

## MODIFICACIÓN INTERFACIAL DE ALUMINIO-POLIPROPILENO PARA PREPARAR LAMINADOS

A. Valea; M.L. González

Escuela de Ingeniería de Bilbao. Dpto Ingeniería Química y del Medio Ambiente  
(Pº Rafael Moreno Pitxitxi,3) (48013-Bilbao) [marialuz.gonzaleza@ehu.es](mailto:marialuz.gonzaleza@ehu.es)

**Resumen:** En este trabajo se han llevado a cabo diferentes tipos de tratamientos superficiales químicos sobre filmes de aluminio. Se analizarán los cambios que dichos tratamientos producen sobre la naturaleza, composición, funcionalidad, morfología y energía libre superficial de las superficies de aluminio. El primer tratamiento se ha llevado a cabo en dos etapas, la primera consiste en la activación de la superficie del aluminio con metóxido de sodio y se estudiará el tiempo y las condiciones del tratamiento sobre la naturaleza de la superficie formada. En la segunda etapa se han injertado grupos silano sobre la superficie utilizando como reactivo dimetildiclorosilano, con el fin de disminuir la energía superficial del aluminio. Los filmes de aluminio tratados superficialmente se han caracterizado mediante las técnicas instrumentales de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), medida de ángulos de contacto, determinación de la energía superficial y análisis termomecanicodinámico (DMTA).

**Palabras clave:** Tratamientos superficiales, modificación interfacial, adhesión aluminio-polipropileno, laminados FML, silanización, maleinización, tratamiento con metacrilato de glicidilo.

### 1. INTRODUCCIÓN.

Los laminados fibra-metal (FML's) son composites laminados que contienen capas delgadas de metal y composites reforzados en forma de sandwich. Estas estructuras ligeras unen las buenas propiedades de los metales (como su ductilidad, deformabilidad, resistencia al dañado y buen acabado superficial) con las ventajas de los materiales composites (tales como elevada resistencia específica y rigidez, buena resistencia a la corrosión y en fatiga). Actualmente sistemas FML basados en resinas epoxídicas reforzadas con fibra de vidrio y aluminio (GLARE) y laminados aluminio-resina reforzada con aramida (ARALL) ya se utilizan con éxito en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales. Los FML's se suelen fabricar por compresión en caliente, colocando en sandwich entre dos láminas de aluminio el composite GFRP y aplicando adhesivo en la interfase y procediendo a comprimir en caliente.

En este trabajo, complementario de otros de los mismos autores [1-4], se han llevado a cabo diferentes tratamientos superficiales químicos sobre filmes de aluminio para modificar la naturaleza, composición, funcionalidad, morfología y energía superficial de las superficies de aluminio con objeto de mejorar la naturaleza de las interfases Al-PP-Al, de forma que se produzca un trabajo de adhesión entre ambos materiales que posibilite la fabricación del material FML sin necesidad de utilizar el adhesivo intermedio. Para ello, por un lado, se ha tratado de disminuir la energía superficial del aluminio para hacerlo más compatible con el PP (29-30 mN/m) en base a injertar sustancias de menor energía superficial (compuestos de silano); en segundo lugar se trata de lograrlo en base

a injertar en la superficie monómeros con grupos funcionales capaces de generar enlaces covalentes con el polímero. En este sentido, también se ha estudiado el efecto que produce sobre la adhesión la funcionalización del PP con anhídrido maleico.

### 2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1.- Tratamientos superficiales y caracterización

De las hojas de aluminio 2024T3 de 0,1 mm de espesor se han cortado muestras de 10 cm x 2 cm. Los reactivos utilizados han sido el metóxido de sodio (25%) disuelto en metanol, dimetildiclorosilano ( $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Si}$ ), glicidol, glicidil metacrilato (GMA), metanol anhidro y tolueno. La limpieza de superficies tras los tratamientos se ha realizado con acetona, metanol y etanol en baño de ultrasonidos.

El proceso de desengrasado, en todos los casos, ha consistido en introducir los filmes en baño de ultrasonidos: 15 minutos en acetona, 15 minutos en agua, 15 minutos en etanol y secado en estufa a 60°C/24 h.

Para optimizar el tiempo del tratamiento de activación superficial del Al, se han introducido los filmes en una disolución de MetONa 0,15 M en metanol bajo agitación a 60°C y atmósfera de  $\text{N}_2$  durante diferentes tiempos (1h, 2h, 2h 30 min y 3h) para analizar el tiempo idóneo de tratamiento de limpieza y activación superficial y evitar la degradación del Al.

*1º Tratamiento en dos etapas (Serie 3) para injerto de un compuesto silano (en la tabla 1):* Una vez activada la superficie de las muestras de Al, mediante el procedimiento previamente optimizado, se ha

procedido a recubrirla con un compuesto de menor energía superficial (dimetildiclorosilano), mediante una reacción química de injerto superficial. El tratamiento ha consistido en introducir los filmes de Al en una disolución 0,18 M del  $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}$  en tolueno, a 70°C con agitación durante 2 h y atmósfera de nitrógeno. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se lava la superficie con etanol y se introduce en la estufa a vacío 60°C durante 24 h.

**2° Tratamiento en tres etapas (Serie 8 en la tabla 1):** Una vez activada la superficie con MetONa, con el procedimiento previamente optimizado, se procede al injerto y polimerización “in situ” de glicidol sobre la superficie. El recipiente de vidrio, donde se va a llevar a cabo el tratamiento, se ha limpiado previamente con  $\text{HNO}_3$  para evitar que el glicidol polimerice sobre la superficie del recipiente vidrio. Se colocan los filmes sobre el fondo y se deposita el glicidol, con ayuda de una pipeta, cubriendo la superficie superior de los filmes y se mantiene a 118-120 °C durante 2h en atmósfera de nitrógeno. Una vez pasado el tiempo se han limpiado en baño de ultrasonidos con acetona 2 min y con etanol 2 min. Se secan en estufa a 60 °C. Finalmente se ha procedido a la silanización con dimetildiclorosilano, con el mismo procedimiento descrito en el tratamiento primero.

**3° Tratamiento para injerto superficial de GMA (Serie 9 en la tabla 1):** Una vez activada la superficie con MetOH se ha procedido al injerto superficial de Glicidil metacrilato (GMA): Se han colocado los filmes sobre el fondo y se deposita el monómero, con ayuda de una pipeta, cubriendo la superficie superior de los filmes, manteniéndolos a 120 °C durante 3h en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Una vez pasado este tiempo se han limpiado en baño de ultrasonidos con acetona 2 min y con etanol 2 min y secado en estufa a 60 °C.

En la Tabla 1 se resume la denominación de las muestras tratadas mediante los diferentes tratamientos superficiales descritos.

La caracterización superficial se ha realizado mediante análisis FTIR y la medida de ángulos de contacto.

**Espectroscopía FTIR:** Se han realizado con un equipo Perkin Elmer Spectrum Two con dispositivo ATR; para realizar el espectro FTIR se han realizado y promediado 10 barridos de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

**Medida de ángulos de contacto:** Se ha utilizado el método de la gota sessil con un Goniómetro (OCA-15) Dataphysics con video y tratamiento informático de imagen. Se ha empleado un dosificador automático y jeringas Hamilton 500  $\mu\text{L}$ . Los cuatro líquidos test utilizados han sido, agua ( $\gamma = 72,93 \text{ mN/m}$ ), etilenglicol al 40% en agua ( $\gamma = 60,29 \text{ mN/m}$ ), etilenglicol ( $\gamma = 48,20 \text{ mN/m}$ ) y etilenglicol monoetiléter ( $\gamma = 28,60 \text{ mN/m}$ ). EL volumen de la gota depositada sobre las superficies problema ha sido de

2 $\mu\text{L}$  y cada valor reflejado corresponde al promedio de no menos de 10 medidas de ángulo de contacto.

**Tabla 1: Referencia de los filmes sometidos a los diferentes tratamientos.**

Filme de Al	MetONa (t)	Glicidol (t)	GMA (t)	Silanización (t)
3.11	1h			
3.13	1h 30 min			
3.15	2h			
3.17	2h.30 min			
3.19	3h			
3.12	1h			2h
3.14	1h 30 min			2h
3.16	2h			2h
3.18	2h 30 min			2h
3.20	3h			2h
8.1 - 8.5	1h 30 min	1h 30 min		2h
8.6 - 8.10	1h 30 min	1h 30 min		2h
9.1 - 9.5	2h		3h	
9.6 - 9.10	2h		3h	

### 2.1. Fabricación de las probetas sandwich Al/PP/Al y medida de sus propiedades

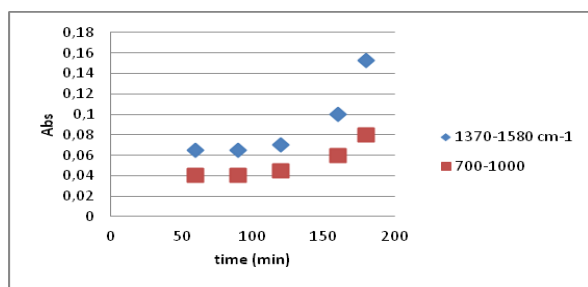
Las probetas sandwich constan de una película de polímero “core” que se coloca entre dos filmes de aluminio, de forma que las superficies tratadas estén en contacto con el polímero, y se presan a 200°C durante 10 min para que funda sobre la superficie del aluminio. Se han utilizado dos tipos de polímero previamente sintetizados y prensados en forma de láminas, para el “core”, un PP homopolímero y un composite de PP maleinizado / montmorillonita organofilizada (PP/OMMT/G3003)= (99/1/1,5) en phr.

**Análisis DMA de las probetas:** Equipo DMA de TA Instruments 800 Q, en single cantilever. Los ensayos se han realizado a 1Hz de frecuencia, 15 $\mu\text{m}$  de amplitud, haciendo un barrido de temperatura desde -40°C hasta 120°C a una velocidad de 3°C/min.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

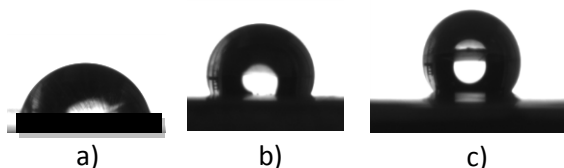
### 3.1 Caracterización química de la modificación superficial del Al mediante análisis FTIR

En los espectros FTIR de las superficies de los filmes tras el tratamiento con MetONa a diferentes tiempos aparecen las bandas entre 1370-1580  $\text{cm}^{-1}$  que se asocian al modo bending del agua molecular coordinada al ion octaédrico y tetraédrico que forma con el aluminio. La banda en 700-1000  $\text{cm}^{-1}$  asociada al hidróxido formado como resultado del agua adsorbida sobre el Al. La absorción máxima (altura) de ambas bandas aumenta con el tiempo de tratamiento (cf. Figura 1).



**Figura 1:** Variación de la altura de las bandas que se indican de los espectros FTIR de la superficie de los filmes de Aluminio tras la activación con MetONa a diferentes tiempos de tratamiento.

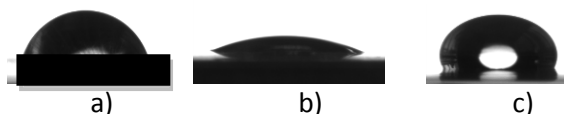
Tras el tratamiento de silanización con  $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}$  de estos filmes se han registrado sus espectros FTIR observándose que aparecen nuevas bandas:  $2963\text{ cm}^{-1}$ ;  $1264\text{ cm}^{-1}$ ,  $1107\text{ cm}^{-1}$  y  $820\text{ cm}^{-1}$  asociadas a enlaces -CH-; Si-O; Al-O- y -Si-C- respectivamente, y se observa un aumento en la altura de estas bandas a medida que aumenta el tiempo de tratamiento previo. Este mismo resultado se corrobora a través de la medida de los ángulos de contacto (figura 2). Los ángulos de contacto que forman gotas de agua depositadas sobre las superficies tratadas aumentan con el tiempo del tratamiento de activación superficial.



**Figura.2.** Forma de las gotas de agua al depositarlas sobre las superficies de Al a) antes de la silanización; y pre-tratadas con MetONa durante b) 1h; c) 3h y posteriormente silanizadas

En el espectro FTIR superficial de los filmes de la serie 8, sometidos a la etapa intermedia de injerto por polimerización “in situ” se observan las bandas que se corresponden con un polímero tipo poliglicol eter. El crecimiento de este polímero en la superficie se espera que origine una morfología de micro-rugosidad.

En el espectro FTIR de las superficies de aluminio tras la tercera etapa del tratamiento de silanización aparecen las bandas asociadas a grupos Si-C-; -CH<sub>3</sub>, Si-O- responsables de la hidrofobicidad superficial. Estos cambios se reflejan en la variación del ángulo de contacto con el agua que presenta la superficie tras los tres tratamientos, como se puede ver en la Figura 3



**Figura 3.-** Ángulos de contacto con el agua que presentan las superficies del aluminio (serie 8) tras la a) activación con MetONa; b) injerto con glicidol y c) silanización

En el espectro FTIR de los filmes sometidos a injerto de glicidilmetacrilato (GMA), (Serie 9) tras la etapa de activación con MetONa durante 2 h, lo más destacable es la aparición de una banda pequeña con dos picos a  $1736\text{ cm}^{-1}$  y  $1694\text{ cm}^{-1}$  asociada al metacrilato, así como, los picos a  $1262\text{ cm}^{-1}$  y  $1105\text{ cm}^{-1}$  posiblemente debidos a los óxidos Al-O- aún presentes en la superficie. Este aumento en los grupos polares se refleja también en la variación del ángulo de contacto con el agua que presenta la superficie tras los tres tratamientos. La funcionalización superficial con GMA produce una disminución del ángulo, es decir, aumenta la humectabilidad.

### 3.2.- Determinación de la Energía superficial

Para determinar la energía superficial se ha utilizado el modelo de Owens que relaciona los ángulos de contacto, que presentan diferentes líquidos test sobre la superficie problema, con la energía superficial total (SFT) y sus componentes polar y dispersiva. Asimismo se ha determinado la tensión superficial crítica mediante el método de Zissman.

Para los filmes (serie 3) sometidos al proceso de silanización se ha obtenido una tensión superficial crítica de Zissman de  $\gamma_c = 17,40\text{ mN/m}$ . La Energía superficial según Owens **SFT = 21,5 mN/m** con una componente dispersiva de  $18,85\text{ mN/m}$ . Se obtienen superficies muy hidrófobas con una tensión superficial muy baja, incluso inferior a la del polipropileno (SFT = 29-30 mN/m).

Los ángulos de contacto medidos en la superficie de los filmes de la serie 8, presentaban histéresis debido a la compleja morfología superficial (micro-rugosidad) generada por el polímero injertado en la etapa intermedia. Al aplicar los valores de los ángulos de contacto medidos para los diferentes líquidos test al modelo de Owens se ha obtenido una recta de regresión con un coeficiente de correlación de 0,69, posiblemente debido a la dispersión de valores de los ángulos de contacto (izquierda y derecha) que produce la histéresis en las diferentes medidas promediadas. La aplicación del modelo de Zissman para determinar la tensión superficial crítica parece menos sensible a este efecto obteniendo una recta de regresión con un coeficiente de correlación de 0,97 similar a los anteriores casos, y un valor de  $\gamma_c = 16,81\text{ mN/m}$ , con  $\text{RQ} = 0,9724$

Para las muestras tratadas con GMA (serie 9) se han obtenido  $\gamma_c = 26,14\text{ mN/m}$  con  $\text{RQ} = 0,9998$  y SFT (Owens) = **34,29 mN/m** con compon. dispers = 14,16; compon. polar = 20,13 con  $\text{RQ} = 0,9994$ . La aplicación de los dos modelos conducen a valores de la energía superficial ligeramente superior a la del PP ( $29\text{-}30\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), y podría considerarse que es el tratamiento superficial que produce mejor compatibilidad.

### 3.3.- Análisis DMA de las probetas sandwich Al/polímero/Al

Se han estudiado las curvas de la variación del módulo de almacenamiento y de la  $\tan \delta$  de los dos polímeros que se han utilizado como “core” en los sandwich elaborados. Comparando las curvas DMA de ambos polímeros se observa que la maleinización del PP supone una ligera disminución en el módulo de almacenamiento y en la Tg del polímero, como cabe esperar.

El análisis de los sandwich elaborados con los filmes de aluminio y sometidos al primer tratamiento de silanización (serie 3) y PP presentan una Tg similar a la del PP homopolímero, sin embargo, el módulo de almacenamiento antes de la Tg asciende desde 2796 MPa hasta 4185 MPa y después de la Tg la caída del módulo es mucho menos pronunciada. El aumento del valor del módulo de almacenamiento podría asociarse a una buena adherencia entre ambos materiales, justificada en base a que la energía superficial del Al (21,50 mN/m) y del PP son similares. Las curvas DMA obtenidas para el material sandwich elaborado con el mismo tipo de film de aluminio (serie 3) pero con “core” del composite de polipropileno maleinizado y OMMT muestran que el valor del módulo de E' casi se duplica en todo el rango de temperaturas, respecto al sandwich con core de PP. Puede deducirse que la funcionalización del PP con grupos maleico, además de disminuir la viscosidad del polímero fundido, modifica su energía superficial favoreciendo un mejor contacto con la superficie del aluminio silanizada. Esta buena adherencia entre ambos componentes en el sandwich Al/polímero/Al es la responsable del aumento en el módulo de almacenamiento del material compuesto.

En la Tabla 2 se resumen los valores de los módulos de almacenamiento y los valores de Tg obtenidos con la curva tan delta, para las diferentes muestras analizadas mediante DMA.

**Tabla 2 :** Valores de los ensayos DMA de las muestras analizadas

Filmes Al tratados $\gamma_s$ (mN/m)	Polímero “core”	E' antes de la Tg (MPa)	Tg (°C)	E' después de la Tg (MPa)
	PP	2796	10,12	143
	PP/G3003/OMMT	2133	8,09	120
Filme Al (Serie 3) $\gamma_s = 21,50$	PP	4185	11,22	1100
	PP/G3003/OMMT	9679	12,21	6000
Filme Al (Serie 8) $(\gamma_s = 16,81)$	PP	2000	11,20	400
	PP/G3003/OMMT	1800	11,00	350
Filme Al (Serie 9) $\gamma_s = 34,29$	PP	5618	10,42	2000
	PP/G3003/OMMT	10762	10,95	8000

Las probetas Al/PP/Al y Al/PP-maleinizado/Al, presentan una buena adherencia entre las capas. En las curvas DMA obtenidas se observa que el módulo E' ha

aumentado en ambos casos respecto a los del polímero de origen. El injerto del polímero de GMA en la superficie del aluminio ( $\gamma_s = 34,29$  mN/m) conduce a una tensión superficial ligeramente superior a la del PP e introduce grupos que interaccionan químicamente con el PP y se traduce en un aumento del módulo E' hasta 5618 MPa. Pero cuando el Al/polímero/Al se sintetiza con PP/OMMT/G3003 el módulo que presenta es de 10762 MPa, indicando que la menor viscosidad del PP-maleinizado, y mayor funcionalidad favorece la adhesión entre ambos materiales que se traduce en los elevados módulos E' obtenidos.

### 4.- 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”.

### 5.- BIBLIOGRAFIA

- [1] Valea, A.; González, B.; González, M.L.; “Tratamiento de silanización y medida de propiedades de superficies de Al2024 para su posterior adhesión a otros materiales”. Proceed. Actas XIV CNMAT(2016)
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] Valea, A.; González, M.L.; “Modificación interfacial de aluminio-polipropileno para preparar laminados”. Proceed. Actas XIV CNMAT(2016).