

Chemische Feitelijkheden

Actuele
encyclopedie
over chemie in relatie tot
gezondheid
milieu
veiligheid

Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging

Brandvertragers

door mw. drs. S. van Gool
Stichting Natuur en Milieu
Utrecht

1.	Inleiding	091-3
2.	Werking van brandvertragende stoffen	091-3
3.	Toepassing	091-4
4.	Chemische indeling	091-5
5.	Voorkomen en produktie	091-5
6.	Milieu-aspecten en toxiciteit van broomhoudende brandvertragers	091-6
7.	Regelgeving en alternatieven	091-7
8.	Literatuur	091-8

1. Inleiding

Brandvertragers, ook wel vlamvertragers genoemd, zijn stoffen die worden toegevoegd aan produkten om ervoor te zorgen dat de brandbaarheid van deze produkten vermindert. Hiermee wordt beoogd de risico's bij brand te beperken; in Nederland vallen door brand jaarlijks zo'n 80 doden en 600 gewonden.

Brandvertragers worden voornamelijk verwerkt in kunststoffen, maar ook in textiel, verf, hout en hydraulische vloeistoffen. Er zijn veel verschillende chemische stoffen die als brandvertrager kunnen worden gebruikt. In kunststoffen wordt veel gebruik gemaakt van organobroomverbindingen als PBB's (polybroom-bifenylen) en PBDO's (polybroom-difenyloxides). Deze verbindingen zijn zeer verwant aan de meer bekende chloorvarianten zoals de PCB's (polychloor-bifenylen). Van deze laatstgenoemden is de milieuschadelijkheid algemeen bekend. De problemen met PBB's en PBDO's zijn vergelijkbaar met die van PCB's, zoals de vorming van dioxines bij de verbranding (of verhitting, reeds bij 250 °C) ervan. De dioxines komen vervolgens in de atmosfeer of in de verbrandingsresten terecht. Het gebruik van de organobroomverbindingen als brandvertragers is daarom in opspraak. Alternatieven voor deze schadelijke brandvertragers dienen echter wel de brandbaarheid in voldoende mate te verminderen en tegelijk de andere kwalitatieve eigenschappen van de kunststof onaantast te laten.

2. Werking van brandvertragende stoffen

De werking van brandvertragers berust op één of meer van de volgende mechanismen:

- verhoging van de ontledingstemperatuur, waarbij gasvormige, brandbare stoffen ontstaan;
- verkoling of verglazing van het oppervlak van de stof, waardoor brandbare gassen niet kunnen ontsnappen en zuurstof wordt buitengesloten;
- afvoer van warmte;
- vorming van onbrandbare of minder brandbare gassen;
- verandering van het verbrandingsproces;

- afvangen van de voor de voortgang van het verbrandingsproces noodzakelijke radicalen.

3. Toepassing

Het overgrote deel van de brandvertragers wordt gebruikt in kunststoffen. Brandvertragende kunststof is te vinden in:

- isolatiemateriaal voor de bouw;
- printplaten en behuizing van elektrische en elektronische apparatuur, zoals televisietoestellen, computers, kopieerapparaten, stofzuigers, stekkers, autodashboards;
- pijpen en buizen voor speciale doeleinden.

Naast isolatiemateriaal gaat het dus meestal om kunststof dat in contact kan komen met vonken, of hitte ten gevolge van elektriciteit. De meeste brandvertragers worden verwerkt in de volgende kunststoffen: polystyreen (PS en HIPS), polyurethaan (PUR), acrylonitril-butadien-styreen (ABS), polypropreen (PP) en polyester. Polyvinylchloride (PVC) is van zichzelf min of meer brandwerend.

Brandvertragers kunnen op twee manieren in het materiaal verwerkt worden: als additief of reactief. Als additief wordt de brandvertrager toegevoegd aan het mengsel waaruit de kunststof of de synthetische vezels worden gemaakt. Op textiel kan het worden aangebracht door middel van een hitte- of chemische behandeling. Bij reactieven gaat het om brandvertragende stoffen die chemisch gebonden zijn aan polymeren.

Voorbeelden van brandvertragers die in kunststoffen worden gebruikt, zijn de volgende:

- organobroomverbindingen;
- organochloorverbindingen;
- antimoontrioxide;
- gechloreerde organofosfaten.

Een belangrijke groep vormen de veel gebruikte organobroomverbindingen. Deze worden gebruikt in combinatie met antimoontrioxide vanwege de synergistische (elkaar versterkende) werking.

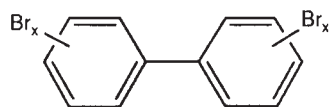
Bij textiel dat brandwerend wordt gemaakt, gaat het vaak om brandwerende kleding voor beroepssituaties waarin gevaar voor brand en explosie aanwezig is. De brandvertragers die hiervoor gebruikt worden zijn: tetrakis, pyrovatex-CP (beide organische fosforverbindingen) en zirconiumzouten. In meubelstof, matrassen, vitrage, toneelgordijnen, decoratief behang (jute/tectyl) en bekledingen in vliegtuigen kunnen als brandvertrager voorkomen: zirconiumzouten, ammoniumfosfaat en andere ammoniumzouten. De rubber (latex) onderkanten van tapijt worden vaak met aluminiumhydroxide brandwerend gemaakt.

4. Chemische indeling

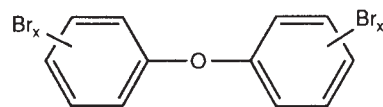
Chemisch gezien kunnen brandvertragers verdeeld worden in de volgende groepen:

- anorganische verbindingen;
- organofosforverbindingen;
- gehalogeneerde organofosforverbindingen;
- gehalogeneerde organische verbindingen.

Tot de laatste groep behoren de organobroomverbindingen PBB's en PBDO's. PBB's (polybroombifenylen) is de verzamelnaam voor een groep van verbindingen die dezelfde basisstructuur bezitten. Hetzelfde geldt voor PBDO's. Deze basisstructuren zien er als volgt uit (x varieert van 1 tot 5):



PBB's



PBDO's

5. Voorkomen en productie

Het totale verbruik in Europa van alle typen brandvertragers samen werd in 1985 geschat op 90.000 tot 100.000 ton. Het verwachte

verbruik voor 1992 is geschat op 100.000 tot 110.000 ton. De brandvertragers die in Nederland worden gebruikt zijn voor het overgrote deel afkomstig uit landen als de Verenigde Staten, België, Frankrijk en Engeland. Er is in Nederland één bedrijf, Broomchemie, dat brandvertragers produceert. Het grootste deel van de productie wordt echter geëxporteerd.

6. Milieu-aspecten en toxiciteit van broomhoudende brandvertragers

Ondanks het feit dat PBB's en PBDO's in de kunststofstructuur vastzitten, worden deze stoffen toch apart teruggevonden in het milieu. Mogelijk komen ze vrij bij de productie ervan. PBB's en PBDO's zijn aangetroffen in zeehonden, zeearenden, vissen, mosselen, slib en ook in mensenhaar. De afbreekbaarheid van deze organobroomverbindingen is zeer slecht. Hierdoor en doordat ze lipofiel zijn (goed in vet oplossen), treedt bij verspreiding in het milieu accumulatie op in organismen. De toxiciteit van PBB's en PBDO's is vergelijkbaar met die van PCB's.

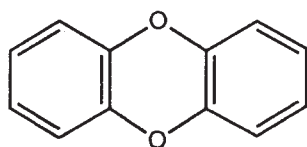
PBB's zijn acuut weinig toxisch na orale toediening (LD50 rat > 17 g/kg lichaamsgewicht). De toxiciteit neemt echter aanzienlijk toe wanneer de stof herhaalde malen wordt toegediend! PBB's veroorzaken geen irritatie van huid of ogen. PBDO's zijn weinig toxisch na opname via de mond, huid, of ademhalingswegen. Ze zijn niet irriterend of sensibiliserend voor de huid. Alleen penta-broom-difenyloxyde veroorzaakt mogelijk lichte oogirritatie. PBB's kunnen daarnaast als carcinogeen (kankerverwekkend) beschouwd worden, maar zij brengen geen blijvende schade toe aan het DNA (mutageniteit). Van PBDO's is noch carcinogeniteit, noch mutageniteit, met voldoende bewijs aangetoond.

Uit verschillende gegevens over de bioaccumulerende eigenschappen van de stoffen blijkt dat PBB's waarschijnlijk in alle diersoorten bioaccumuleren. In vissen, zwemmend in verontreinigd water, werd binnen twee weken een 10.000 maal hogere concentratie aangetroffen dan in het water. Van PBDO's wordt verwacht dat ze minder neiging hebben tot bioaccumulatie.

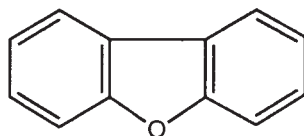
Wat betreft de toxiciteit van de bij verbranding (of verhitting; optimum tussen 500-700 °C) van broomhoudende brandvertragers

vrijkomende gebromeerde dioxines en dibenzofuranen zijn weinig gegevens bekend. Maar aangenomen wordt dat de toxiciteit vergelijkbaar is met het gechloteerde dioxine. Ter vergelijking dient het 2,3,7,8-tetrachloor-dibenzodioxine (TCDD), het meest bekende dioxine en waarschijnlijk één van de meest giftige verbindingen voor de mens op aarde, waarvan de LD50 (voor de cavia) 0,6-2 µg/kg lichaamsgewicht bedraagt. De toxiciteit van de gebromeerde dioxines ligt vermoedelijk een factor 3 lager dan die van hun gechloteerde analogen.

De basisstructuren van dibenzodioxine en dibenzofuraan zijn:



dibenzodioxine



dibenzofuraan

Aan deze basisstructuren kunnen tot 8 chloor- resp. broomatomen gesubstitueerd zijn.

7. Regelgeving en alternatieven

Het gebruik van de brandvertragers PBB's en PBDO's is omstreden. Behalve de hier reeds genoemde redenen vormen ook de giftige en corrosieve gassen, die gevormd worden als de materialen ondanks de brandwerendheid verbranden, een reden voor het zoeken naar alternatieven. Een ander probleem geldt de verwerking van PBDO's in kunststoffen. Bij het zogenaamde extrusieproces van kunststof, waarbij de met PBDO's brandvertraagde kunststofkorrels aan temperaturen tussen 250 ° en 300 °C bloot worden gesteld, kunnen de werknemers gevaar lopen en de kunststoffen gecontamineerd worden met dioxines en dibenzofuranen.

Als alternatieven kunnen dienen: andere, minder schadelijke organobroomverbindingen, brandvertragers op basis van anorganische verbindingen als aluminium- of magnesiumhydroxide of inherent brandwerende technische kunststoffen. Sommige van deze alterna-

tieven worden al toegepast. In sommige gevallen worden brandvertragers onnodig toegepast: antimoontrioxide bijvoorbeeld kan vervangen worden door het minder toxische zink-boraat.

Bij de vervanging van schadelijke organische brandvertragers door minder schadelijke anorganische verbindingen doen zich echter enkele problemen voor. Zo kan, vanwege de lage ontledingstemperatuur, aluminiumtrihydraat niet worden toegepast in polymeren, die een verwerkingstemperatuur vereisen hoger dan 200 °C. Op magnesium gebaseerde brandvertragers verdragen wel hogere temperaturen (tot 340 °C) en kunnen toegepast worden in de ommanteling van kabels. Helaas kunnen de anorganische brandvertragers niet altijd voldoen aan de internationale eisen. Deze eisen staan echter wel ter discussie.

In Duitsland is het gebruik van PBDO's sinds 1990 vergaand verminderd (PBB's worden er in het geheel niet gebruikt). Naar aanleiding van een ongeluk in de Verenigde Staten waarbij een grote hoeveelheid PBB's per ongeluk in veevoeder terecht kwam en veel mensen en dieren aan PBB's werden blootgesteld, is ook in de VS de productie van PBB's geheel stilgelegd.

In Nederland worden PBB's en PBDO's nog steeds als brandvertrager toegepast.

8. Literatuur

- A. Klingenberg, Brandvertragers, een studierapport van de Stichting Natuur en Milieu, Utrecht, april 1988.
- Evaluatierapport organobroom-brandvertragers: polybroombifenylyl- en polybroombifenyl-oxideverbindingen, Ministerie van VROM, Leidschendam, mei 1990.
- Chemische feitelijkheden nr. 012 PCB's.
- Chemische feitelijkheden nr. 011 Dioxines. (Er is een binnenkort te verschijnen aanvullende chemische feitelijkheden over Dioxines in voorbereiding).