

# TRATAMIENTOS QUIMICOS SUPERFICIALES POR MALEINIZACIÓN, FOSFATACIÓN Y ATAQUE NITRICO, IMPRIMACIÓN Y CON METACRILATO DE GLICIDILO SOBRE LAMINAS DE AL2024 PARA MEJORAR LA UNION CON MATERIALES DE BAJA ENERGIA SUPERFICIAL.

*A. Valea; B. González; M.L. González.*

Escuela de Ingeniería de Bilbao. Dpto. Ingeniería Química y Medio Ambiente UPV-EHU.  
(Pº Rafael Moreno Pitxitxi,3)(48013-BILBAO). [angel.valea@ehu.es](mailto:angel.valea@ehu.es)

**Resumen:** En este trabajo se van a estudiar un amplio abanico de diferentes compuestos 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 del tipo no silano. Los tratamientos tipo silano se presentan en otro trabajo (1).

**Palabras Clave:** Tratamientos superficiales; maleinización; fosfatación; ataque oxidativo; imprimación

## 1.- INTRODUCCION

Una de las limitaciones que tienen las uniones por adhesivos químicos es que es absolutamente necesario realizar los tratamientos superficiales adecuados para que se desarrolle un trabajo de adhesión positivo del adhesivo entre ambos materiales. En este caso, los materiales a unir son aluminio y polipropileno con objeto de fabricar un material compuesto tipo FML.

La unión con plásticos de baja energía superficial, como PE, PP y PTFE, siliconas y muchos elastómeros termoplásticos, necesitan de un tratamiento de las superficies a unir si se quieren obtener elevadas resistencias. Una de las ventajas de las imprimaciones comparada con otros tratamientos es que son sencillas de manejar. El material plástico utilizado en este trabajo es el PP con muy baja energía superficial (29-30 mN/m).

En este trabajo se han realizado varios tipos de tratamientos superficiales, tanto sobre el PP como sobre el Al, utilizando reactivos que no son del tipo silano, como complemento a otro trabajo (1) en el que se estudiaron los tratamientos superficiales con reactivos del tipo silano. Una vez llevados a cabo los tratamientos, se han analizado los cambios en la naturaleza, morfología y composición superficial conseguida en cada uno de los tratamientos.

## 2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 2.1.- Materiales, Productos y Reactivos

Chapa Al2024-T3, 1.0 mm Cobrealok 24, 2000x1000 suministrado por ALU-STOCK; 5 rollos de PP-

homopolímero Goodfellow, película de espesor 0.27 mm de 650x1000 mm suministrado por Microplanet

Laboratorios, S.L.; Primer 94, suministrado por 3M Co.; Metacrilato de glicidilo, suministrado por Aldrich, S.A.; PP-g-MAH (G3003), suministrado por Huntsman; PP-g-MAH (E-43), suministrado por Epolene; Acido fosfórico, R.A., suministrado por Panreac, S.A.; Acido nítrico, R.A.; suministrado por Panreac, S.A.; Reactivos para preparar los patrones de tensión superficial conocida (cf. ISO 8296); Metanol, Etanol, Acetona Q.P. Panreac, S.A.; Lijas nº 600, nº1200, nº2400, suministradas por Neurtek, S.A.

### 2.2.- Equipos y Maquinaria

Espectrofotometría Infrarroja por Transformada Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectrum Two.; Espectrofot. Infrarroja (FTIR) Perkin Elmer Spectrum 1000 (con cel. líq.); Reflectancia Total Atenuada (ATR) Specac Golden Gate; Baño de ultrasonidos Selecta; Máquina Universal de Ensayos Ibertest mod. Elib. W50; Rugosímetro electrónico TR200, Time Group Co.; Microscopía electrónica de Barrido (SEM) Jeol 5510; Sputter Balzec con Au/Pd para plasma de metalización de muestras; Medidor de ángulos de contacto y Ener.superf OCA-15 Dataphysics; Probador de Adherencia digital Neurtek AT-1.

### 2.3.-Desengrasado y decapado mecánico

Las superficies metálicas frecuentemente están cubiertas de un revestimiento de óxido que no se puede eliminar mediante un simple desengrasado. En estos casos es necesario un tratamiento mecánico de la superficie mediante lijado con lijas de tamaño de grano decreciente alternados con limpieza con acetona para eliminar las trazas de partículas residuales y seguidamente secarlas controladamente.

Posteriormente, en este trabajo, se realizarán tratamientos químicos con agentes que se citarán. Los procesos de limpieza se pueden evaluar mediante el ensayo de mojabilidad (o de humectabilidad o ensayo de rotura de gotas de agua) que se encuentra normalizado en ISO 8296). En una superficie limpia de forma no adecuada la forma esférica de la gota se mantiene (esto es indicativo de que la superficie es hidrofóbica y el ángulo de contacto es alto); la superficie debe volverse a limpiar. Si el agua se extiende sobre la superficie tratada, el ángulo de contacto es pequeño, la superficie es hidrofílica y el mojado es satisfactorio.

#### 2.4.- Agentes químicos de Tratamiento Superficial

Los agentes químicos de tratamiento superficial (sobre el Al2024-T3 y sobre el PP-Goodfellow, que son los adherentes) utilizados después del Tratamiento mecánico han sido; ácido nítrico, disolución al 30% wt., seguido de tratamiento con microondas 700W (en caso PP); Acido fosfórico, disolución al 30% wt.; Agentes de maleinización (G3003) y (E43), dos PP-injertados con anhídrido maleico de diferente PM y nº ácido; Metacrilato de glicidilo (METACRIGLI); Imprimación con Primer-94(3M, Co.).

- Placas nº128-136 de PP-Goodfellow tratadas con HNO<sub>3</sub> +  $\mu$ -ondas max.potencia (700 W) 3 min.
- Placas nº198-215 de PP-Goodfellow tratadas por maleinización con G3003 en xileno 5min/secado 3h.
- Placas nº110-127 de PP-Goodfellow tratadas por maleinización con E43 en xileno 5min +secado 3h.
- Placas nº190-197 de PP-Goodfellow tratadas por fosfatación ataque 5min + secado 3h.
- Placas nº137-145 de PP-Goodfellow tratadas con Primer 94 (3M) + secado 3h.
- Placas nº146-154 de PP-Goodfellow tratadas con metacrilato de glicidilo 5%wt ataque 5min/secado 80°C/3h.
- Placas nº51-58 de Al2024 tratadas con [G3003 en xileno] al 5%wt + ataque 5 min. + secado 3h
- Placas nº35-42 de Al2024 tratadas con [E43 en xileno] al 5%wt + ataque 5 min. +secado 3h
- Placas nº43-50 de Al2024 tratadas por fosfatación al 30% + ataque 5 min. + secado 80°C/3h
- Placas nº68-74 de Al2024 tratadas con Primer 94-3M secado para unirla al PP mediante adh. 8005-3M
- Placas nº59-66 de Al2024 tratadas con Metacrilato de glicidilo en acetona al 5%wt.+ataque 5 min.+ secado 80°C/3h

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudiarán por separado el efecto de los diferentes tratamientos en las propiedades superficiales de ambos tipos de materiales el aluminio y el polipropileno.

#### 3.1. Tratamientos sobre el polipropileno

Se han medido los valores de rugosidad superficial para las probetas de PP-Goodfellow (por ambas caras, “rugosa” y “brillante” así denominadas por su aspecto) antes de tratamiento con agentes químicos. El valor medio(Ra) es 0,602  $\mu$ m (con desviación estándar 0,245 $\mu$ m) para la cara rugosa y de 0,766 $\mu$ m (con desviación estándar 0,245 $\mu$ m para la cara “brillante”). Una topografía superficial más rugosa, favorece el anclaje mecánico y aumenta el área superficial de adhesión entre sustrato y adhesivo.

Con los valores de la estadística descriptiva para cada tratamiento, se han comparado los resultados de rugosidad obtenidos tras cada uno de los tratamientos, en la Tabla 1.

**Tabla 1.-** Valores medios de Rugosidad superficial del PP-Goodfellow después de los diferentes tratamientos químicos superficiales (comparativa).

TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE PP	VALORES MEDIOS DE Ra ( $\mu$ m)	
	cara rugosa	cara brillante
	0.610	0.766
E43		0.713
G3003		0.750
FOSFATACION		0.783
ACIDO NITRICO		0.748
GMA	0.451	0.598
PRIMER 94		0.916

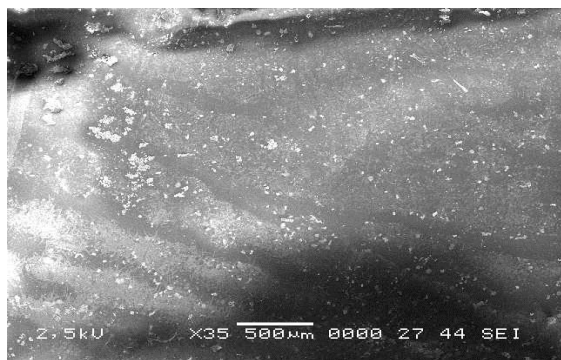
Como puede observarse el metacrilato de glicidilo conduce a superficies menos rugosas que las obtenidas mediante otros tratamientos (maleinización, oxidación con HNO<sub>3</sub> seguido de microondas, fosfatación) probablemente como consecuencia de la deposición de metacrilato de glicidilo en los “valles” desde la disolución del agente con baja viscosidad. Los tratamientos inorgánicos (acido nítrico seguido de microondas y el tratamiento de fosfatación) han aumentado de forma considerable la rugosidad superficial, alrededor de un 30% sobre el PP-Goodfellow. Los tratamientos de maleinización (E-43, G-3003), también han sido capaces de aumentar en casi un 15% su rugosidad, si bien el G3003 ha conseguido una mayor rugosidad media que el E-43. El agente de imprimación comercial Primer 94 (3M,Co.) produce la mayor rugosidad aumentando la superficie del PP-Goodfellow en un 50%.

Se han realizado los espectros FTIR-ATR correspondientes a 8 barridos promediados de las dos caras del PP-Goodfellow de la superficie de los filmes de PP antes del tratamiento químico. Las bandas de absorción se superponen a lo largo de todo el espectro infrarrojo y no parece haber bandas diferenciadoras que indiquen diferencias por el tratamiento superficial. Las bandas del espectro FTIR parecen indicar la existencia de grupos metilo y metileno propios de un

polipropileno natural (en todo caso la banda ancha y de poca intensidad que aparece hacia  $3205.2\text{ cm}^{-1}$  podría estar asociada a vibraciones de estiramiento N-H procedentes de grupos amina utilizados como antioxidante /estabilizante en la formulación.

Después de los diferentes tratamientos químicos llevados a cabo sobre las placas de PP se han obtenido los espectros FTIR de las superficies tratadas. Tras la identificación de las bandas; se resume la discusión diciendo que se han encontrado evidencias de la existencia de grupos funcionales procedentes de los tratamientos químicos con disolución de ácido nítrico seguido de microondas; de la acción de la disolución de ácido fosfórico; de la maleinización con PP-g-MAH (tanto con E-43 como con G3003), con Primer 94 (de 3M Co.) y con metacrilato de glicidilo.

En la figura 1 se encuentra la micrografía SEM del PP tratado con Primer-94. Se han analizado micrografías de ambos adherentes tratados con los agentes citados en la Metodología Experimental.



**Figura 1.-** Micrografía SEM de probeta PP tratada con Primer 94.

### 3.2.- Tratamientos sobre el aluminio

Una vez realizados los tratamientos superficiales descritos sobre al aluminio se analizarán los cambios en la propiedades de superficie.

**Tabla 2:** Valores de rugosidad y de tensión superficial crítica del Al tras los tratamientos

TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE Al	Ra	
	Ra	$\gamma_c$ mN/m
E43	0,2 – 0,4	31 -33
G3003	0,2 – 0,3	31
FOSFATACION	0,3 -0,8	50-54
GMA	0,16 – 0,41	38-40
PRIMER 94	0,35 – 0,55	30-31

De los dos tratamientos de maleinización se observa (tabla 2) que el tratamiento con E-43 conduce a valores que se encuentran entre  $0.2-0.4\ \mu\text{m}$ , mientras que con el tratamiento con G-3003 los valores se encuentran

entre  $0.2-0.3\ \mu\text{m}$ . Parece que el agente de maleinización G-3003 conduce a menor rugosidad superficial que el E-43, lo que es coherente con el aspecto superficial de las probetas después del tratamiento, pudiendo unirse el material Al2024 al PP-Goodfellow a través de uniones maleico. Esto lo hemos podido comprobar en otros proyectos y quizá debe atribuirse a su mayor peso molecular ( $40000\text{ D}$  para G-3003 y  $3900\text{ D}$  para el E-43) junto con su menor número ácido ( $7\text{ mg KOH/g}$  para el G3003 y  $47\text{ mg KOH/g}$  para el E43). Además se espera que el maleico favorezca la unión con el adhesivo (acrílico en el caso del DP8005).

El tratamiento del Al2024 mediante fosfatación es un tratamiento superficial que produce una pasivación frente a la oxidación por formación de una capa de fosfato. Se puede observar (tabla 2) que el ácido fosfórico produce un ataque con formación de fosfatos de color oscuro y la medida de rugosidad superficial conduce a valores comprendidos entre  $0.3-0.8\ \mu\text{m}$ , es decir valores de rugosidad superficial mayores que los obtenidos por silanización y maleinización.

El tratamiento superficial con metacrilato de glicidilo conduce a valores de rugosidad comprendidos entre  $0.16-0.41\ \mu\text{m}$ , comparable con los valores de rugosidad del agente de silanización TRIETSí.

El tratamiento superficial con el Primer 94 (de 3M Co.) conduce a valores elevados de rugosidad comprendidos entre  $0.35-0.55\ \mu\text{m}$  y la deposición es bastante uniforme sobre el Al2024. La rugosidad resultante del tratamiento con Primer 94 es comparable a la que se obtiene con el reactivo de silanización VTMSí y con el BISTRIETSí.

La medida de la tensión superficial del Al2024 se ha realizado mediante el método de humectación (ISO 8296) y los valores se reflejan en la tabla 2. Los dos tratamientos de maleinización del Al2024 llevados a cabo conducen a resultados de tensión superficial crítica semejantes, ya que lo que debe haber sucedido en ambos casos es la unión de PP a través de las unidades de maleico injertadas en el G3003 y en E43.

El tratamiento de fosfatación del Al2024 conduce a valores de tensión superficial superiores, como es de esperar, por el anclaje de especies polares superficiales, como se evidencia en el FTIR. Por otro lado, la mayor rugosidad obtenida también favorecería una mayor hidrofília (modelo de Wenzel).

El tratamiento con metacrilato de glicidilo sobre Al2024 conduce a valores de tensión superficial de  $38.0-40.0\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , ligeramente superior a la que se consigue con otros tratamientos orgánicos. Probablemente este resultado se debe a la formación de grupos acrílicos superficiales, formados por hidrólisis del metacrilato, y por otro lado, a la formación de grupos  $-\text{OH}$  formados por protonación de grupos glicidilo, tal como se aprecia en los espectros FTIR.



El tratamiento del Al2024 con Primer 94 (3M Co) conduce a valores de tensión superficial de 30.0-31.0 mN·m<sup>-1</sup>, similar a los valores obtenidos con los otros tratamientos orgánicos.

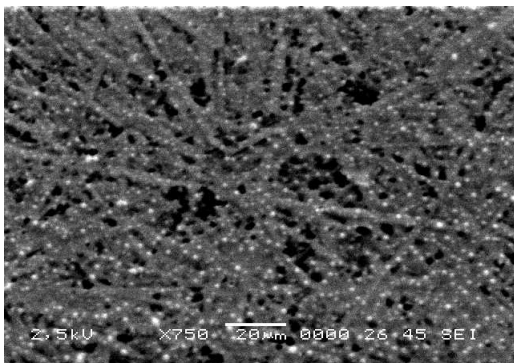
En todos los casos se han obtenido evidencias de la existencia de los respectivos grupos funcionales sobre la superficie, por lo que se consideran satisfactorios los tratamientos.

Mediante la medida de ángulos de contacto de las gotas que forman cuatro líquidos test sobre las superficies del Al tratadas y aplicando el método de Owens, se han obtenido las componentes polar y dispersiva de la energía libre superficial.

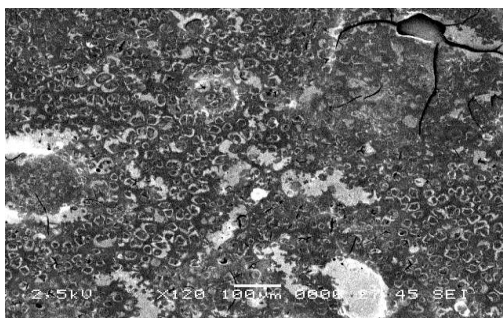
**Tabla 3:** Valores de Energía superficial y sus componentes dispersiva y polar según método Owens

Placa	Tratamiento	SFT (mN/m)	Disp	Polar
46	Fosfatación	53,41	6,34	47,07
51	Maleinización	22,85	17,55	5,30
59	GMA	30,29	29,86	0,42

En la Figura 2 y 3 se recogen las probetas de Al tratado químicamente con distintos agentes y a modo de ejemplo la micrografía SEM del tratado con Primer-94 y disolución de ac. Fosfórico, respectivamente.



**Figura 2.-** micrografía SEM de la superficie de Al tras la imprimación con Primer 94.



**Figura 3.-** micrografía SEM de la superficie de Al tras el tratamiento de fosfatación.

#### 4.- CONCLUSIONES

1.- Se ha podido demostrar que el tratamiento mecánico común que se cita, es eficaz y conduce a

rugosidades superficiales de alta calidad, homogéneo y repetitivo, con tensión superficial 40-50 mN·m<sup>-1</sup>.

2.- Se ha podido demostrar que los tratamientos químicos de: maleinización mediante PP-g-MAH, con E-43 como con G3003 conduce valores de rugosidad 0,2-0,4 μm y tensión superficial 31-33 mN·m<sup>-1</sup>; para el tratamiento con disolución de ácido nítrico seguido de microondas la rugosidad es 0,748 μm y con disolución de ácido fosfórico la rugosidad es 0,30-0,80 μm y la tensión superficial 34-38 mN·m<sup>-1</sup>; con imprimación Primer-94 la rugosidad es 0,35-0,45 μm y la tensión superficial es 38-40 mN·m<sup>-1</sup> y con metacrilato de glicidilo la rugosidad ha sido 0,16-0,41 μm y la tensión superficial de 38-40 mN·m<sup>-1</sup>; en todos los casos son adecuados para la adhesión y modifican de forma identificable las superficies.

3.- Es posible caracterizar las energías libres superficiales mediante la técnica de humectación y ésta puede correlacionarse con técnicas instrumentales más precisas (como las basadas en medidas de ángulos de contacto) que evalúan las componentes polar y dispersiva. La modificación superficial es evidente a través de la espectroscopía FTIR-ATR y mediante las micrografías de SEM.

#### 5.- 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”.

#### 6.- 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, M.L.(Directores del TFG). Trabajo Fin de Grado Ingeniería (alumna Rocío Meléndez). Escuela Ingeniería Bilbao (curso 2013-14).