



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Reduktion af VOC-emissioner fra brug af sprinklervæske

Eva Wallström
EnPro ApS

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 SPRINKLERVÆSKER OG DERES FUNKTION	15
1.1 VALG AF REFERENCEPRODUKTER	16
1.2 DATA BASERET PÅ ANDRE PRODUKTERS DATABLADE	16
1.3 VURDERING AF SAMMENSÆTNING UDFRA DATABLADE	17
2 STRATEGIER TIL REDUKTION AF VOC	19
2.1 SUBSTITUTION / REDUKTION AF VOC	19
2.2 ALTERNATIV STRATEGI TIL VOC-REDUKTION / SUBSTITUTION	19
2.2.1 <i>Anti-fryseprotein og dets oprindelse</i>	20
2.2.2 <i>Andre områder hvor frysepunktsnedsættende stoffer anvendes</i>	21
3 UDVÆLGELSE AF STOFFER OG RÅVARER	23
3.1 OPLØSNINGSMIDLER	23
3.2 SVAGE SYRER OG SURHEDSREGULERING	24
3.3 ADDITIVER IØVRIGT	24
4 LABORATORIEMETODER	25
4.1 ANALYSER - ANTI-FRYSEPROTEIN	25
4.1.1 <i>Gel-elektroforese</i>	25
4.1.2 <i>UV-spektroskopi</i>	25
4.1.3 <i>BCA assay</i>	26
4.1.4 <i>Western blotting</i>	26
4.1.5 <i>Nanoliter osmometri</i>	26
4.2 UNDERSØGELSER AF BLANDINGER OG KOMMERCIELLE PRODUKTER	26
4.2.1 <i>DSC – “Differential scanning calorimetry” (udstyr 1)</i>	26
4.2.2 <i>DSC – “Differential scanning calorimetry” (udstyr 2)</i>	27
4.2.3 <i>Eksposering af prøver i fryser</i>	27
4.2.4 <i>Eksposering i klimaskab</i>	27
4.2.5 <i>Undersøgelse af rengøringseffekt</i>	27
4.2.6 <i>Vinduesviskernes resistens mod sprinklervæske</i>	28
4.2.7 <i>Malingens og metallets resistens mod sprinklervæske</i>	28
5 UNDERSØGELSER AF SPRINKLERVÆSKER	29
5.1 KOMMERCIELLE PRODUKTERS FRYSEPUNKT OG SMELTEPUNKT	29
5.2 EKSPONERING AF KOMMERCIELLE PRODUKTER I FRYSER	30
5.3 OPLØSNINGSMIDLER I KOMMERCIELLE PRODUKTER	30
5.4 KOMMERCIELLE PRODUKTERS PH	31
5.5 OPSUMMERING AF KOMMERCIELLE PRODUKTERS EGENSKABER	31
6 FORMULERING AF ALTERNATIVE SPRINKLERVÆSKER	33
6.1 VURDERING A BLANDBARHED	33

6.2	DSC-MÅLING AF FRYSEPUNKT OG SMELTEPUNKT FOR BLANDINGER	34
6.2.1	<i>Frysepunkter og smeltepunkter på blandinger med 2 komponenter</i>	<i>34</i>
6.2.2	<i>Frysepunkter og smeltepunkter for blandinger med mindst tre komponenter</i>	<i>35</i>
6.3	DSC-MÅLING AF FRYSEPUNKT OG SMELTEPUNKT FOR BLANDINGER MED OG UDEN AFP	36
6.4	SAMMENLIGNING AF DATA MÅLT MED TO FORSKELLIGE DSC-UDSTYR	38
6.5	FORSØG I KLIMAKAMMER	40
6.6	VURDERING AF FORDAMPNING	40
6.7	RENGØRINGSEFFEKT	40
6.8	PÅVIRKNING AF GUMMI	41
6.9	PÅVIRKNING AF METAL OG LAK	41
7	FORTOLKNING AF RESULTATER	43
8	LITTERATURLISTE	47

Forord

En af de grundlæggende ideer med projektet har været "Reduktion af VOC-emission" fra brug af sprinklervæske som omfatter udvikling, test og demonstration af teknologi til at begrænse VOC-emission fra brugen af sprinklervæske til køretøjer ved substitution af opløsningsmidler og/eller andre metoder.

Projektet er finansieret under Program for miljøeffektiv teknologi 2008. I udbudsmaterialet er det vurderet at emissioner fra brug af sprinklervæske udgør omkring 5 % af de samlede danske VOC emissioner, hvorfor det ville være væsentligt at begrænse denne kilde.

Projektets hovedformål har været at undersøge om det er muligt at fremstille alternative sprinklervæsker med et lavere indhold af opløsningsmidler, herunder alkohol, end de traditionelle kommercielle sprinklervæsker, der er på markedet for nærværende. I denne forbindelse er der også forsøgt at anvende alternativ teknologi med frysepunktsnedsættende proteiner.

Projektet er udført af:

M.SC. Materialefysik Eva Wallström (projektleder), Birte Høgh Andersen og Annette Jensen, alle EnPro ApS

Professor Hans Ramløv, Molekylær og generel fysiologi, Institut for natur, systemer og modeller, Roskilde Universitetscenter.

Ansvar for substitution og optimering af blandinger har ligget hos EnPro ApS.

Fremstilling og oprensning af anti-fryse protein, samt anvendelse heraf er udført på Roskilde Universitetscenter.

Til projektet har der været en styregruppe, der har afholdt 4 styregruppemøder. Følgende repræsentanter fra Miljøstyrelsen har fulgt projektet: Stine Justesen, Erik Thomsen og Mariane Hounum.

Sammenfatning og konklusioner

Det er i tidligere undersøgelser vurderet at den danske emission af ethanol fra sprinklervæske er af størrelsesorden 4.500 tons/år i 2010¹. Dette er ikke et uvæsentlig bidrag til VOC-emissionen i Danmark fra transportsektoren. Hensigten med dette projekt var derfor at undersøge mulighederne for at reducere alkohol-/VOC-indholdet i sprinklervæske.

Der er anvendt to forskellige strategier. Den første strategi er en substitutions og optimeringsstrategi. Det indebærer at der sammen med en reduceret mængde alkohol afprøves alternativer der er mere højtstående, hvilket indebærer at de har en lavere fordampning, og som bidrager til at undgå dannelse af is i væsken under vinterhalvåret. Optimeringsdelen i denne strategi indebærer at reducere alkohol-/opløsnings-middelindholdet så meget som muligt hvor de tekniske anvendelses-egenskaber bibeholdes ved hjælp af additiver. Den anden strategi er baseret på en anden og ny teknologi, hvor sprinklervæskens fryseegenskaberne forsøges forbedret ved anvendelse af anti-fryseprotein (AFP). Fisk og insekter der er fryseundvigende syntetiserer unikke proteiner, så kaldte anti-fryseproteiner, der genkender isoverflader, binders sig til isens overflade og derved standser isens vækst. De mest effektive anti-fryseproteiner er udvundet af træbukken (*Rhagium mordax*), der kan hæmme isvækst med op til 8°C. For begge strategier gælder at kravene til en alternativ sprinklervæske er en forbedret miljøprofil og at den teknisk set ligner de traditionelle produkter.

Der er anskaffet et antal kommercielle sprinklervæsker, der er beskrevet ud fra leverandøroplysningerne, samt prøvninger og analyser der er udført. Leverandøroplysninger baseret på produktets etikette og sikkerhedsdatablade, er af meget forskellig kvalitet. Både med hensyn til hvilke komponenter der indgår i produktet og utekniske data. Udfra en samlet vurdering af disse data må det konkluderes at produkterne indeholder alkohol, eventuelt glykol, additiver af typen overfladeaktive stoffer, salte, parfume og vand. Underafkølingspunkt (frysepunkt) og smeltepunkt er undersøgt ved DSC-analyse. Tendensen til at danne grødis ved eksponering i en fryser (-18°C) er undersøgt og bestemmelse af alkoholindhold er udført for fire produkter. Endvidere er et enkelt produkt anvendt som reference i forbindelse med praktiske test af rengøringseffekt på glas og påvirkning af gummi, metal og lak.

Det kan konstateres at de kommercielle sprinklervæskers frysepunkt som regel ligger væsentligt under den frostsikre temperatur som leverandøren oplyser, med en enkelt undtagelse. Smeltepunktet er som regel højere end den oplyste frostsikre temperatur igen med en enkelt undtagelse. Ved de praktiske forsøg med eksponering af sprinklervæske i en fryser er det vist at der er en sammenhæng imellem smeltepunktet og hvor nemt der dannes grødis eller is i det hele taget. Dette betyder at det ville være en fordel hvis produktets smeltepunkt svarede til/dannede grundlag for det leverandørerne kalder frostsikker temperatur. Det betyder at der er et produkt af fem hvor den frostsikre temperatur og smeltepunkt er relaterede, det vil sige at produktet fryser ikke inden den frostsikre temperatur der er oplyst er opnået. De kemiske analyser peger på et ethanol/alkohol indhold på 17-28 vægt-%. Der er

i et produkt konstateret tilstedeværelse af ethyleneglykol. De undersøgte sprinklervæskers pH er neutralt til let basisk.

Ved substitution af alkohol og optimering af en sprinklervæske er mængden og valget af alkohol afgørende for slutproduktets smeltepunkt, hvilket er vist eksperimentelt. Ethanol er i dag den foretrukne alkohol til sprinklervæske. Det er vist at denne alkohol er rimeligt effektiv til at nedsætte frysepunktet/smeltepunktet for en blanding. Der er endvidere undersøgt effekten af forskellige kombinationer af ethanol og glykol (1,2-propyleneglykol) og hvilken indflydelse forskellige former for additiv har på denne type blandings fryseegenskaber.

Det er ingen tvivl om at ethanol i vand må forventes at give et lavere smeltepunkt end hvis man erstatter en del af ethanolen med et andet stof for eksempel en glykol. Dette betyder at det er vigtigt at optimere sammensætningen både med hensyn til opløsningsmiddelsammensætning såvel som valg og koncentration af additiver.

De mest interessante additiver er overfladeaktive stoffer der fremmer rengøring og salte der blødgør vand. De udførte forsøg viser at der relativt enkelt kan opnås en smeltepunktsnedsættelse på 1-1,5°C alt efter valget af additiv og/eller kombinationen af additiv.

Der er fremstillet og oprenset anti-fryseprotein for at kunne udføre forsøg hvor muligheden for anvendelse af denne type materiale i sprinklervæske bliver belyst. Til dette er der anvendt vandige blandinger af alkohol og/eller glykol og et par overfladeaktive stoffer. Ved anvendelse af anti-fryseprotein (AFP) i blandinger er det vist et proteinet har en meget lille effekt på meget lave frysepunkter. Ved temperaturer omkring -15°C ser det ud til at være en effekt af AFP på frysepunktet. Der er udført indledende undersøgelser af AFP's indflydelse på smeltepunktet med DSC. Da AFP reelt opfører sig som et overfladeaktivt stof så må man formode at materialet skal have tid til at binde sig til isens overflade. Dette betyder at det ville være fordelagtig at undersøge effekten under realistiske forhold. Det er derfor udført indledende forsøg på alkohol/vand blandinger i klimakammer, hvor temperatur reduceres langsomt. Metoden vurderes anvendelig for vurdering af smelte- og frysepunkter, men på dette tidspunkt var der ikke tilstrækkelige mængder af AFP til rådighed til at gå videre. Til trods for at en hæmning af isvækst med 2°C-8°C er i en sprinklervæske ikke er uinteressant, så må det konstateres at det ikke var muligt at få udført forsøg der fører til en konklusion på dette punkt.

Der er udført sammenlignende målinger for enkelte blandinger imellem de to udstyr/laboratorier der viser en god overensstemmelse imellem data. Disse undersøgelser viste også at smeltepunktet er langt mere velbestemt end frysepunktet.

Sammenligningen imellem en kommerciel sprinklervæske og et par realistiske blandinger med hensyn til rengøringseffekt viser at alkoholindholdet har betydning. Ved nedsættelse af alkoholmængden er valget af overfladeaktivt stof (emulgator) afgørende for rengøringens effektivitet. Det er vist at det derfor er muligt at fremstille en alternativ sprinklervæske der er mere effektiv rengøringsmæssigt med en alkoholmængde der er tilsvarende eller lavere sammenlignet med det kommercielle produkt. Tilsvarende undersøgelser i forhold til bilens materialer, herunder gummi, metal og lak, peger på at det er fuldt ud muligt at formulere sprinklervæsker med anden sammensætning end

de nuværende kommercielle produkter, der ikke udgør en umiddelbar risiko for at ødelægge materialerne grundet kvældning (vægtøgning), glanstab eller rust.

De mest lovende blandinger med hensyn til rengøringssegenskaber er undersøgt med hensyn til smeltepunkt. Det kan konstateres at smeltepunktet kan optimeres ved at finde de optimale koncentrationer for hvert enkelt stof i blandingen.

Umiddelbart vurderes at alkohol/opløsningsmiddelindholdet kan reduceres i sprinklervæske i et vist omfang. De nuværende vurderinger af emission fra sprinklervæske i Danmark basere sig på at der er 30 vægt-% ethanol i sprinklervæsken. Dette niveau er på linie med nogle leverandørers oplysninger, men det er i overkanten. Denne undersøgelse viser at ethanol indholdet kan ligge imellem 20-25 vægt-% med gode resultater under forudsætning af at resten af produktsammensætningen er optimeret, herunder er valget af overfladeaktivt stof og andre additiver der er afgørende for rengøringseffekt og eventuel smeltepunktsnedsættelse. Ved at optimere smeltepunktet, dvs. tendensen til at der opstår is/grødis kan mængden af opløsningsmiddel reduceres og samtidig opnås et forbedret produkt, hvilket må formodes at kunne nedsætte mængden der anvendes. Anvendelse af en sommer og en vinter udgave af det samme produkt er ligeledes en mulighed til at reducere opløsningsmiddelindholdet. Behovet for opløsningsmiddel i en sprinklervæske om sommeren kan begrænses, hvis rengøringseffekten fastholdes. Vinterudgaven vil naturligt indeholde en større mængde opløsningsmiddel, hvor mængden minimeres i forhold til det ønskede smeltepunkt.

Summary and conclusions

In earlier investigations the Danish emission of ethanol from windscreen washers has been evaluated to be approximately 4.500 tons/year in 2010¹. This is a significant contribution to VOC-emission in Denmark from the transport sector. The aim of this project was to investigate the possibilities of reducing the alcohol/VOC amount in windscreen washers.

In this project two different strategies have been used. The first strategy is based on substitution and optimization. In this case alternatives with a higher boiling point creating lower evaporation are tested with a reduced amount of alcohol and where the introduced compound can contribute to avoid ice creation in the windscreen washer during the winter. Optimizing the blend with a reduced amount of alcohol/solvent include to keep the technical properties intact using additives.

The other strategy is based on a new and different technology, where antifreeze protein (AFP) is investigated with the intention to improve the freezing properties of windscreen washers. Fish and insects that are able to avoid freezing synthesise anti-freezing proteins, which can recognise ice surfaces, attach to the ice surfaces and thus stop the growth of the ice. The most effective antifreeze protein is found in a beetle (*Rhagium mordax*), which can reduce the ice growth with up to 8°C. In both strategies will the demand to an alternative windscreen washer be a better environmental profile as well as a technical performance copying the technical properties of traditional products.

Commercial windscreen washers have been acquired. These products are described based on producer data, test and analysis performed. The producer data is based on label information as well as material safety data sheets. The quality of the information is differing both with regard to component specification as well as technical data. The overall evaluation of these data shows that this type of producer contains alcohol, in some cases glycol, additives like salts and surface active compounds, perfume and water.

The freezing point and melting point is investigated using DSC. The tendency for ice formation when the liquid is exposed in a freezer at -18°C is also investigated as well as the alcohol content in 4 commercial products. One of the commercial products has also been used as a reference in some practical tests of cleaning effects as well as the liquids influence on rubber, metal and lacquer.

The freezing points of the commercial windshield washers are in general well below the temperature, which is regarded as safe with regard to freezing by the producer, with one exception. The melting points are generally higher than the temperature, which is regarded as safe with regard to freezing by the producer, again with one exception. The practical test exposing windscreen washers in the freezer shows a correlation between the melting point and the ability to start ice growth. This means that it would be advantageous if the temperature regarded as safe with regard to ice from the producer was related to the melting point. There is one product of five, where the two temperatures are related, which means that the product does not show tendency of ice

growth before the melting temperature is attained. The chemical analysis shows an ethanol/alcohol content of 17-28 weight-%. In one product ethylene glycol was detected. The pH of windshield washers is neutral to slightly alkaline.

Substituting alcohol and optimising a windshield washer means that the amount and choice of alcohol is decisive for the melting point of end product, which have been shown experimentally. The currently preferred alcohol in windshield washers is ethanol. It is shown that this alcohol is very effective with regard to reducing the freezing point and melting point in a mixture. It has also been shown different combinatorial effects of ethanol and glycol (1,2 propylene glycol) and the influence of different additives on the melting point in this type of mixtures..

There is no doubt about that ethanol in water will have a lower melting point compared to if an amount of the ethanol is substituted with another compound as a glycol. This means that it is necessary to optimise the mixture with regard to solvent composition as well as choice and amount of additives. The most interesting additives are surface-active compounds that improve cleaning properties and salts that are used for softening of tap water. The investigations show that it is relatively easy to attain lowering of the melting point with 1-1,5°C depending on the choice of additive and/or combination of additive.

Anti-freezing protein has been produced and purified for introduction in alternative windshield washers to evaluate possible use. A number of water-based mixtures with alcohol and/or glycol and a couple of surface active compounds have been used. The investigations of anti-freezing protein in mixtures showed a very low effect on mixtures with really low freezing points. At temperatures around -15°C AFP seems to have an effect on the freezing point. Initial measurements of AFP's effect on melting points have been performed on the DSC. As AFP is acting similarly to a surface-active compound it is possible that time is a necessity for the material to attach to the ice surface. This means that it would be advantageous to investigate the effect of AFP in a more realistic situation.

Initial tests of alcohol/water mixtures have been performed in a climate chamber. The method is considered useful to determine melting and freezing points, but at this time there was not enough AFP available to continue the measurements.

Even though that a reduction of ice growth of 2°C-8°C is of interest for a windshield washer it must be concluded that it was not possible to make the necessary investigations and come to a conclusion in this project.

Comparative measurements for a few mixtures have been performed with different DSC-equipment at the two laboratories. The freezing point and melting point data measured shows good correlation between the laboratories. The investigations also show that the melting point measured is more exact than the freezing point.

Comparing a commercial windshield product with realistic mixtures show that the cleaning effect and the alcohol content is related. Reducing the alcohol content makes the choice of surface-active compound for the cleaning effectiveness important. It has been shown that that it is possible to make an alternative windshield washer with the same or a lower alcohol content

compared to the reference that is more effective with regard to cleaning than the commercial reference.

Investigations with regard to the windshield washer effect on car materials, ie. rubber, metal and lacquer, shows that it is possible to formulate windshield washers, with other compositions than the current commercial products, which do not show tendency to destroy the materials due weight increase, to loss of gloss or corrosion.

The most promising mixtures with regard to cleaning properties have been investigated with regard to melting point. It can be concluded that the melting point can be optimised to finding the most efficient concentrations for each compound in the mixture.

It can be concluded that the amount of alcohol/solvent can be reduced in a windshield washer to a certain extent. Today the emission from windshield washers in Denmark is based on the assumption that it include 30 weight-% of ethanol. This amount is close to some of the information given by producers, but it is in the high end. The investigations done here show that the ethanol content can be between 20-25 weight-% with good results assuming that the product is optimised especially with regard to surface active compounds and other additives that have an influence on the cleaning effect and the melting point. When optimising the melting point it is possible to reduce the solvent/alcohol content and attain a better product, which is assumed to reduce the amount of windshield washer used..

Using different windshield washers for the summertime and the wintertime is also a possibility to reduce the used solvent content. The need for solvents in a windshield washer in the summertime can be minimised as low as the cleaning effect is present. The windshield washer in the wintertime will of course include larger amounts of solvent, but still it can be minimised towards the wanted melting point.

1 Sprinklervæsker og deres funktion

Traditionelle sprinklervæsker kan indeholde ethanol, isopropanol, glykol, vand, overfladeaktive stoffer og andre additiver. Mængden af alkohol er relativt stor i sprinklervæske, typisk ca. 30 % for at undgå isdannelse ved -21°C . Sprinklervæske bruges i store mængder og derfor er det oplagt at forsøge at reducere opløsningsmiddelindholdet (VOC= Volatile Organic Compounds) i denne type produkt. Der findes produkter på markedet med lavere mængde alkoholer, men dette medfører et andet frysepunkt. Der er set kommercielle produkter med 15% alkohol med en frostsikker temperatur på -12°C .

Der stilles en række tekniske krav til en traditionel sprinklervæske. Disse tekniske specifikationer må være udgangspunktet for at kunne udvikle nye produkter med et lavere VOC-indhold.

Kravene til sprinklervæskens tekniske egenskaber i våd tilstand er relateret til påførings- og rengøringsegenskaber.

Det hårdeste krav er at det våde produkt skal have et lavt frysepunkt for at kunne anvendes i frostvejr. En af årsagerne er at sprinklervæsken skal kunne klare minusgrader der er tocifret i vinterperioden, typisk november til februar måned. Endvidere må sprinklervæsken ikke kunne danne grødis fordi så stopper dyserne i sprinkleranlægget og i værste fald kan der ske frostsprængning.

Et af problemerne med de nuværende sprinklervæsker er at alkoholen fordamper hurtigere end vand, hvilket betyder at når man bruger sprinklervæske i stærk frost så dannes der let is på forruden hvis man bruger sprinklersystemet imens man kører. Omvendt så vil anvendelse af sprinklervæske i sommerperioden, grundet høj temperatur udendørs, fremme fordampningen af opløsningsmidler, hvilket heller ikke er ønskeligt.

Sprinklervæsken skal kunne rengøre bilruden i fornødent omfang både sommer og vinter. Det vil sige at et nyt produkt på markedet principielt skal kunne give den samme rengøringseffekt som en traditionel sprinklervæske.

Generelt er kravene til materialer der bruges til biler at de ikke må have nogen negativ indflydelse på bilens øvrige materialer. Sprinklervæsken må derfor ikke have indvirkning på metal (f.eks. aluminium). Der må ikke ske nogen form for ætning eller anden form for angreb, herunder rustdannelse.

Sprinklervæsken må heller ikke have indvirkning på bilens overfladebehandling. Det vil sige der må ikke ske nogen form for blødgøring, ætning, glans og/eller kulørpåvirkning. Det samme gælder for gummilister, hvor de ikke må kvælde/blødgøres eller blive hårde og sprøde.

De generelle krav til sprinklervæske kan sammenfattes i følgende kravspecifikation:

- Lavt frysepunkt, der sikrer at sprinklervæsken kan anvendes i vinterperioden (typisk november-februar)
- Grødis skal undgås ned til en realistisk vintertemperatur
- God rengøringseffekt, bilruden skal holdes ren
- Gummilister må ikke kvælde grundet brug af sprinklervæske
- Rustdannelse må ikke fremmes grundet brug af sprinklervæske
- Bilens malede overflader må ikke angribes grundet brug af sprinklervæske

1.1 Valg af referenceprodukter

For at sikre at et nyudviklet produkt får de nødvendige egenskaber er der indsamlet et antal kommercielle produkter som karakteriseres med hensyn til egenskaber og derved skaber et måleteknisk grundlag for at sikre at et nyudviklet produkt lever op til den samme standard.

Der er i projektperioden anskaffet 5 referenceprøver med forskellige frysepunkter. Produkterne er primært leveret af en leverandør af sprinklervæske. Oplysninger vedrørende sammensætning er taget fra produktets etikette og MSDS (i det omfang den var til rådighed), se tabel 1.1. Prøverne er benævnt ved en kode, hvor KS står for kommerciel sprinklervæske.

Tabel 1.1. Referenceprøver

Leverandør	Oplysninger vedrørende sammensætning	Frostsikker temperatur i °C	Sikrer mod frostsprængning til temperatur i °C	Brandfarlig
KS1	Oplyses ikke	-18	-25	Ja
KS2	<5 5 anioniske tensider, parfume, bittert tilsætningsstof	-16 (iskrystaller)	-20	Ja
KS3	Ethanol 20-30% Propan2-ol 10-15 % < 5% Parfume	-21		Ja
KS4	Ethanol 25-40%	-25		Ja
KS5	Ethanol max 24% Glycol max 5 % Tensider max 2% Demineraliseret vand resterende	-21		Ja

Der er ikke anskaffet nanoprodukter. Disse vil typisk anvendes som en forebyggende behandling, hvor produktet forventes sikre at en bilrude kan sky vand og snavs. Dette projekt har været koncentreret om traditionelle sprinklervæsker..

1.2 Data baseret på andre produkters datablade

Grundet at der var meget lidt specifikke oplysninger for de modtagne kommercielle prøver er der lavet en søgning på kommercielle sprinklervæsker. I tabel 1.2 er oplysninger for 2 kommercielle produkter med rimelig detaljeringsgrad vedrørende sammensætning beskrevet.

Tabel 1.2. Referencedata

Leverandør	Oplysninger vedrørende sammensætning	Frostsikker temperatur i °C	Brandfarlig
Statoil	Ethanol >30 % Propan2-ol >3 % Vand 60-70 %		Ja
Alaska	Ethanol ca 10 % Propan2-ol ca 5 % Fedtalkoholetoxylat < 1 % EDTA, Na-salt < 1 %	-12 (iskrystaller ?)	Ja

1.3 Vurdering af sammensætning ud fra datablade

Det er ikke muligt at sammenligne sammensætning ud fra de modtagne referenceprøver og datablade. Dette skyldes at oplysningerne ikke er direkte sammenlignelige. For eksempel så er detaljeringsniveauet for sikkerhedsdatablade og på etiketterne meget forskelligt. Anvendes de data der indgår i tabel 1.2 kan det konstateres at produkterne typisk indeholder ethanol, propan 2-ol, overfladeaktive stoffer, eventuelt et salt, bittert tilsætningsstof, parfume og vand.

2 Strategier til reduktion af VOC

I transportsektoren vurderes den danske VOC-emission (fordampning af organiske opløsningsmidler) at være af størrelsesorden 19.400 tons/år i 2010. Den beregnede danske emission af ethanol fra sprinklervæske vurderes at være af størrelsesorden 4.500 tons/år i 2010, under forudsætning af at der er 30 vægt-% ethanol i produkterne¹. Alene i de nordiske lande vil kan det derfor forventes en fire gange så stor VOC-emission..

Der findes forskellige måder at reducere mængden VOC i et produkt. I generelle termer udføres reduktionen som regel på en af følgende måder:

- Substitution af de anvendte opløsningsmidler med organiske opløsningsmidler der er mere højtkogende/mindre fordampelige og/eller mindre farlige
- Substitution og / eller reduktion af de anvendte opløsningsmidler med stoffer der ikke kan betegnes som fordampelige (ikke VOC)
- Substitution af produktet til andre typer af produkter der via en anden funktion er i stand til at opnå det samme resultat. Dette betyder ofte også ændringer i anvendelsesprocessen
- Ultimativt overflødiggør man produktet, hvis det overhoved er muligt

2.1 Substitution / reduktion af VOC

En egnet opløsningsmiddelblanding, hvor ethanolmængden reduceres, kan nedsætte underafkølingspunktet (frysepunktet). Problemstillingen er dog at ud fra en termodynamisk betragtning vil lavmolekylære hurtigfordampende stoffer bedre kunne sænke frysepunktet end tilsvarende højtkogende stoffer med en højere molekylvægt. Derfor er det interessant at kunne nedsætte frysepunktet på anden måde.

En måde at gribe problemet an på, er at nedsætte frysepunktet for vandblandingen og derved gøre det muligt at minimere mængden lavtkogende opløsningsmiddel og / eller bruge opløsningsmidler der har et højere kogepunkt og derfor fordamper langsommere.

Traditionelt kan man nedsætte frysepunktet ved hjælp af salte, men væsken skal bruges til biler, hvor der er krav om at opløsningen ikke må fremme rust. Denne begrænsning indebærer at salte kun vil kunne anvendes i små mængder, hvilket forventes at give en meget begrænset frysepunkts-sænkning.

2.2 Alternativ strategi til VOC-reduktion / substitution

For at finde frysepunktsnedsættende stoffer er det rimeligt at vurdere muligheden for at finde disse i naturen.

Anti-fryseproteiner findes i kuldetolerante vekselvarme dyr, hvor de i kombination med frysepunktssænkende stoffer såsom glycerol, der også syntetiseres af dyrene, kan sænke kropsvæskens frysepunkt til omkring -30°C , således at dyrene kan undgå isdannelse i vævene helt ned til denne temperatur. For en del af disse dyr er strukturen af anti-fryseproteinerne kendt og der er allerede udviklet rekombinante metoder til produktionen af rene proteiner fra barkbillen *Rhagium mordax*, som syntetiserer de hidtil kendte stærkest virkende anti-fryseproteiner (Patent ansøgning nr.: P1570DK00).

2.2.1 Anti-fryseprotein og dets oprindelse

Vekselvarme dyr, der lever, hvor de i årets løb udsættes for temperaturer under frysepunktet af deres kropsvæsker, har udviklet en lang række fysiologiske og biokemiske tilpasninger for at undgå skader som følge af isdannelse i vævene. En del af disse dyr er frysetolerante og overlever, at der dannes store mængder is i vævene (60% – 85% af kropsvæsken omdannet til is). Disse dyr kaldes fryse-tolerante. En anden gruppe er de fryseundvigende dyr, der overlever de lave temperaturer med flydende kropsvæske og tåler på ingen måde isdannelse i vævene. En lang række fryseundvigende dyr syntetiserer nogle unikke proteiner kaldet anti-fryseproteiner (AFP). Dette er relativt små proteiner, der genkender is-overflader og binder sig til disse.

2.2.1.1 Anti-fryseproteinets funktion

Når AFP bindes til iskrystaloverfladerne hæmmes/standser isens vækst der hvor AFP er bundet, men kan godt fortsætte mellem AFP molekylerne. Isens overflade, der vokser mellem de bundne AFP molekyler bliver mere og mere krum, hvorved at vandmolekylerne får sværere og sværere ved at sætte sig på denne og bidrage til isens vækst. Ved en bestemt krumning standser væksten af isens overflade helt og iskrystallen vokser nu ikke yderligere på denne overflade (dette kaldes Kelvineffekten).

Iskrystaller har en række forskellige overflader med marginalt forskellige egenskaber, men anti-fryseproteiner fra forskellige dyr f.eks. polare fisk og kuldetolerante insekter binder til forskellige overflader på iskrystallerne. For fisks vedkommende binder AFP til de såkaldte prismeplaner og først når temperaturen bliver så lav, at det bliver favorabelt at iskrystallen vokser på det der kaldes basalplanet starter isens vækst igen. AFP fra insekter binder sig til flere forskellige overflader på iskrystallerne og hæmmer derfor isens vækst i langt højere grad end fiske AFP: Fiske AFP kan maksimalt hæmme isvæksten med ca. 2°C medens insekt AFP kan hæmme den med op til ca. 8°C .

2.2.1.2 Fremstilling af anti-fryseprotein

Anti-fryseproteinerne, der er testet i dette projekt stammer oprindeligt fra træbukken *Rhagium mordax*. Dette er et af de mest aktive (muligvis det mest aktive) anti-fryseprotein (nu kaldet RmAFP), der kendes. Det udviser anti-fryse-aktivitet på op til $8-9^{\circ}\text{C}$.

Generne, der koder for dette protein er klonet ind i en bakteriestamme sammen med en glutathione S-transferase tag (GST-tag) og udtrykkes her intracellulært. Efter at proteinet er udtrykt ødelægges bakteriecellerne i en fransk presse og det udtrykte GST tagged RmAFP oprenses til renhed via en række oprensningstrin. Disse trin indbefatter dialyse, filtrering, binding af det

GST-taggede protein til en glutathionkolonne, hvorfra GST-RmAFP vaskes af med glutathion elueringsbuffer. GST-RmAFP oprenses ved gelkromatografi (Superdex G-75) og ionkromatografi. Renheden af den pågældende batch undersøges ved SDS-page og Western blotting.

2.2.1.3 Hjælpstoffer der kan fremme anti-fryseproteinets funktion

Det er vist, at anti-fryseaktiviteten ikke blot er specifik for det enkelte protein (type og isoform) og koncentrationen, men at også en række lavmolekylære stoffer kan øge anti-fryseaktiviteten^{2,3,4,5,6,7,8}.

Eksempler på stoffer er:

- Succinat, malat, aspartat, glutamat, ammoniumsulfat (4x enhancement)².
- Glycerol, sorbitol, alanin, ammonium-bikarbonat (3x enhancement)². Polycarboxylater (ca. 1,5x enhancement)⁸.

Den til dato mest aktive forøger af anti-fryseaktivitet, der er observeret er citrat, som kan forøge aktiviteten med op til 6 gange³. Men også polyakrylat har vist sig at være en effektiv forøger af antifryseaktivitet, men her er forsøgene lavet på en fiske-AFP type I, hvis aktivitet forøges ca. 5 gange⁷.

2.2.2 Andre områder hvor frysepunktsnedsættende stoffer anvendes

For at finde erfaringer med frysepunktsnedsættende stoffer er det naturligt at vurdere om frysepunktsnedsættende stoffer er interessante indenfor andre produktgrupper. Det er kendt at fødevarerindustrien har udviklet is der er blød når den tages ud af fryseren. Således var det oplagt at vurdere stoffer, der anvendes indenfor dette område.

3 Udvælgelse af stoffer og råvarer

Traditionelt set er sprinklervæsker enkle produkter med få råvarer. De råvarer der er interessante for produktets brugsegenskaber er typisk vand, opløsningsmidler, blødgøringsmiddel, overfladeaktive stoffer og evt. en svag syre. Men det betyder ikke at det er enkelt at erstatte de organiske opløsningsmidler der indgår. Der er gennemgået datablade for kommercielle sprinklervæsker, litteratur der vedrører anti-fryseprotein og foretaget søgning på Internettet for at finde tilsætningsstoffer (additiver), der evt. kan virke frysepunktsnedsættende. Endvidere er data for rene stoffer samlet sammen med henblik på at substituere og/eller reducere den mængde organiske opløsningsmidler der bruges i dag for at sænke frysepunktet for vand.

3.1 Opløsningsmidler

Ved udvælgelsen af opløsningsmidler er vi gået ud fra de stoffer der anvendes i sprinklervæske i dag. Det betyder at der er tre referencestoffer. De kandidater (opløsningsmidler), der er anvendelige skal være blandbare med vand. Et hurtig-fordampende opløsningsmiddel vil have et lavt kogepunkt, et lavt frysepunkt og være brandfarlige.

I det omfang at frysepunktsnedsættelsen ikke alene er afhængig af de udvalgte opløsningsmidler kan man tillade andre termodynamiske egenskaber. En måde at reducere fordampningen af opløsningsmiddel på er at vælge stoffer der fordamper sammen med vandet. Herudover skal tilsætningen af opløsningsmiddel minimeres, men en vis mængde formodes at være nødvendig for at opnå den nødvendige rengøringseffekt på bilruden. I tabel 3.1 ses forslag til opløsningsmidler, inklusive referencestofferne, med nogle basale data.

Tabel 3.1 Mulige opløsningsmidler. Data er hentet fra en intern database¹⁰.

Opløsnings-middel	CAS-nr.	Smeltepunkt (°C)	Flamme-punkt (°C)	Kogepunkt (°C)	Kommentar
Vand (referencestof)	7732-18-5	0		100	Hovedkomponent
Ethanol (referencestof)	64-17-5	-114	13	78	Ifølge datablade bruges stoffet i dag. Brandfarlig.
Propan 2-ol (referencestof)	67-63-0	-88	11,5	82	Ifølge datablade bruges stoffet i dag. Brandfarlig.
Glycerol	56-81,5	18	160	290	Har frysepunkts nedsættende effekt sammen med AFP
1,2 Propylenglykol	57-55-6	-60	99	187	Bruges i farve og lak industri.
Ethylenglykol	107-21-1	-13	111	197,3	Dette stof er i stort set udfaset indenfor farve- og lak grundet klassificering.
Dowanol DPM (dipropylenglykol monomethylether)	20324-32-7	-83	75	190	Lavt smeltepunkt, blandbar med vand i små mængder
Diethylcarbonate	105-58-8	-43	25	127	Ikke afprøvet, blandbar med vand i små mængder

3.2 Svage syrer og surhedsregulering

Da det er vist at karboxylatgrupper kan fremme anti-fryseaktivitet har vi ledt efter svage syrer der kan bidrage til frysepunktssænkning. Eddikesyre og mælkesyre er i denne forbindelse knap så interessante, da de kun har 1 karboxylgruppe. Derimod er citronsyre en åbenlys kandidat, da denne svage syre har 3 karboxylgrupper.

3.3 Additiver iøvrigt

Det er kendt at salte kan nedsætte frysepunktet. Derfor har vi prøvet at finde et par salte, som anvendes i små mængder og som ikke forventes at påvirke bilens materialer. Umiddelbart har vi fundet to stoffer, natriumpyrofosfat 10-hydrat og ethylendiamintetraeddikesyre (EDTA), Na-salt, som kan være interessante ved formulering af sprinklervæske. Disse salte anvendes begge til blødgøring af vand og anvendes normalt i små mængder.

Der tilsættes endvidere en mindre mængde overfladeaktivt stof for at befugte bilruden og opnå rengøringseffekt. Dette punkt er således igen en udvælgelse af egnede kandidater til formålet. I denne forbindelse har vi modtaget/udvalgt 2 råvarer fra Danisco: Citric Acid Ester og Sodium Stearoyl Lactylate. Begge prøver har en rengøringseffekt, er surhedsregulerende og kan i bedste fald bidrage til frysepunktssænkning. Der er også afprøvet andre traditionelle overfladeaktive stoffer der bruges industrielt.

Fra en anden råvareleverandør er der modtaget Natriumgluconat som kan anvendes til rengøring og endvidere er rustbeskyttende.

4 Laboratoriemetoder

I dette afsnit beskrives de laboratoriemetoder der er anvendt til at vurdere blandingers, kommercielle produkters og anti-fryseproteinets (AFP) egenskaber. Med hensyn til anti-fryseprotein handler det om renhed og aktivitet. Det er endvidere nødvendigt at kunne vurdere de kommercielle sprinklervæskers brugsegenskaber, hvor de fremstillede blandinger skal kunne det samme. De analyser/metoder der er anvendt er:

- Gel-elektroforese, renhed AFP
- UV-spektroskopi, renhed AFP
- Protein (BCA) assay, renhed AFP
- Nanoliter osmometri, aktivitet AFP
- DSC, måling af frysepunkt respektive smeltepunkt
- Fryser og/eller klimaskab, hvor frysemekanismen vurderes over tid
- Rengøringseffekt, praktisk vurdering af kommercielle produkter og nye blandinger
- Rustdannelse, praktisk vurdering af kommercielle produkter og nye blandinger
- Gummilisters resistens, praktisk vurdering af kommercielle produkter og nye blandinger
- Malingens resistens, praktisk vurdering af kommercielle produkter og nye blandinger

4.1 Analyser - anti-fryseprotein

Ved fremstilling af AFP er det vigtigt at kontrollere at den fornødne renhed er opnået og at AFP har den forventede aktivitet. Dette kan udføres ved brug af et antal forskellige metoder. I dette projekt anvendes en række metoder som beskrives kortfattet i de næste afsnit.

4.1.1 Gel-elektroforese

Efter hvert oprensningstrin og ikke mindst efter det sidste undersøges renheden af anti-fryseproteinets ved hjælp af SDS-page gelelektroforese. En opløsning påsættes en 5 – 12 % gradient gel, der køres i ca. 1 time ved 200 V i en Invitrogen XCell SureLock elektroforesecelle. Herefter fikseres gelen i en methanolopløsning og farves med Coomassie Brilliant blue.

4.1.2 UV-spektroskopi

UV-spektroskopi udføres på spektrofotometer og nanodrop spektrofotometer. Extinctionen måles ved 280 nm og den teoretiske extinctionskoefficient på 1490 anvendes i beregningen af proteinkoncentrationen i prøven. Disse målinger kan være behæftede med betydelige fejl især i det meget fortyndede og meget koncentrerede område, hvorfor to andre metoder til undersøgelse af renhed anvendes; BCA protein assay og Western blotting.

4.1.3 BCA assay

I dette assay måles proteinkoncentrationen ved hjælp af en kobberforbindelse i forhold til en BSA (Bovint serum albumin) standard ved VIS-spektrofotometri.

4.1.4 Western blotting

I dette assay køres en gel som anført ovenfor med en prøve fra den opløsning der ønskes undersøgt. I stedet for at farve med Coomassie Brilliant Blue, lægges gelen på et stykke nitrocellulosemembran og proteinet overføres til nitrocellulosen ved en horisontal strøm (60 V i en time). Her undersøges om proteinet er rent ved at anvende et antistof mod GST proteinet. Kan man finde noget GST protein på nitrocellulosemembranen er proteinet ikke ordentligt kløvet og altså ikke helt rent.

4.1.5 Nanoliter osmometri

Efter endt oprensning og måling af proteinkoncentrationen måles aktiviteten af det oprensede protein ved hjælp af nanoliterosmometri.

Nanoliterosmometret er et meget følsomt smeltepunktsapparat, hvor forskellen mellem opløsningens smeltepunkt og den temperatur, hvor en ca. 1 nl lille iskrystal vokser under nedkøling. Er der AFP tilstede i prøven vil iskrystallen ikke vokse før det såkaldte hystereseafrysepunkt er nået.

Temperaturadskillelsen mellem smeltepunktet og hystereseafrysepunktet kan være op til 9°C i de opløsninger, der anvendes i nærværende projekt (dette kaldes anti-fryseaktiviteten og afhænger af arten af AFP, koncentrationen, iskrystallens størrelse og evt. "enhancers").

4.1.5.1 Nuværende udgangspunkt for anti-fryse protein

Der er for nærværende målt anti-fryseaktiviteter på op til 5-6°C i de oprensede opløsninger og i det sidste batch en koncentration på 0,4 mg AFP/ml, hvorfor en yderligere opkoncentrering er nødvendig før anvendelse. Opkoncentreringen foregår ved centrifugering igennem dialysemembraner med et molekylært cutoff (Mw cutoff) på 1000.

4.2 Undersøgelser af blandinger og kommercielle produkter

I de næste afsnit beskrives de metoder der er nødvendige for at kunne vurdere muligheden for at fremstille sprinklervæske med lavt opløsningsmiddelindhold og acceptable brugsegenskaber.

4.2.1 DSC – "Differential scanning calorimetry" (udstyr 1)

En sprinklervæske skal kunne anvendes ved frostgrader. Det er derfor nødvendigt at undersøge kommercielle produkters og forskellige blandingers underafkølings-punkt (frysepunkt) og smeltepunkt. En metode til at udføre sådanne analyser er DSC. Fordelen med denne metode er at der skal bruges meget små mængder til analysen, hvilket er en stor fordel hvis de tilgængelige råvaremængder er små.

Udstyr 1 er en Termisk Analyse TA 3000 med DSC 30 celle, som har et anvendelsesområde mellem -180° og +600° C. Der udtages en prøve med mikrolitersprøjte (<10 mg), som placeres i en digel med tætsluttende låg. Prøverne er kørt med en tom digel som reference. Udstyrets kalibrering er

kontrolleret ved at måle på rene referencestoffer med kendt smeltepunkt. Analyserne er udført som dobbelt eller trippel bestemmelse, hvis ikke andet er angivet. For at kunne undersøge frysepunktsændringer er der afprøvet forskellige metoder. Som udgangspunkt er målingerne udført både ved reduktion af temperatur og ved stigende temperatur. En af de mest anvendte metoder i denne undersøgelse er:

- Step 1: Temperaturreduktion fra 0→-50 med 2°C/minut
- Step 2: Temperaturstigning fra -50→0 med 2°C/minut.

Start og sluttemperaturen er ændret i det omfang at blandingsmaterialet kræver det.

4.2.2 DSC – “Differential scanning calorimetry” (udstyr 2)

Der er udført differentiell scanning kalorimetri på en Perkin Elmer DSC7 med intercooler. Instrumentet var kalibreret med Gallium og H₂O. Prøverne bestod af 9 µl opløsning, der overføres til en DSC digel og lukkes for at undgå fordampning. Prøverne er kørt med en tom DSC digel som reference. Scan rate var sat til 2°C/min og prøverne er kørt fra 10°C til -50°C undtaget i de tilfælde, hvor der ikke observeres frysning ved ≥ -50°. I disse tilfælde er sluttemperaturen sænket til -70°C. Smelte endotermer er målt på visse prøver ved at sænke temperaturen til -50°C med 200°C/min. Temperaturen er herefter hævet med 50°C/min til -20°C og prøven blev derefter opvarmet til 10°C med 2°C/min. Der er kørt 5 eller flere termogrammer (n ≥ 5) på hver prøve, hvor frysepunktet er undersøgt og 2 termogrammer, hvor smeltepunktet er bestemt. Standardafvigelsen for frysepunktet er beregnet for alle frysepunktstermogrammer.

4.2.3 Eksponering af prøver i fryser

Kommercielle produkter og fremstillede blandinger har været opbevaret i en fryser ved -18°C. Ved forsøgene er der anvendt 50 ml prøve i en lukket plastbeholder. Prøverne er vurderet visuelt over tid (op til minimum et par døgn). Resultaterne fra denne frysetest er sammenlignet med DSC-analyserne for at vurdere hvilken betydning frysepunktet og smeltepunktet har i forhold til langtidseksponering.

4.2.4 Eksponering i klimaskab

Der er brugt 20 ml af hver prøve i et 100 ml bægerglas. Hvert bægerglas placeres i en flamingoramme udskåret til formålet og dækkes til med parafilm. Til måling af temperatur anvendes termofølere, der er placeret på ydersiden af glasset. Det vil sige mellem glasset og det isolerende flamingo. Der er også placeret en termoføler frit hængende i klimakammeret for at sikre at den indstillede temperatur svarer til den målte. Klimaskabet kan programmeres og er sat til at køle fra -5 til -18°C i løbet af ca. 10 timer og derefter gå tilbage til -5°C. Køleraten er derfor meget langsommere end tidligere forsøg, hvilket betyder at forsøget er mere realistisk end en DSC analyse.

4.2.5 Undersøgelse af rengørings effekt

Til denne undersøgelse er der anvendt en analysevægt (0,0001 g), glasplader (10x15 cm, areal 150 cm²), indfedtningsmiddel (Brunox Turbo-Spray /Brunox GmbH, D-85001 Ingolstadt), forstøverflaske og en gummiskrabber til vinduer.

Inden påføring af indfedtningsmidlet er glaspladerne rensede af med acetone og vejet på analysevægt. Indfedtningsmidlet er sprøjtet på i et tyndt lag og pladen anbragt lodret i en time således at overskydende olie er løbet af.

Hvert produkt der er afprøvet blev fyldt i en forstøverflaske og dyssen indstillet til at give en lille vifte. Glaspladen med indfedtningsmidlet er holdt lodret og med et jævnt tryk er sprinklervæsken/blandingen sprøjtet nedover pladen i alt 3 gange. Derefter er glaspladen lagt vandret, hvor der med et jævnt tryk er skrabet hen over pladen med gummiskraberen i alt 2 gange. Bagsiden og kanterne er tørret af for overskydende væske og pladen vejet på ny. Restmængden olie på pladen er beregnet i % og renseevnen vurderet.

4.2.6 Vinduesviskernes resistens mod sprinklervæske

For at undersøge sprinklervæskers og fremstillede prøvers effekt på vinduesviskerne er der købt et sæt vinduesviskere, der er klippet i stykker. Stykkerne var typisk et par cm lange. Materialet er sat ned i de valgte blandinger. Herefter er gummiet taget op 1 gang per døgn, overskydende væske tørret af og vejet på en analysevægt (0,0001 g). Forsøget er udført i 1 uge, hvorefter materialet har fået lov til at tørre.

4.2.7 Malingens og metallets resistens mod sprinklervæske

For at undersøge væskens effekt på maling respektive metal er der skåret stykker ud af en bildør. Stykkerne var typisk 4-5 x 8-9 cm. Væskerne er anbragt i syltetøjsglas, ca. 200 ml. Metalstykkerne er sat ned i væsken hvor ca. 2/3 er befugtet. Herefter er metalstykkerne taget op 1 gang per døgn, overskydende væske tørret af og vejet på en analysevægt (0,0001 g). Forsøget er udført i 1 uge, hvorefter materialet har fået lov til at tørre. Prøverne er også vurderet visuelt.

5 Undersøgelser af sprinklervæsker

For at kunne vurdere om opløsningsmiddelindholdet kan nedsættes i sprinkler-væske er der behov for at karakterisere eksisterende kommercielle produkters vigtigste egenskaber. Udgangspunktet har derfor været at undersøge hvor frostsikre de kommercielle produkter egentlig er og hvor meget alkohol de indeholder.

5.1 Kommercielle produkters frysepunkt og smeltepunkt

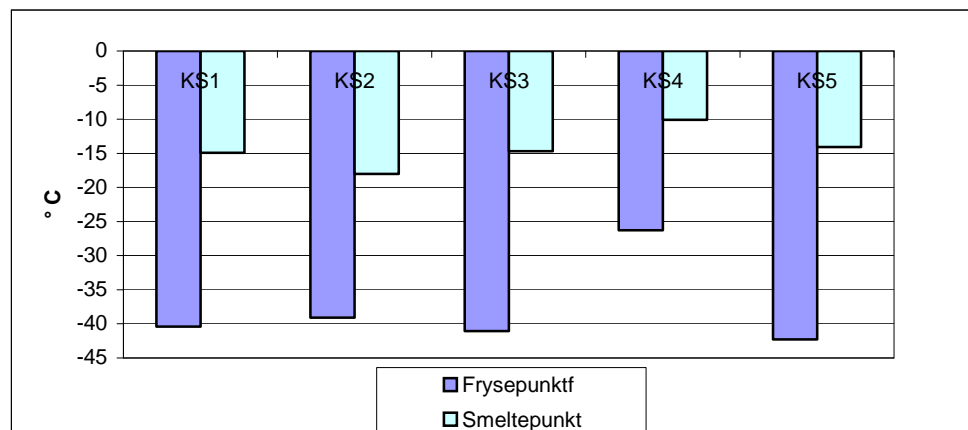
Der er målt underafkølingspunkt (frysepunkt) og smeltepunkt på 5 kommercielle produkter der er modtaget. DSC-målemetoden findes beskrevet i afsnit 4.2.1. Resultaterne for disse kommercielle sprinklervæsker kan ses i tabel 5.1. Fryse-punkterne er opgivet som "onset"-temperatur, dvs. hvor frysepunktet starter. Smeltepunkterne er opgivet som "peak", dvs. den temperatur hvor signalet er størst. De målte resultater er afhængige af målemetoden. For eksempel har hastigheden hvorved man ændrer temperaturen betydning ved måling med DSC. Det vil sige temperaturændringen skal være langsom. Resultaterne skal derfor ses som et sammenligningsgrundlag.

Tabel 5.1 Frysepunkter samt smeltepunkter målt på DSC for kommercielle sprinklervæsker.

Leverandør	Frostsikker temperatur i °C, leverandør oplysning	Sikrer mod frostsprængning til temperatur i °C, leverandør oplysning	Målt frysepunkt °C	Målt smeltepunkt 1 °C
KS1	-18	-25	-40,4	-14,9
KS2	-16 (iskrystaller)	-20	-39,1	-18,0
KS3	-21	(-21 ?)	-41,1	-14,7
KS4	-25	(-25 ?)	-26,3	-10,1
KS5	-21	-	-42,3	-14,1

I figur 5.1 kan det umiddelbart ses at resultaterne er varierende. Underafkølings-punktet (frysepunktet) er som regel meget lavt. De fleste ligger omkring -40°C , med en enkelt på -26°C . Smeltepunktet varierer imellem -10°C og -18°C .

Figur 5.1 Sammenligning af frysepunkter og smeltepunkter målt på DSC for kommercielle sprinklervæsker.



5.2 Eksponering af kommercielle produkter i fryser

Dette forsøg er udført for at undersøge om de kommercielle produkter kan opbevares i længere tid ved lav temperatur. Undersøgelsen omfatter 4 af de kommercielle sprinklervæsker. En lukket plastbeholder med 50 ml sprinklervæske blev placeret ved -18°C i en fryser. Prøverne er i starten vurderet visuelt 1 gang i timen i løbet af en arbejdsdag, herefter er prøverne evalueret med længere intervaller. Resultatet af disse indledende vurderinger kan ses i tabel 5.2. Resultaterne peger på at smeltepunktet er af væsentlig betydning. Den prøve der klarer sig bedst har lige præcis et smeltepunkt der svarer til fryserens temperatur. Den kan således lige holde sig flydende. De andre tre prøver har et smeltepunkt i intervallet -10°C til -15°C og de ender alle tre med at fryse, men efter forskellige tid. Det kan konstateres at for disse tre prøver gælder at tiden indtil prøven er frosset kan relateres til hvor lavt smeltepunktet er. Disse resultater er kontrolleret overfor alkohol-vand blandinger med samme resultat.

Tabel 5.2 Fryser resultater for forskellige blandinger og produkter.

Prøve	Der er konstateret isdannelse efter antal timer	Kommentarer
KS1	24-31	Er opstået i perioden 24 - 31 timer
KS2	31	Efter 31 timer, tendens til begyndende isdannelse. Den fryser dog ikke
KS3	24	Efter 24 timer er der blød grødis
KS4	6	Efter 4 timer, er prøven delvis frosset

5.3 Opløsningsmidler i kommercielle produkter

Der er udført GC-MS analyse (med ekstern kalibrering) på 4 kommercielle produkter med henblik på at bestemme produkternes opløsningsmiddelindhold. Analyserne er udført på Roskilde Universitetscenter. Resultaterne ses i nedenstående tabel 5.3.

Tabel 5.3 Opløsningsmiddel mængde ifølge GC-MS

Sprinkler væske	Vægt-% Ethanol	Vægt-% 2-propanol	Samlet indhold
KS1	21,9	0,0	21,9
KS2	19,0	7,4	26,4
KS3	18,9	9,1	28,0
KS4	17,4	6,4	23,8

Analyseresultaterne gav et lavere opløsningsmiddelindhold end forventet. Derfor er der også bestemt ethanol indhold ved hjælp af NMR. I tabel 5.4 sammenlignes tallene imellem de to metoder.

Tabel 5.4 Ethanol indhold bestemt med to analysemetoder

Sprinkler væske	Vægt-% Ethanol (GC-MS)	Vægt-% Ethanol (NMR)	Forskel
KS1	21,9	23,4	1,5
KS2	19,0	26,0	7
KS3	18,9	23,4	4,5
KS4	17,4	17,3	0,1

Resultatet tyder på at GC-MS giver et for lavt ethanolindhold i 3 af 4 analyser. Dette skyldes formentlig at følsomheden er lavere end med NMR. Mængderne er stadig ikke overvældende høje, men dog mere sandsynlige.

Efterfølgende er NMR-resultaterne vurderet en ekstra gang, hvor det er konstateret at KS2 vurderes indeholde næsten 3 mol-% ethyleneglykol.

5.4 Kommercielle produkters pH

Der er målt pH på fire af de kommercielle produkter. Dette for undersøge om der kan være tilsat en svag syre. Tre af produkterne i stort set neutrale, se tabel 5.5, hvilket ikke tyder på tilsætning af syre. Det sidste produkt er svagt basisk.

Tabel 5.5 pH målt på kommercielle produkter

Sprinkler væske	PH
KS1	6,8
KS2	7,4
KS3	7,6
KS4	8,2

5.5 Opsummering af kommercielle produkters egenskaber

De kommercielle produkter der er undersøgt har alle et lavt frysepunkt. Smeltepunktet er varierer imellem -10°C og -18°C . Når produkterne eksponeres over længere tid i en fryser ved -18°C kan det konstateres en sammenhæng imellem smeltepunktet og risikoen for dannelse af is og/eller grødis. Mængden af ethanol der indgår i de undersøgte sprinklervæsker ser ud til at ligge imellem 17-26 vægt-%. De sprinklervæsker der har et smeltepunkt imellem $-14,5^{\circ}\text{C}$ til -18°C har et ethanolindhold på 23-26 vægt-%. Der er konstateret et indhold af ethylenglykol i en af produkterne. De undersøgte kommercielle produkter har et neutralt til svagt basisk pH.

6 Formulering af alternative sprinklervæsker

Som udgangspunkt skal sammensætninger, der ligner de nuværende kommercielle produkter, men med væsentlig lavere indhold af organiske opløsningsmidler fremstilles. For at forstå de effekter der opstår, er et antal prøver med systematiske variationer fremstillet med henblik på at vurdere sammensætningens effekt på frysepunkt/smeltepunkt. Stofferne er typisk tilsat et efter et for at adskille effekterne. Der er udvalgt et antal råvarer til indledende forsøg og alt efter de opnåede resultater med hensyn til frysepunkts-/smeltepunktssænkning er listen over råvarer revideret. Endelig er der udført nogle rengøringsforsøg og test af væskens påvirkning på vinduesviskere og en malet flade fra en bildør. Følgende råvarer har i praksis indgået i formuleringsarbejdet:

- Vand, da sprinklervæske hovedsagelig består af vand
- Anti-fryseprotein
- Glycerol < 5%, har frysepunktsnedsættende effekt sammen med anti-fryseprotein
- 1,2 Propylenglykol, som alternativ til glycerol
- Diethylcarbonate og Dowanol DPM
- Ethanol, eventuelt sammen med andre alkoholer
- Citronsyre var åbenlys kandidat, da denne svage syre har 3 karboxylgrupper.
- Natriumpyrofosfat 10-hydrat eller ethylendiamintetraeddikesyre (EDTA), Na-salt, der er salte som blødgører vand
- Citric Acid Ester, der har rengøringseffekt og er surhedsregulerende bidrager formentlig til frysepunktssænkning.
- Natriumgluconat, der anvendes til rengøring og er rustbeskyttende
- To tilsætningsstoffer til at forbedre rengøringseffekten: Polyethylene glycol sorbitan monooleate (PEGSO) og Cocoyl amidde propyldimethyl glycine opløsning (CAPG)

6.1 Vurdering af blandbarhed

Opløsningsmidlerne er blandet i forholdet 10-20-30 vægt-% i demineraliseret vand. Diethylcarbonate kunne kun blandes med 10% i vand. 1,2 Propylenglykol og Dowanol DPM var blandbare op til 30 %. Umiddelbart er denne grænse ikke overskredet da dette ikke vurderes som relevant. Der er efterfølgende udført fryseforsøg ved -18°C der viste at alle blandinger dannede grødis med undtagelse af 1,2 Propylenglykol i forholdet 30% i vand.

Glycerols blandbarhed er ikke testet separat, da den er blandbar med vand generelt. Til gengæld vurderes glycerol kun at være interessant i forbindelse med af brug af anti-fryseprotein.

Citronsyre er blandbar med vandige opløsninger, men har den ulempe at, der kun kan tilsættes meget meget små mængder, hvis pH skal være rimeligt neutralt.

Natrium pyrofosfat 10-hydrat og EDTA viste sig at være relativt svære at blande i vandige opløsninger, hvilket betyder at der kun er tilsat meget små mængder.

Natriumgluconat har været nem at blande i vandige opløsninger. Dette gælder også Citric acid ester, der er en emulgator.

6.2 DSC-måling af frysepunkt og smeltepunkt for blandinger

De første målinger der er foretaget af underafkølingspunkt (frysepunkt) og smeltepunkt er udført på veldefinerede stoffer købt til formålet. Disse målinger er en nødvendighed hvis man ønsker at sammenligne data og være sikker på at afvigelsen er kendt. I tabel 6.1 er målte data sammenlignet med oplyste litteratur data. Der er umiddelbart en afvigelse på ca. 0,6°C imellem målt smeltepunkt og oplyst smeltepunkt. Frysepunkterne er altid opgivet som "onset"-temperatur, dvs. hvor frysepunktet starter. Smeltepunkterne er altid opgivet som "peak", det vil sige den temperatur hvor signalet er størst.

Tabel 6.1 Frysepunkter samt smeltepunkter målt på DSC for vand/IPA blandinger.

Reference	Frysepunkt °C	Smeltepunkt °C	Oplyst smeltepunkt °C
Decane	-36,8	-29,0	-29,6
Dodecane	-13,1	-9,1	-9,65

6.2.1 Frysepunkter og smeltepunkter på blandinger med 2 komponenter

I de indledende forsøg er der lavet alkohol/vand blandinger. De første forsøg omfattede isopropanol (IPA)/vand blandinger i forskellige forhold. Dette system er initialt anvendt til at fastlægge kørselsbetingelserne med DSC som er beskrevet i afsnit 4.2.1. Resultaterne er sammenfattet i tabel 6.2. Når det opstår mere end et smeltepunkt fortolkes dette som at blandingen er termisk ustabil og danner flere faser i forbindelse med smeltningen af prøven.

Tabel 6.2 Frysepunkter samt smeltepunkter målt på DSC for vand/isopropanol (IPA) blandinger.

Vægt-% IPA i demineraliseret vand	Frysepunkt °C	Smeltepunkt 1 °C	Smeltepunkt 2 °C
10	-23,3	Ikke tilstede	-3
20	-31,3	-19,7	-8,1
30	-39,0	-38,2	-18,0
40	-40,0	-38,7	-18,7

Ved at blande ethanol og vand fås et lavere frysepunkt, men den tydeligste effekt er faktisk lavere smeltepunkt som funktion af alkoholindhold, se tabel 6.3

Tabel 6.3 Frysepunkter samt smeltepunkter målt på DSC for vand/ethanol blandinger.

Vægt-% Ethanol (99,9 %) i demineraliseret vand	Frysepunkt °C	Smeltepunkt °C
15	-30,9	-6,6
25	-41,6	-15,1
30	-42	-19,5

Det næste forsøg var at undersøge 1,2 propylenglykol's effekt på fryse- respektive smeltepunkt, se tabel 6.4. Det kan konstateres at 1,2 propylenglykol er knap så effektiv som de undersøgte alkoholer, men det betyder ikke at stoffet ikke kan anvendes i begrænset omfang. Målingerne viser således at ethanol har den største frysepunkts/smeltepunktsnedsættende effekt på vand. Isopropanol er ikke helt så effektiv som ethanol og 1,2 propylenglykol er den mindst effektive.

Tabel 6.4 Frysepunkter samt smeltepunkter målt på DSC for vand/propylenglykol blandinger.

Vægt-% 1,2 propyleneglykol i demineraliseret vand	Frysepunkt °C	Smeltepunkt °C
15	-30,4	-4,2
30	-39,2	-12,0

6.2.2 Frysepunkter og smeltepunkter for blandinger med mindst tre komponenter

Ud fra valget af råvarer er der udført en lang række forsøg hvor der er målt underafkølingspunkt (frysepunkt) og smeltepunkt. Målingerne i dette afsnit er at betragte som en screening, hvilket betyder at der ikke er udført mere end højest en dobbeltbestemmelse. I et tidligere afsnit er der vist at smeltepunktet er meget afgørende for en prøves evne til at holde sig flydende i en fryser. Dette betyder at frysepunktet i sig selv ikke er nok til at evaluere en blanding s anvendelighed ved lav temperatur. Resultaterne i tabel 6.5 viser at en blanding af 20% ethanol, 10% isopropanol og vand giver et lavt smeltepunkt. Når isopropanol udskiftes med propyleneglykol fås et knap så lavt smeltepunkt, hvilket med al tydelighed viser at der er brug for tilsætningsstoffer der kan nedsætte smeltepunktet.

Tabel 6.5 Måling af frysepunkt (underafkølingspunkt) respektive smeltepunkt for udvalgte blandinger.

Prøvebeskrivelse (%=vægt-%)	Frysepunkt °C	Smeltepunkt °C
20 % Ethanol + 10% IPA i vand	-45,2	-20,1
20% Ethanol + 10% 1,2 PG i vand	-43,5	-16,8
20% Ethanol + 9% 1,2 PG i vand	-37,9	-14,5
15% Ethanol + 7,5% 1,2 PG i vand	-32,6	-11,0
10% Ethanol + 5% 1,2 PG i vand	-27,0	-6,5

Ved tilsætning af forskellige tilsætningsstoffer kan man opnå en smeltepunktsnedsættende effekt. I tabel 6.6 er der givet eksempler på stoffer der har denne effekt, hvor et smeltepunkt på ca. -18°C opnås. Det bør konstateres at den bedste kommercielle produkt havde et tilsvarende smeltepunkt. Ud fra disse resultater er der arbejdet videre med blandt andet Natriumgluconat og Natrium pyrofosfat 10-hydrat ser også ud til at være gode kandidater til

smeltepunktsnedsættelse. Med disse to stoffer og de her anvendte koncentrationer fås en smeltepunktsnedsættelse på 1-1,5°C.

Tabel 6.6 Måling af frysepunkt respektive smeltepunkt for blandinger, der er tilsat additiver.

Prøvebeskrivelse (%=vægt-%)	Frysepunkt °C	Smeltepunkt °C
20 % Ethanol +10% 1,2 PG i vand	-43,5	-16,8
20% Ethanol + 10% 1,2 PG + 0,65% Citric acid ester I vand	-40,6	-18,2
20 % Ethanol +10% 1,2 PG + 0,56% Na-gluconat I vand	-43,9	-18,0
20 % Ethanol +10% 1,2 PG + 0,325% Citric acid ester + 0,28% Na-gluconat I vand	-43,0	-18,1
20 % Ethanol +10% 1,2 PG + 0,12% EDTA I vand	-42,8	-17,5
20 % Ethanol +10% 1,2 PG + 0,5 % Natrium pyrofosfat.10-hydrat i vand	-42,1	-18,4

Den sidste serie af prøver hvor smeltepunkter er målt er blandinger, hvor et nyt additiv for at forbedre rengøringseffekt er introduceret. Udvalgte data genfindes i tabel 6.7. Her er også mængden propylenglykol nedsat får at få en bedre rengøringseffekt. Når propylenglykol reduceres til 4 vægt-% sker en stigning i smeltepunktet, som der skal kompenseres for. Den enkleste måde er at øge ethanol-mængden til 25 vægt-%, men det er ikke så hensigtsmæssig når formålet er at reducere opløsningsmiddelindholdet i sprinklervæsken. Det er derfor forsøgt at sænke smeltepunktet ved brug af natriumgluconat og natriumpyrofosfat. Med disse to stoffer og de her anvendte koncentrationer fås en smeltepunktsnedsættelse på ca.1,5°C. Der foreligger naturligvis mulighed for at optimere sammensætningen yderligere og måske få en yderligere smeltepunktnedsættelse. Det skal dog bemærkes at et smeltepunkt på -15°C er på niveau med en af de kommercielle sprinklervæsker (KS1).

Tabel 6.7 Måling af frysepunkt (underafkølingspunkt) respektive smeltepunkt for udvalgte blandinger.

Prøvebeskrivelse (%=vægt-%)	Frysepunkt °C	Smeltepunkt °C
20 % Ethanol +10% 1,2 PG i vand	-43,5	-16,8
20% Ethanol + 4% 1,2 PG I vand	-35,4	-13,6
25% Ethanol + 4% 1,2 PG + 1% CAPG I vand	-44,3	-18,5
22% Ethanol + 4% 1,2 PG + 0,5% CAPG + 1% Na-gluconat I vand	-39,4	-15,1
22% Ethanol +4% 1,2 PG+ 0,5% CAPG + 1% Natrium pyrofosfat10-hydrat i vand	-39,9	-15,2

6.3 DSC-måling af frysepunkt og smeltepunkt for blandinger med og uden AFP

Forskellige alternative blandinger / sprinklervæske opløsninger med og uden anti-fryseprotein ((Rm)AFP) er undersøgt for underafkølingspunkt (frysepunkt) og i visse tilfælde smeltepunkt ved hjælp af differentiell scanning kalorimetri. Formålet med disse undersøgelser var at måle underafkølingspunkternes afhængighed af koncentration og sammensætning af opløsningerne samt at undersøge om AFP påvirker underafkølingspunktet.

Generelt kan det konstateres at standardafvigelsen for smeltepunktet er væsentlig mindre end for frysepunktet / underafkølingspunktet.

Ud fra tabel 6.8 og figur 6.1 ses det, at opløsningerne SP1 og SP35 begge har meget lave underafkølingspunkter på henholdsvis $-41,9^{\circ}\text{C}$ og $-35,0^{\circ}\text{C}$. Ved tilsætning af henholdsvis 1 eller 2 mg (Rm)AFP/ml til SP35 sker der ikke nogen signifikant ændring af underafkølingspunktet. For at undersøge om AFP har nogen indvirkning på underafkølingspunktet hos en vandig opløsning af AFP er WAFP1 (1 mg AFP/ml) og WAFP10 (10 mg AFP/ml) fremstillet.

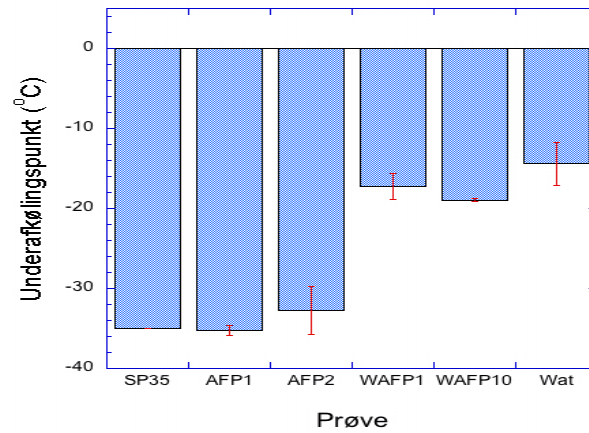
Endvidere kan det konstateres at rent vand (Wat) har et underafkølingspunkt på $-14,4^{\circ}\text{C} \pm 2,67^{\circ}\text{C}$, medens WAFP1 og WAFP10 har underafkølingspunkter på henholdsvis $-17,2^{\circ}\text{C} \pm 1,64^{\circ}\text{C}$ og $-19,0^{\circ}\text{C} \pm 0,21^{\circ}\text{C}$. Disse resultater tyder på, at AFP ved underafkøling af vandig opløsning i dette temperaturområde har en indflydelse på underafkølingspunktet således, at dette sænkes med en koncentrationsafhængig faktor. Ydermere ses det, at standard afvigelsen ved høj AFP koncentration formindskes betragteligt, hvilket også kan observeres i figur 6.2 (Sp4 og P10Sp4).

Sammenlignes resultaterne i tabel 6.8 og figur 6.2, ses det at opløsning Sp4, som ikke indeholder ethanol men propylenglykol, har et underafkølingspunkt på $-19,7^{\circ}\text{C} \pm 3,13^{\circ}\text{C}$ medens P10Sp4, som er opløsning Sp4 tilsat 10 mg AFP til en koncentration på 10 mg AFP/ml har et underafkølingspunkt på $-20,7^{\circ}\text{C} \pm 0,27^{\circ}\text{C}$. En NaCl opløsning (OSEQ2) med samme osmolalitet som P10Sp4 har et lavere underafkølingspunkt end både Sp4 og P10Sp4. Dette kan skyldes, at NaCl er dissocieret og at de enkelte ioner påvirker underafkølingspunktet mere end det ville forventes ved den fremstillede osmolalitet.

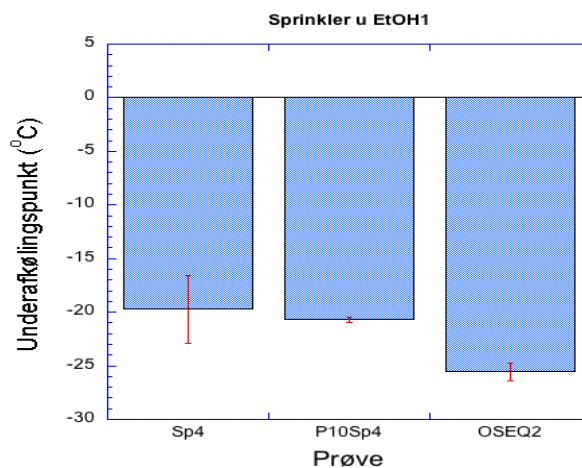
Tabel 6.8 Måling af frysepunkt (underafkølingspunkt) respektive smeltepunkt for udvalgte blandinger med og uden AFP.

Prøvenr	Prøvebeskrivelse	Frysepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	SD ($^{\circ}\text{C}$)	Smeltepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	SD ($^{\circ}\text{C}$)	Kommentar
SP1	19,6% Ethanol, 9,8% PG+0,5 % Na-gl i vand	-41,9	1,12			
SP35	19,6% Eth, 4,9% PG, 0,25 % Na-gl i vand	-35,0	1,18	-13,45	0,04	
AFP1	1 mg AFP/ ml SP35	-35,3	0,61	-11,4	0,2	
AFP2	2 mg AFP/ ml SP35	-32,8	3,01			
WAFP1	1 mg AFP/ ml vand	-17,2	1,64			
WAFP10	10 mg AFP/ ml vand	-19,0	0,21			
Wat	Rent MilliQ vand	-14,4	2,67			
PAFP5	5 mg AFP/ ml 50% PG i vand					Fryser ikke
PW50	50% PG i vand					Fryser ikke
SW10	1,615 mg NaCl / ml vand	-20,2	3,66			
Sp4	10% PG, 0,52 % Na-gl i vand	-19,7	3,13			
P10Sp4	10 mg AFP/ ml SP4	-20,7	0,27			
OSEQ2	41,45mg NaCl / ml vand (Osmolalitet 1478 mOsm= P10SP4)	-25,6	0,83			
NSP1	20% IPA i vand	-29,5	2,24			
NSP2	20% IPA, 5% PG i vand	-33,2	0,16			
NSP3	20% IPA, 5% PG, 0,5% Na-gl i vand	-34,2	1,60	-11,3	0,11	
NSP4	20% IPA, 5% PG, 0,5% CAPG i vand	-33,6	0,98			
NSP3P1	1 mg AFP/ ml NSP3	-35,3	0,1	-11,2	0,02	

Figur 6.1 Frysepunkt (underafkølingspunkt) for udvalgte blandinger med og uden AFP.



Figur 6.2 Frysepunkt (underafkølingspunkt) for udvalgte blandinger med og uden AFP.



Der er vist at for de valgte opløsningers underafkølingspunkt har AFP en meget lille effekt på underafkølingspunktet. Ved temperaturer omkring -15°C ser der derimod ud til at være en ikke uvæsentlig effekt af AFP på underafkølingspunktet. En tydelig observation er, at AFP i relativt høj koncentration ser ud til at formindske standardafvigelsen på underafkølingspunkterne.

6.4 Sammenligning af data målt med to forskellige DSC-udstyr

For at sikre at de data der er målt med forskellige metoder er i overensstemmelse med hinanden er der udført målinger på et par blandinger, der også kan genfindes i tabel 6.8. Blandingerne er valgt fra den nævnte tabel med udgangspunktet at der skulle være smeltepunkter repræsenteret og at der ikke måtte indgå anti-fryseprotein (AFP), da EnPro på måletidspunktet ikke

havde dette materiale til rådighed. Målingerne er udført som trippelbestemmelse for udstyr 1 og som 5-dobbelt bestemmelse for udstyr 2.

I tabel 6.9 kan det konstateres at der er relativt stor spredning i frysepunktet, hvor EnPro har større spredning end RUC. Dog er der i stort set overensstemmelse med hensyn til størrelsesorden. Det vil sige forskellene kan stort set tilskrives standard afvigelsen.

Ved en sammenligning af smeltepunktet finder man også god overensstemmelse, hvor Enpro har en anelse lavere resultater, men hvis der tages hensyn til standardafvigelsen så er resultaterne meget ens. En standard afvigelse på 0,2-0,3°C må endvidere betragtes som acceptabel ved måling på smeltepunktet for fler-komponent blandinger. Der er en prøve hvor standardafvigelsen er ca. 0,5°C for smeltepunktet, men i dette tilfælde er smeltepunktet ikke så tydeligt, hvilket medfører at evalueringen bliver mere usikker.

Tabel 6.9 Sammenligning imellem frysepunkter og smeltepunkter målt med 2 forskellige DSC-udstyr.

Prøvenr.	Målt ifølge målemetode	Prøvebeskrivelse	Frysepunkt (°C)	Standardafvigelse (°C)	Smeltepunkt (°C)	Standardafvigelse (°C)
SP1	DSC 1 (EnPro)	19,6 % Ethanol 9,8 % PG 0,5 % Na-gl i vand	-41,1	2,84	-17,2	0,48
SP1	DSC 2 (RUC)	19,6 % Ethanol 9,8 % PG 0,5 % Na-gl i vand	-41,9	1,12		
SP35	DSC 1 (EnPro)	19,6 % Ethanol 4,9 % PG, 0,25 % Na-gl i vand	-34,3	3,13	-13,2	0,20
SP35	DSC 2 (RUC)	19,6 % Ethanol 4,9 % PG, 0,25 % Na-gl i vand	-35,0	1,18	-13,45	0,04
NSP3	DSC 1 (EnPro)	20 % IPA, 5 % PG, 0,5 % Na-gl i vand	-32,0	2,92	-10,9	0,24
NSP3	DSC 2 (RUC)	20 % IPA, 5 % PG, 0,5 % Na-gl i vand	-34,2	1,60	-11,3	0,11

6.5 Forsøg i klimakammer

Ved klimakammerforsøg er prøverne NSP1-4 undersøgt. Resultaterne viste tydeligt at de fire frysepunkter på blandingerne alle ligger under -18°C . Ved frysning vil energi frigives svarende til fusions-enthalpien for en given opløsning, hvilket vil svare til en pludselig stigning i temperatur. Det er konstateret en temperaturstigning, der må formodes at kunne relateres til et smeltepunkt, men da der egentlig kun er målt smeltepunkt på en af de undersøgte blandinger er det ikke muligt at vurdere resultatet yderligere. Klimakammeret var indstillet til maksimalt at nedkøle til -18 grader, så desværre må det siges at der er sket en fejl et sted i forsøget. Problemet menes at ligge i termometeret, som er af en lidt ældre årgang. Det skal muligvis have en fuld kalibrering før det kan aflæse temperatur korrekt. Det udførte forsøg har dog vist at det giver god mening at finde frysepunkter med nedkøling i klimakammer. Nukleation vil kunne ses meget tydeligt så der er ingen tvivl om at denne metode vil kunne anvendes. Desværre stoppede forsøgene grundet behov for metodeudvikling og manglende adgang til AFP.

6.6 Vurdering af fordampning

For at være i stand til at vurdere den umiddelbare ændring i fordampningshastighed er der udført enkelte beregninger af fordampningshastighed¹⁰ ved 23°C og 50%RH for 2 blandinger. Den ene består af 20 % ethanol, 10% isopropanol samt vand. I den anden blanding er isopropanol erstattet med propyleneglycol.

Blanding 1 (ethanol, IPA, vand) har en fordampningshastighed på $5,0 \text{ g/m}^2/\text{minut}$ og blanding 2 fordamper med $3,6 \text{ g/m}^2/\text{minut}$. Der er således en væsentlig forskel i fordampningshastighed, hvilket kan have betydning ved brug af sprinklervæsken. Det er dog tydeligt at anvendelsen af glykol reducerer fordampningshastigheden.

Muligheden for at anvende ethanol sammen med vand har den ulempe at ethanol er den hurtigst fordampende komponent i sprinklervæsken.

6.7 Rengøringseffekt

Der er udført nogle enkle rengøringstest, som er beskrevet i afsnit 4.2.5. Testen går ud på at indfedte glas, som efterfølgende rengøres efter en tilrettelagt procedure og veje hvor meget fedtstof der fortsat er på glasset. Forsøgene viser at ethanol/isopropanol/vand blandinger ser ud til at give en god rengøringseffekt. Men det er også vist at valget af overfladeaktivt stof er afgørende for rengøringseffekten. Natriumgluconat har ikke en tilstrækkelig rengøringseffekt når opløsningsmiddelmængden reduceres. Der er derfor afprøvet to andre additiver til at forbedre rengøringseffekten, hvor det er vist at CAPG har en yderst god rengøringseffekt. Det vil sige rengøringsresultatet er bedre end den testede kommercielle sprinklervæske.

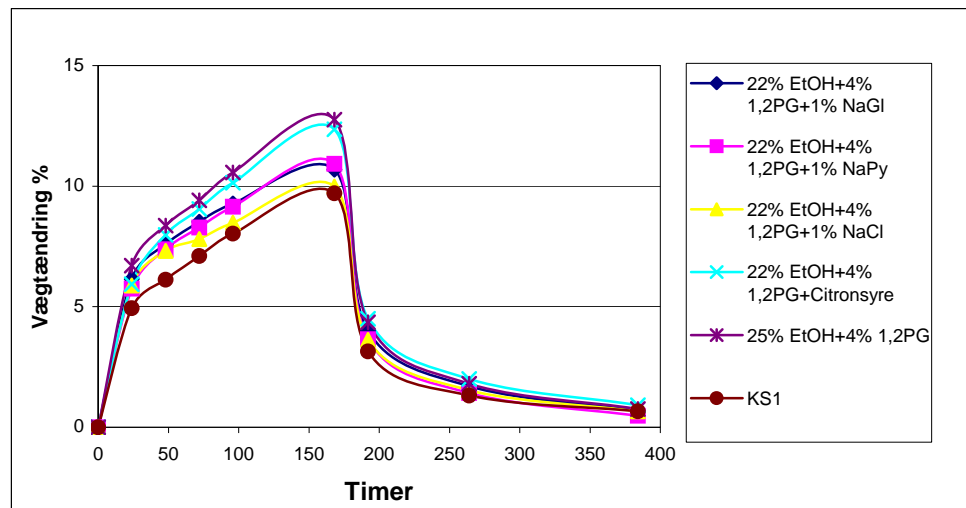
Tabel 6.10 Resultater fra rengøringsforsøg med udvalgte blandinger.

Forsøg	Prøve mrk	% rest	kommentar efter afrensning
1	20%EOH+10%IPA+ vand	2,6	enkelte pletter
2	20% EtOH+10% IPA+2 % Na-gluconat + vand	2,0	enkelte pletter
3	20%EOH+10%1,2 PG+ vand	5,8	Nogle striber
4	20% EtOH+10% 1,2 PG+1 % Na-gluconat + vand	11,2	mange striber
5	KS1	8,0	Nogle striber og pletter
6	25% EtOH+4%1,2PG+ vand	7,9	Striber
7	25% EtOH+4% 1,2 PG+1% PEGSO+ vand	5,0	Striber og pletter
8	25% EtOH+4% 1,2 PG+ 1% CAPG+ vand	0	OK
9	25% EtOH+4% 1,2 PG+ 0,5% CAPG+ vand	0	OK
10	20% EtOH+4%1,2PG+vand	16,0	Fedt
11	20% EtOH+4%1,2PG+1% CAPG+ vand	2,5	enkelte striber
13	22% EtOH+4%1,2PG+0,5% CAPG+ vand	0	OK

6.8 Påvirkning af gummi

Som udgangspunkt kan gummi kvælde ved at blive påvirket af opløsningsmidler. Ved nedsænkning af gummi i en sprinklervæske kan en vægtforøgelse ses. Men ved at lade gummiet tørre ud kan det ses at materialet går tilbage vægtmæssig til startpunktet. Der er meget lille forskel imellem påvirkningen fra det kommercielle produkt og de bedste blandinger på gummiprøverne.

Figur 6.3 Sprinklervæskers kvældning af gummi fra en vinduesvisker.

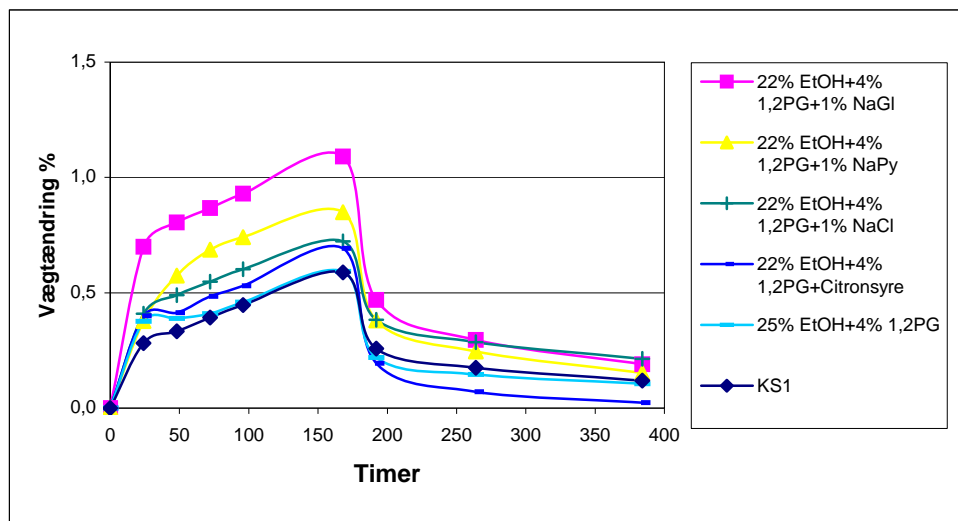


6.9 Påvirkning af metal og lak

Eksponering af metal og lak med sprinklervæske og et antal fremstillede blandinger er udført som beskrevet i afsnit 4.2.7. Undersøgelsen er en kontrol af om metal og lak bliver påvirket enten ved kvældning af lak, rustdannelse og/eller glanstab. Det betyder at en eventuel vægtøgning er et tegn på enten kvældning af lak eller en rustdannelse. Glanstab er vurderet visuelt. Ved denne undersøgelse opstår der en mindre vægtøgning for alle prøver. Den væske der indeholder citronsyre har et pH=4.4, det vil sige den er sur. Umiddelbart går alle prøver tilbage til udgangspunktet efter tørring. Det vil sige der er ikke

synlig rust og materialet er tæt på startvægten. Der heller ikke noget synligt glanstab. Der er meget lille forskel imellem påvirkningen fra det kommercielle produkt og de bedste blandinger på metal og lak.

Figur 6.4 Sprinklervæskers påvirkning af metal og lak fra en bildør.



7 Fortolkning af resultater

I de indledende studier er sprinklervæskers funktion undersøgt for 5 kommercielle sprinklervæsker. Produkternes underafkølingspunkt (frysepunkt) og smeltepunkt er målt ved hjælp af kalorimetri (DSC=Differential Scanning Calorimetry). Leverandøroplysningerne, der kan læses i sikkerhedsdatabladet og/eller på etiketten, oplyser typisk en frostsikker temperatur. Det målte frysepunkt for de enkelte produkter kan ikke umiddelbart relateres til den oplyste frostsikre temperatur, da frysepunktet generelt er meget lavere. Smeltepunktet er for et af de kommercielle produkter af samme størrelsesorden, som den oplyste frostsikre temperatur.

Som komplement til målingerne af frysepunkt og smeltepunkt er der udført forsøg, hvor de kommercielle produkter bliver udsat for frostgrader i længere tid i en almindelig fryser ved -18°C . Dette forsøg viste at smeltepunktet er relateret til om der dannes grødis eller om produktet fryser helt og holdent. Når smeltepunktet er højere end fryserens temperatur dannes der is i sprinklervæsken over tid. Jo højere smeltepunkt jo hurtigere dannes der is. Når smeltepunktet er lavere end fryserens temperatur dannes der ikke is. Tilsvarende er det samme resultat opnået med vand-isopropanol blandinger.

Opløsningsmiddelindholdet i 4 kommercielle produkter er undersøgt ved GC-MS og NMR. GC-MS analyserne af de 4 produkter peger på et ethanol indhold på imellem 17 og 22 vægt-%, hvor det samlede alkoholindhold ligger imellem 22-28 vægt-%. NMR analyserne af de 4 produkter peger på et ethanol indhold på 17-26 vægt-%. Der er således en difference imellem metoderne. Differencen tilskrives her at GC-MS ikke er en helt lige så følsom en metode som NMR for denne type vandige opløsninger.

I forbindelse med den kemiske analyse (NMR) er der kontrolleret om der kan forekomme ethylenglykol i de kommercielle produkter. Der er konstateret at der er knap 3 mol-% i produktet KS2. Dette produkt markedsføres formentlig i hele Europa i store mængder. Denne antagelse skyldes at leverandøren er international. Anvendelsen af glykol skyldes formentlig at denne type stof er fedtet at røre ved, hvilket kan give en smørende effekt på vinduesviskerne sådan at de ikke støjer. Denne antagelse er underbygget af en diskussion med en enkelt leverandør. Det er også kontrolleret hvilket pH-interval kommercielle sprinklervæsker ligger indenfor. Udfra de målte værdier vurderes pH typisk at være neutralt til let basisk.

Der er fremstillet en lang række blandinger, der er undersøgt for smeltepunkt og frysepunkt. Blandingerne er som udgangspunkt baseret på en alkohol, eventuelt en glykol og vand, hvortil forskellige additiver tilsættes. De additiver der er anvendt er blandt andet forskellige overfladeaktive stoffer og salte som blødgører vand. Udover disse additiver er der lavet forsøg med anti-fryseprotein (AFP).

For at sikre om der er overensstemmelse imellem de to deltagende laboratorier, der har forskelligt DSC-udstyr, er der sammenlignet data for enkelte blandinger. Resultaterne viste en god overensstemmelse imellem laboratorierne. Disse undersøgelser viste også at smeltepunktet er langt mere

velbestemt end frysepunktet. Dette betyder at screening af smeltepunktet er en acceptabel metode til at undersøge mange forskellige fremstillede blandinger. Det er således kun udført dobbeltbestemmelser af smeltepunktet for de mest interessante blandinger.

Mængden alkohol/opløsningsmiddel er afgørende for smeltepunktets niveau. Ved sammenligning af 2-komponent blandinger, hvor ethanol, isopropanol, 1,2 propyleneglykol er blandet med vand, er det vist at ethanol giver det laveste smeltepunkt og 1,2 propyleneglykol det højeste smeltepunkt ved anvendelse af samme mængde opløsningsmiddel (30 vægt-%). Isopropanol har 2 smeltepunkter, hvilket må betyde at blandingen er termisk ustabil. Dette gælder dog ikke for den laveste koncentration af isopropanol (10 vægt-%).

For at undersøge forskellige tilsætningsstoffers effekt på smeltepunktet er der lavet blandinger med ethanol (20 vægt-%), 1,2 propyleneglykol (10 vægt-%) og vand. Der er systematisk testet 5 forskellige additiver der alle udviser en smeltepunktsnedsættelse i mere eller mindre grad. Udfra disse forsøg er det realistisk at tro at der som minimum kan opnås en smeltepunktsnedsættelse på 1-1,5°C.

Ved anvendelse af anti-fryseprotein (AFP) er det vist et proteinet har en meget lille effekt på meget lave frysepunkter. Ved temperaturer omkring -15°C ser det derimod ud til at være en ikke uvæsentlig effekt af AFP på frysepunktet. Til gengæld er det vist at AFP kan stabilisere frysepunktet, hvilket har som konsekvens at standard afvigelsen ved bestemmelse af frysepunktet bliver mindre. Det er ikke vist at AFP har en gavnlig effekt på smeltepunktet målt med DSC. Til gengæld er data grundlaget meget spinkelt, det vil sige måling på 2 prøver tilsat AFP i en koncentration.

AFP's effekt er at materialet kan binde til forskellige overflader på iskrystaller. Det er derfor sandsynlig at forsøg, hvor målingerne er koncentreret omkring isdannelsen og smeltepunktet ville kunne give et andet og positivt resultat. En hæmning af isvækst med 2°C-8°C er i denne sammenhæng bestemt ikke uinteressant.

Det er derfor udført indledende forsøg med et par enkelte blandinger i klimakammer, der kan programmeres og hvor nedkølingen foregår over længere tid. Den temperaturrespons, der er konstateret, viser at der er temperaturstigning i samme temperaturområde som et forventet smeltepunkt. Det er kun målt smeltepunkt på en af de her anvendte blandinger, hvilket medfører at der ikke kan konkluderes yderligere. Da det på dette tidspunkt ikke fandtes nok anti-fryseprotein til rådighed for at videreføre undersøgelserne er der ikke gået videre med denne metode. Metoden ser ud til at være anvendelig, men er ikke optimeret. Det ville dog være ønskeligt at dette arbejde videreføres. Samtidig er det vigtigt at konstatere at forudsætningen for at AFP ville kunne anvendes er at materialet bliver fremstillet i en større industriel skala sådan at prisen ikke bliver prohibitiv.

Der er undersøgt rengøringseffekt for et antal realistiske blandinger og et enkelt kommercielt produkt. Forsøgene viste at i det øjeblik at alkoholindholdet reduceres fra 30 vægt-% og nedefter så er rengøringseffekten ringere. Tilsætning af et effektivt overfladeaktivt stof (emulgator) øger rengøringseffektiviteten. Det kommercielle produkt giver et resultat der ikke udviser en supereffektiv rengøring. Det er vist at det derfor er muligt at

fremstille en blanding der er mere effektiv rengøringsmæssigt med en alkoholemængde der er tilsvarende eller lavere. Det bør konstateres at valget af overfladeaktivt stof er afgørende for rengøringseffekten.

Der er endvidere undersøgt om der er risiko for at vinduesviskere og eventuelt gummilister vil kunne blive påvirket af nye sprinklervæskeformuleringer. De gummi prøver der er testet stammer fra vinduesviskere. Resultaterne tyder på at der ikke foreligger nogen umiddelbar risiko for at ødelægge vinduesviskere og/eller gummilister. Faktisk er forskellen imellem det kommercielle produkt og de bedste blandinger meget lille.

Tilsvarende undersøgelse af hvordan nye blandinger måtte påvirke metal og lak fra en bildør giver et lignende resultat. Der er forskelle, men testen er en meget hård test da materialerne nedsænkes i den pågældende blanding/sprinklervæske, hvilket aldrig vil forekomme i virkeligheden. Derfor vurderes at der ikke foreligger nogen umiddelbar risiko for at ødelægge metal eller lak.

Nogle af de mest lovende blandinger er efterfølgende undersøgt med hensyn til smeltepunkt. Det kan konstateres at smeltepunktet variere med alkoholindholdet. Samtidig må det konstateres at være muligt at optimere smeltepunktet ved at finde de optimale koncentrationer for hvert enkelt stof.

Umiddelbart vurderes at opløsningsmiddelindholdet kan reduceres i sprinklervæske i et vist omfang. I denne forbindelse er valget af overfladeaktivt stof og andre additiver meget afgørende for rengøringseffekt og eventuel smeltepunkts-nedsættelse. Det kan konstateres at blandinger med 20-22 vægt-% Ethanol, et lavt indhold af glykol sammen med et egnet overfladeaktivt stof kan anvendes med en meget god rengøringseffekt. Endvidere vil opløsningsmiddelindholdet kunne reduceres alene ved at optimere smeltepunktet, dvs. tendensen til at der opstår is/grødis. Endvidere er det muligt at arbejde med en sommer og en vinter udgave af det samme produkt. Der er ikke behov for store mængder opløsningsmiddel i en sprinklervæske om sommeren. Til gengæld skal rengøringseffekten for sommerudgaven være intakt. Vinterudgaven vil naturligt indeholde en større mængde opløsningsmiddel, hvor mængden kan minimeres i forhold til det ønskede smeltepunkt.

8 Litteraturliste

1. O. Schleicher, K. Fuglsang og J.Boje (FORCE TECHNOLOGY): Revision af beregning af danske VOC emissioner fra opløsningsmidler og husholdninger. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen. Nr. 5. 2009.
2. N. Li, C.A. Andorfer, J.G. Duman: Enhancement of insect antifreeze protein activity by solutes of low molecular mass. *Experimental Biology* 1998.
3. J. G. Duman: The Inhibition of Ice Nucleators by Insect Antifreeze Proteins is Enhanced by Glycerol and Citrate. *J. Comp Physiol B* 2002.
4. J. G. Duman and A.S. Serianni: The Role of Endogenous Antifreeze Protein Enhancers in the Hemolymph Thermal Hysteresis Activity of the Beetle *Dendroids Canadensis*. *Journal of Insect Physiology* 2002
5. L. Wang and J.G. Duman: A Thaumatin-like Protein from Larvae of the Beetle *Dendroids Canadensis* Enhances of Antifreeze Proteins. *Biochemistry*. 2006
6. Ning Du and Xiang Y. Liu: Enhanced Antifreeze Protein on Ice Nucleation by Electrolyte. *Crystal Growth Design* 2008.
7. K. Funakoshi, T. Inada, H. Kawabata and T. Tomita.: Cooperative Function of Ammonium Polyacrylate with Antifreeze Protein Type 1. *Bio Macromolecules* 2008.
8. N. Amornwittawat, S.Wang, J.G. Duman and X. Wen: Polycarboxylates Enhance Beetle Antifreeze Protein Activity. *Biochimica et Biophysica Acta* 1784. 2006.
9. H. Ramløv, A. L. DeVries and P.W. Wilson: Antifreeze Glycoproteins from the Antarctic Fish *Dissostichus Mawsoni* Studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) in Combination with Nanolite Osmometry. *CryoLetters*, Royal Veterinary College, London NW1 OUT, UK.
10. D. Rasmussen and E. Wallström: Computer calculation of component and mixture properties: an introduction to dG (a PC program for prediction of mixture behaviour and retrieval of solvent properties. - *JOCCA* 1994(3): p. 87-94.