200:20	12 horas 80°C	1,3,5, y 24 horas	4	PC	UV	Mala	Buena

• **Conclusión**

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que:

- Se logró un buen avance en la optimización variable de pretratamiento del sustrato de policarbonato, tanto con el plasma y como con el tratamiento UV. El pretratamiento con plasma es una de las variables que confirman todas las literaturas hasta a la fecha de que es la técnica de pretratamiento con las que mejores resultados de adherencia de recubrimientos se ha obtenido en materiales del tipo usado aquí en este experimento; pero es un tratamiento que añade un costo muy alto al proceso. Basados en esto, vemos que es prometedor continuar trabajando en la optimización del uso del UV como otra alternativa económica para pretratar materiales de policarbonatos y polimetilmetacrilatos.

- Se concluye también que el curado es otra de las variables influyentes y decisivas en la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato, por lo que se debe tener un correcto control de la temperatura, y el tiempo. Según los resultados para lograr una mejor adherencia del recubrimiento y mejor apariencia se recomienda el curado a 80 °C que sobrepase el tiempo de las tres horas. Se ha comprobado que el grado de brillo, buena apariencia y adherencia se lograban entre los tiempos comprendidos entre las 3 horas y 12 horas de curado, dependiendo de otras variables como: pretratamiento, soporte, etc. También se ha constatado que a tiempos superiores a las 12 horas no se observó cambio apreciable en las características finales del recubrimiento.

- La técnica sol-gel promete ser una opción muy acertada y económica para prolongar la durabilidad y el uso de materiales que por sí solos, su tiempo de vida útil es mucho menor. El uso de precursores a base de silicio también son una opción viable y que garantiza resultados aceptables, sobre todo cuando existe afinidad con el soporte o sustrato como es el caso del MPS con el PMMA. En este sentido sería recomendable también continuar con las búsquedas de otras alternativas al silicio, como lo es el uso de otros precursores metálicos como el titanio (TiO₂) y el zirconio (ZrO₂) y realizando mezclas híbridas de los mismos, buscando con esto lograr obtener mejores y mayores resultados de los que hasta la fecha se han conseguidos.

• **Reconocimientos**

Esta investigación ha sido realizada en los laboratorios de la Unidad de Química de Superficies de TEKNIKER, ubicado en Gipuzkoa, España. Quiero agradecer a este centro por todo su apoyo y facilidades para que este proyecto fuera todo un éxito y muy especialmente a Estibaliz Gómez y su equipo por la orientación y ayuda recibida durante la realización de esta investigación.

• **Bibliografía.**

- [1]. Aplicaciones de los Polímeros en Automoción, Wikiversidad, revista. Edición 11 dic. 2009
- [2]. Bautista – Ruiz J.H., C Ortiz, E. Vera y J.E. Rodríguez – Páez. Producción y Caracterización de Películas Cerámica Sintetizada por el Método Sol – Gel para Aplicación Anticorrosiva: SiO₂-ZrO₂ sobre

- acero inoxidable y SiO₂ – TiO₂ sobre acero al carbón. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 31 (119): 235-240, 2007. ISSN 0370-3908
- [3]. Brinker, C. Jeffery, George W. Scherer, 1990 Sol – Gel, Science, the physics and chemistry of Sol – Gel processing. Printed in the United State of America.
- [4]. Castañeda – Contreras J. Fabricación de Materiales Amorfos y Policristalinos con la ruta Sol – Gel. Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara
- [5]. Ceballos – Mendivil L.G. y Col, Abril 2010 Recubrimientos Híbridos de Oxido de Silicio metacrilato de metilo – arcilla montmorillonita mediante el proceso Sol – Gel.
- [6]. D.R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J.M. Boulton, G. Tepwee. 1997 Sol – Gel Derived Coating on Glass. Journal of Non – Crystalline Solids.
- [7]. García – Cebadera, A.R. Octubre 2010. Estudio del Angulo de Contacto y La Mojabilidad a Alta Temperatura de Fases Liquidas en la Sinterización de Metales. Proyecto Fin de Carrera en Ing. Industrial.
- [8]. Gonzales – Hernández J., Pérez – Robles J. F., Diciembre 2000. Vidrios SiO₂ Nano compuestos Preparados por Sol – Gel: Sociedad Mexicana de Ciencias de Superficie y de Vacío. Revisión.
- [9]. Klein L.C. Sol – Gel New Jersey, USA. (1988) Technology For Thin Films, Fibers, Performs, electronics and Specialty Shapes. Ed. Noyes Publications.
- [10]. Massimo Guglielmi. Sol – Gel Manufactured in the Netherlands. 1997 Coating on Metals. Dipartimento di ingegneria Meccanica, Settore Materiali, Università di Padova, via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy.
- Kluwer Academic Publishers.
- [11]. Ramírez – Palma M.T, Hurache Acuña, R., Espinosa – Acosta G., Hernández- Padrón G., Estado Del Arte Del Proceso Sol – Gel en México, Marzo 2010., Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [12]. Síntesis Sol – Gel. Tema 4 de Materiales Cerámicos, pdf.
- [13]. Tecnología de Empaque. Tema: Tratamiento de las Películas Plásticas. Pdf.
- [14]. Tekniker, Unidad de Química de Superficie, Desarrollo de Recubrimientos con Alta Resistencia al Rayado por Sol – Gel Sobre Sustratos de PMMA Y PC. Informe. 2010.
- [15]. Villa – Buriticá L.M. 2010 Obtención de una Resina Vinil Acrílica Nano estructurada con Sílica precipitada. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Tesis doctoral.
- [16]. Yunfeng Lu, Guozhong Cao, Rahul P. Kale, S. Prabakar, Gabriel P. Lopez and C. Jeffrey Brinker. 1999 Microporous Silica Prepared by Organic Templating: Relationship Between The Molecular Template and Pore Structure.