

卤素知识讨论——

卤素讨论

A 卤素简介

卤素 (halogen) 在元素周期表中列第VIIA族, 非金属元素, 包括氟(Fluorine)、氯(Chlorine)、溴(Bromine)、碘(Iodine)、砹(Astatine)五种元素, 元素符号分别为F (氟)、Cl(氯)、Br(溴)、I(碘)、At(砹), 其中砹为放射性元素, 因此, 常说的卤素指氟、氯、溴、碘。

卤素溶于水, 在空气中与水汽结合会形成酸雨; 塑料在注塑过程中, 卤素会释放出形成卤化氢, 腐蚀模具, PCB板在 (>200度) 高温焊接过程中也会释出溴化氢; 有机氯和有机溴化合物燃烧时发烟大, 会产生有毒气体(会产生二恶英,DIOXIN), 破坏环境. 商用阻燃剂主要是溴或氯的有机化合物, 如PBB/PBDE、TBBPA、PCB、PCT等, 其次是含磷(P)、氮(N)、铝(Al)、镁(Mg)、锑(Sb)、硼(B)、硅(Si)等系阻燃剂。

目前, 卤素阻燃剂特别是溴系阻燃剂占据主流地位, 其市场规模、应用领域以及优越的性/价比是其他阻燃剂无法比拟的。电子、电气产品行业无卤化主要是限制在塑料、PCB板中使用卤系阻燃剂, 即对溴、氯进行限制, 因此, 讨论电子产品中的卤素实际上是讨论溴和氯两种元素, 对于氟和碘以及砹一般不作关注。

ROHS和WEEE指令仅仅对PBB/PBDE作了限制, 对于其它的溴系阻燃剂物质如四溴双酚A (TBBPA) 等并没有作要求。

B PCB中卤素

敷铜板基材主要为环氧树脂, 阻燃性基材如FR-4、CEM-3等多为溴化环氧树脂, 其中多溴联苯、多溴联苯醚、四溴双酚A、二溴苯酚等是主要阻燃物质, 在

PBB/PBDE被ROHS指令限制后，其余溴类阻燃剂还在大量使用。

根据EN61249-2-21、JPCA-ES-01 2003标准描述，无卤敷铜PCB板的要求是溴小于900PPM，氯小于900PPM，氯、溴之和小于1500PPM。（标准中是对环氧基材的要求，因此认为此限值的计算是不包含铜膜重量的）。

PCB板为达到无卤要求，一般采用磷化物作阻燃剂，替代卤系阻燃剂。成型的PCB板中的卤素还来自于PCB板表面的阻焊剂和助焊剂，助焊剂中卤素包含氟、氯、溴，按无铅助焊剂标准，卤素含量最多可以达到10000PPM。

但关于已经成型的PCB板表面助焊剂、阻焊剂中卤素的测试还没有相关的标准方法，而且测试出数据后，也很难得到PPM数据，最好的办法是对阻焊剂、助焊剂本身进行测试。在对成型PCB板进行卤素测试时，其结果也包含了阻焊剂、助焊剂中的卤素。

C 塑料中卤素

全球塑料产量大约1.6亿吨,其中5%-6%为阻燃制品.电子电气行业塑料大约15%为阻燃制品.

德国环境团体PAL从1995年开始在电子设备外壳中禁用有机溴化物,瑞典TCO95规定在电子电气设备中凡超过25克的塑料器件,禁止使用有机溴、氯化物。

塑料中卤素限制，目前还没有看到相关标准，许多国际知名企业都提出了无卤要求。一般采用EN61249-2-21标准对塑料进行无卤要求，即塑料中氯、溴的含量分别不得超过900PPM，之和不得超过1500PPM。塑料中卤素主要来自于卤系阻燃剂。高卤聚合物（如PVC），本身由卤化物组成，对其卤素的限制只能限制

此类材料的使用。如PVC（聚氯乙烯），在SONY的SS-00259里，主要是限制其在包装材料里的应用（也有其它用途限制），因为PVC不便于燃烧，影响包装材料的回收率。但由于PVC是制作电线特别是高压电缆的主要材料，在目前的经济条件和技术条件下，还没有哪种材料可以取代PVC制作电线，因此SONY SS-00259第六版也只能将PVC的此项应用作为三级限制，没有明确限制期限。所谓无卤电缆，采用低烟无卤阻燃剂材料，达成电缆的阻燃性以及减轻有害性。但鉴于PVC是目前主要的电缆制作材料，对于氯乙烯中的“氯”，无法消除。要想作到真正意义上的无卤电缆，只有等待PVC的替代材料出现。

D 卤素测试

塑料或PCB板中卤素的测试方法，依据EN14582标准，采用氧弹或氧瓶燃烧处理样品，使样品中卤素离子化，用吸收液吸收卤素离子，进行测试。

EN14582提供了几种定量测试方法，主要是离子色谱法(IC)和滴定法。AOV采用离子色谱对溴和氯进行测定，其MQL为50PPM。无卤化是一种趋势，但实践中还有诸多障碍，要么经济上不可取，要么技术上不可行。比如卤系阻燃剂，是应用效果好、经济成本合理的阻燃剂，也是应用最广泛的阻燃剂，要想全面限制，不是一朝可以达成。