

Analyserapport for brom i elektronikdele

Vagn Nielsen og Ivan Christensen
Teknologisk Institut

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

INDHOLD	3
SAMMENFATNING	5
SUMMARY	7
1 BAGGRUND OG FORMÅL	8
2 BROMINDHOLD I PLAST - OG ELEKTRONIKDELE	9
3 RESULTATER AF MATERIALEANALYSER	10
4 UNDERSØGELSESMETODER	14

Bilag A

Bilag B

Bilag C

Sammenfatning

Der er i 8 ud af 16 indkøbte husholdningsapparater fundet plastdele med indhold af bromerede flammehæmmere.

Der er stor spredning på bromindholdet i de forskellige plasttyper. Der er fundet bromindhold fra 0,02 vægt% til 9,6 vægt%.

Detektionsgrænsen for brom og antimon er 0,01 vægt%.

I de 3 varmeblæsere, som er undersøgt, er der fundet brom og antimon i alle plastdelene, som er anvendt i konstruktionerne.

I de øvrige apparater er der tale om små emner med indhold af brandhæmmere, og i de fleste tilfælde er det elektriske komponenter eller emner tæt på varme flader.

Summary

In 8 out of 16 purchased household appliances plastic parts containing brominated flame retardants were found.

The bromine content of the various types of plastics differs considerably, varying from 0.02 weight% to 9.6 weight%.

The detection limit for bromine and antimony is 0.01 weight%.

The 3 fan heaters analysed showed bromine and antimony in all the plastic parts used for the constructions.

In the other appliances it was small units with a content of flame retardants. In most cases it was electric components or units close to hot surfaces.

1 Baggrund og formål

Bromerede flammehæmmere anvendes som brandhæmmere i en lang række forskellige produkter som fx tekstiler, computerskærme og husholdningsapparater. De bromerede flammehæmmere indeholder primært kulstof, hydrogen og brom. Nogle af stofferne opkoncentreres i fødekæden og er under mistanke for at være både kræftfremkaldende og hormonforstyrrende.

Undersøgelsen viser indholdet af brom og antimon i produkterne. Men det er ikke undersøgt, hvilke brandhæmmere stofferne kommer fra.

Miljøstyrelsen har ønsket undersøgt en række elektronikdele og husholdningsapparater for indhold af bromerede flammehæmmere. Ved udvælgelse af apparater har Jacob Maag, Cowi, fungeret som konsulent for Miljøstyrelsen. De udvalgte apparater blev indkøbt af Teknologisk Institut, Kemiteknik, Århus, hvor analyse for indhold af brom ved røntgenteknik blev foretaget. Forinden havde Nils Nilsson, Teknologisk Institut, Miljø- og affaldsteknik, udarbejdet et notat om brom i elektronikdele, som konkluderede, at væsentlige indhold af brom i plast fra husholdningsapparater hidrørte fra komponenter tilsat plasten med det formål at virke brandhæmmende.

2 Bromindhold i plast- og elektronikdele

Som forprojekt til den praktiske undersøgelse af indhold af brom i indkøbte apparater blev udført en undersøgelse af bromerede forbindelser i plast- og elektronikdele. Undersøgelsen var baseret på den opsamlede viden om plast på Teknologisk Institut samt på litteraturstudier.

Undersøgelsen konkluderede, at bromerede forbindelser udelukkende blev tilsat plast for at mindske brændbarheden af plasten. De bromerede forbindelser kunne inddeles i to typer: 1) Forbindelser tilsat plasten og 2) forbindelser indbygget i selve plastpolymeren.

Undersøgelsen er beskrevet i bilag C.

3 Resultater af materialeanalyser

De undersøgte apparater omfatter 2 strygejern, 2 kaffemaskiner, 3 varmeblæsere, 2 frituregryder, 2 kogepander, 2 food processorer, 2 brødrister og 1 varmetæppe.

En oversigt over undersøgte apparater findes i bilag B.

Enkeltdelen i apparaterne, som det fremgår af resultatskemaet, blev undersøgt for indhold af brom og antimon.

Der er i cirka halvdelen af de undersøgte apparater fundet brom i plastmaterialerne.

I bilag A, side 1-16, er der fotos af alle apparaterne med billeder af adskilte dele og angivelse af nogle af elementerne.

Det er, som formodet, i de dele af apparaterne, hvor der kan forventes de højeste temperaturer, at der findes bromerede flammehæmmere.

I skemaet findes resultaterne fra analyserne. Detektionsgrænserne for brom og antimon var 0,01 vægt%.

resultatskema

Prøvemærke og –navn	Undersøgte dele	Indhold af brom vægt%	Indhold af antimon vægt%
1. Idé-Line strygejern	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01
	Regulering shåndtag	< 0,01	< 0,01
	Ledningsholder på varmesål	0,1	1,5
2. Braun Proglide strygejern	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01
	Plast ved varmesål	< 0,01	< 0,01
3. Melitta Look Fun kaffemaskine	Blå yderplast	< 0,01	< 0,01
	Sort inderplast	< 0,01	< 0,01
	Afbrydersokkel	9,6	3,7
	Dæksel over sokkel	< 0,01	< 0,01
4. Braun kaffemaskine	Hvid yderplast	< 0,01	< 0,01
	Kontakt ydre sort	< 0,01	< 0,01
	Kontakt indre	< 0,01	< 0,01
5. Galax varmeblæser	Front og bagside ved varmeblæser	1,3	< 0,01
	Hovedkontakt, gråhvid	7,7	4,7
	Fordelerenhed for el	0,3	1,4
	Fodstykke	1,3	< 0,01
	Holder for hovedkontakt	< 0,01	< 0,01
6. OBH varmeblæser	Ydre kabinet, lys	8,3	2,6
	Ydre kabinet, mørk	0,6	0,3
	Fanblad	6,1	1,9
	Grå regulator	6,4	4,2
	Håndtag	8,5	2,6
7. Idé-Line varmeblæser	Ydre kabinet	4,0	1,3
	Hovedafbryder	0,02	0,01
	Fordelerenhed	5,2	2,9
	Hvid dækplade	3,4	1,2

Prøvemærke og –navn	Undersøgte dele	Indhold af brom vægt%	Indhold af antimon vægt%
8. Moulinex Olea frituregryde	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01
	Bund ved varmelegeme	< 0,01	< 0,01
	Hovedkontakt	< 0,01	< 0,01
	Gult håndtag	< 0,01	< 0,01
9. OBH frituregryde	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01
	Lysegrå låg	< 0,01	< 0,01
	Bred grå ring	< 0,01	< 0,01
	Smal grå mellemring	6,3	2,8
10. OBH kogekande	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01
	Indv afbryderkontakt	< 0,01	< 0,01
	Kontaktforbindelse til varmelegeme	< 0,01	< 0,01
11. Tefal kogekande	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01
	Grå kontaktafbryder	< 0,01	< 0,01
	Plast med kontakt til varmelegeme	< 0,01	< 0,01
12. Philips Facilio food processor	Plast omkring motor	< 0,01	< 0,01
	Gullig plast	< 0,01	< 0,01
	Brun top	< 0,01	< 0,01
	Reg.enhed i top	< 0,01	< 0,01
	Printplade ved motor, stor	1,8	0,05
	Printplade ved motor, lille	2,3	0,05
13. Moulinex Masterchef 350	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01
	Printplade	< 0,01	< 0,01
	Plastdele på print	< 0,01	< 0,01
	Afbryder	< 0,01	< 0,01
14. OBH brødrister	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01

Prøvemærke og –navn	Undersøgte dele	Indhold af brom vægt%	Indhold af antimon vægt%
	Grå bund	< 0,01	< 0,01
	Printplader	< 0,01	< 0,01
	Kontakthåndtag	< 0,01	< 0,01
	Brunt afstandsstykke	6,6	2,5
	Lysegrå plast	2,2	2,2
	Mørkegrå plast	4,0	2,6
15. Moulinex brødrister	Ydre kabinet	< 0,01	< 0,01
	Printplade	< 0,01	< 0,01
	Plast om fjedermekanisme	< 0,01	< 0,01
16. OBH varmetæppe	Textilvattering	< 0,01	< 0,01
	Kontaktenhed	< 0,01	< 0,01

4 Undersøgelsesmetoder

De udvalgte husholdningsapparater blev adskilt og materialerne udtaget af yderkabinet, printplader, hvor de findes, afbrydere og andre elektriske dele samt plast med direkte kontakt til varmeoverflader.

Ved den første screening af de udtagne dele er der fundet en del større og mindre plastdele med indhold af brom og antimon. Til denne screening er der anvendt et Philips EDAX PV9100/9500 energidispersiv røntgenfluorescens spektrofotometer.

Ved denne relativt hurtige screening var det muligt at sortere plastdele, indeholdende bromerede flammehæmmere, fra til yderligere kvantitativ analyse ved brug af elementaranalyse og analyse på plane emner med Philips PV2400 bølglængdedispersiv røntgenfluorescens spektrofotometer.

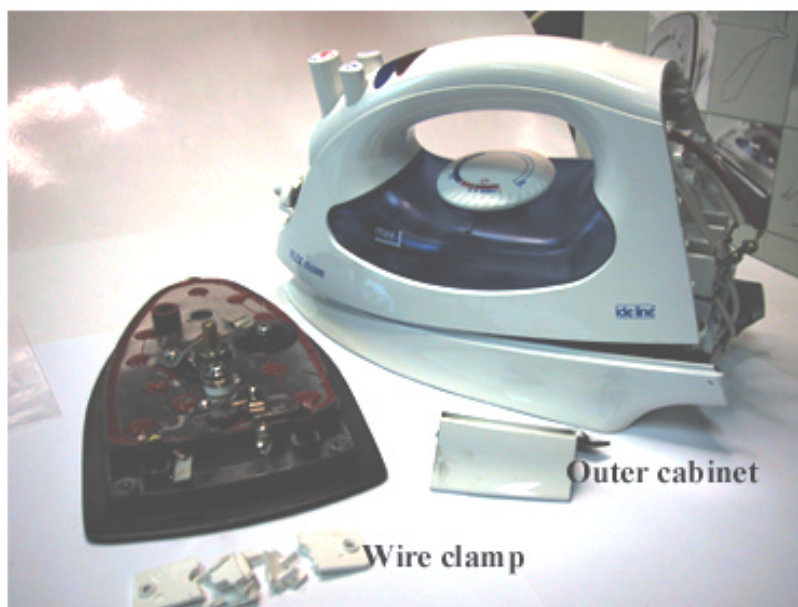
Ud fra disse resultater blev der gennemført en kalibrering af EDAX, hvorved emner med former andet end plane flader kan analyseres kvantitativt for brom og antimon.

Som følge af emnernes form og fx indhold af calcium (Ca) i plasten, der giver overlap i analysen for antimon ved EDAX, er de angivne resultater for antimon behæftet med en spredning på op til 25% rel. Præcisionen på bromværdierne er 10-15% rel.

Bilag A

De følgende sider, der udgør bilag A, viser fotos af de undersøgte produkter.

Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-1 Ide-Line Flex Steam Iron



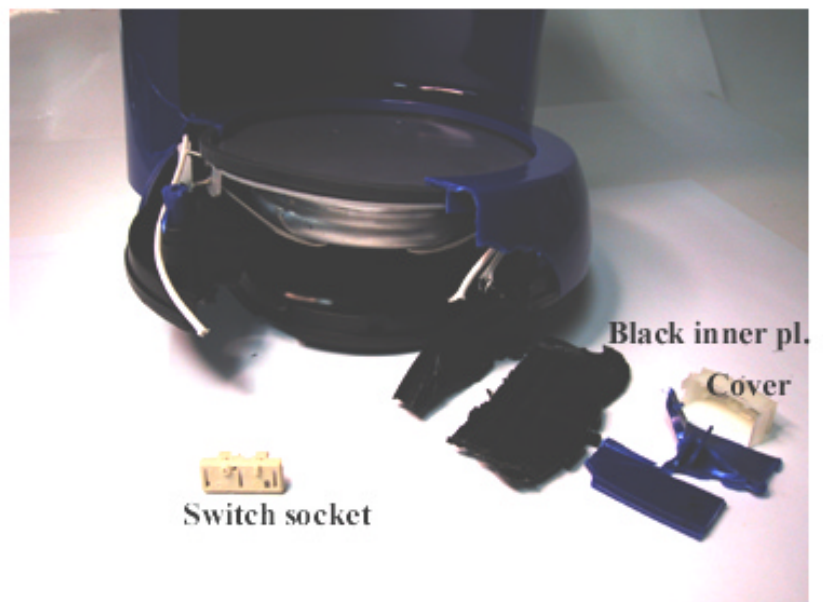
Project: Bromine in Electronoc Parts
Encl. A-2 Braun Proglide Jet Iron



Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-1a Melitta Look Fun coffee machine



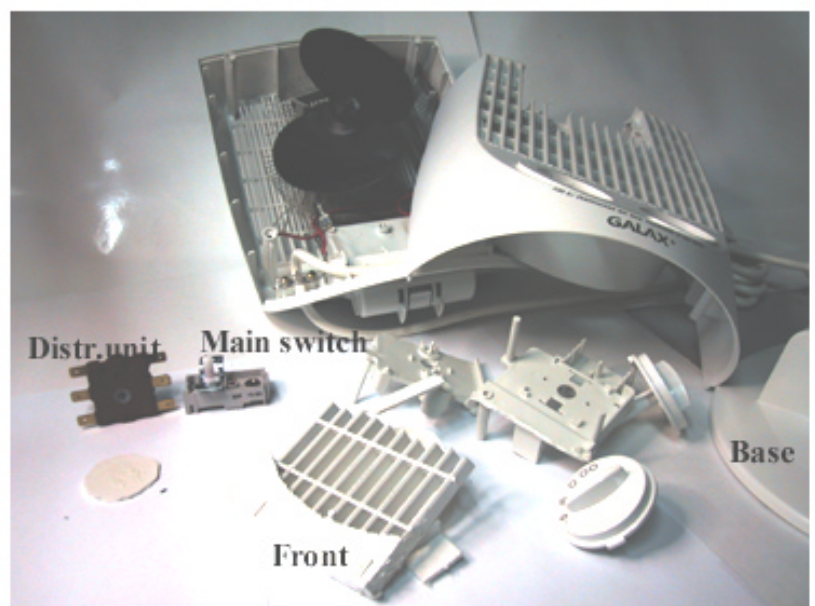
Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-1b Melitta Look Fun coffee machine



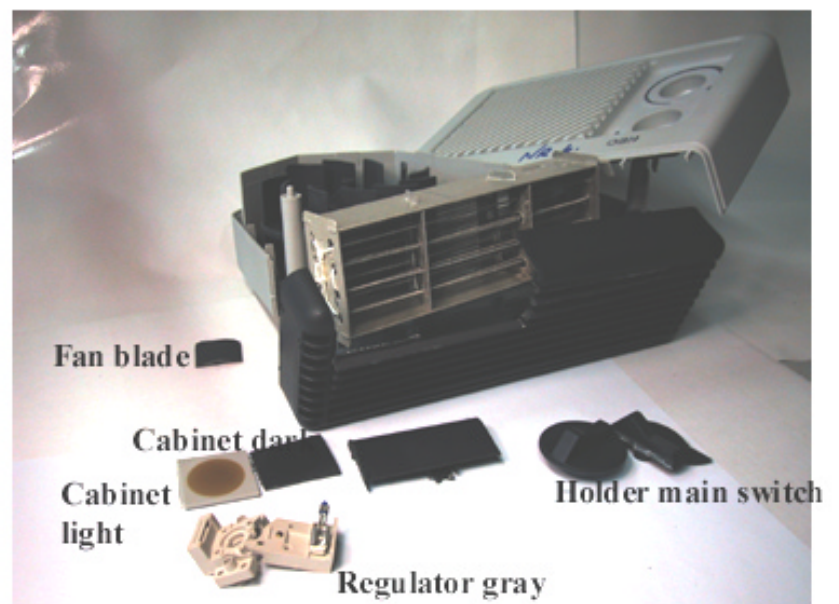
Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-4 Braun coffee machine



Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-5 Galax Fan heater



Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-6 OBH Fan heater



Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-7 Ide-Line Fan heater



Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-8 Moulinex Olea Deep Fryer



Project: Bomine in Electronic Parts
Encl. A-9 OBH Deep fryer



Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A10 OBH Boiling Pot



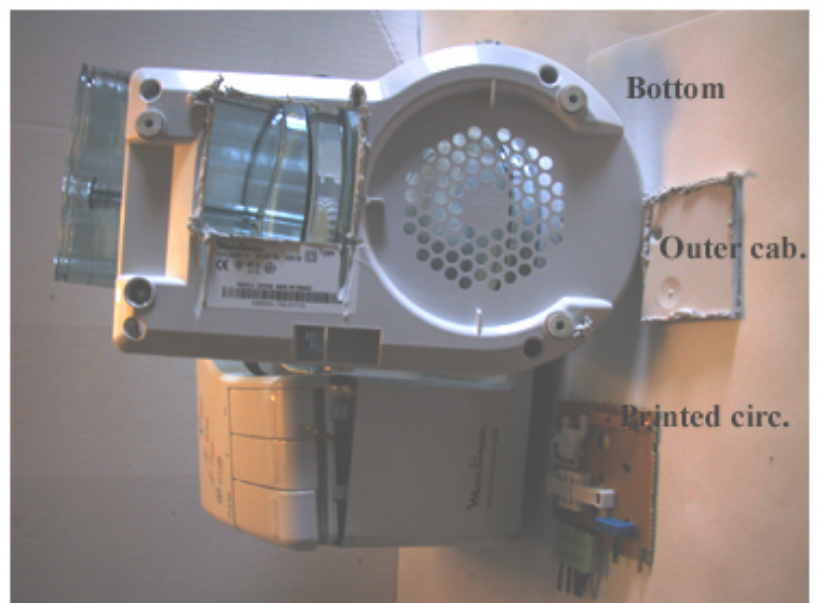
Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-11 Tefal Boiling Pot



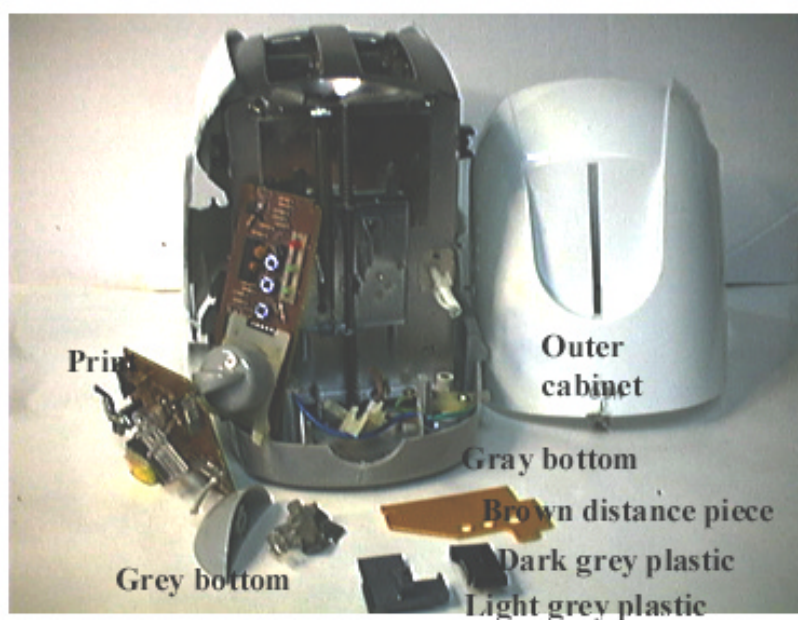
Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-12 Philips Facilio food processor



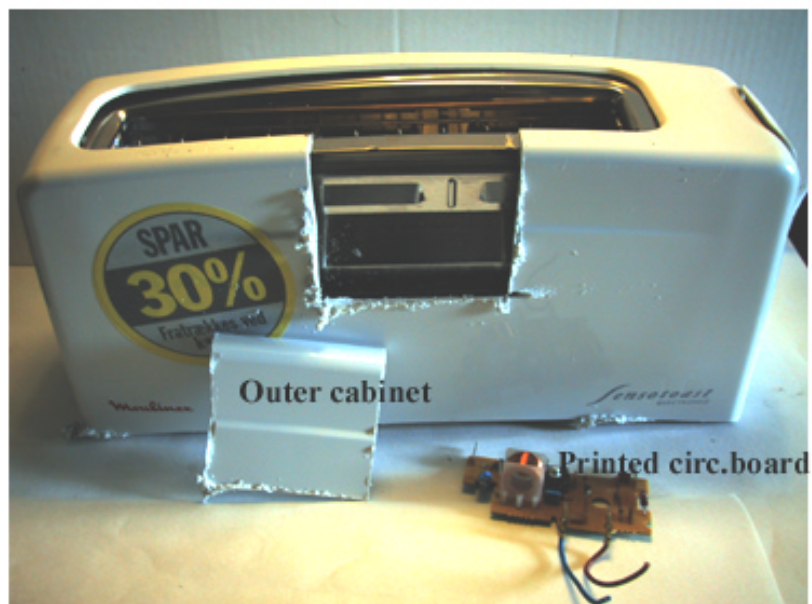
Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-13 Moulinex Masterchef 350



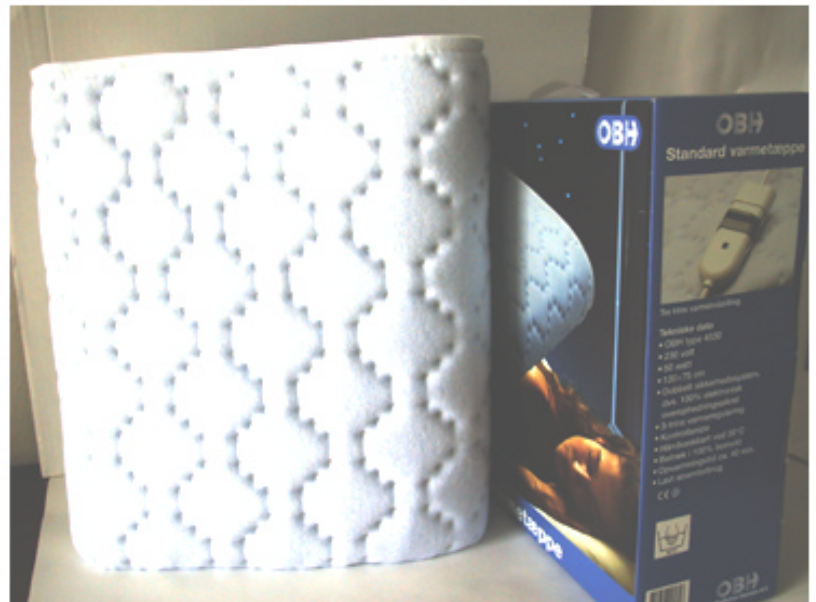
Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-14 OBH Toaster



Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-15 Moulinex Toaster



Project: Bromine in Electronic Parts
Encl. A-16 OBH Heating Blanket



Bilag B

skema over indkøbte produkter

Prod.navn	Prod. besk.	Navn & adresse på prod. og/eller importør	Dato for indkøb	Stregkode	Art./ best.nr. Batchnr.	Pr.nr.
Idé-Line, Flex Steam	Strygejern	?	21/8-01	5709121 410280	JP 8100C	1
Braun Proglide	Strygejern	Spanien	21/8-01	4210201 150824	PV 3210	2
Melitta Look Fun	Kaffe-maskine	?	21/8-01	4006508 160297	M 620-1/107 Art. nr. 4-0006-8D	3
Braun Aromaster	Kaffe-maskine	?	21/8-01	4210201 124450	KF 32	4
Galax	Varme-blæser	Dankram A/S, Danmark	23/8-01	5709375 131313	1313, 100-F80-3	5
OBH	Varme-blæser	Danmark	21/8-01	5708642 061209	Type 6120	6
Idé-Line Oscillating	Varme-blæser	?	21/8-01	5709121 700305	FH 202	7
Moulinex Olea	Friture-gryde	Frankrig	21/8-01	3016661 090257	CP2-51	8
OBH	Friture-gryde	Danmark	21/8-01	5708642 063302	6330	9
OBH	Kogekan-de, 1,7 L	Danmark	21/8-01	5708642 068116	6811	10
Tefal Delfina	Kogekan-de, 1,7 L	Frankrig	21/8-01	3168439 144010	91440	11
Philips Facilio	Food processor	Philips, Ungarn	23/8-01	-	HR 7720	12
Moulinex Master-chef 350	Food processor	Frankrig	21/8-01	3016661012 860	AB 6624 F B6624	13
OBH Design 2001	Brødrister	OG Bødker Hansen A/S, Danmark	21/8-01	5708642 022491	Type 2249	14
Moulinex Sensotoast	Brødrister	Spanien	21/8-01	3016661 072130	AF 1 48	15
OBH	Varme-tæppe	Danmark	21/8-01	5708642 045308	Type 4530	16

Notat vedr. projektet: Analyse for brom i elektronikdele

Udarbejdet af lic. scient Nils H. Nilsson, Miljø- og Affaldsteknik,
Teknologisk Institut for civilingeniør Ivan Christensen, Kemiteknik,
Teknologisk Institut

indledning

Projektets overordnede formål er at undersøge, i hvilket omfang bromerede flammehæmmere findes i husholdningsmaskiner på det danske marked.

Nærværende notat vurderer muligheden for, at andre bromforbindelser end bromerede flammehæmmere kan være til stede i plastdelene af husholdningsapparaterne end de bromerede additiver, der er tilsat plasten for at virke brandhæmmende.

Overordnet konklusion

Det forekommer på baggrund af Teknologisk Instituts opsamlede viden om plastmaterialer samt af en kort gennemgang af litteratur om additiver til plast særdeles usandsynligt, at der er tilsat andre bromerede forbindelser til plasten i husholdningsapparater end de brombaserede flammehæmmere og under ingen omstændigheder i koncentrationer i en størrelsesorden svarende til brandhæmmerne. Dels er bromforbindelser forholdsvis dyre i forhold til tilsvarende klorerede forbindelser, dels er der ikke i de håndbøger og andre litteraturkilder, der har været anvendt, fundet eksempler på, at der kommercielt udbydes eller på anden vis anvendes additiver i form af bromforbindelser til plast andre end de bromerede flammehæmmere.

Når brombaserede flammehæmmere anvendes i så stort omfang, hænger det netop sammen med, at man ved tilsætning af en forholdsvis mindre mængde af de brombaserede flammehæmmerne opnår en brandhæmmende effekt, således at plasten kan overholde de såkaldte UL-krav eller andre standardiserede brandklassificeringer. Det skal dog tilføjes, at de brombaserede flammehæmmere i større koncentrationer kan fungere som blødgørere i plasten, såfremt opløselighedsparametrene muliggør det. Ellers må flammehæmmeren opfattes som et fyldstof.

Endvidere skal der gøres opmærksom på, at det principielt er muligt at indbygge bromsubstituerede monomerer i selve plastpolymeren med samme formål, nemlig at mindske brandbarheden af plasten. Det vil helt afhænge af plasttypen, om dette er realistisk at forestille sig. En anden mulighed er at bromere polymeren efter polymerisationsprocessen. Dette er næppe særligt realistisk. Reaktive flammehæmmere anvendes fortrinsvis inden for hærdeplast, eksempelvis polyurethanpolymerer og epoxypolymerer. Det

vurderes, at disse plasttyper ikke finder anvendelse i husholdningsmaskiner i nævneværdig grad. Dog kan der indgå termoplastiske polyurethantyper i husholdningsmaskiner.

Det skal tilføjes, at reference 1 angiver muligheden for i ABS (acrylonitril-butadien-styren plast) at indbygge halogenholdige monomerer. Både chlor og brom hører til halogenerne.

vurderingsgrundlag

Kildelisten angiver, hvilken litteratur der indgår som vurderingsgrundlag for konklusionen. Samtidig kan det tilføjes, at undertegnede gennem ca. 20 års arbejde med plastens kemi, fysik og teknologi ikke er stødt på litteratur, der omhandler andre bromforbindelser tilsat plast i relation til de plasttyper, der finder kommerciel anvendelse i elektriske og elektroniske apparater, herunder husholdningsapparater end bromforbindelser med brandhæmmende egenskaber.

husholdningsmaskiner

Husholdningsmaskiner omfatter først og fremmest elektriske artikler i form af støvsugere, hårtørrere, krøllejern, strygejern, brødrister, kaffemaskiner, varmtvandskedler, mixere, blendere og andre elektriske former for blande- og neddelingsudstyr, barbermaskiner og massageapparater.

anvendte plasttyper til husholdningsmaskiner

En række forskellige plasttyper finder anvendelse i elektriske husholdningsapparater. Om platen er flammehæmmet eller ej afhænger af plastens placering i forhold til de elektriske dele af apparatet, hvor høj og kritisk temperaturen er ved max. belastning og de lovgivningsmæssige krav til elektriske artikler, der er gældende for elektriske artikler/elektronik.

De hyppigst anvendte plasttyper til husholdningsmaskiner er polyethylen, polypropylen, acrylonitril butadien styren (ABS), polyestertyper (PBT, PET), polycarbonat (PC), polyamider (PA 6, PA 66), polysulfon (PSU), polyphenylenoxid (PPO), polyethersulfon (PES) og phenolplast. Sidstnævnte er en hærdeplast til forskel for de øvrige, der alle er termoplastiske. Valget af plasttype afhænger af, hvilke mekaniske egenskaber der er væsentlige for, at husholdningsmaskinen kan fungere upåklageligt, hvilken temperatur den bliver udsat for, elektriske egenskaber (isolerende, antistatiske), eventuelle krav til levedsmiddelkontakt m.m.

Ofte kan platen være tilsat fibre eller fyldstoffer. Disse kan både være med til at give platen styrke, men også for at nedsætte brandbarheden af platen. Polyethylen (HDPE) og polypropylen (PP) er de billigste af plasttyperne, men også de af ovennævnte plasttyper, der har det laveste smelteinterval/blødgøringspunkt, hvorfor der er grænser for, hvor høj en temperatur de kan udsættes for. PBT og PET finder stor anvendelse i elektriske husholdningsmaskiner bl.a. på grund af deres høje blødgøringsstemperatur og en relativt gunstig pris på råvaren.

brandhæmmere

Der findes bromerede brandhæmmere, som reagerer med plasten og derfor er kemisk bundet i plasten, og brandhæmmere, der ikke er kemisk bundet. Antimontrioxid, der i øvrigt er med på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer, anvendes ofte sammen med bromerede flammehæmmere, da der er en synergistisk effekt.

De reaktive typer af bromerede flammehæmmere anvendes i hærdeplasttyperne umættet polyester, polyurethan og epoxy. Disse plasttyper vurderes at have meget sparsom anvendelse i husholdningsmaskiner. Dog finder epoxy anvendelse til printplader.

I omstående tabel gives eksempler på, hvilke koncentrationer af flammehæmmere der anvendes i forskellige termoplasttyper for at kunne overholde UL 94 brandklassificering (UL = Underwriters Laboratories). Oplysningerne stammer fra reference 7. Polysulfontyperne har på grund af deres kemiske opbygning og meget høje smeltepunkt ringe antændelsesegenskaber og ringe flammeudbredning ved brand. Behovet for tilsætning af flammehæmmere er derfor ringe eller unødvendig til disse typer.

koncentration af flammehæmmere i termoplasttyper

Plasttype	Flammehæmmersystem	Koncentration af flammehæmmer i plast i %
HDPE	TBBA-bis(2,3-dibrompropylether	7 –10
	Antimontrioxid	3 –4
PP	TBBA-bis(2,3-dibrom-propylether)	6-20
	Antimontrioxid	3-10
	Ethylen-bis-(dibromnorboman-dicarboximid)	2-4
	Antimontrioxid	1-2
ABS	Octabromdiphenylether	18- 22
	Antimontrioxid	4 –8
	TBBA	18-22
	Antimontrioxid	4-8
	Bis(tribromphenoxy)-ethan	20-24
PA 6 og PA 66	Antimontrioxid	4-8
	Polybromdiphenylether	17-20
	Antimontrioxid	4-5
	Ethylen-bis-(tetrabromphthalimid)	7-10
PBT	Antimontrioxid	4-5
	Ethylen-bis-(tetrabromphthalimid)	7-10
	Antimontrioxid	4-5
PS slagfast	Decabrom-diphenylether	10-12
	Antimontrioxid	3-4

Det ses, at der anvendes en kombination af Antimontrioxid og bromeret flammehæmmer. Herved kan mængden af bromeret flammehæmmer begrænses, og derved mindskes risikoen for at ændre plastens mekaniske egenskaber i negativ retning. Mange af plasttyperne forefindes også med glasfiberforstærkning eller tilsætning af små glaskugler. Hermed kan man ændre på materialets stivhed og reducere mængden af plast i konstruktionen og dermed billiggøre den.

referencer

1. Plastteknologi: Erhvervsskolernes Forlag 2000
2. Rubber Handbook, 10. udgave, Sveriges Gummitekniska Förening, 2000
3. Brominated Flame Retardants, Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives, Miljøstyrelsen, juni 1999
4. Messekatalog 14. Internationale Messe Kunststoff und Kautschuk '98
5. Kunststofftabellen, Carlowitz, 4. udgave, 1995
6. Toxic Properties of Polymers and Additives, V.O. Sheftel, RapraTechnology LTD, 1990
7. Kunststoff-Additive, R. Gächter/Müller, 3. udgave 1989
8. Chemical Additives for the Plastics Industry, Properties, Applications, Toxicologies, ndc, 1987
9. Produktinformationer fra råvareleverandører
10. Internet på adressen Specialchem.com