

Hvorfor er PEG ikke stabil i luft under opvarmning?

Polyethylenglycol (PEG) har siden 60'erne været brugt til konservering af træ. Imidlertid har det vist sig, at materialet efter opvarmning bliver flydende. Hvad er mekanismen bag – og giver det problemer for fremtidens konservering?

Af Jens Glastrup, Nationalmuseet, Bevaringsafdelingen, Laboratoriet Brede

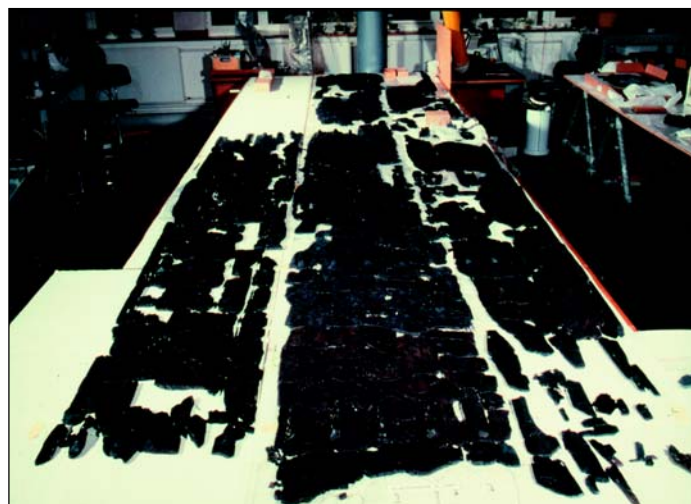
PEG er en meget anvendelig kunstvoks, som findes i et bredt udvalg af materialer. Den fremstilles på basis af ethylenoxid, der vha. katalysatorer kan polymerisere og danne homologe forbindelser med den generelle formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$.

Produkterne omtales normalt som f.eks. PEG 400, hvor tallet beskriver den gennemsnitlige molvægt af de homologe produktet består af. PEG 400 består af homologe med $n=2$ og op til $n=15$ [1]. PEG er flydende ved stuetemperatur op til en (gennemsnitlig) molvægt på ca. 800, hvorefter der er tale om faste stoffer. Jo højere molvægt, jo mere voksagtig karakter.

PEG bruges i industrien, farmaceutiske produkter, kosmetik, som midlertidig binder i keramiske materialer, smøremidler til metalforarbejdning, osv.

Konservering af arkæologisk træ

Vores interesse i PEG skyldes en mere speciel anvendelse. Arkæologisk træ er ved udgravning normalt så nedbrudt, at det ikke tåler direkte optørring. Det revner og sprækker, og er træet meget nedbrudt (mest normalt for træ fra vikingetid og endnu ældre) skrumper det kraftigt ved optørring og mister sin



Figur 2. De udpakkede og afrensede stykker træ fra Hjortspringbåden. Et 5000 brikkers puslespil.

Foto: John Lee, Nationalmuseet.

oprindelige form. Det skyldes, at det meste af cellulosen er forsvundet, og i nogle tilfælde er kun midtlamellen tilbage. Nogle gange er helt op til 90% af træet (cellulosen) nedbrudt, og det minder mere om en blød svamp.

PEG er vandopløselig. Meget nedbrudt træ kan imprægneres ved at tilsætte PEG til vand i stigende koncentrationer. Det er en proces, som tager år, og man ender med en trægenstand, der primært består af voks, men som har bevaret sit oprindelige udseende. Da formen er bibeholdt kan man bruge det imprægnerede træ til genopbygning af f.eks. et skibsskrog.

Skibe imprægneret med PEG

PEG har siden 60'erne været det mest anvendte konserveringsmiddel. Den formodentlig bedst kendte imprægnering er »Regalskeppet Vasa«, der sank i Stockholms skærgård i 1628 [2]. Herhjemme har vi f.eks. vikingeskibene fra Skuldelev [3,4], der er udstillet i vikingeskibshallen i Roskilde og Hjortspringbåden (se forsiden), der findes på Nationalmuseet. Det er ikke små mængder, der bruges. Ved imprægneringen af Vasa var den absorberede mængde knap 15 ton.

I Danmark regnes der med, at 1 ton træ kræver – inkl. den tiloversblevne mængde i imprægneringskarrene – 2 ton PEG [5].

Kiloprisen for PEG er ved store leverancer ca. 20 kr., og i gennemsnit regnes der med en konserveringspris på ca. 800 kr. pr. kg træ. Der er derfor bundet meget store midler i konservering af træbaserede oldtidsfund.



Figur 1. Fragmenter fra Hjortspringbåden var efter en tidligere konservering indstøbt i PEG og nedlagt i plastkasser.

Foto: John Lee, Nationalmuseet.

PEG kan nedbrydes til flydende væske

Vores undersøgelser af PEG skyldes et problem, vi blev gjort opmærksom på i slutningen af firserne.

Store stykker af Hjortspringbåden var efterladt i massive PEG-blokke efter en tidligere konservering, og de skulle nu udpræpareres og genudstilles (figur 1 og 2).

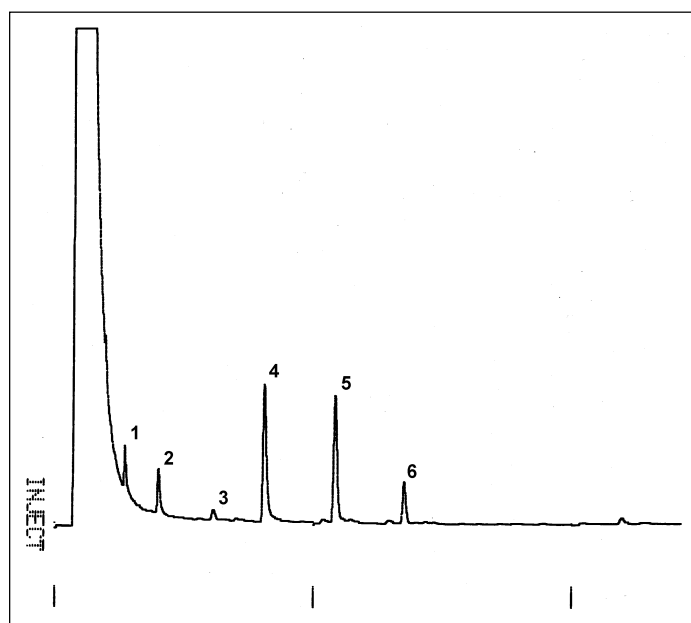
Vi blev kontaktet af konserveringspersonalet, da det viste sig, at PEG'en, efter at være smeltet natten over ved ca. 100°C og efterfølgende afkølet til stuetemperatur, ikke ville størkne igen. Det blev reproduceret i laboratoriet, og vi kunne påvise, at ved gennemblæsning af PEG med luft ved 80°C kunne PEG 4000 på højst 16 timer nedbrydes til en flydende væske. Den gennemsnitlige molvægt på residualvæsken var under 1000 [6]. Det var selvfølgelig stærkt bekymrende, og vi besluttede at undersøge mekanismen nærmere.

Mekanismen

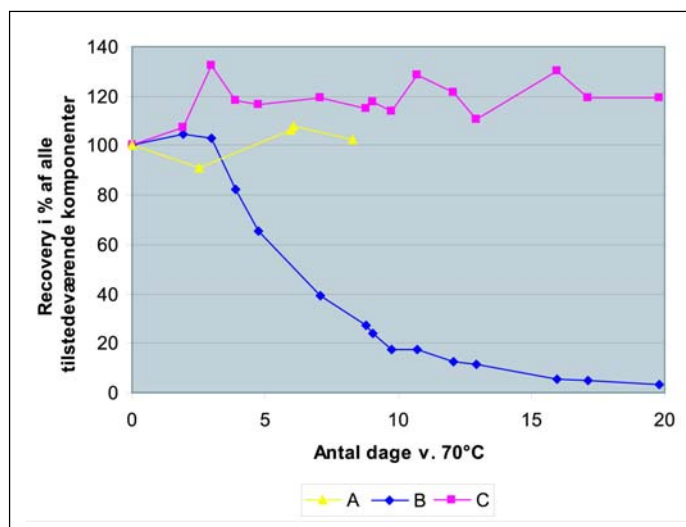
Da kommerciel PEG består af mange homologe med høj molekylvægt, og vores udstyr var begrænset til et par gaschromatografer med tilhørende massespektrometre, blev det besluttet at fokusere på en af de mindre homologe, tetraethylenglycol (TEG). TEG indeholder de ether- og hydroxygrupper vi på forhånd antog måtte være følsomme over for den oxidation, der måtte være tale om. Det har fra gammel tid været antaget, at denne oxidation er den samme som finder sted i almindelige ethere [7], og der har været fremlagt adskillige »beviser« for denne oxidation af ethergruppen [8-11].

Når vi udsatte TEG for en kontrolleret ældning, gennembobling af rensed luft ved 70°C, mørke og en luftfugtighed på ca. 5%, så viste en analyse af nedbrydningsprodukterne, at TEG blev nedbrudt til meget få komponenter (figur 3), og at de alle kunne relateres til TEG, triethylenglycol (TriEG) og deres myresyreester [12].

Det synes altså som om det primære nedbrydningsprodukt er myresyre, hvilket stemmer meget dårligt med et angreb på de tre ethergrupper i TEG. Et angreb på hydroxylgrupperne i enderne er derimod et sandsynligt bud på dannelsen af myresyre og dermed på de estre, der efterfølgende dannes. Det stemmer overens med en rapport fra 1966, hvor Dulog og Storck [8] rapporterede, at det eneste oxidationsprodukt var



Figur 3. Gaschromatogram af TEG, ældet i 14 dage. Toppene er: 1. Triethylenglycol, 2. -monoformiat, 3. -diformiat, 4. Tetraethylenglycol, 5. -monoformiat og 6. -diformiat.



Figur 4.

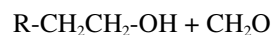
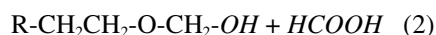
A. Ældning af triethylenglycol-dimethylether.

B. Ældning af triethylenglycolmonomethylether.

C. Ældning af 3-(2'-(2''-methoxyethoxy)ethoxy)-propan-1-ol. Grunden til den tilsyneladende stigning til over 100% er tilstedeværelsen og afdampningen af ca. 15% 3-chlor-1-propanol i prøven.

vand, mens et IR-spektrum viste en tydelig carbonyltop, givetvis myresyreester.

Det blev eftervist ved at udsætte triethylenglycoldimethylether for en tilsvarende ældning. Dermed er begge hydroxygrupper blokerede, og der er kun en mulig reaktion med de to tilstedeværende ethergrupper (figur 4A). Det bemærkes, at der overhovedet ikke sker nogen nedbrydning over en otte dages periode. Udføres et tilsvarende forsøg med triethylenglycolmonomethylether (figur 4B), sker der en nedbrydning, som må foregå ved oxidation af hydroxygruppen. Den generelle reaktion må være:



Det er en noget usædvanlig reaktion, og for at undersøge om den β -stillede ethergruppe havde nogen indvirkning, syntetiseredes en analog til triethylenglycolmonomethylether. I analysen blev der indsat en methylgruppe mellem den terminale hydroxygruppe og ethergruppen. Stoffet er altså 3-(2'-(2''-methoxyethoxy)ethoxy)-propan-1-ol.

Forløbet under ældning ses i figur 4C, og det bemærkes, at også i dette tilfælde er udgangsproduktet stabilt [13].

TechMedia

www.techmedia.dk

4916 3388

CLAUS DAMM

Udstyr til:

- * steril produktion
- * bioteknologi
- * forskning

www.clausdamm.dk

Det afgørende for reaktionens forløb må derfor være hydroxygruppens β -position i forhold til ethergruppen. Der er altså tale om en specifik oxidation af en primær hydroxygruppe som er β -stillet til en ether.

Den nuværende situation

Hvordan går det så i virkeligheden, hvilket i museumsregi betyder lys, luft og stuetemperatur? Spørgsmålet er ikke nemt at besvare, da vi ikke har fundet noget ubrugt PEG på hylderne fra dengang Skuldelevskibene i Roskilde blev imprægnerede og derfor ikke har noget at sammenligne med.

Skibene blev imprægnerede for ca. 35 år siden, og gennemsnitsmolvægten af den PEG, der i dag findes på overfladen, er ca. 3600. Det produkt, der dengang blev indkøbt, hed PEG 4000.

En løs antagelse er derfor, at gennemsnitsmolvægten er aftaget med ca. 400 over en 35-års periode. Det er ikke umiddelbart afskrækkende, idet det giver os i hvert fald 150 til 200 år, før produktet er flydende.

Imidlertid er det spørgsmålet, om vi i fremtiden tør anvende PEG som et langtidsholdbart materiale til imprægnering af vore arkæologiske genstande.

E-mail: jens.glastrup@natmus.dk

Referencer

1. Catalogue: Polyethylene Glycols, Product Information, Clariant, 1998.
2. Håfors, B., Procedures in selecting and evaluating the conservation liquid for the Vasa wooden material, Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials conference, (1998) 87-94.
3. Olsen O., Crumlin-Pedersen O., Five Viking Ships from Roskilde Fjord, Copenhagen, The National Museum of Denmark, 1978.
4. Crumlin-Pedersen O., Skuldelev, *Maritime Archaeology, Newsletter from Roskilde*, (2001) 17.
5. Jensen P., personal communication.
6. Padfield, T., Winsløw, J., Pedersen, W.B., Glastrup, J., Decomposition of Polyethylene Glycol (PEG) on Heating, 9th Triennial Meeting Dresden, German Democratic Republic 26-31 August 1990, ICOM Committee for Conservation, (1990) 243-245.
7. Riecke A., Über Peroxyde der Äther, der Carbonyl-Verbindungen und die Ozonide, *Angew. Chem.*, (1958) 70(9) 251-278.
8. Dulog L., Storck G., Die Oxydation von Polyepoxiden mit molekularem Sauerstoff, *Die Makromolekulare Chemie*, (1966) 91 50-73.
9. Goglev R.S., Neiman M.B., Thermal-Oxidative Degradation of the Simpler Polyalkyleneoxides, *Vysokomol. soyed. A9*, (1967) 10 2083 2093.
10. Stankoviak, Glass, Thermooxidativer abbau von Triethylenglycol, Internal report no.: 06-A30-0530-87, Hoechst, 1987.
11. Han S., Kim C., Kwon D., Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol, *Polymer*, (1997) 38(2) 317-323.
12. Glastrup J., Degradation of polyethylene glycol. A study of the reaction mechanism in a model molecule: Tetraethylene glycol, *Polym. Degrad. Stab.*, (1996) 52 217-222.
13. Glastrup J., Stabilisation of polyethylene and polypropylene glycol through inhibition of a β -positioned hydroxyl group relative to an ether group. A study of modified triethylene and tripropylene glycols, *Polym. Degrad. Stab.*, (2003) 81 273-278.

10.000 kr. til bedste midtvejsprojekt

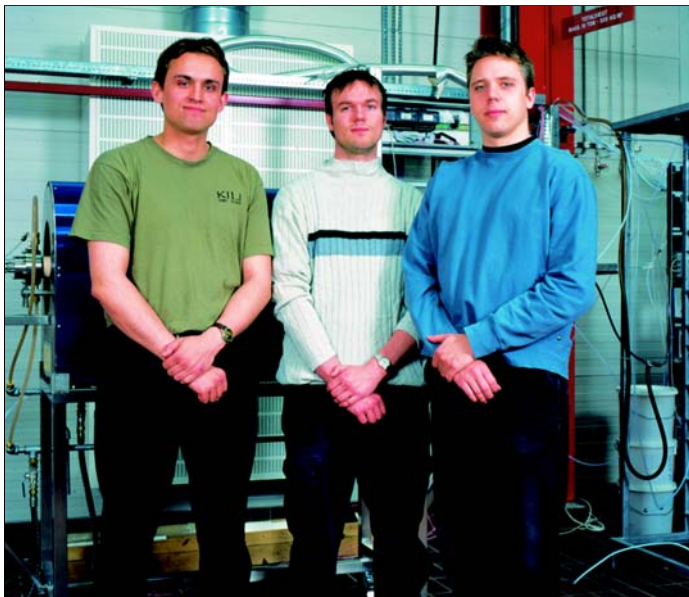
Den 25. juni modtog Kent Johansen, Morten Rode Kristensen og Jakob Sloth 10.000 kr. for årets bedste midtvejsprojekt

Det er McKinsey & Company, der præmierer DTU's bedste midtvejsprojekt. Midtvejsprojekter fra alle studieretninger er kvalificerede til at modtage prisen. Ved bedømmelsen er der lagt vægt på:

- Projektets faglige niveau
- En solid gruppeindsats
- Populærvidenskabelig formidling af problemstilling, analyse og resultater

Projektet omhandler matematisk modellering af systemer til kontrolleret frigivelse af aktive stoffer, og det tager udgangspunkt i et system til frigivelse af pesticidet diuron fra et bæremateriale af lignin. Pesticidet er indlejret i den porøse lignin, og systemet kan på granulatform spredes på landbrugsarealer. Ved kontakt med vand opløses diuron og frigives ved diffusion gennem bærematerialets porer. Denne proces er søgt modelleret i projektet. Formålet er at bestemme frigivelseshastigheden, når faktorer som temperatur, granulatstørrelse og porestørrelse varierer. I modellen indgår en række fysiske parametre, som er estimeret ud fra termodynamiske korrelationer. Der er lagt vægt på, at parametrene er bestemt uafhængigt af de eksperimentelle data, så modellen er så generel som muligt.

Bestemmelsen af modellens parametre er behæftet med en vis usikkerhed, og når der tages højde for denne, opnås en god overensstemmelse mellem modellen og de eksperimentelle data. Simuleringer med modellen kan da bruges til at forudsige frigivelsen af det aktive stof og vurdere indflydelsen af ændringer i f.eks. temperatur, granulatstørrelse og porestørrelse. Modellen har givet indsigt i, hvilke parametre der mest hensigtsmæssigt kan varieres ved design af et nyt system. Denne forhåndsviden kan udnyttes ved planlægning af det eksperimentelle arbejde.



Til venstre ses Jakob Sloth, i midten Kent Johansen og til højre Morten Rode Kristensen. Foto: Jørgen Jensen