

eingereicht/handed in: 16.02.2022  
angenommen/accepted: 23.03.2022

**Prof. Dr.-Ing. Achim Frick<sup>1</sup>; Dennis Jahn, B.Eng.<sup>1</sup>; Prof. Dr. Hans-Dieter Junker<sup>2</sup>;  
Marcel Spadaro, M.Sc.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Polymer Science and Processing iPSP, Hochschule Aalen

<sup>2</sup>Fakultät Chemie, Hochschule Aalen

## **Intermolekulare Wechselwirkungen und deren Einfluss auf die Haftung zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen**

*Bislang sind die für eine Haftung zwischen thermoplastischen Kunststoffen und Metalloberflächen relevanten Wechselwirkungen in der Grenzfläche nicht vollständig erforscht. In diesem Beitrag werden mögliche, intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen beschrieben und an spritzgegossenen Verbundprobekörpern aus Polyamid 6 und Polybutylen-terephthalat mit Aluminium als Verbundpartner untersucht. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, die Verbundhaftung basiert maßgeblich auf intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Verbundpartnern und nicht auf mechanischem Formschluss. Wird die polare Oberfläche des Aluminiums chemisch inaktiviert, ohne Veränderung seiner Oberflächentopographie, dann entsteht keine Verbundhaftung.*

## **Intermolecular interactions and their influence on the adhesion between plastics and metal surfaces**

*Up to now, the relevant interactions between thermoplastics and metal surfaces at the interface have not been fully investigated. In this article, possible intermolecular interactions between plastics and metal surfaces are described and investigated on injection-moulded composite specimens made of polyamide 6 and polybutylene terephthalate with aluminum as a composite partner. The results of the investigation show that the composite adhesion is mainly based on intermolecular interactions between the composite partners and not on mechanical form-fit. If the polar surface of the aluminum is chemically inactivated without changing its surface topography, then no composite adhesion occurs.*

## **Intermolekulare Wechselwirkungen und deren Einfluss auf die Haftung zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen**

A. Frick, D. Jahn, H. D. Junker, M. Spadaro

Kunststoff-Metall-Verbunde, wie z.B. Steckverbinder, elektrische Gehäuse-durchführungen oder Elemente für die Energie- und/oder Datenübertragung werden in vielen verschiedenen Anwendungsbereichen, beispielsweise in der Automobilindustrie, Elektrotechnik/Elektronik, Medizintechnik oder Kommunikations- und Energietechnik, eingesetzt [1, 2]. In diesen Anwendungen werden in hybriden Bauteilen die elektrische Leitfähigkeit von Metallen mit der elektrisch isolierenden Eigenschaft von Kunststoffen kombiniert [2]. Kunststoff-Metall-Verbunde werden bevorzugt durch Verbundspritzgießen hergestellt [1]. Hierbei wird in der Regel das Metall (Einleger) in ein Spritzgießwerkzeug eingelegt und mit aufgeschmolzenem Kunststoff umspritzt. Diese Fertigungstechnologie erlaubt die effiziente Herstellung komplexer Geometrien. Technisch und wirtschaftlich erlangen deshalb spritzgegossene Kunststoff-Metall-Verbunde eine immer größere Bedeutung [1, 2]. Eine wesentliche Anforderung an solche hybriden Bauteile ist eine hauffeste Grenzfläche zwischen Kunststoff und Metall, die für einen langlebigen und sicheren Einsatz in der Anwendung sorgt. Die Frage die sich folglich stellt ist, welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, dass eine Grenzfläche eines hybriden Bauteils hauffest hergestellt werden kann? Der vorliegende Beitrag befasst sich eingehend mit den möglichen Wechselwirkungen zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen im Hinblick auf eine Herstellung stoffschlüssiger und hauffester Kunststoff-Metall-Verbunde.

Das Fügen von Kunststoff und Metall im Spritzgießprozess kann auch als Schmelzkleben betrachtet werden. Der thermoplastische Kunststoff wird beim Verbundspritzgießen aufgeschmolzen, benetzt das Metall und fungiert dabei, im Falle einer hauffesten Grenzfläche als Schmelzklebstoff, der sich bei entsprechenden werkstofflichen und prozesstechnischen Voraussetzungen mit der Metalloberfläche des Einlegers stoffschlüssig verbindet. Der Kunststoff erfüllt dabei sowohl die Funktion der polymeren Strukturkomponente als auch eines Klebstoffes [2]. In der Klebetechnik werden chemische und physikalische Wechselwirkungen zwischen den Fügepartnern untersucht und angepasst, um eine optimale Verbindung von Materialien zu erzeugen [3]. Es ist bekannt, dass Klebstoffe mit polaren Gruppen besser auf polaren Festkörpern haften, als auf unpolaren [3]. Die Erkenntnisse aus der Klebetechnik sollen auch beim Umspritzen von Metallen mit Kunststoff beachtet werden. Ein Verständnis der Wechselwirkungen in der Grenzfläche zwischen Kunststoff und Metall bzw. den Metalloxiden der Oberfläche ist notwendig für die Interpretation einer möglichen Haftung bei Kunststoff-Metall-Verbunden und deren Langlebigkeit in einer Anwendung [4]. Chemische (kovalente) Bindungen zwischen Kunststoffen und

Metallen sind schwierig zu erzeugen und oft nur mit Haftvermittler möglich [5]. Im Folgenden liegt der Fokus daher auf den möglichen, intermolekularen Wechselwirkungen in der Grenzfläche zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen, worüber die Erkenntnisse noch immer begrenzt sind und es bislang keine umfassenden Darstellungen gibt [6]. Der recherchierte, derzeitige Stand des Wissens wird im Folgenden beschrieben. Die Berücksichtigung von Grundlagen der Chemie, Polymerchemie und Oberflächenchemie der Metalle kann bei der Werkstoffauswahl für die Herstellung stoffschlüssiger, Kunststoff-Metall-Verbunde helfen und zur Weiterentwicklung langlebiger, gut haftender und damit mediendichter Grenzflächen solcher Verbunde beitragen.

## **1            WERKSTOFFLICHE GRUNDLAGEN – KUNSTSTOFF-METALL-VERBUNDE**

Für eine elektrische Energie- oder Signalübertragung, ist ein elektrischer Leiter notwendig. Metalle haben aufgrund einer großen, zur Verfügung stehenden Elektronenkonzentration, im Vergleich zu anderen Materialien, eine gute elektrische Leitfähigkeit [7]. Bei Normaltemperatur liegt deren elektrische Leitfähigkeit zwischen  $10^6$  und  $10^8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  [8].

Zur elektrischen Isolierung von Leitern können Kunststoffe eingesetzt werden [2]. Sie zeichnen sich durch gute elektrische Isolationseigenschaften aus. Der spezifische Durchgangswiderstand von Kunststoffen, durch den das elektrische Isolationsverhalten charakterisiert wird, liegt zwischen  $10^8$  und  $10^{18} \Omega\cdot\text{cm}$ . In der Anwendung werden Kunststoffe ab einem Durchgangswiderstand von  $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$  für elektrische Isolationen eingesetzt [9]. Kunststoffe sind deshalb als Isolationswerkstoffe prädestiniert und werden aus diesem Grund als isolierende und gleichzeitig strukturbildende Komponente in Kunststoff-Metall-Verbunden verwendet. Der Kunststoff soll den metallischen Leiter isolieren, zugleich vor äußeren Umwelteinflüssen wie Korrosion schützen und möglichst fest auf der Metalloberfläche haften [2].

Um mögliche intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen beschreiben zu können, ist die Kenntnis des chemischen Aufbaus der Kunststoffe und die chemische Zusammensetzung der Metalloberflächen notwendig.

### **1.1            Werkstoffe für die Übertragung elektrischer Energie**

Kupfer und Aluminium haben nach Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit aller technisch genutzten Metalle und werden daher abhängig von den elektrischen und mechanischen Anforderungen sowie den Umweltbedingungen für elektrisch leitende Komponenten eingesetzt [7].

### 1.1.1 Kupfer

Kupfer wird aufgrund seiner sehr guten elektrischen Leitfähigkeit zur Herstellung von elektrischen Leitern und Kontaktelementen verwendet [7, 10]. Bei Kontakt der metallischen Kupferoberfläche mit Sauerstoff bildet sich Kupfer (I)-Oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), wodurch sich die Kupferoberfläche charakteristisch rot färbt [10, 11]. An trockener Luft erreicht diese Oxidschicht schon nach wenigen Stunden eine Dicke von 2 bis 4  $\mu\text{m}$  [12]. Bei höheren Temperaturen bildet sich schwarzes Kupfer (II)-Oxid ( $\text{CuO}$ ) auf der Kupferoberfläche. An feuchter Luft bildet sich langsam (je nach Umgebungsbedingungen) basisches Sulfat  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , basisches Chlorid  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  und basisches Carbonat  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  [10]. Dieser Überzug wird auch als Patina bezeichnet [11]. Durch eine thermische Behandlung von Kupferoberflächen können die Hafteigenschaften verbessert werden. So zeigen die Untersuchungen von *Cho* et al. [13] nach einer thermischen Behandlung einer Kupferoberfläche einen Anstieg von Kupfer (II)-Oxid ( $\text{CuO}$ ), was zu einer besseren Benetzbarkeit der Oberfläche und Haftung zwischen Kupfer und Epoxidharz führt. Die Festigkeit der Verbunde steigt bereits nach wenigen Minuten Behandlungsdauer bei einer Temperatur von 175°C stark an, wobei das Maximum der Festigkeit nach einer Behandlungsdauer von 60 Minuten beobachtet wurde.

### 1.1.2 Aluminium

Unlegiertes Aluminium wird aufgrund seiner guten elektrischen Leitfähigkeit häufig in der Elektrotechnik eingesetzt. Aluminium hat eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Bei Kontakt mit Sauerstoff bildet sich auf der Aluminiumoberfläche eine Schicht (Sperrschicht) aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die Dicke der Sperrschicht erreicht an trockener Luft ihr Maximum bereits nach einer Stunde [14, 15].

Werden Aluminiumoberflächen für längere Zeit einer höheren Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, bilden sich eine Vielzahl von Oxidationsprodukten an der Aluminiumoberfläche (Deckschicht). Es bildet sich hauptsächlich Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumtrihydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ ) [16]. Die Aluminiumhydroxide werden auch als Bayerit ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Gibbsite ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) und Böhmit ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) bezeichnet [17]. Diese Hydroxide unterscheiden sich z.B. in der Struktur und den chemischen Eigenschaften [17, 18]. Bei höheren Temperaturen wird Aluminiumhydroxid durch Dehydratation zu Aluminiumoxid umgewandelt. Bei dieser Reaktion wird Wasser freigesetzt [19]. Die Temperatur, bei der sich das Aluminiumhydroxid zu Aluminiumoxid umwandelt, ist von der chemischen Struktur des Hydroxids abhängig. In der Arbeit von *Digne* et. al [17] beschreiben die Autoren die Umwandlung von Gibbsite ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) zu Aluminiumoxid ( $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) bei einer Temperatur von kleiner 300°C. Die Umwandlung von Böhmit ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) zu Aluminiumoxid ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) findet bei einer Temperatur von 450°C statt. Die Umwandlung von Bayerit ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) zu Aluminiumoxid ( $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) erfolgt bei einer Temperatur von 230°C [17].

Die Aluminiumoxidschicht, die sich unter atmosphärischen Bedingungen bildet, hat eine unregelmäßige Oberflächentopographie mit großer Oberflächenrauheit und Porosität. Die Ursache dafür ist eine stark variierende Dicke der Oxidschicht und eine sehr unterschiedliche Oberflächenchemie. Bei Alterung wächst die Oxidschicht durch das Eindiffundieren von Sauerstoff langsam weiter. Die Oberflächeneigenschaften des Oxids sind daher kaum reproduzierbar [16].

Es gibt einfache Verfahren zur Modifizierung einer Aluminiumoberfläche [20, 21]. Beim sogenannten Hot-Water-Treatment (HWT) nach *Zhao et al.* [20] wird Aluminium zunächst mit einer Natriumhydroxidlösung (NaOH-Lösung) behandelt, um die bestehende Oxidschicht von der Aluminiumoberfläche zu entfernen. Anschließend wird das von der Oxidschicht befreite Aluminium in heißes Wasser getaucht. Das Aluminium reagiert mit dem Wasser und bildet Aluminiumhydroxide. Dieses Verfahren ist z.B. geeignet, die Haftung zwischen Aluminium und Polybutylenterephthalat (PBT) zu verbessern, wie die Autoren zeigen konnten [20].

## 1.2 Werkstoffe für die Isolation elektrischer Leiter

Für spritzgegossene Kunststoff-Metall-Verbunde und die elektrische Isolierung der metallischen Komponenten werden häufig thermoplastische Kunststoffe wie Polyamide (PA) oder Polybutylenterephthalat (PBT) eingesetzt.

### 1.2.1 Polyamide (PA)

Polyamide besitzen generell eine hohe Steifigkeit und Festigkeit, einen hohen Verschleißwiderstand gegen Abrasion, eine hohe Beständigkeit gegen Kraftstoffe und Schmiermittel und ein sehr gutes elektrisches Isolationsvermögen im niederfrequenten Bereich [22]. Durch Zugabe von Glasfasern lassen sich die Steifigkeit und Festigkeit erhöhen und das Erstarrungsverhalten beschleunigen [23].

Die Amidgruppe, auch Carbonamidgruppe genannt, ist charakteristisch für alle Polyamide, Bild 1. Die Gebrauchseigenschaften der Polyamide werden stark durch die Amidgruppe CO–NH beeinflusst [9, 22, 23, 24].

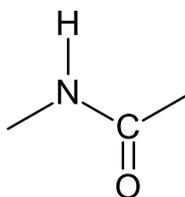


Bild 1: Chemische Struktur einer Amidgruppe [24]

Durch den Abstand der Amidgruppen in der Molekülkette werden die intermolekularen Kräfte beeinflusst. Mit steigendem Abstand zwischen den Amidgruppen und der damit verbundenen Zunahme an CH<sub>2</sub>-Gruppen nehmen

die intermolekularen Kräfte ab [9]. PA12 beispielsweise weist im Vergleich zu PA6 einen größeren Abstand zwischen den Amidgruppen auf, wodurch die intermolekularen Wechselwirkungen hier schwächer ausgeprägt sind, was sich dementsprechend auch auf die Wasseraufnahme auswirkt [22]. Daher werden, aufgrund ihrer hohen Polarität, für Kunststoff-Metall-Verbunde oft die teilkristallinen Polyamide PA66 oder PA6 verwendet [2, 25]. PA66 weist im Vergleich zu PA6 eine ca. 6-fach höhere Kristallisationsgeschwindigkeit auf [26]. Die deutlich geringere Kristallisationsgeschwindigkeit von PA6 kann sich bei der Fertigung von Kunststoff-Metall-Verbunden im Spritzgießprozess positiv auswirken, die Kunststoffschmelze bleibt vergleichsweise länger niederviskos und kann die Metalloberfläche umfließen, bevor die Kristallisation einsetzt und der Kunststoff erstarrt. Im Folgenden liegt der Fokus daher auf dem aliphatischen PA6, Bild 2.

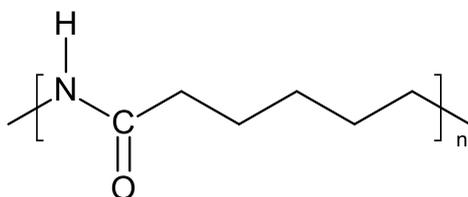


Bild 2: Chemische Struktur von PA6 [24]

### 1.2.2 Polybutylenterephthalat (PBT)

PBT, Bild 3, ist ein aromatischer, teilkristalliner Thermoplast aus der Gruppe der Polyester. PBT hat aufgrund der guten Isoliereigenschaften (hoher Durchgangs- und Oberflächenwiderstand), der guten Kriechstromfestigkeit und einer hohen Durchschlagfestigkeit eine große Bedeutung in der Elektrotechnik und Elektronik. Der Werkstoff besitzt eine hohe Steifigkeit und Festigkeit bei günstiger Zähigkeit, sowie eine gute Wärmeformbeständigkeit bei gutem Gleit- und Verschleißverhalten. Durch die Zugabe von Glasfasern lassen sich die Steifigkeit und Festigkeit erhöhen [9, 22, 23, 24].

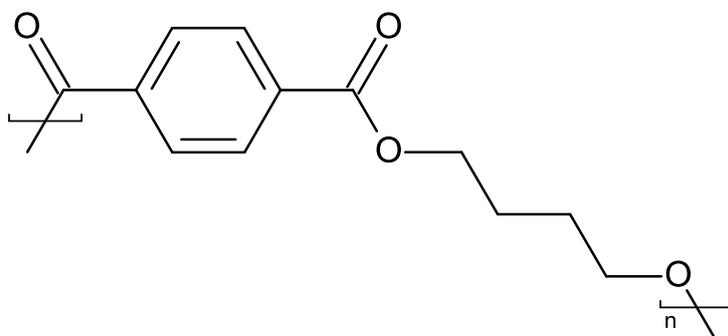


Bild 3: Chemische Struktur von PBT [24]

## 2 MÖGLICHE INTERMOLEKULARE WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN KUNSTSTOFFEN UND METALLOBERFLÄCHEN

Im folgenden Abschnitt werden theoretische Grundlagen zu intermolekularen Wechselwirkungen beschrieben und mögliche Wechselwirkungen zwischen ausgewählten Kunststoffen und Metalloberflächen dargestellt und erläutert. Eigene Untersuchungsergebnisse zu existierenden Wechselwirkungen und einer erreichbaren Haftung zwischen Kunststoffen und verschiedenen Oberflächen von Aluminium folgen und bestätigen die Theorie.

### 2.1 Grundlagen intermolekularer Wechselwirkungen

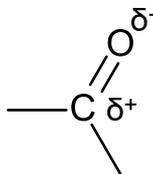
Intermolekulare Wechselwirkungen basieren auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit elektrisch unterschiedlich geladenen Atomen. Innerhalb einer chemischen, nämlich kovalenten Verbindung haben Atome die Eigenschaft Valenzelektronen anzuziehen. Diese Eigenschaft hängt hauptsächlich von der Kernladung und dem Atomradius ab und ist je nach Atom unterschiedlich stark. Durch die Elektronegativität (EN) kann diese Anziehungskraft der Elemente auf die Valenzelektronen quantitativ beschrieben werden. Die EN ist ein relativer Wert, welcher sich nicht experimentell bestimmen lässt. Der Wert kann über verschiedene Modelle berechnet werden [27]. In Tabelle 1 werden Elektronegativitätswerte nach Pauling [27] für verschiedene Elemente aufgezeigt.

	Elemente			
	H Wasserstoff	C Kohlenstoff	N Stickstoff	O Sauerstoff
<b>Elektronegativität</b>	2,2	2,5	3,0	3,4

Tabelle 1: Elektronegativitätswerte nach Pauling [27]

Je größer die EN eines Elements in einer kovalenten Verbindung ist, desto stärker ist seine Anziehungskraft auf die beteiligten Bindungselektronen. Bei einer Differenz der Elektronegativität (Elektronegativitätsdifferenz  $\Delta EN$ ) der Bindungspartner führt dies zu einer Verschiebung der Bindungselektronen in Richtung des elektronegativeren Elements. Dadurch entsteht eine negative Partialladung am elektronegativeren Element und eine positive Partialladung am Element mit der geringeren EN [27]. Die Partialladungen werden auch als Pole bezeichnet. Am Beispiel einer Carbonylgruppe, Bild 4, entsteht am elektronegativeren Sauerstoff eine negative Partialladung (negativer Pol) und am Kohlenstoff mit der geringeren EN eine positive Partialladung (positiver Pol). Die Ladungen werden üblicherweise mit  $\delta^-$  für eine negative Partialladung oder

$\delta^+$  für eine positive Partiaalladung dargestellt. Eine kovalente Bindung mit einem positiven und einem negativen Pol wird als Dipol bezeichnet [27].



*Bild 4: Ausbildung von Partiaalladungen am Beispiel einer Carbonylgruppe (>C=O) [28]*

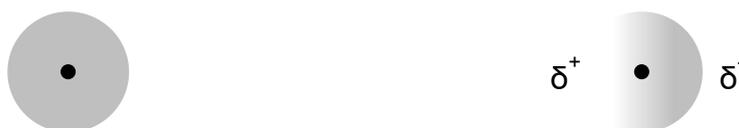
Mit der  $\Delta EN$  der Bindungspartner kann die Polarität einer kovalenten Bindung beschrieben werden. Bei gleicher EN oder geringer  $\Delta EN$  der Bindungspartner werden die Bindungselektronen gleich stark bzw. schwach vom elektronegativeren Bindungspartner angezogen. Solche Bindungen sind unpolar bzw. schwach polar [27]. Eine Einteilung der Bindungen nach Polarität entsprechend dem vorhandenen  $\Delta EN$ -Wert zeigt Tabelle 2.

$\Delta EN$ -Wert	Polaritätskategorie
0	unpolar
0,1 – 0,4	schwach polar
0,4 - 1,7	stark polar

*Tabelle 2: Richtwerte zur Einteilung der Polarität von Bindungen [29]*

Polyethylen (PE) ist aufgrund eines geringen  $\Delta EN$ -Werts von 0,3 zwischen den Bindungselementen Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) in der Methylengruppe ( $\text{CH}_2$ ) schwach polar oder wird oft als unpolar beschrieben [24]. Durch die  $\Delta EN$  von 0,9 zwischen Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) ist eine Carbonylgruppe, Bild 4, hingegen stark polar. Neben der Carbonylgruppe sind Bindungen in Hydroxyl- ( $-\text{OH}$ ), Nitril- ( $-\text{CN}$ ) oder Aminogruppen ( $-\text{NH}_2$ ) Beispiele für polare Bindungen [28].

Dipole, die auf der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungselemente basieren werden als permanente Dipole bezeichnet. Temporäre Dipole basieren auf der Beweglichkeit der Elektronen in ihren Aufenthaltsräumen (Orbitale), wodurch es zu kurzzeitigen Ladungsverschiebungen kommt, Bild 5 [27].

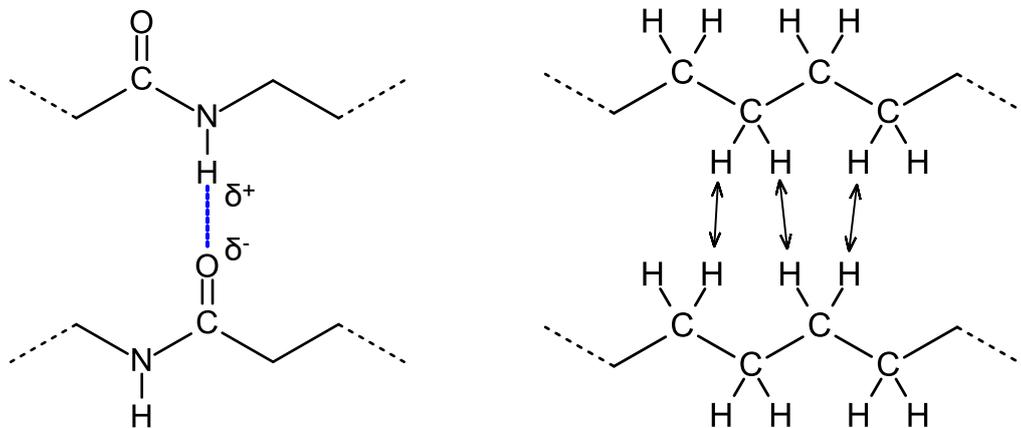


*Bild 5: Zeitliches Mittel der Elektronenverteilung im Orbital eines Atoms (links) und Momentaufnahme der Elektronenverteilung im Orbital, die einen temporären Dipol erzeugt (rechts) [27]*

Temporäre oder permanente Dipole ziehen sich gegenseitig an. Diese intermolekularen Kräfte, die auf temporären oder permanenten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen basieren, werden als Van-der-Waals-Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) bezeichnet. Diese Art Wechselwirkungen unterteilen sich wiederum in die Untergruppen der Keesom-Kräfte und der London-Kräfte, die auch als London'sche Dispersionswechselwirkung bezeichnet werden [5].

Die Keesom-Kräfte basieren auf Wechselwirkungen permanenter Dipole. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Dipolen, wobei ein Dipol auf einer Element-Wasserstoff-Verbindungen basiert, werden als Wasserstoffbrückenbindungen bezeichnet [27]. Das Wasserstoffatom ist dabei kovalent mit einem Bindungspartner gebunden und stark elektropositiv. Elektronegative Bindungspartner sind zum Beispiel elektronegative Atome wie Stickstoff und Sauerstoff, Bild 6. Die Bindungsstärke von Wasserstoffbrückenbindungen kann 5 bis 20 % einer kovalenten Bindung betragen. Somit ist die Wasserstoffbrückenbindung nach den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die stärkste intermolekulare Kraft [30]. Dipole können durch Polarisierung des restlichen Moleküls, durch Elektronen ziehende bzw. Elektronen schiebende Substituenten, induzierte Dipole erzeugen. Durch diesen Induktionseffekt kann in einem zunächst unpolaren Molekül ein Dipol erzeugt werden [24].

Die London'sche Dispersionswechselwirkung ist die Wechselwirkung zwischen zwei temporären Dipolen. Durch die Beweglichkeit der Elektronen kommt es zur Verschiebung zwischen den negativ geladenen Elektronen und den positiv geladenen Atomrümpfen, was zu einer Verschiebung des elektrischen Feldes führt. Dadurch entsteht ein temporärer, induzierter Dipol, Bild 5. Induzierte Dipole richten sich entsprechend ihrer positiven und negativen Ladung asymmetrisch zueinander aus, was zur Anziehung zwischen beiden Atomen führt. Einen Moment später verlagert sich jedoch die Elektronendichte schon wieder und die Partialladungen verteilen sich neu. Die Stärke der Anziehungskraft hängt von der Anzahl der beteiligten Elektronen ab. Dispersionskräfte haben die geringsten Anziehungskräfte [31]. Diese Dispersionswechselwirkungen können auch zwischen unpolaren Bindungen wie zum Beispiel bei Stickstoff ( $N_2$ ) auftreten [5, 27]. Zudem können Dipol-Dipol-Kräfte und Dispersionskräfte gleichzeitig wirken [27].



*Bild 6: Links: Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen, am Beispiel einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amidgruppen; rechts: Wechselwirkungen durch Dispersionskräfte zwischen Methylengruppen [14, 24, 32]*

Damit Wechselwirkungskräfte überhaupt zwischen einem Polymer und einer Metalloberfläche wirken können, ist aufgrund der sehr begrenzten Reichweite möglicher Wechselwirkungskräfte ein sehr geringer Abstand zwischen beiden Materialien notwendig. Die Reichweite von Van-der-Waals-Wechselwirkungen beträgt nur etwa 0,2 nm bis 10 nm [5]. Für die Haftung eines Kunststoffs auf einer Metalloberfläche ist folglich eine sehr gute Benetzung der Metalloberfläche durch den Kunststoff eine wesentliche Voraussetzung [33]. Eine Benetzung einer Festkörperoberfläche kann nur durch viskose Medien erfolgen; Festkörper können sich gegenseitig nicht benetzen [34]. Somit ist eine Bedingung für das feste Haften zweier unterschiedlicher Materialien aneinander, dass sich mindestens eines der beteiligten Materialien beim Fügen zeitweise im flüssigen Zustand befindet [35]. Beim Verbundspritzgießen ist diese Bedingung erfüllt und damit ist dieser Fertigungsprozess grundsätzlich für die Herstellung von haftfesten, Kunststoff-Metall-Verbunden geeignet.

Auf einer Metalloberfläche bildet sich in normaler Umgebungsatmosphäre immer eine Oxid- oder Hydroxidschicht, Bild 7. Dadurch können sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Metalloberfläche und anderen Molekülen ausbilden [31]. PA6 hat Carbonylgruppen ( $-C=O$ ) und Aminogruppen ( $-N-H$ ) in der Hauptkette [24]. Durch die hohe Elektronegativität des Stickstoffs (N) und Sauerstoffs (O) bilden sich Dipole der Art  $-C=O^{\delta-}$  und  $-N-H^{\delta+}$  (Bild 7), dadurch können starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit anderen Molekülen entstehen [32]. Mögliche intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Polyamid und einer Metalloberfläche sind in Bild 7 dargestellt.

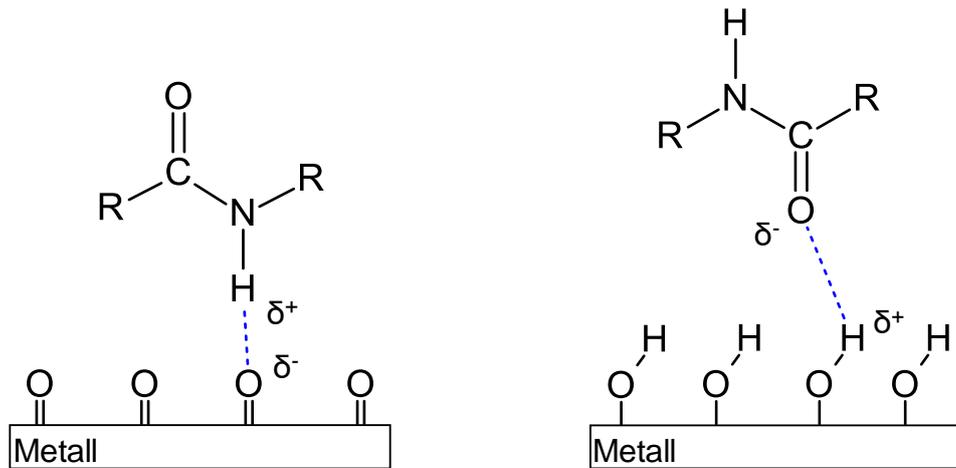


Bild 7: Intermolekulare Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen; links: zwischen einer Amidgruppe in Polyamid und einer Metalloxydoberfläche, rechts: zwischen einer Carbonylgruppe in Polyamid und einer Metallhydroxydoxydoberfläche [14]

Die Polarität von Polybutylenterephthalat basiert auf den Carbonylgruppen ( $-C=O$ ) [28]. Durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs (O) bilden sich Dipole der Art  $-C=O^{\delta-}$ , Bild 8 [32]. Die mögliche intermolekulare Wechselwirkung zwischen PBT mit einer Metalloberfläche ist in Bild 8 dargestellt.

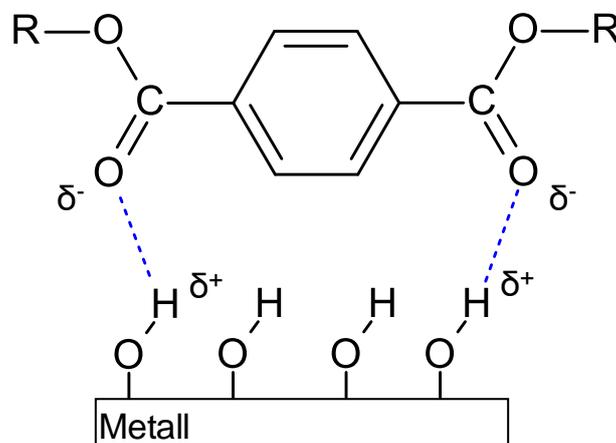


Bild 8: Intermolekulare Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Carbonylgruppen in PBT und einer Metallhydroxydoxydoberfläche [14]

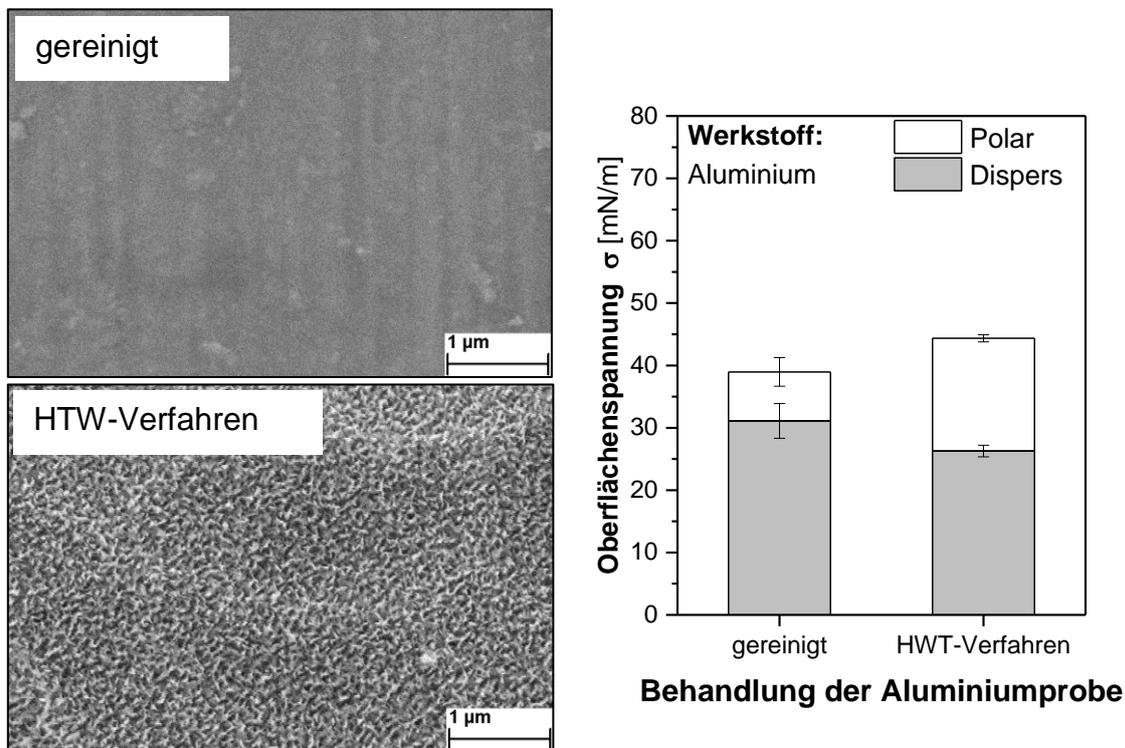
## 2.2 Untersuchungen zum Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen zwischen Kunststoffen und Aluminium auf die Grenzflächenhaftung

Der Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen auf die Haftung zwischen Kunststoff und Metall wurde am Beispiel Aluminium untersucht, dazu wurden Aluminiumproben aus dem Werkstoff EN AW-1050A unterschiedlich vorbehandelt und anschließend mit Kunststoff umspritzt. Die Aluminiumproben sind 25 mm lang, 8 mm breit, besitzen eine Dicke von 0,8 mm und sind gestanzt. Eine Vorbehandlung der Proben erfolgte nach dem in Kapitel 1.1.2 beschriebenen HWT-Verfahren, es soll dadurch eine definierte Oberfläche erzeugt werden. Vor der eigentlichen HWT-Behandlung wurden die Aluminiumproben zunächst im Ultraschallbad in Propan-2-ol (Isopropanol) für ca. fünf Minuten bei Raumtemperatur gereinigt und erst danach für eine Minute in eine Natriumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 10 g/100 ml und einer Temperatur von 65 °C getaucht, um die vorhandene, undefinierte Oxid-/Hydroxidschicht an der Oberfläche zu entfernen. Diesen Schritten folgte eine Reinigung für ca. eine Minute in destilliertem Wasser, danach das sofortige Tauchen für fünf Minuten in 65 °C heißem destilliertem Wasser und das Trocknen.

Die Untersuchung und Charakterisierung der Struktur der Aluminiumoberfläche der Proben vor und nach Behandlung mit dem HWT-Verfahren erfolgte mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops des Typs Zeiss LEO 1525, Bild 9; dazu wurden die Aluminiumproben mit Gold besputtert.

Die Polarität der jeweiligen Aluminiumoberfläche wurde bei Raumtemperatur durch Messen der Oberflächenspannung mittels eines Kontaktwinkelmessgeräts des Typs KRÜSS Drop Shape Analyzer-DSA30E ermittelt. Die Messung nach der Methode des liegenden Tropfens diente zur Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenspannung. Als Testflüssigkeiten kamen bei den Messungen Wasser und Diiodmethan zum Einsatz.

## Aluminiumoberfläche



**Bild 9:** Links: REM-Aufnahmen einer gereinigten und einer im HWT-Verfahren behandelten Aluminiumoberfläche. Rechts: Polarer und disperser Anteil der Oberflächenspannung der gereinigten und im HWT-Verfahren behandelten Aluminiumoberfläche

Auf der Aluminiumoberfläche sind nach der Behandlung mit dem HWT-Verfahren wabenförmige Strukturen entstanden, die deutlich zu erkennen sind, Bild 9. Diese Strukturen wurden bereits in früheren Arbeiten untersucht [20, 36] und XPS-Untersuchungen von Kim et al. [36] zeigten, dass es sich dabei um Strukturen aus Aluminiumhydroxid handelt.

Die Kontaktwinkelmessungen ergaben, nach der HWT-Behandlung nimmt die gesamte Oberflächenspannung der Aluminiumoberfläche zu und der polare Anteil steigt. Daraus lässt sich schließen, nach der Behandlung der Aluminiumproben mit dem HWT-Verfahren nimmt die Anzahl an polaren Hydroxiden auf der Aluminiumoberfläche zu und das führt zu dem gemessenen Anstieg der Polarität der Oberfläche.

Zur Untersuchung der möglichen Haftung zwischen Aluminium und Kunststoff wurden Verbundprobekörper durch Spritzgießen gefertigt, die Aluminiumproben dabei als Einleger in ein Spritzgießwerkzeug eingebracht und anschließend mit einer Kunststoffscheibe umspritzt; ihr Durchmesser beträgt 30 mm und ihre Wandstärke 1,2 mm, Bild 10. Hierfür diente eine Spritzgießmaschine des Typs Arburg Allrounder 220S-150-30 mit einem Schneckendurchmesser von 15 mm.

Die Anbindung der einzelnen Kavität im Spritzgießwerkzeug erfolgte an der Kunststoffscheibe stirnseitig und einseitig über einen Punktanschnitt, Bild 10. Die Fertigungsprozessparameter zur Herstellung der Verbundprobekörper sind in Tabelle 3 angegeben. Der hergestellte Kunststoff-Metall-Verbundprobekörper besitzt eine Kontaktfläche zwischen Kunststoff und Metall von 21,12 mm<sup>2</sup>, Bild 11.

Als Kunststoffuntersuchungswerkstoffe kamen kommerzielle Formmassen zum Einsatz, ein Polyamid PA6 des Typs Durethan B30S schwarz von Lanxess und ein Polybutylenterephthalat des Typs Ultradur B4500 schwarz der BASF.

Parameter	Einheit	Einstellungen	
		PA6	PBT
Düsentemperatur	°C	265	250
Werkzeugtemperatur	°C	100	80
Einspritzgeschwindigkeit	cm <sup>3</sup> /s	12	25
Nachdruck	bar	500	750
Nachdruckzeit	s	9	7

Tabelle 3: Herstellbedingungen der untersuchten Kunststoff-Metall-Verbunde

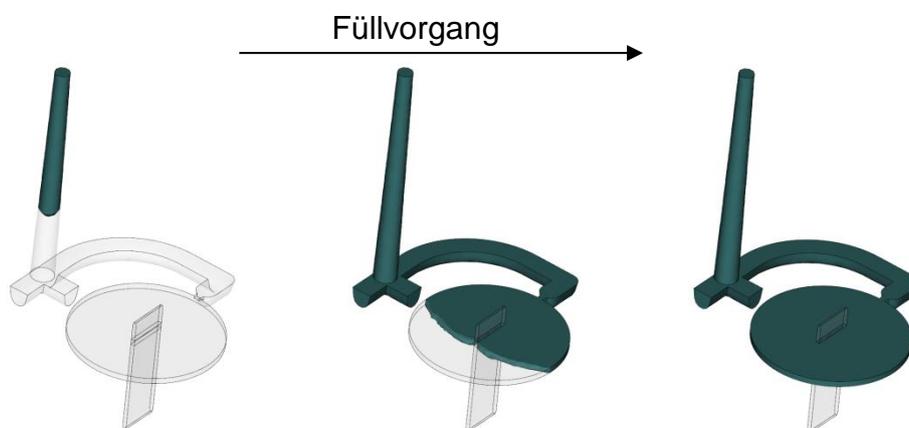


Bild 10: Simulation des Füllvorgangs der Verbundprobekörper beim Verbundspritzgießen

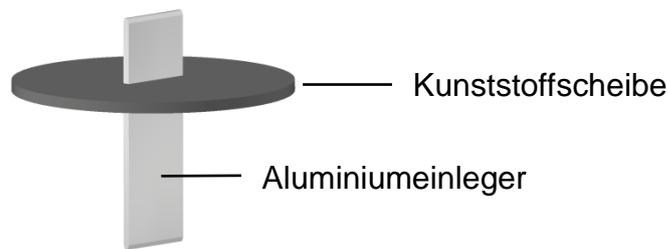


Bild 11: Geometrie des untersuchten Metall-Kunststoff-Verbundprobekörpers

Zur Untersuchung der Verbundhaftung zwischen Kunststoff und Metall wurden Ausreißversuche an den Verbundprobekörpern bei Raumtemperatur durchgeführt, Bild 12 links. Die Prüfung der Probekörper und Messung der Ausreißkräfte erfolgte bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min mit einer Universalprüfmaschine des Typs Zwick/Roell Z005 unter Verwendung eines speziellen Probenhalters.

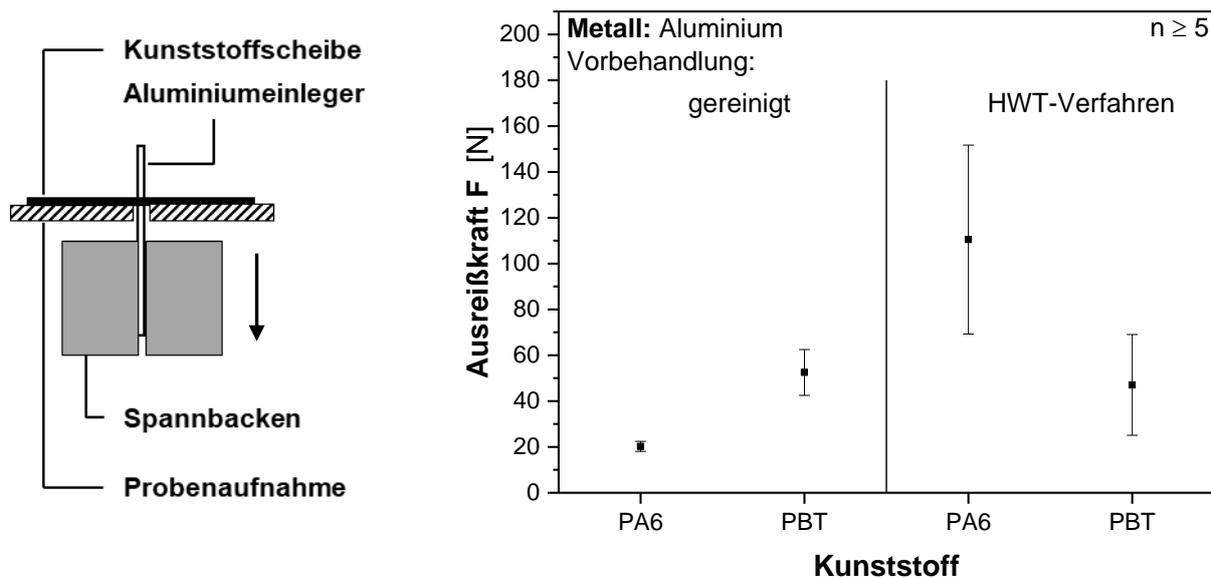


Bild 12: Links: Schematische Darstellung des Prüfaufbaus zur Untersuchung der Haftung zwischen Metalleinleger und Kunststoff; rechts: gemessene, maximale Ausreißkräfte

Im unvorbehandelten, ausschließlich gereinigten Zustand der Aluminiumeinleger ist die Haftung zwischen PBT und Aluminium besser als zwischen PA6 und Aluminium, Bild 12 rechts. Nach einer Behandlung der Aluminiumeinleger mit dem HWT-Verfahren wird die Haftung zwischen PA6 und Aluminium wesentlich gesteigert, und die Ausreißkraft liegt jetzt deutlich höher als in Verbindung mit PBT. Die Haftung zwischen PBT und Aluminium bleibt auch nach einer Behandlung der Aluminiumeinleger mit dem HWT-Verfahren

unverändert, die Streuung der gemessenen Ausreißkräfte wird aber größer, was vermutlich an der HWT-Behandlung der Aluminiumeinleger liegt. Der beobachtete Anstieg der Ausreißkraft bei PA6 in Verbindung mit Aluminium nach einer HWT-Behandlung lässt sich durch einen dadurch erreichten Anstieg der Hydroxide auf der Aluminiumoberfläche erklären, was in der Folge zu einer erhöhten Anzahl an Wasserstoffbrücken zwischen PA6 und der Aluminiumoberfläche und damit zu einem Anstieg der Haftung führt. Bei den Verbundprobekörpern mit PBT konnte kein Anstieg der Ausreißkraft beobachtet werden, was auf die unterschiedliche chemische, teilweise aromatische Struktur von PBT zurückgeführt wird. Es ist anzunehmen, dass die hydrophoben Kohlenwasserstoffe des aromatischen Rings in der chemischen Struktur von PBT eine gewisse abstoßende Wirkung auf die Hydroxide der Aluminiumoberfläche haben und dadurch die Haftung negativ beeinflussen.

Um den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen auf deren Grenzflächenhaftung nachzuweisen, wird eine polare Aluminiumoberfläche gezielt und weitgehend ohne Veränderung der Oberflächentopografie, nämlich ihrer Rauheit und Struktur, inaktiviert, indem sie durch geeignete, chemische Behandlung unpolar gemacht wird, Bild 13. Dadurch kann gezielt der Einfluss von polaren Gruppen auf der Metalloberfläche auf die Haftung untersucht werden.

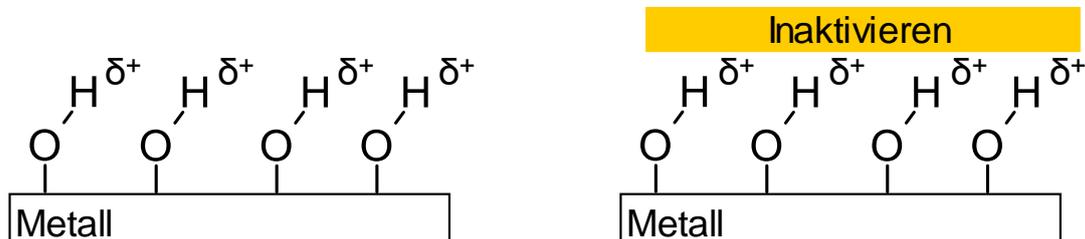


Bild 13: Prinzip der Inaktivierung einer polaren Metalloberfläche (links) durch einen De-Aktivator (rechts)

Silane dienen bekannterweise u.a. zur Modifizierung von Oberflächen. Die Eigenschaften der Silane werden durch ihren chemischen Aufbau bestimmt, sie lassen sich deswegen als Haftvermittler oder auch zur Erzeugung einer hydrophoben, wasserabweisenden Oberfläche einsetzen [5, 37].

Fluorsilane sind ähnlich wie Polytetrafluorethylen (PTFE) nach außen unpolar. Die große Polarität der C-F-Bindung ist dabei unbedeutend, da diese durch die enorme Stabilität der Bindung überkompensiert wird, zudem ist die C-F-Bindung sehr kurz. Fluorkohlenwasserstoffe sind daher äußerst reaktionsträge und vergleichsweise unpolar [24, 38].

Für die weiteren Untersuchungen über intermolekulare Wechselwirkungen wurden im HWT-Verfahren behandelte Aluminiumproben aus EN AW-1050A

mit 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltrihydroxysilan (PFS, Bild 14) silanisiert, was durch die Hydrolyse von 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (Firma Merck) entsteht.

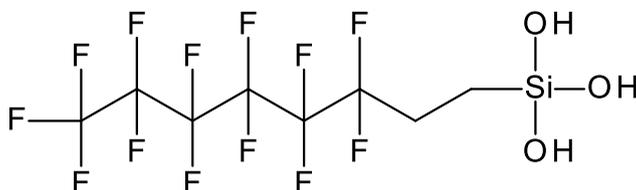


Bild 14: Chemische Struktur von PFS

Das Silanisieren der Aluminiumproben erfolgte bei Raumtemperatur durch Tauchen in eine  $10^{-3}$  molare Silan-Lösung für eine Stunde und anschließendem Trocknen der Proben bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem Umluftofen wiederum für eine Stunde. Als Lösungsmittel diente Propan-2-ol.

Das PFS reagiert bei diesem Prozess mit den Hydroxiden auf der Metalloberfläche und bildet kovalente Bindungen mit der Metalloxydoberfläche [37, 39]. Die Kondensationsreaktion ist im Bild 15 schematisch dargestellt.

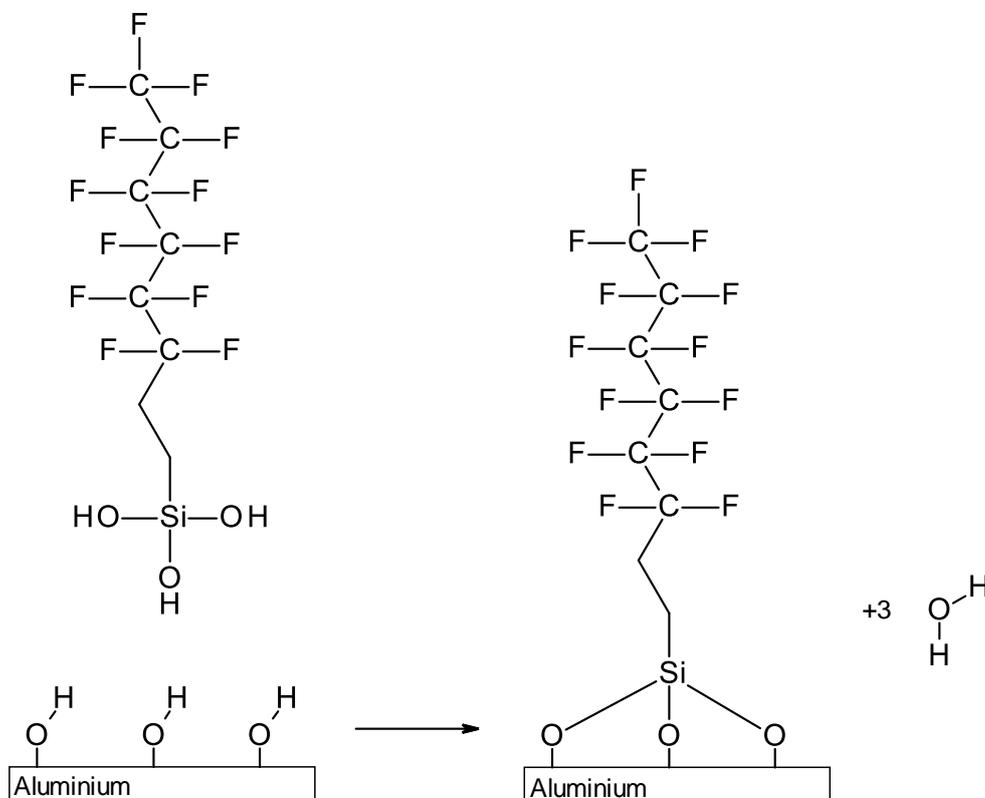
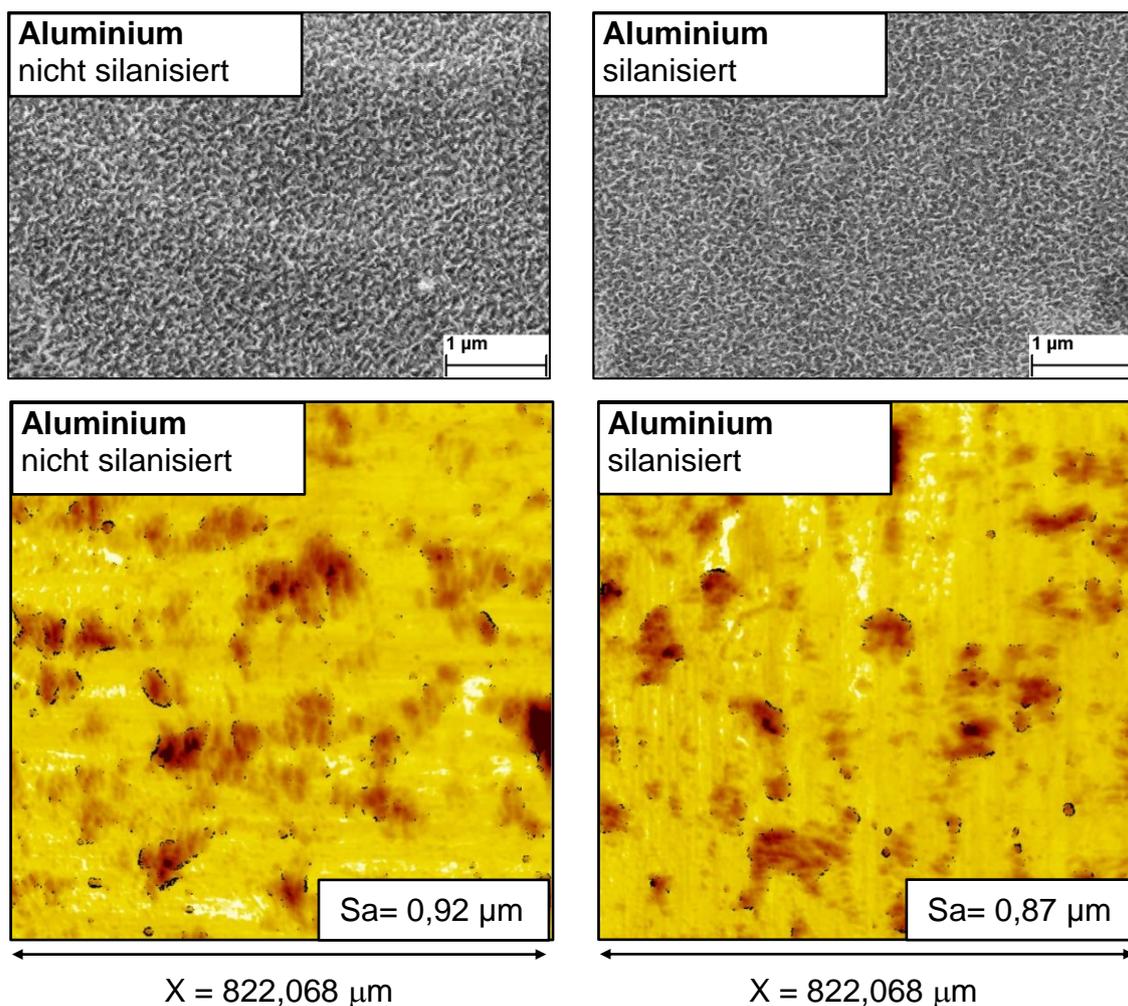


Bild 15: Schematische Darstellung der chemischen Anbindung des PFS an eine Aluminiumhydroxydoberfläche

Eine vergleichende, rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der durch HWT-Behandlung erzeugten Oberflächenstruktur mit derjenigen nach dem Silanisieren zeigt keine wesentliche Veränderung gegenüber der Ausgangsstruktur, Bild 16 oben. Dieses Ergebnis wird durch weißlichtinterferometrische Messung der Oberflächenrauheit der beiden Vergleichsproben bestätigt (Bild 16 unten), die mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers (WLI) des Typs newview der Firma Zygo mit einem 10-fach-Objektiv erfolgten.

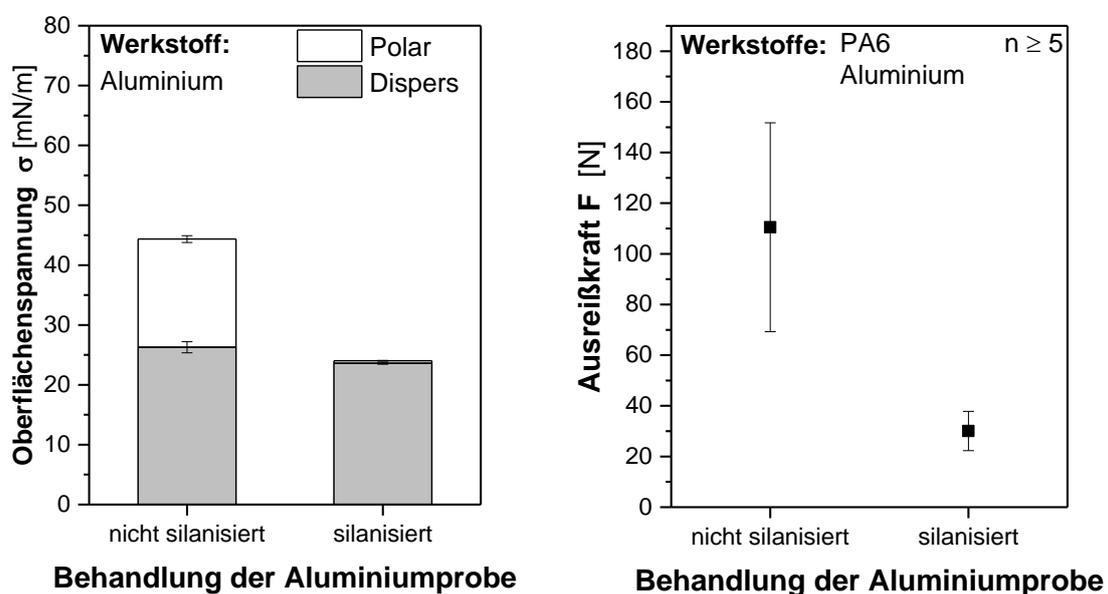


**Bild 16:** (oben) REM-Aufnahmen einer im HWT-Verfahren behandelten Aluminiumoberfläche vor und nach einer Silanisierung mit PFS  
(Unten) Oberflächenrauheit einer im HWT-Verfahren behandelten Aluminiumoberfläche vor und nach der Silanisierung;  
weißlichtinterferometrische Messungen

Die gemessenen Rauheitswerte Sa der Oberflächen zeigen keine signifikanten Unterschiede. Vor der Silan-Behandlung der Aluminiumoberfläche beträgt der Sa-Wert 0,92 µm und nach dem Silanisieren 0,87 µm, Bild 16.

Zur Verifikation des Sachverhalts wurde zusätzlich der Mittenrauwert Ra samt Streuung der unterschiedlichen Oberflächen aus den Ra-Werten von jeweils zehn weißlichtinterferometrisch gemessenen Rauheitsprofilen bestimmt. Die Vermessung der im HWT-Verfahren behandelten Oberfläche ergab einen mittleren Ra-Wert von  $0,86 \mu\text{m} \pm 0,14 \mu\text{m}$ , die der silanisierten Oberfläche ergab einen mittleren Ra-Wert von  $0,91 \mu\text{m} \pm 0,17 \mu\text{m}$ . Beide Werte sind praktisch gleich und belegen keine Unterschiede zwischen den Oberflächen.

Bild 17 zeigt die Auswirkung der Silanisierung der Aluminiumoberfläche auf die Oberflächenspannung und die Haftung zwischen PA6 und Aluminium.



**Bild 17:** Polare und disperse Anteile der Oberflächenspannungen von im HWT-Verfahren behandelten Aluminiumoberflächen vor und nach der Silanisierung (links); gemessene Ausreißkräfte der umspritzten Aluminiumeinleger ohne und mit silanisierter Oberfläche (rechts)

Die Kontaktwinkelmessungen ergeben im Falle der silanisierten Aluminiumoberfläche eine starke Abnahme der gesamten Oberflächenspannung, der polare Anteil verschwindet fast vollständig im Vergleich mit der nicht silanisierten Probe, Bild 17 links.

Durch das Silanisieren der Aluminiumoberfläche nimmt die Ausreißkraft des im Verbundprobekörper umspritzten Aluminiumeinlegers von etwa 110 N auf nur etwa 30 N enorm ab, Bild 17 rechts. Nachdem die Oberflächentopografien der Aluminiumeinleger in beiden Fällen nahezu gleich sind und die Verbundprobekörper unter gleichen Prozessbedingungen aus dem gleichen PA6 hergestellt wurden, müssen die beobachteten Haftungsunterschiede und der massive Ausreißkraftverlust bei den silanisierten Verbundprobekörper aus dem Verlust

der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Kunststoff und den Hydroxiden der HWT-behandelten Aluminiumoberfläche herrühren, wodurch keine bedeutenden Anziehungskräfte zwischen den beiden Werkstoffen ausgebildet werden können. Die geringe verbleibende Ausreißkraft der silanisierten Proben könnte durch mögliche Dispersionskräfte, die zwischen den Molekülen wirken, bzw. mit Reibungseffekten zwischen den Verbundpartnern erklärt werden.

Damit lässt sich zeigen, dass Hydroxide auf einer Aluminiumoberfläche starke intermolekulare Wechselwirkungen mit einem PA6 eingehen können. Werden die Hydroxide, z.B. durch ein Silanisieren mit einem unpolaren Fluorsilan, inaktiviert, dann hat dies einen bedeutenden, negativen Einfluss auf die Verbundfestigkeit eines spritzgegossenen Polyamid-Aluminium-Verbundprobekörpers zur Folge. Die Untersuchungen belegen, dass die Oberflächenchemie von Metallen einen bedeutenden Einfluss auf die Haftung zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen hat. Der oberflächenreaktive und der mit unpolare Oberfläche ausgerüstete Aluminiumeinleger besitzen eine vergleichbare Oberflächenrauheit und dennoch bestehen große Unterschiede in der Verbundfestigkeit. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Kunststoffen und einer Metalloberfläche haben demnach einen bedeutenden Einfluss auf die Verbundfestigkeit spritzgegossener Kunststoff-Metall-Verbunde.

### 3 ZUSAMMENFASSUNG

Im vorliegenden Beitrag werden mögliche, in der Grenzfläche zwischen thermoplastischen Kunststoffen und Metalloberflächen wirkende, intermolekulare Wechselwirkungen, die eine Haftung zwischen den beiden Materialien bewirken, beschrieben und experimentell untersucht. Die Auswahl der betrachteten Kunststoffe und Metalle erfolgte unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten; die Polymere Polyamid (PA) und Polybutylenterephthalat (PBT) und die Metalle Aluminium (Al) und Kupfer (Cu) werden vielfach für spritzgegossene Kunststoff-Metall-Verbunde verwendet, z.B. für stromleitende Steckverbinder.

Die praktisch erreichbare Haftung in einem Kunststoff-Metall-Verbund wird experimentell am Beispiel eines spritzgegossenen, in der Geometrie praxisnahen Verbund-Demonstrators mittels Ausreißversuches untersucht und bewertet. Der Verbundprobekörper (Demonstrator) besteht aus einer 1,2 mm dünnen, stirnseitig angespritzten Kunststoffscheibe mit 30 mm Durchmesser, die von einem einzelnen, 0,8 mm dicken und 8 mm breiten Metallplättchen aus Aluminium (Einleger) mittig durchdrungen wird. Die Oberfläche des Aluminiumeinlegers wurde vor dem Umspritzen gezielt oberflächenchemisch vorbehandelt, um eine definierte, polare Oberfläche zu erzielen und deren Ausprägung wurde durch Messung der Oberflächenspannung, raster-elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächenstruktur und weißlicht-

interferometrische Bestimmung der Rauheit charakterisiert. Durch eine chemische Oberflächenmodifizierung der vorbehandelten Aluminiumeinleger durch Silanisierung war es möglich, die polare Aluminiumoberfläche zu inaktivieren, ohne deren Oberflächentopographie, nämlich ihre Rauheit und Mikrostruktur, maßgeblich zu verändern. Die „inaktiven“ Einleger wurden ebenfalls mit Kunststoff umspritzt, um die Verbunde mit „oberflächenaktiven“ und „oberflächeninaktiven“ Einlegern vergleichend auf ihre Haftung im Kunststoff zu untersuchen und die jeweils erreichbare Ausreißkraft festzustellen. Dadurch war es möglich, gezielt den Einfluss der polaren Gruppen auf der Metalloberfläche auf die Haftung in der Grenzfläche zwischen PA6 und Reinaluminium (EN AW-1050A) zu messen. Die Untersuchungen zeigen, die Haftung zwischen Kunststoff und Metall und die dadurch erreichbare Verbundfestigkeit werden durch die Polarität der Aluminiumoberfläche bestimmt. Intermolekulare Wechselwirkungen haben demnach einen erheblichen Einfluss auf die Haftung spritzgegossener Kunststoff-Metall-Verbunde.

Die Oberflächenchemie des metallischen Fügepartners, sowie die chemische Struktur des Kunststoffs und deren Kompatibilität sind für die Haftung zwischen Kunststoffen und Metalloberflächen von wesentlicher Bedeutung.

Diese Erkenntnis sollte bei der Fertigung von Kunststoff-Metall-Verbunden berücksichtigt werden.

## Literatur

- [1] Pohl, S. Auswahl von Fertigungskonzepten für kundenspezifische Kunststoff-Metall-Bauteile durch ganzheitliche Modellbetrachtung  
Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2012
- [2] Bonpain, B. Entwicklung und prozesstechnische Analyse eines festen und mediendichten Kunststoff - Metall - Verbundes  
Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2017
- [3] Brockmann, W. Klebtechnik  
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005  
DOI: 10.1002/3527605851
- [4] Pletincx, S.; Marcoen, K.; Trotochaud, L.; et al. Unravelling the Chemical Influence of Water on the PMMA/Aluminum Oxide Hybrid Interface *In Situ*  
SCIENTIFIC REPORTS (7: 13341), 2017  
DOI: 10.1038/s41598-017-13549-z
- [5] Leimkühler, M. Einstellung und Verständnis der Haftung und Enthafungsprozesse an Laminat/Metall Grenzflächen durch ultradünne Zwischenschichten  
Dissertation, Universität Paderborn, 2017
- [6] Sedelmeier, S. Adhäsion und Wechselwirkungen von Polycarbonat und Polyamid auf Stahloberflächen  
Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2017
- [7] Wellmann, P. Materialien der Elektronik und Energietechnik: Halbleiter, Graphen, Funktionale Materialien; 2. Auflage  
Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2019  
DOI: 10.1007/978-3-658-26992-0
- [8] Trinh Quoc, K. E. Laserinterferenztexturierung elektrischer Steckverbinder für die Automobilindustrie  
Dissertation, Universität des Saarlandes, 2015
- [9] Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald, T.; et al. Saechtling Kunststoff Taschenbuch; 31. Auflage  
Carl Hanser Verlag, München, 2013  
DOI: 10.3139/9783446437296

- [10] Briehl, H. Chemie der Werkstoffe; 3., überarbeitete und erweiterte Auflage  
Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014  
DOI: 10.1007/978-3-658-06225-5
- [11] Benedix, R. Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten; 6., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage  
Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015  
DOI: 10.1007/978-3-658-04144-1
- [12] Deutsches Kupferinstitut Blau-Lila-Färbungen an Kupferbauteilen  
Informationsbroschüre, Deutsches Kupferinstitut, 2001
- [13] Cho, K.;  
Cho, E. C. Effect of the microstructure of copper oxide on the adhesion behavior of epoxy/copper leadframe joints  
Journal of Adhesion Science and Technology, 14:11, 1333-1353 (2000)  
DOI: 10.1163/156856100742230
- [14] Amend, P. Laserbasiertes Schmelzkleben von Thermoplasten mit Metallen  
Dissertation aus dem Lehrstuhl für Photonische Technologien (LPT), Erlangen: FAU University Press, 2020  
DOI: 10.25593/978-3-96147-327-4
- [15] Füssel, U. Korrelation zwischen der Oberflächenhistorie, den Prozessbedingungen und der Löteignung von Aluminiumwerkstoffen  
Schlussbericht zu dem IGF-Vorhaben 17.748 BR, Technische Universität Dresden, Institut für Fertigungstechnik, Professur für Fügetechnik und Montage, 2015
- [16] Pahnke, J. Modifizierungen von Aluminiumoberflächen durch kovalent gebundene Polymermonolagen und -netzwerke  
Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2006

- [17] Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P; et al. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study  
J. Phys. Chem. B, Vol. 106, No. 20, 2002  
DOI: 10.1021/jp014182a
- [18] Feigl, M. SOL-GEL-Schutzschichten für Hochtemperaturlegierungen und Stähle  
Dissertation, Technischen Universität Clausthal, 2011
- [19] Said, S.; Mikhail, S.; Riad, M. Recent processes for the production of alumina nano-particles  
Materials Science for Energy Technologies 3 (2020) 344–363, 2020  
DOI: 10.1016/j.mset.2020.02.001
- [20] Zhao, S; Kimura, F.; Yamaguchi, E.; et al. Manufacturing aluminum/polybutylene terephthalate direct joints by using hot water–treated aluminum via injection molding  
The International Journal of Advanced Manufacturing Technology (2020) 107:4637–4644  
DOI: 10.1007/s00170-020-05364-0
- [21] Saleema, N.; Sarkar, D. K.; Paynter, R. W.; A simple surface treatment and characterization of AA 6061 aluminum alloy surface for adhesive bonding applications  
Applied Surface Science 261 (2012) 742– 748  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.08.091
- [22] Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; et al. Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen, 8., neu bearbeitete und erweiterte Auflage  
Springer-Verlag Heidelberg, 2012  
DOI: 10.1007/978-3-642-16173-5
- [23] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W.; et al. Menges Werkstoffkunde Kunststoffe, 6. Auflage  
Carl Hanser Verlag, München, 2011  
DOI: 10.3139/9783446443532
- [24] Kaiser, W. Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung, 4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage  
Carl Hanser Verlag München, 2016  
DOI: 10.3139/9783446447745
- [25] Heckert, A. Oberflächenstrukturierung von Aluminium mittels gepulster Laserstrahlung für das thermische Fügen an endlosfaserverstärkte Thermoplaste  
Dissertation, Technische Universität München, 2019

- [26] Johannaber, F.; Michaeli, W. Handbuch Spritzgießen, 2. Auflage  
Carl Hanser Verlag München, 2004  
DOI: 10.3139/9783446440982
- [27] Schmidt, P. Allgemeine Chemie  
Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2019  
DOI: 10.1007/978-3-662-57846-9
- [28] Gleich, H. Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie  
Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2004
- [29] Studyflix GmbH [https://studyflix.de/chemie/polaritat-2024,\(07.04.2022\)](https://studyflix.de/chemie/polaritat-2024,(07.04.2022))
- [30] Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; et al. Allgemeine und Anorganische Chemie, 3., vollständig überarbeitete Auflage  
Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2016  
DOI: 10.1007/978-3-662-45067-3
- [31] Nikolova, D. Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund  
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005
- [32] Geier, S. Optimierung von Steifigkeit-Zähigkeits-Eigenschaften nanoskaliger Polyamid 6-Verbundwerkstoffe durch Analyse von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen  
Dissertation, Universität Stuttgart, 2011
- [33] Nolte, S. Haftvermittler auf Basis von 1H-Benzotriazol für Aluminium- und Kupferklebungen  
Dissertation, Universität Bielefeld, 2002
- [34] Rasche, M. Handbuch Klebtechnik  
Carl Hanser Verlag, München, 2012  
DOI: 10.3139/9783446431980
- [35] Holzheu, C. Modifikation eines Stahl-Polymer-Interfaces - Untersuchung und Optimierung von Haftungseigenschaften  
Dissertation, Universität Ulm, 2009

- [36] Kim, Y. D.;  
Seo Y. I.;  
Lee Y. J.;  
et al. Mechanism of aluminum hydroxide layer formation  
by surface modification of aluminum  
Applied Surface Science 256 (2010) 4434–4437  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.01.011
- [37] Kujawa, J.;  
Cerneaux, S.;  
Kujawski, W. Characterization of the surface modification process  
of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> powders by PFAS molecules  
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.  
Aspects 447 (2014) 14–22  
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.065
- [38] Blumenthal, G.;  
Linke, D.;  
Vieth, S. Chemie: Grundwissen für Ingenieure  
B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH  
Wiesbaden, 2006  
ISBN: 9783519035510
- [39] Yuan, Y.;  
Wang, H.;  
Chi, Z.;  
et al. Researches on silane coupling agent treated AlN  
ceramic powder and fabrication of AlN/PTFE  
composites for microwave substrate applications  
Journal of Materials Science: Materials in Electronics  
(2019) 30:20189–20197  
DOI: 10.1007/s10854-019-02402-w

### Bibliography

DOI 10.3139/O999.02032022  
Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics  
Technology 18 (2022) 3; page 146–172  
© Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG  
ISSN 1864 – 2217

### Stichworte:

Kunststoff-Metall-Verbunde, Haftung, intermolekulare Wechselwirkungen, Polyamid, Polybutylenterephthalat, Aluminium, Kupfer, Verbundprobekörper, Einlegeteil, Verbundspritzgießen, Ausreißkraft, Polarität, aktive Oberfläche, inaktive Oberfläche

### Keywords:

Polymer-metal composite, adhesion, intermolecular interaction, polyamide, polybutylene terephthalate, aluminum, copper, polymer-metal composite test specimen, insert, composite injection molding, pull-out force, polarity, active surface, inactive surface

**Autor / author**

Prof. Dr.-Ing. Achim Frick (1. Autor)  
Dennis Jahn, B.Eng. (2. Autor)  
Prof. Dr. Hans-Dieter Junker (3. Autor)  
Marcel Spadaro, M.Sc. (4. Autor)  
Institute Polymer Science and Processing (iPSP)  
Hochschule Aalen  
Beethovenstraße 1  
73430 Aalen  
Deutschland

E-Mail: Achim.Frick@hs-aalen.de  
Webseite: www.hs-aalen.de  
Tel.: +49 (0)7361/576-2171  
Fax: +49 (0)7361/576-2150

**Herausgeber / Editors****Europa / Europe**

Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler  
Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe  
Technische Universität Hamburg  
Denickestr. 15 (K)  
21073 Hamburg  
Deutschland  
Tel.: +49 (0)40 42878 3038  
E-Mail: fiedler@kunststofftech.com

Prof. Dr.-Ing. Reinhard Schiffers  
Institut für Produkt Engineering  
Universität Duisburg-Essen  
Lotharstr. 1, MA 222  
47057 Duisburg  
Deutschland  
Tel.: +49 (0)203 379 2500  
E-Mail: schiffers@kunststofftech.com

**Amerika / The Americas**

Prof. Prof. hon. Dr. Tim A. Osswald  
Polymer Engineering Center, Director  
University of Wisconsin-Madison  
1513 University Avenue  
Madison, WI 53706  
USA  
Tel.: +1 608 263 9538  
E-Mail: osswald@engr.wisc.edu

**Verlag / Publisher**

Carl-Hanser-Verlag GmbH & Co. KG  
Jo Lendle, Oliver Rohloff  
Geschäftsführer  
Kolbergerstraße 22  
81679 München  
Germany  
Tel.: +49 (0)89 99830 0  
E-Mail: info@hanser.de

**Redaktion / Editorial Office**

Dr.-Ing. Eva Bittmann  
Janina Mittelhaus, M.Sc.  
E-Mail: redaktion@kunststofftech.com

**Beirat / Advisory Board**

Experten aus Forschung und Industrie, gelistet unter  
www.kunststofftech.com / www.plasticseng.com