

VLAMVERTRAGERS

Levensredders met een januskop

Televisies, computers, kleding, bouwmaterialen, autobekleding, gordijnen – er is bijna geen materiaal of er zitten wel vlamvertragers in. Ze vallen nauwelijks meer weg te denken uit ons moderne leven. Zonder hun beschermende werking zou de schade bij branden veel groter zijn. Desondanks blijven brandvertragers een keuze tussen twee kwaden: er worden ongelukken door voorkomen, maar de verbindingen zélf zijn voor mens en milieu lang niet altijd zonder gevaar. Sommige broomhoudende verbindingen verstoren bijvoorbeeld de werking van het schildklierhormoon. Deze stoffen worden zelfs teruggevonden bij dieren die in de diepe oceaan leven, wat aangeeft dat ze zich ophopen in het milieu en daardoor tot ver van de bron schade kunnen aanrichten. Onderzoekers speuren dan ook naar oplossingen om mate-

rialen brandveilig te maken zonder schade te berokkenen aan mens en milieu. Belangrijkste punt daarbij is tegengaan dat vlamvertragers in het milieu terecht komen. Een heel ander probleem is dat vlamvertragers vaak de eigenschappen verslechteren van het materiaal waarin ze zitten. Inmiddels zijn daar een paar slimme oplossingen voor bedacht.

In deze Chemische Feitelijkheid

- De Context: We kunnen niet zonder, maar soms lijken we ook niet mét vlamvertragers te kunnen leven.
- De Basis: Wat is brand en hoe vertraag je vlammen? Welke vlamvertragers kennen we en hoe werken die?
- De Diepte: Onderzoekers zijn voortdurend op zoek naar betere vlamvertragers. Wat en hoe zoeken zij eigenlijk? |

Vlamvertragers redden levens. Bij een brand geven ze mensen meer tijd om te ontsnappen doordat ze de vorming van rook en giftige gassen verminderen. Maar zijn vlamvertragers zélf wel veilig, of richten ze meer schade aan dan ze voorkomen?

Het middel en de kwaal

Nieuwjaarsnacht 2001 staat bij veel mensen in het geheugen gegrift. In Volendam brak toen een felle brand uit in een overvol café, waarbij dertien doden en meer dan 130 gewonden vielen. Vooral de kerstversiering aan het plafond had desastreuze gevolgen. De kurkdroge dennentakken vatten vliegensvlug vlam, hoogstwaarschijnlijk doordat ze niet behandeld waren met vlamvertragers. Ook de 'losse' feestkleding van de feestgangers lijkt een rol te hebben gespeeld, want die stond snel in lichtervlaai. Volgens de brandweer zouden er veel minder slachtoffers zijn gevallen als de versiering en de synthetische kleding veiliger waren geweest.

Een heel ander voorbeeld maakt dat overduidelijk: de crash die een Franse Airbus in de zomer van 2005 maakte in Toronto. Alle passagiers en bemanningsleden konden ongedeerd ontsnappen vóórdat het toestel vlam vatte. Dit werd toegeschreven aan de hoge brandveiligheidsnormen die gelden voor vliegtuigen.

Vlamvertragers kunnen dus levens en eigendommen redden. Hun principe is eenvoudig: ze verhinderen vuur of vertragen de verbreiding. Brandend materiaal mét vlamvertrager geeft bijvoorbeeld slechts een kwart van de hitte af en stoot maar eenderde van de hoeveelheid giftige gassen uit als hetzelfde materiaal zónder.



Vlamvertragers verhinderen vlamvorming en vertragen verspreiding van vuur.

Iemand heeft daardoor vijftien keer zoveel tijd om te vluchten. Geen sinecure als je bedenkt dat er in ons land jaarlijks vijftigduizend brandjes en branden plaatsvinden, waarbij in totaal tweehonderd doden vallen. Dit kost jaarlijks een miljard euro.

NEN-NORMEN

Er zijn talloze regels en normen in Nederland – maar ook in Europa en daarbuiten – voor het brandveilig maken van de leefomgeving door het toepassen van brandwerende materialen. Zo schrijft het Nederlandse Bouwbesluit nauwkeurig voor hóe brandwerend alle materialen moeten zijn die worden gebruikt bij het

bouwen van een huis. Ook de horeca heeft richtlijnen opgesteld voor de brandveiligheid van cafés en restaurants. Sinds 'Volendam' wordt bovendien streng gecontroleerd op de naleving daarvan. Beide richtlijnen baseren zich op de zogeheten NEN-normen, een set internationale veiligheidsregels. Een voorbeeld is de norm NEN-EN-ISO 6940, die voorschrijft dat een verticaal stuk textiel, zeg een gordijn, maximaal vijftien seconden mag branden en maar één minuut mag nagloeien. Een ander voorbeeld is de norm NEN-6069, die zegt dat gevangesneden cellen een brandend vuur dertig minuten lang moeten tegenhouden. Na de beruchte 'Schipholbrand' van eind 2005 heeft TNO onderzocht of de detentiecellen voldeden aan deze norm. De cellen slaagden voor de test.

Al die normen zijn er niet voor niets. In Zweden breken bijvoorbeeld jaarlijks 165 branden uit per miljoen TV's – tegenover slechts twee in de VS. Zweden kent geen regels voor het toepassen van vlamvertragers en vanwege de kosten en het gezondheidsaspect worden ze er dan ook nauwelijks gebruikt. In Amerika vindt men brandveiligheid belangrijker dan eventuele effecten op de gezondheid, waardoor daar veel meer vlamvertragers worden toegepast in televisies. Geschat wordt dat door de toepassing van vlamvertragers het

RAZENDSNELLE VUURVERSPREIDING IN TELEVISIE



Een kast van een televisietoestel vat onmiddellijk vlam en binnen enkele minuten staat het toestel volledig in brand. Als het materiaal is beveiligd met een vlamvertrager slaat een beginnende vlam niet over op de kast. Het vuur dooft en er ontstaat hoogstens smeltschade.

aantal televisiebranden in de VS met maar liefst 75% is afgenomen en het aantal doden door brand met een vijfde is gedaald.

Ook Philips heeft ooit kennis gemaakt met dit dilemma. Het elektronicabedrijf kreeg een milieucertificaat omdat de kast van een bepaalde TV geen vlamvertragers bevatte. Het Nederlandse kennisinstituut voor brandweer en rampenbestrijding, de Nibra, testte vervolgens de brandveiligheid van diverse TV-toestellen. Die van Philips was met afstand het brandgevaarlijkst. Vervolgens werd besloten toch weer vlamvertragers in de TV's te verwerken.

MAATSCHAPPELIJKE ONRUST

In scherp contrast met de voordelen van vlamvertragers staat de maatschappelijke onrust die de stoffen al jarenlang veroorzaken. Die onrust betreft vooral broomhoudende vlamvertragers. Broomverbindingen zijn zeer geschikt als vlamvertrager, omdat broom radicalen wegvangt die in een brand altijd aanwezig zijn en die

VLAMVERTRAGERS ZIJN OVERAL			
toepassing	voorbeelden	verwerking	eigenschappen
kunststofproducten 	computerbehuizingen, elektrische bedrading, printplaten, isolatiemateriaal, kunststof decoraties	toevoegen tijdens productie, of chemisch binden aan product	goedkoop, effectief in kleine hoeveelheden, goed mengen met de kunststof, goed bestand tegen water, zuur, olie en (zon)licht
bouwmaterialen 	hout	impregneren of coaten	goed doordringen in vezels (lieft eraan binden), weerbestendig
	staal	coaten	goed hechten, weerbestendig
(meubel)textiel 	gordijnen, tapijt, gewone kleding, beschermende bedrijfskleding	coaten door inspuiten of onderdempelen, toevoegen aan synthetisch textiel tijdens de productie	goedkoop, effectief in kleine hoeveelheden, goed mengen met de kunststof, goed bestand tegen water, zuur, olie en (zon)licht

het vuur op gang houden. Door ze weg te vangen dooft het vuur. Verbindingen met het element broom worden in één adem genoemd met dioxines, PCB's, pesticiden en PAK's. Stuk voor stuk geruchtmakende verbindingen, die zeer giftig zijn voor mensen en veel (kanker)slachtoffers hebben gemaakt.

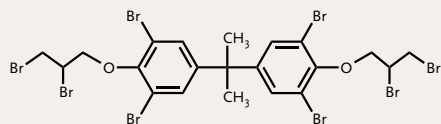
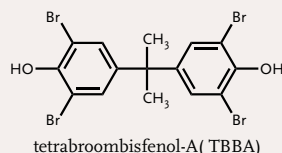
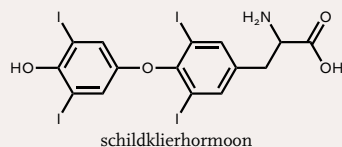
De onrust is niet terecht, haasten fabrikanten van vlamvertragers zich te zeggen. Onderzoekers maken zich evenmin al te veel zorgen, want de voordelen zijn altijd nog groter dan de nadelen. Toch zijn er geregeld negatieve berichten. Begin van dit millennium kwam bijvoorbeeld de broomhoudende vlamvertrager FR-720 van fabrikant Broomchemie Terneuzen in het nieuws. In 2001 kreeg dit bedrijf een vergunning voor de productie van deze vlamvertrager, maar vervolgens stak de toenmalige milieuminister Pronk daar een stokje voor. Volgens hem was er te weinig over het materiaal bekend om het veilig te verklaren. De chemische structuur van FR-720 lijkt op die van een andere broomhoudende vlamvertrager, tetrabroombisfenol-A (TBBA), die ervan verdacht werd giftig te zijn voor de mens. TBBA lijkt namelijk op ons schildklierhormoon, waardoor het de werking van de schildklier zou verstoren. Bij FR-720 is dat niet het geval, zo toonde onderzoek aan. FR-720 is echter beter oplosbaar in vet waardoor de verdenking ontstond dat de verbinding langer en in grotere hoeveelheden in het lichaam zou blijven. Voor het ministerie van VROM was dit voldoende aanleiding om de productie begin 2002 te verbieden. Later dat jaar werd overigens opnieuw een vergunning verleend, die

begin 2003 weer werd vernietigd door de Raad van State. Sindsdien is FR-720 dus écht verboden. Deskundigen zeggen inmiddels dat dit verbod niet had hoeven, hooguit had men beter onderzoek naar de stof moeten doen. Verschillende recente Europese studies laten zien dat ook TBBA waarschijnlijk geen hormoonverstorende werking heeft.

MEER ONDERZOEK

Begin 2005 meldde het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO) dat hexabroomcyclododecaan (HBCD), de op twee na meest gebruikte broomhoudende vlamvertrager in Europa, gevonden was in de verdwaalde bruinvisen en dolfijnen die geregeld aanspoelen op de Europese kust. HBCD wordt veel toegepast in isolatiemateriaal zoals polystyreen – beter bekend als 'piepschuim'. Het RIVO-onderzoek bewijst dat broomhoudende vlamvertragers zich door de voedselketen verspreiden. Dolfijnachtigen leven immers in de diepe oceanen. Ze hebben de verbindingen dus niet rechtstreeks binnengekregen door bijvoorbeeld te zwemmen op plekken waar producenten afval lozen, maar via hun voedsel (vis). HBCD kan schade aanrichten aan waterorganismen, maar het is nog niet bekend of het schadelijk is voor de mens. Ook in dit geval vinden deskundigen dat er snel meer informatie over HBCD verzameld moet worden. Hiervoor loopt een Europees onderzoek dat in de zomer van 2006 klaar moet zijn. De resultaten van deze risicoanalyse kunnen dan dienen om een gefundeerd advies te geven over het al of niet toestaan van de vlamvertrager.

MOLECULAIRE GELIJKENIS



Vanwege de gelijkens met het menselijk schildklierhormoon thyroxine stond de broomhoudende brandvertrager tetrabroombisfenol-A (TBBA) lange tijd in een kwaad daglicht. De verwante verbinding FR-720 werd in Nederland zelfs verboden, hoewel later bleek dat deze stof geen invloed heeft op onze hormoonhuishouding. In FR-720 is de hydroxylgroep (die samen met de broomatomen zorgt voor de herkenning aan de schildklierreceptor) namelijk geblokkeerd door een gebromeerde alkylgroep.

Voor een brand zijn **drie componenten** bepalend: brandstof, zuurstof en hitte. Haal één van die drie weg en de brand zal doven. Dit is precies wat vlamvertragers doen, maar dat kan op verschillende manieren.

Veilig vuur vertragen

Voor een brand zijn drie dingen nodig: zuurstof, een hoge temperatuur (de ontbrandingstemperatuur) en natuurlijk een brandbare stof. We noemen dat de branddriehoek. Water of koolstofdioxide kunnen nooit branden, want beide reageren niet met zuurstof. Elke verbinding die dat wél doet is in principe brandbaar. De zogeheten *Limiting Oxygen Index* (LOI) van een verbinding geeft daarbij aan hoeveel zuurstof nodig is om de brand te onderhouden. De heftige reactie met zuurstof begint trouwens pas boven de ontbrandingstemperatuur; bij katoen ligt die rond de 400 °C, bij ijzer rond de 1150 °C. Ijzer zal dus veel minder snel ontbranden dan katoen.

Saillant detail is dat een vaste stof of vloeistof zélf strikt genomen niet brandt. De 'brandstof' is het gas dat ontsnapt als het materiaal pyrolyseert (uiteenvalt door de hitte). Een goed voorbeeld is de verbranding van hout. De pyrolyse van cellu-

lose ($C_6H_{10}O_5$)_n, het grootste bestanddeel van hout, is een complexe reactie waarbij synthesesgas (een mengsel van H₂ en CO), ethanol en methanol ontstaan. Deze gassen en dampen reageren vervolgens met zuurstof tot onder andere koolstofdioxide en water, waarbij zoveel warmte vrijkomt dat de brand zich kan voortzetten. Hoe goed een materiaal brandt als het eenmaal vlam heeft gevat, hangt af van meerdere factoren. Wanneer er bijvoorbeeld veel zuurstof in en om het materiaal kan komen, zoals bij luchtige kleding, zal dit de brand versnellen.

AFSLUITENDE LAAG

Een brand doven betekent simpelweg dat je één van de componenten uit de branddriehoek moet wegnemen. Je kunt bijvoorbeeld een brand blussen met een deken, bluspoeier of koolzuurschuim. Met al deze middelen haal je de zuurstof weg van de brandhaard. Veel vlamvertra-



Een vuur dooft als niet wordt voldaan aan één van deze drie basisvoorwaarden.

gers doen in feite hetzelfde: zij vormen bij verhitting grote hoeveelheden niet-brandbare gassen, zoals stikstofoxiden. Deze gassen sluiten vervolgens de zuurstoftoevoer naar de brand af, waardoor de vlammen doven.

Een andere mogelijkheid om te voorkomen dat er zuurstof bij het brandbare materiaal komt is het vormen van een beschermende laag. Vlamvertragers die op deze manier werken, worden vaak als coating aangebracht. Die coating ondergaat bij verhitting een chemische reactie, waarbij een laagje kool of een glasachtige afsluitende laag ontstaat. Voorbeeld van dergelijke vlamvertragers zijn de zogeheten intumescentieverbindingen: door een combinatie van stikstof en fosfor vormen zij bij brand een schuimachtige laag op het onderliggende materiaal.

AFKOELEN

Het wegnemen van zuurstof gaat in de praktijk vaak gepaard met het verlagen van de temperatuur – het tweede ingrediënt van een brand. Denk maar aan bluswater of koolzuurschuim. Tegelijk met het afsluiten voor zuurstof koelen zij het brandende materiaal af, waardoor de

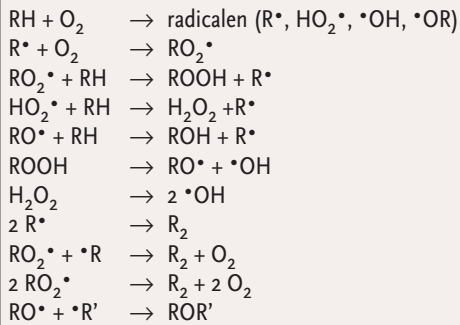
VIER CHEMISCHE KLASSEN

naam	voorbeelden	kenmerken
anorganische vlamvertragers	aluminiumhydroxide, antimoontrioxide, magnesiumhydroxide, borax, tinverbindingen	vaste stoffen, worden gemengd met het brandbare materiaal
organische vlamvertragers	broom- en chloorhoudende verbindingen (TBBA, HBCD, deca-BDE)	vaste stoffen of vloeistoffen, worden gemengd met het materiaal of door een chemische reactie gebonden (bijvoorbeeld aan polymeren)
fosforverbindingen	anorganische verbindingen (rode fosfor of ammonium polyfosfaat) en organische verbindingen (alkyl- of arylfosfaten, gehalogeneerde fosfaatesters)	meestal vloeistoffen
stikstofverbindingen	melamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine, C ₃ H ₆ N ₆) en varianten	vaste stoffen

Er bestaan ruim tweehonderd commercieel beschikbare vlamvertragers, die zijn ingedeeld in chemische klassen. Soms is een combinatie van verschillende verbindingen de enige mogelijkheid om de gewenste eigenschappen te krijgen. De stoffen werken dan synergetisch: het eindproduct (som) werkt beter dan de afzonderlijke delen.

KETTINGREACTIE

De verbranding van een stof wordt ook wel 'thermo-oxidatieve degradatie' genoemd. Het mechanisme is een radicaalreactie. Voor koolwaterstoffen, zoals kunststoffen, hout en textiel, verloopt die radicaalreactie schematisch op de volgende manier:



brand dooft. Tal van vlamvertragers werken op deze manier. Wanneer bijvoorbeeld aluminiumhydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) of magnesiumhydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) pyrolyseren vormen ze water dat de brandhaard koelt. Deze verbindingen ontleden bovendien *endotherm*: ze onttrekken warmte aan de omgeving. Ook stikstofverbindingen werken op deze manier koelend op een brand.

Intumescentie betekent letterlijk het schuimen en zwellen van een plastic bij hoge temperaturen. Voor vlamvertragers wordt dit principe gebruikt in speciale coatings die bij brand een afsluitende laag vormen (in dikte variërend van een millimeter tot zelfs tien centimeter) waardoor het onderliggende materiaal niet meer kan branden. Een intumescentie-systeem bestaat uit vier componenten.



- **schuimvormer** (bijv. melamine) die bij verhitting gas produceert.
- **verbinding** (bijv. ammonium polyfosfaat) die bij verhitting een zuur vormt dat de koolstofbron dehydrateert om de vorming van kool te versnellen.
- **koolstofbron** (bijv. pentaerythrol) om dit gas te 'vangen' en een luchtige koollaag te vormen.
- **hars** om de componenten te binden in een coating.

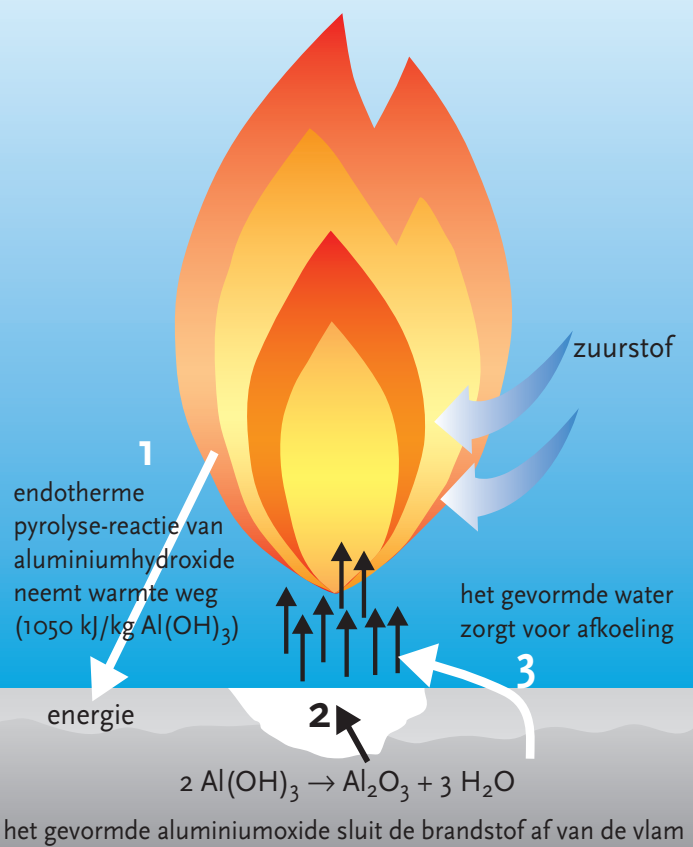
Een andere mogelijkheid voor het wegemen van hitte is het toevoegen van een grote hoeveelheid vlamvertragende vulstoffen, zoals talk, glasvezel of microballetjes. Dit gebeurt veel bij kunststoffen. De warmtecapaciteit van het polymeer wordt hierdoor verhoogd, zodat het materiaal meer energie (warmte) kan opnemen zonder dat daadwerkelijk de temperatuur stijgt. Daardoor duurt het langer voordat de ontbrandingstemperatuur is bereikt.

RADICALEN REMMEN

De efficiëntste manier om een brandstof weg te nemen is via een chemische reactie die ingrijpt op het verbrandingsproces. De vlamvertrager reageert dan met een tussenproduct in de verbranding, waardoor vervolgreacties niet meer kunnen plaatsvinden. Koolwaterstoffen verbranden vaak via een kettingreactie van radicalen, verbindingen met een ongepaard elektron die ontstaan als een koolwaterstof reageert met een zuurstofmolecuul. Deze radicalen kunnen ieder weer meerdere nieuwe radicalen produceren, waardoor een kettingreactie ontstaat. Broomhoudende vlamvertragers onderbreken de radicaalreactie doordat ze een broomradicaal afsplitsen. Dit broomradicaal reageert sneller met de radicalen dan ze met elkaar kunnen reageren en vormt daardoor een niet-reactieve verbinding. De ketting wordt zo onderbroken. Het broom kan ook met de brandbare gasen reageren tot een niet brandbare verbinding.

Tenslotte bestaan er vlamvertragers die niet zozeer één van de drie ingrediënten van een brand wegnemen om de vlammen te doven, maar die de gevolgen of de verspreiding van een brand beperken. Een polyolefine gaat bijvoorbeeld snel druppelen als het heel heet wordt. Als die druppels nog branden verspreiden ze snel het brandgevaar. Een vlamvertrager moet er dan voor zorgen dat de stevigheid van het polyolefine verbetert, zodat het niet meer druppelt. Dit is bijvoorbeeld mogelijk met een intumescentiesysteem.

DRIE VLIEGEN IN ÉÉN KLAP

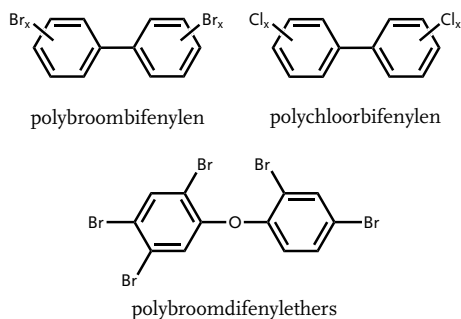


Een eenvoudige manier om brand te vertragen is het verdunnen of wegemen van de brandstof. Een beschermklaag die de zuurstoftoevoer van de brandhaard afsnijdt werkt *en passant* op deze manier, want er kunnen dan niet langer brandbare gassen uit het materiaal ontsnappen. Geen zuurstof erin, geen brandstof eruit. Het omgekeerde is ook mogelijk: een vlamvertrager verlaagt dan het smeltpunt van bijvoorbeeld een plastic, waardoor de polymeer (lees: de brandstof) juist wegvloeit van de warmtebron. Voorbeelden van vlamvertragers die op deze manier werken zijn halogeenhoudende vlamvertragers met broom en chloor en sommige fosforhoudende verbindingen.

Grootste nadeel van sommige vlamvertragers is dat ze schadelijk kunnen zijn voor mens en milieu. Onderzoekers proberen veilige **nieuwe verbindingen** te maken die bovendien goedkoper en makkelijker te verwerken zijn.

Speuren naar betere. alternatieven

Na aluminiumhydroxide vormen broomhoudende verbindingen de grootste groep vlamvertragers. Het zijn ook de meest beruchte vlamvertragers. Reden daarvoor is dat een verouderd en niet meer toegepast type broomhoudende vlamvertrager, de PBB's, erg lijkt op PCB's (polychloorbifenylen) die zich ophopen in het milieu en erg giftig zijn voor de mens. Sommige PCB's hebben een dioxine-achtige werking.



Polybroomdifenylothers (PBDE's) vormen een klasse broomhoudende brandvertragers die momenteel ter discussie staat. De verbindingen zijn niet acuut giftig, maar op de langere termijn vertoont bijvoorbeeld penta-BDE bij proefdieren wel neurotoxiciteit en beïnvloedt het de schildklierfunctie en de synthese van sekshormonen. Dat gebeurt echter pas bij veel hogere doses dan die waaraan mens en dier blootgesteld worden. Een aantal PBDE's, waaronder penta- en octa-BDE is onlangs van de markt gehaald nadat was aangetoond dat ze in relevante concentraties accumuleren – bijvoorbeeld in zeehonden, zeearenden, vissen, mosselen, slib en mensenhaar. Eén PBDE-variant, deca-BDE, is nog wel toegestaan. De verbinding wordt slechts in kleine hoeveel-

heden opgenomen in het lichaam doordat het molecuul te groot is om celmembranen te passeren. Bovendien bedraagt de halfwaardetijd slechts twee weken.

Een andere klasse broomhoudende vlamvertragers is afgeleid van Bisfenol A. TBBA (tetrabroombisfenol A) vertegenwoordigt de helft van de markt voor broomhoudende vlamvertragers met 170.000 ton wereldwijd in 2004. De stof heeft een chemische structuur die lijkt op die van het schildklierhormoon. TBBA wordt echter in het lichaam snel omgezet in een glucuronide dat wateroplosbaar is en wordt uitgescheiden. TBBA wordt tegenwoordig meestal als gebromeerd epoxy-oligomeer toegepast. De stof zelf is nog maar in weinig materialen aanwezig.

POLYMEREN

Eén van 's werelds grootste producenten van broomhoudende vlamvertragers is ICL-IP (Industrial Products), het moederbedrijf van het Nederlandse Broomchemie in Terneuzen. Vooral in plastics doen broomverbindingen het goed. Ze zijn zeer stabiel bij hoge temperatuur, ze veranderen het minst aan de eigenschappen van het plastic waaraan ze worden toegevoegd en die plastics zijn ook nog eens makkelijk te recycleren. Tenslotte hebben ze een goede verhouding tussen prijs en kwaliteit.

ICL-IP wil met onderzoek naar alternatieven voor de broomhoudende vlamvertragers proberen bestaande problemen het hoofd te bieden. Het is vooral belangrijk een niet schadelijke, goedkope vlamvertrager te ontwikkelen die de eigenschappen van het plastic, waar het in wordt toegepast, niet verslechtert. ICL-IP bedacht daartoe een heel nieuw type vlamvertrager door polymeren te maken

van de bestaande verbindingen. Dat heeft een aantal voordelen. Zo is een polymere vlamvertrager slecht oplosbaar in water, waardoor de verbinding niet snel uit een kunststof gespoeld zal worden door bijvoorbeeld regen. Daardoor komt er maar weinig van in het milieu terecht. En zelfs al zou er wat van het polymeer in voedsel of water belanden, dan zijn de verbindingen te groot om in cellen door te kunnen dringen. Ze kunnen daar dus ook geen schade aanrichten.

Een tweede voordeel is dat een polymere vlamvertrager veel beter mengt met het plastic waar hij in zit. Dat is immers óók een polymeer. Daardoor kan zo'n vlamvertrager niet naar het oppervlak migreren, het zogenaamde 'blooming'. Het materiaal zal minder lekken en de eigenschappen van de kunststof verbeteren erdoor.

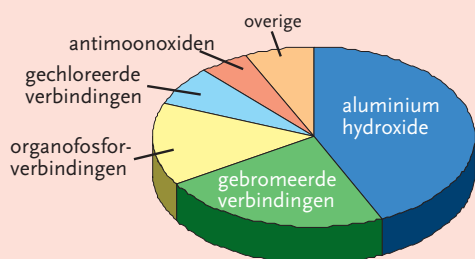
Voorbeelden van zo'n nieuw polymeer zijn gebromeerd polystyreen en diverse polymeer-varianten van TBBA en FR-720. Beide worden inmiddels toegepast, onder andere in polyamides, PET en ABS rub-

BRANDWEREND PAK



Tegenwoordig worden tal van nieuwe materialen ontwikkeld die brandwerend zijn. Bijvoorbeeld de zogeheten *Nomex*-vezels, een Kevlar-achtig materiaal waarvan de beschermende pakken van brandweermannen en piloten gemaakt zijn.

VLAMVERTRAGERS IN CIJFERS



Het gebruik van vlamvertragers wereldwijd in 2001. In totaal ging het om 1,2 miljoen ton, met een marktwaarde van bijna 2 miljard dollar.

ber. De werking van polymere broomhoudende vlamvertragers is net als bij hun laag-moleculaire familieleden gebaseerd op het wegnemen van radicalen tijdens de verbrandingsreactie.

ZONDER BROOM

Een relatief nieuwe ontwikkeling zijn stikstofhoudende organische verbindingen. DSM bracht in 1998 bijvoorbeeld de vlamvertrager *Melapur 200* op de markt, een melaminepolyfosfaat dat speciaal ontwikkeld is voor thermoplastische toepassingen. Zo wordt het gebruikt in glasvezelversterkt polyamide-66 (nylon), in elektrische en elektronische apparatuur, of in epoxyharsen. Voordeel van *Melapur 200* boven eerdere vlamvertragers voor deze toepassingen is de kleur en vooral het feit dat het geen organo-broomverbindingen zijn. Men claimt dan ook dat deze vlamvertrager niet schadelijk of giftig is.

De werking van *Melapur 200* is gebaseerd op intumescentie. Wanneer een

materiaal van dit type aan vlammen wordt blootgesteld, vormt zich koolstof die tegelijkertijd opschuimt. Hierdoor ontstaat een isolerende laag. Vlamvertragers op basis van melamine kunnen ook worden toegepast in combinatie met fosforbevattende additieven, zoals ammonium polyfosfaat. Overigens verkocht DSM in 2002 *Melapur* aan Ciba, dat nu meerdere varianten ervan produceert. Die worden vooral verkocht aan de auto-industrie en de elektronica-sector. Voor zover bekend zijn er met deze melamine-achtige vlamvertragers nog geen studies gedaan naar bioaccumulatie.

PLATTE NANOPLAATJES

Veelbelovende nieuwe vlamvertragers zijn de zogeheten nanocomposieten, kleine kleideeltjes van bijvoorbeeld silica, aluminosilicaat of montmorilloniet. Deze nanodeeltjes zijn platte plaatjes van een nanometer dik en ongeveer 500 nanometer lang en breed – ze hebben relatief gezien dus een heel groot oppervlak. Nanocomposieten zijn zogeheten ‘passieve’ vlamvertragers. Ze gaan geen chemische reactie aan en doven een vlam niet. Ze vertragen alleen het brandproces. Geheel onbrandbaar is zo'n systeem dus niet. Nanocomposieten zullen altijd gebruikt moeten worden in combinatie met actieve brandvertragers, zoals magnesiumhydroxide.

Wanneer een polymeer met nanoplaatjes is gemengd zullen de brandbare gassen die bij verhitting vrijkomen om de plaatjes heen moeten gaan. Daardoor worden ze vertraagd, waardoor er per tijdseenheid minder gassen vrijkomen en het materiaal dus minder heftig brandt. In feite wordt de gasaanvoer een beetje

ONVERTEERBAAR

De belabberde reputatie van sommige vlamvertragers is te wijten aan drie eigenschappen:

- **Persistentie** houdt in dat verbindingen niet zomaar worden afgebroken in het milieu. Ze hebben daardoor een lange halfwaardetijd (de tijd die verstrijkt voordat de helft van een stof is verdwenen).
- **Bioaccumulatie** betekent dat verbindingen zich via de voedselketen ophopen, bijvoorbeeld in lichaamsvetten. Stoffen worden in dit geval door een bepaald organisme sneller opgenomen dan afgebroken. Deze eigenschap hangt samen met een hoge persistentie (een organisme heeft dan langer de tijd om een stof op te nemen) maar is niet hetzelfde. De stofwisseling van het organisme bepaalt immers wat er met zo'n verbinding gebeurt.
- **Toxiciteit** betekent eenvoudigweg giftigheid, waarbij het belangrijk is te weten hoeveel van de stof de giftige werking veroorzaakt. Keukenzout heeft bij ratten bijvoorbeeld een LD₅₀ van vier gram per kilo lichaamsgewicht (de helft van alle ratten sterft bij het innemen van die hoeveelheid zout). De LD₅₀ van het dioxine TCDD bedraagt één microgram per kilo, zeer giftig dus. Niet alle dioxines zijn overigens zo giftig. |

‘dichtgedraaid’. De nanodeeltjes zijn daarnaast aan het oppervlak behandeld met een onbrandbare organische verbinding die bij verhitting een stabiele grafietlaag vormt. Dit zorgt ervoor dat brandbare gassen niet meer vrij kunnen komen en sluit het polymeer bovendien af van zuurstofaanvoer.

Nanodeeltjes kunnen met verschillende soorten kunststoffen gemengd worden, onder andere polyamides, polyolefinen, vinylen, polycarbonaten, epoxies, acrylen en polyurethaan. In PVC worden ze al toegepast. Het bijzondere is dat de eigenschappen van de kunststof vaak zelfs verbeteren na toevoegen van nanodeeltjes als vlamvertrager – in tegenstelling tot wat andere vlamvertragers bewerkstelligen. Een coating van nanocomposieten kan gebruikt worden om metalen af te dekken en brandwerend te maken voor toepassing in lucht- en ruimtevaart. Nadeel is wel dat nanocomposieten kostbaar zijn en nog te duur voor toepassing in bijvoorbeeld de textielindustrie. Er is weinig bekend over de veiligheid van deze nanomaterialen. |

REGELGEVING



Het is wettelijk vastgelegd welke vlamvertragers wel en niet toegestaan zijn. Verder zijn er afspraken gemaakt over vlamvertragers die liever niet meer gebruikt moeten worden, maar die nog niet verboden zijn. De wetgeving richt zich voornamelijk op halogeenhoudende vlamvertragers. Sinds 2004 is het gebruik van een aantal broomhoudende vlamvertragers



verboden in Nederland. Het gaat om polybroomfenylen (PBB's) en de zogenaamde polygebromeerde difenylethers (penta- en octa-BDE). Deze waren sinds 1995 al niet meer in productie in Europa. De enige stof uit de laatste klasse die nog is toegestaan is deca-BDE. Vanaf 1 juli 2006 is de aanwezigheid van deze stoffen ook verboden in nieuw elektronische materialen en elektrische apparaten.

Het verzamelen van afval waarin vlamvertragers voorkomen is eveneens een belangrijk punt. Sinds begin 2003 heeft de Europese Commissie een richtlijn gepubliceerd waarin onder andere de gescheiden inzameling verplicht wordt gesteld van elektrische en elektronische apparatuur met broomhoudende vlamvertragers. |

Meer weten

AANBEVOLEN LITERATUUR

- Marleen Kamperman: Rapport Chemische en fysische brandweermannen, Chemiewinkel Groningen (2000)
- Rachel Cahill, Louise Summerton, James Clark: Rapport Green chemistry and the producer, Clean Chemical Technology, (2005)
- Orit Manor, Pierre Georlette: Flame retardants and the environment, Speciality Chemicals Magazine, september 2005
- VROM regeling FR-720 WMS, Staatscourant 5 maart 2002, nr. 45, p24

AANBEVOLEN WEBSITES

- www.brandveilig.com
- Bromine Scientific European Forum: www.bsef.com
- European Flame Retardants Association: www.cefic-efra.com
- Nederlands Instituut voor Brandweer en Rampenbestrijding Nibra: www.nibra.nl
- ICL-IP: www.icl-ip.com
- Kennislink over HBCD: www.kennislink.nl/web/show?id=129554 en over brand: www.kennislink.nl/web/show?id=106992
- NEN normen: www.nen.nl

VOOR OP SCHOOL

1. Een vlamvertrager is wat anders dan een brandwerend materiaal zoals asbest. Noem twee verschillen tussen vlamvertragers en brandwerend materiaal.
2. Asbest is een mineraal (silicaat) dat voornamelijk uit silicium en zuurstof bestaat. Waarom is asbest een brandwerend materiaal? Andere SiO_4 -verbindingen zijn pyroxanen en amfibolen (zie <http://ist-socrates.berkeley.edu/~eps2/wisc/Lectr5.html>) Vergelijk de structuur van deze pyroxanen met die van kevlar (zie www.rjclarkson.demon.co.uk/candrand/polymerisation.htm). Geef twee verschillen en een overeenkomst tussen beide structuren.
3. Waar kies je voor? Meer vlamvertragers in het milieu en in



je lichaam en minder 'televisiedoden' door televisiebranden – of andersom?

4. Geef aan welke karakteristieke groepen in het menselijk schildklierhormoon thyroxine zorgen voor de (receptor)gelijkenis met TBBA.
5. Waardoor zijn de broomhoudende brandvertragers biologisch slecht afbreekbaar?
6. Waardoor zijn veel brandvertragers goed oplosbaar in vetten?
7. Aluminiumhydroxide is een veelgebruikte vlamvertrager die vaak aluminiumtrihydraat (ATH) wordt genoemd. Geef een verklaring voor deze naamgeving die volgens de chemische nomenclatuur onjuist is. Geef de vergelijking van de ontledingsreactie van aluminiumhydroxide. Een van de producten is water. Hoe groot is de reactiewarmte van deze endotherme reactie?
8. Vlamvertragers werken vaak als radicaalvangers. Verbrandingsreacties met zuurstof vinden plaats via radicalen. Zuurstof is een diradicaal dat via een initiatiereactie waterstofradicalen 'steelt' van alkanen. Propagatiereacties zorgen voor brand. Geef aan hoe radicaalreacties verlopen via initiatie, propagatie en terminatie. Beschrijf de rol van vlamvertragers.
9. Noem minimaal vier voorwaarden waaraan een vlamvertrager voor gebruik in een televisiekast moet voldoen.
10. Wat is het onderscheid tussen verbranding en oxidatie?

COLOFON

Chemische Feitelikheden: actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt drie maal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

Redactie:

Alexander Duyndam (C2W)
Marian van Opstal (Bèta Communicaties)
Arthur van Zuylen (Bèta Communicaties)
Gerard Stout (Noordelijke Hogeschool Leeuwarden)

Basisontwerp: Menno Landstra

Redactie en realisatie:

Bèta Communicaties
tel. 070-306 07 26
betacom@planet.nl

Uitgever:

Roeland Dobbelaer
Bèta Publishers
Postbus 249, 2260 AE Leidschendam
tel. 070-444 06 00
fax 070-337 87 99
info@betapublishers.nl

Abonnementen opgeven:

Abonnementenland
De Trompet 1739, 1967 DB Heemskerk
tel. 0251-31 39 39
fax 0251-31 04 05
aboservice@aboland.nl

Abonnementen kunnen elk moment ingaan. Abonnementen worden automatisch verlengd tenzij vóór 1 november van het lopende jaar een schriftelijke opzegging is ontvangen.

Abonnementen:

• papieren editie en toegang tot digitaal archief op internet: eerste jaar (inclusief verzamelmap): € 90,-
KNCV- en KVCV-leden: € 80,-
tweede jaar en verder: € 56,-
KNCV- en KVCV-leden: € 46,-

• alleen toegang tot digitaal archief op internet: eerste jaar: € 70,-
KNCV- en KVCV-leden: € 60,-
tweede jaar en verder: € 45,-
KNCV- en KVCV-leden: € 40,-

VLAMVERTRAGERS

editie 49
nummer 224
april 2006

Met dank aan:

- Prof. dr. Martin van den Berg IRAS afdeling Toxicologie m.vandenbergh@iras.uu.nl
- Lein Tange Eurobrom B.V. ICL-IP tangel@eurobrom.icl-ip.com
- Dr. Remko Bezemer Biobased Products, Wageningen UR remko.bezemer@wur.nl
- Dr. Frans Paap TNO Bouw f.paap@bouw.tno.nl