

Wettbewerbsanalyse von Gummiprobe aus Fahrradschläuchen mittels TG-MS

Dr. Carolin Fischer und Jonas Rödel, Applications Laboratory Selb

Einleitung

Butylkautschuk, ein Copolymer aus Isobutylen und Isopren, ist das gebräuchlichste Material für den Innenschlauch eines Fahrradreifens. Dieses Material profitiert von seinem relativ niedrigen Preis, einer langen Lebensdauer und einem minimalen Luftaustritt. Für optimierte Eigenschaften wie maximale Flexibilität und minimalen Rollwiderstand sind einige Additive in einem geringen Prozentsatz erforderlich. In dieser Studie wurden gebrauchte Fahrradschläuche von zwei verschiedenen Herstellern mittels TG analysiert, um Unterschiede festzustellen.

Methoden und Probenpräparation

Vor der Messung wurden die Proben in mehrere kleinen Stücke geschnitten und in einen offenen Al_2O_3 -Tiegel gegeben. Die Proben wurden in Stickstoffatmosphäre bis 850 °C und in Luftatmosphäre von 850 °C bis 1100 °C erhitzt.

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wurde die NETZSCH TG *Libra*® gekoppelt an ein QMS *Aëolos*® verwendet. Diese Messungen wurden unter den in Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen durchgeführt.

Tabelle 1 Messbedingungen

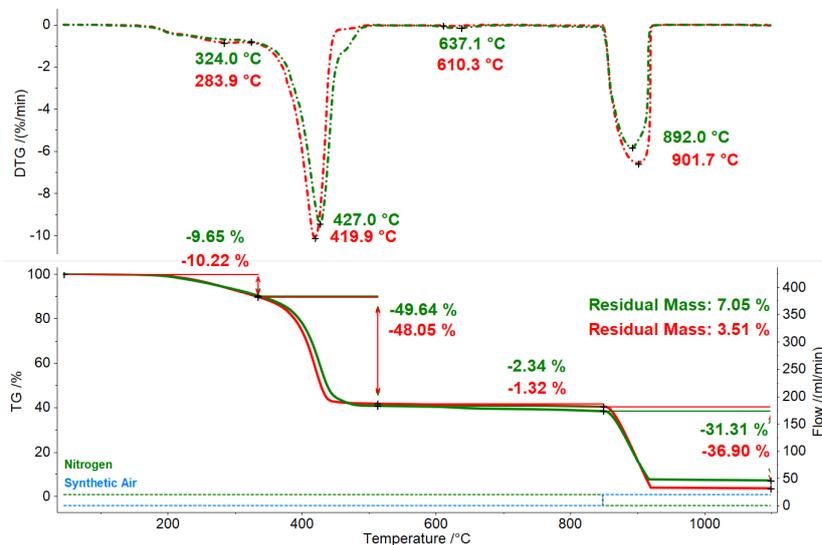
Probenmasse	Hersteller A (10,34 mg)	Hersteller B (10,06 mg)
Tiegelmaterial	Aluminiumoxid 85 µl, offen	
Temperaturprogramm	40 °C bis 850 °C in Stickstoff, 850 °C bis 1100 °C in Luft	
Heizrate	10 K/min	
Atmosphäre	Stickstoff, Luft	
Gasflussrate	40 ml/min	
QMS	1 - 300 amu, Scan pro Masse: 20 ms	

Ergebnisse und Diskussion

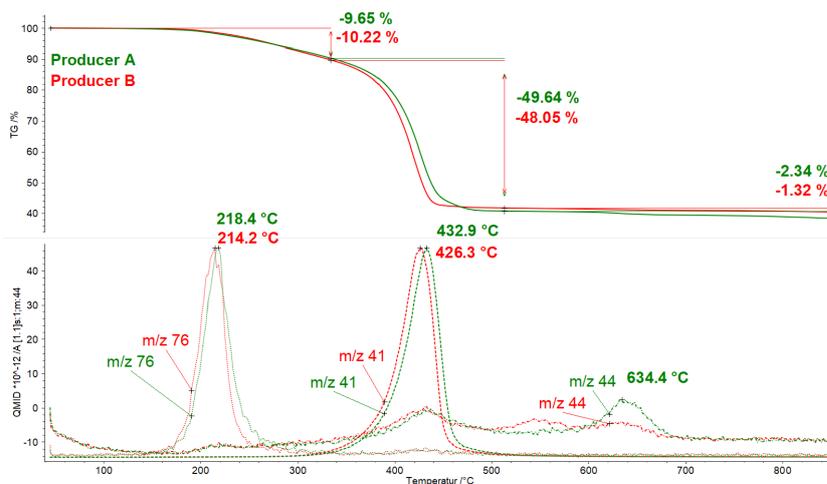
Die resultierenden Thermogramme sind in Abbildung 1 dargestellt. Unter inerter Atmosphäre zeigen beide Proben drei Massenverluststufen. Die ersten beiden Massenverluststufen zwischen 200 °C und 500 °C beziehen sich auf die Zersetzung der Kautschukmischung. Es ist davon auszugehen, dass bereits die Kautschukzusammensetzung in diesen beiden Proben unterschiedlich war, da leicht unterschiedliche Prozentwerte festgestellt wurden und die Peaks in der Massenverlustrate (DTG) verschoben waren. Der dritte Massenverlustschritt wurde durch die Zersetzung des Carbonatfüllstoffs verursacht. Aufgrund der unterschiedlich festgestellten Massenänderungen wurden wahrscheinlich unterschiedliche Füllstoffmengen verwendet.

Oberhalb von 850 °C verursachte die Luftatmosphäre die Verbrennung des Restkohlenstoffs. Die daraus resultierende Restmasse entspricht dem Aschegehalt. Auch hier wurde ein spezifischer Unterschied zwischen den beiden Proben festgestellt, der auf einen unterschiedlichen Anteil an Oxidmineralen hinweist. Der Aschegehalt der Probe von Hersteller B war etwa doppelt so hoch wie der der Probe von Hersteller A.

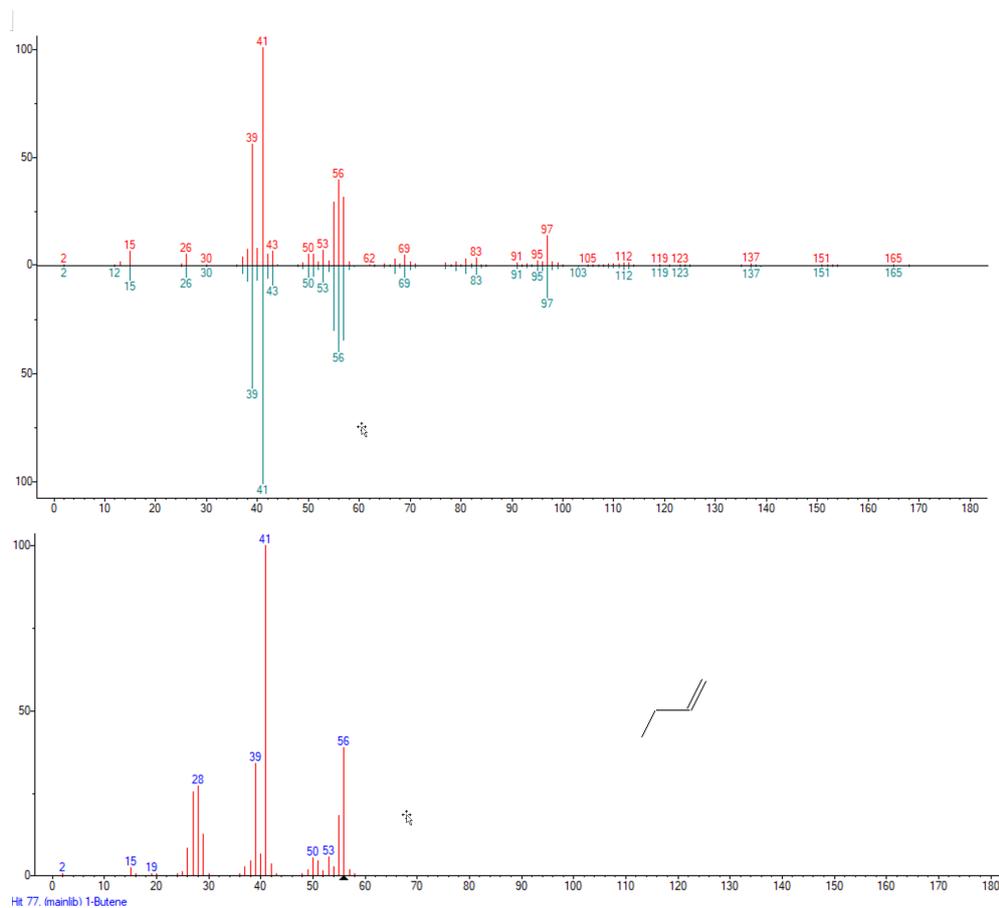
Die entstehenden Gase wurden zusätzlich mit dem Massenspektrometer gemessen, das an den Gasauslass der Thermowaage angeschlossen war. Bei 218 °C (214 °C) zeigten beide Proben einen Anstieg der Massenzahl 76, was auf die Freisetzung von CS₂, einem Vulkanisationsrückstand, zurückgeführt werden kann (siehe Abbildung 2).



1 Temperaturabhängige Massenänderung (TG) und Massenänderungsrate (DTG) beider Proben (Hersteller A = rot; Hersteller B = grün).



2 Temperaturabhängige Massenänderung (TG) und Ionenströme m/z 41, 44 und 76 der beiden Proben (Hersteller A = rot, Hersteller B = grün).



3 (a) oben: gemessene Massenspektren bei 420 °C von Hersteller A (rot) und Hersteller B (grün)
(b) unten: Bibliotheksspektrum von 1-Butene

Die ermittelten Massenspektren bei 420 °C zeigen keinen signifikanten Unterschied für beide Proben, wobei m/z 41 das intensivste Fragment ist, siehe Abbildung 2 und 3a. Die gemessenen Spektren weisen eine große Ähnlichkeit mit dem Hauptpyrolyseprodukt von Butylkautschuk: 1-Buten¹ auf, siehe Abbildungen 3a und 3b.

Bei 634 °C wurde mit dem Massenspektrometer der Anstieg von m/z 44 für die Probe von Hersteller B festgestellt, was die Freisetzung von CO₂ aus der Carbonatzerersetzung belegt. Dies deutet darauf hin, dass in der Probe von Hersteller B eine höhere Menge an Füllstoff verwendet wurde.

Die Freisetzung der verschiedenen Massenzahlen kann leicht mit der TG-Kurve in einer temperaturabhängigen Skalierung verglichen werden, siehe Abbildung 2.

Zusammenfassung

Die TG-MS-Analyse ermöglicht einen detaillierten Einblick in die Zusammensetzung von zwei konkurrierenden Fahrradschläuchen. Die Thermowaage bestimmt die thermische Stabilität und erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung, wie z.B. den Kautschukgehalt, den Füllstoffgehalt, den Kohlenstoffgehalt und den Aschegehalt. Selbst kleinste Unterschiede konnten festgestellt werden. Gleichzeitig aufgenommene Massenspektrometere Daten erleichtern die Interpretation der Zersetzungsprozesse durch die Identifizierung der freigesetzten Gase. Die Verwendung und der prozentuale Anteil der jeweiligen Zusatz- und Füllstoffe sind entscheidend für die Qualität des Fahrradschlauchs, z. B. hat Calciumcarbonat sowohl in Natur- als auch in Synthetikgummi eine deutlich verstärkende Wirkung und kann die Konsistenz verbessern. Außerdem beeinflusst es die dynamischen Eigenschaften von Gummi.

¹ Pyrolysis GC/MS Data Book of Synthetic Polymers, Tsuge Shin, Ohtani Hajime, Watanabe Chuici, Elsevier, 2011