

プラスチックの難燃化手法と 難燃剤によるトラブル事例について

製品安全センター
製品安全技術課

片岡 孝浩

発表の概要

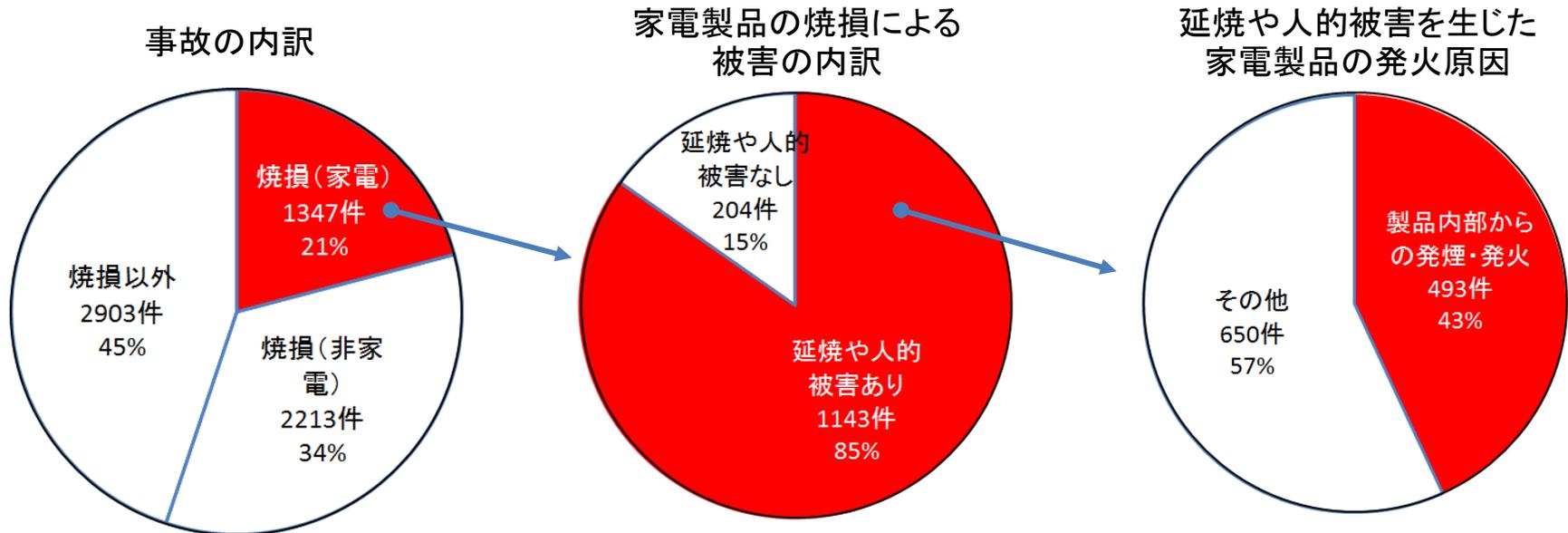
1. 背景と狙い
2. プラスチックの難燃性について
 - (1) プラスチックの難燃性
 - (2) プラスチックの燃焼メカニズム
 - (3) プラスチックの難燃化メカニズム
3. プラスチックに添加された難燃剤が原因のトラブル事例について
 - (1) ACアダプターの発熱事故
 - (2) その他トラブル
4. プラスチックに赤リンを添加した際の影響に関する検証実験について
 - (1) リン酸の生成について
 - (2) 強度への影響について
5. 総括

1. 背景と狙い

(1). 背景

2011年4月から2014年3月の3年間でNITEデータベースに登録された事故情報(約6463件)のうち、家電製品が焼損した事故は1347件あり、そのうち1143件が家屋への延焼や死亡・負傷などの人的被害に至る事故であった。さらに、延焼や人的被害に至る事故のうち、493件は製品内部からの発煙・発火が原因と推定された。

製品内部からの発煙・発火による事故が多く発生している。



(2). 狙い

- ア. プラスチックの難燃性について理解を深める。
- イ. プラスチックに添加された難燃剤に起因するトラブル事例から教訓を学ぶ。

2. プラスチックの難燃性について

2. (1) プラスチックの難燃性

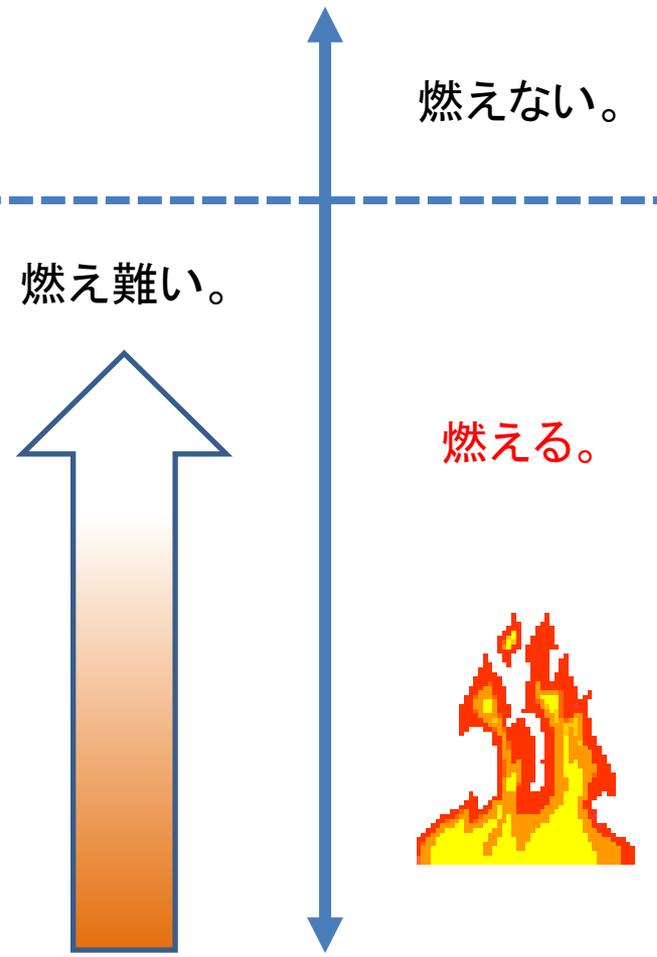
①材料の燃えやすさによる分類

【不燃材料】
熱源に接しても全く燃焼しない。

【難燃材料】
熱源に接している間は燃焼するが、
熱源から離すと自己消火する。

【遅燃材料】
熱源に接すると燃焼が始まり、
熱源から離しても燃焼は継続するが、
燃焼速度が遅い。

【可燃材料】
熱源に接すると燃焼が始まり、
熱源から離しても燃焼は継続する。



難燃材料も火などの熱源に接すると燃えます。

2. (1) プラスチックの難燃性

②プラスチックの難燃性規格

- ・公的規格としては、日本のJIS規格や米国のASTM規格などがある。
- ・民間規格としては、米国のUL規格(UL94)がある。
- ・家電製品の難燃性は、UL94で評価される場合が多い。

UL94の各試験

5VA, 5VB試験

- ・サンプルを垂直および水平に設置し、下からガスバーナーの炎をあてる。(炎の大きさは、V0, V1, V2試験の10倍)
- ・合格の基準は2段階あり、優れたものから順に5VAおよび5VBと称することができる。

V0, V1, V2試験

- ・サンプルを垂直に設置し、下からガスバーナーの炎をあてる。
- ・合格の基準は3段階あり、優れたものから順にV0、V1およびV2と称することができる。

HB試験

- ・サンプルを水平にし、下からガスバーナーの炎をあてる。
- ・合格したサンプルは、HBと称することができる。

難燃性が
優れる。

V0以上が
望ましい。



家電製品で難燃材料を使用する場合は、V0以上の難燃性を有することが望ましい。

2. (2) プラスチックの燃焼メカニズム

①燃焼の定義

燃焼とは、光と熱の発生を伴う酸化反応。 (理化学辞典)

光 → 明るさ、炎の色

熱 → 温度



②燃焼の三要素

燃焼が継続するためには、下記が必須である。

- ア. 燃料(可燃物) … 木やプラスチックなど。
- イ. 熱(高温) … 炎や火花、熱線など。
- ウ. 酸化剤(酸素) … 空気中に無尽蔵で存在している。

③プラスチックが燃焼する際の反応機構

- ア. 高温部分でプラスチックが溶融・分解し、多量の可燃性ガスが発生する。
- イ. 高温では可燃性ガスがラジカル化して酸素との化学反応が大幅に促進されるため、相当量の光と熱が発生する。(酸化反応)
- ウ. 発生した熱で高温が維持されるため、プラスチックの分解が継続する。

繰り返される。

いったん火が付くと、この繰り返りで燃料がなくなるまで燃焼が継続する。

2. (3) プラスチックの難燃化メカニズム

燃焼が継続するためには、燃料、熱、酸化剤の3つが揃わなければならない。



どれか一つでも欠けると燃焼が止まる。 = 火が消える。(消火)

例) 火を消す方法。

- ①燃えている家に水を掛ける。 → 温度を下げる。(熱の除去。)
- ②燃えている炭を砂に埋める。 → 酸素の供給を断つ。(酸化剤の除去。)
- ③ロウソクの炎を息で強く吹く。 → 可燃性ガスを吹き飛ばす。(燃料の除去。)

【難燃化とは】

プラスチックが着火した際に、自動的に熱や酸化剤の供給を遮断する仕掛けを組み込んでおくこと。

- ・プラスチック内部から水を発生させ、冷却する。
- ・プラスチック内部から多量の不燃性ガスを発生させ、酸素濃度を下げる。
- ・プラスチック表面を炭化させてバリアー層を作り、酸素の供給を遮断する。

プラスチックに難燃剤を添加することで可能となる。

プラスチックの難燃性について まとめ

難燃性の基準

- ・公的規格としてJISやASTM、民間規格としてULがある。
- ・家電製品は、UL94(UL規格)で評価されることが多い。

プラスチック燃焼の三要素

- ・プラスチックが燃えるためには、燃料(可燃物=プラスチック)、熱(高温)および酸化剤(酸素)が必要である。
- ・どれか一つでも欠けると燃焼が止まる。

プラスチックの難燃化

- ・燃焼時に三要素のいずれかを自動で遮断できる仕掛けをすること。



難燃剤の添加

3. プラスチックに添加された難燃剤が原因の トラブル事例について

3. (1) ACアダプター発熱事故の原因解析

背景

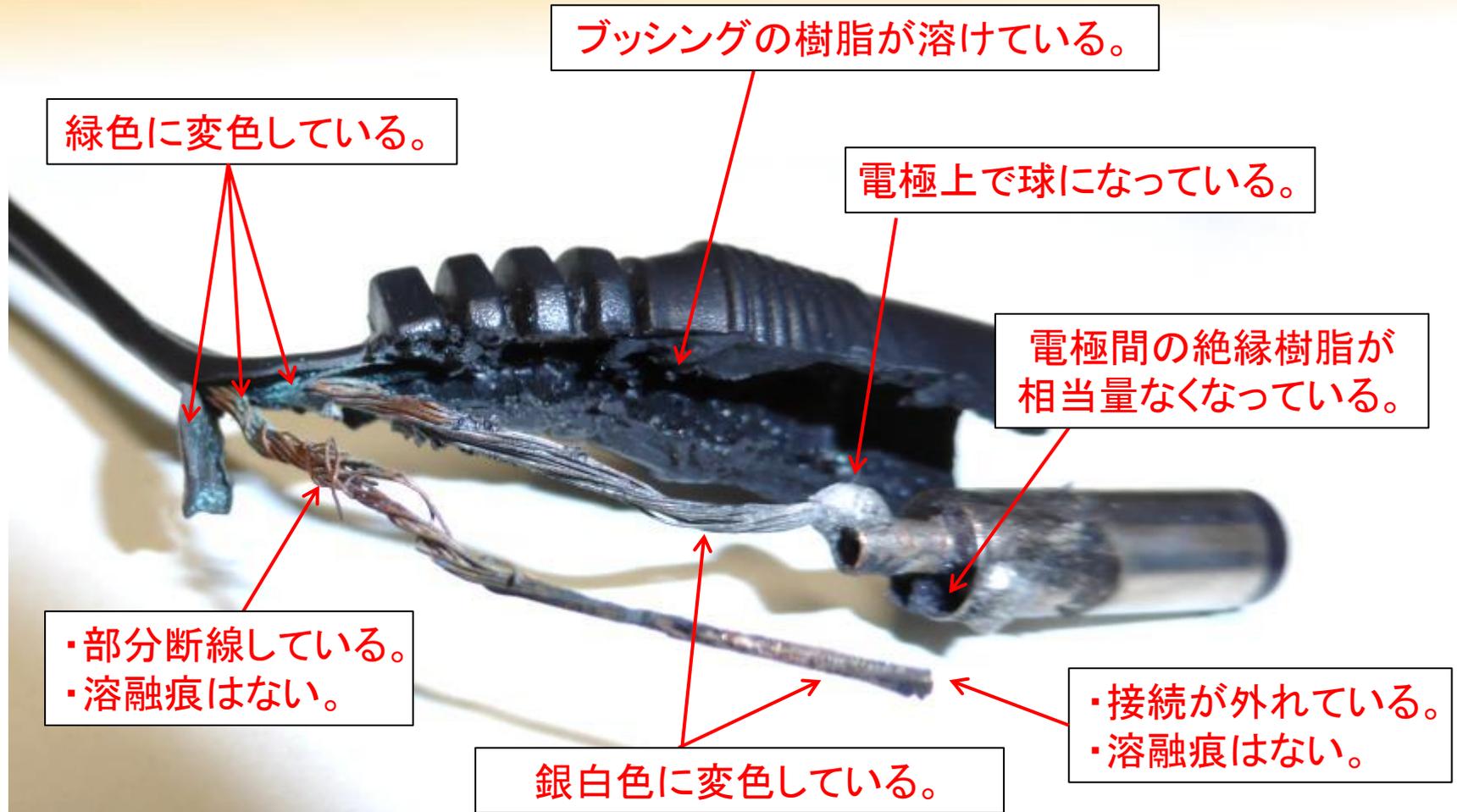
ACアダプターの二次側にあるDCプラグ部分が発熱して変形する事故が発生した。

解析目的

DCプラグの化学分析によって、事故発生に至ったメカニズムを解明する。



ACアダプターのDCプラグ部分の観察結果

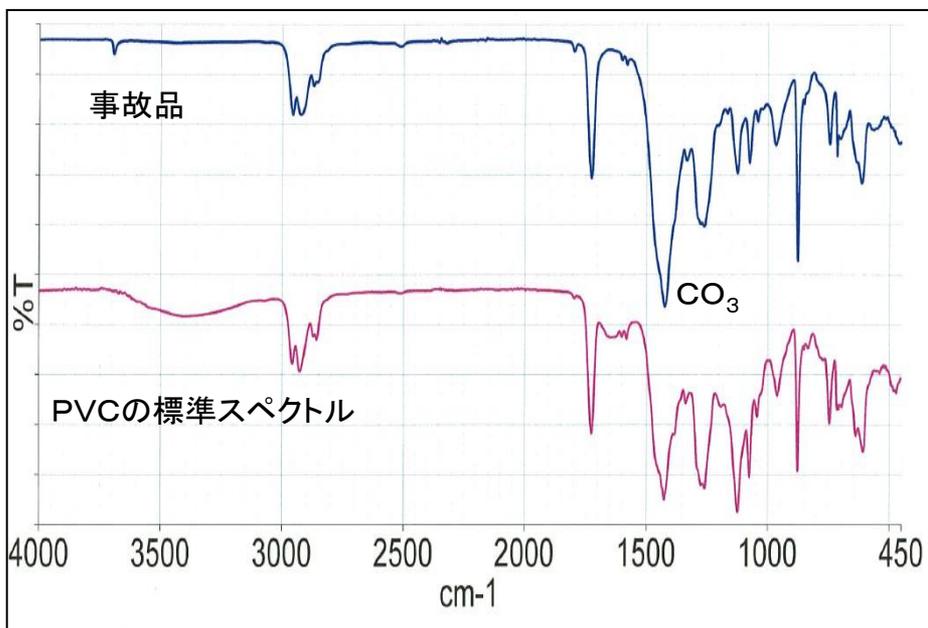


芯線の断線部と接続部に溶融痕がないことから、断線スパークではないと考えられる。
→ 絶縁劣化または接続不良により、銅線または電極が発熱したものと推定される。

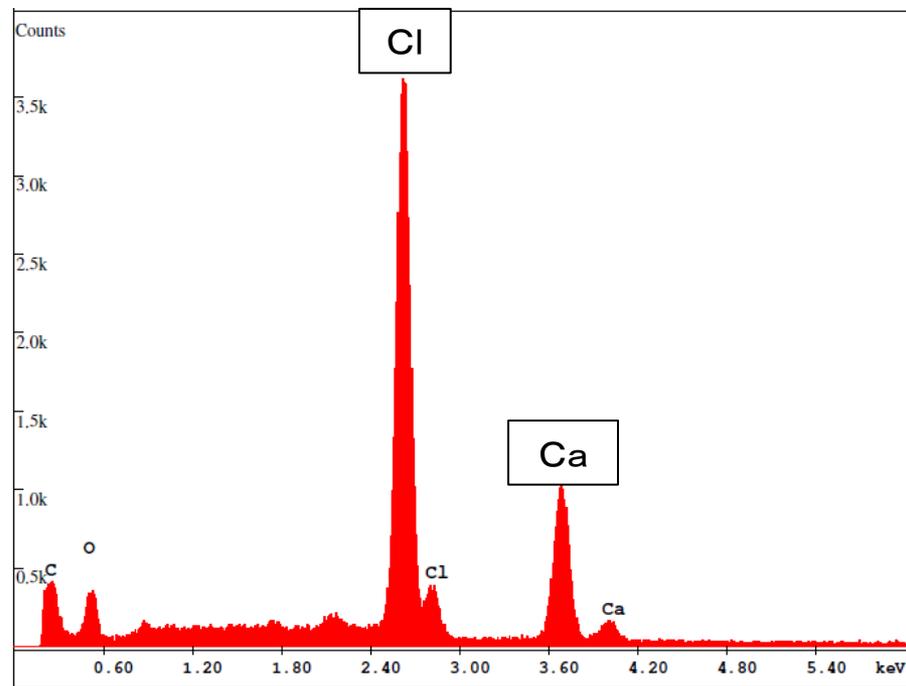
ブッシング樹脂の分析結果



FT-IR分析



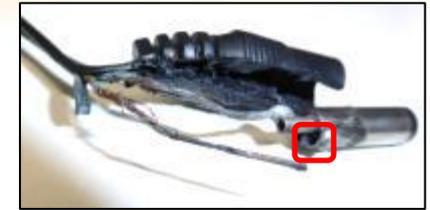
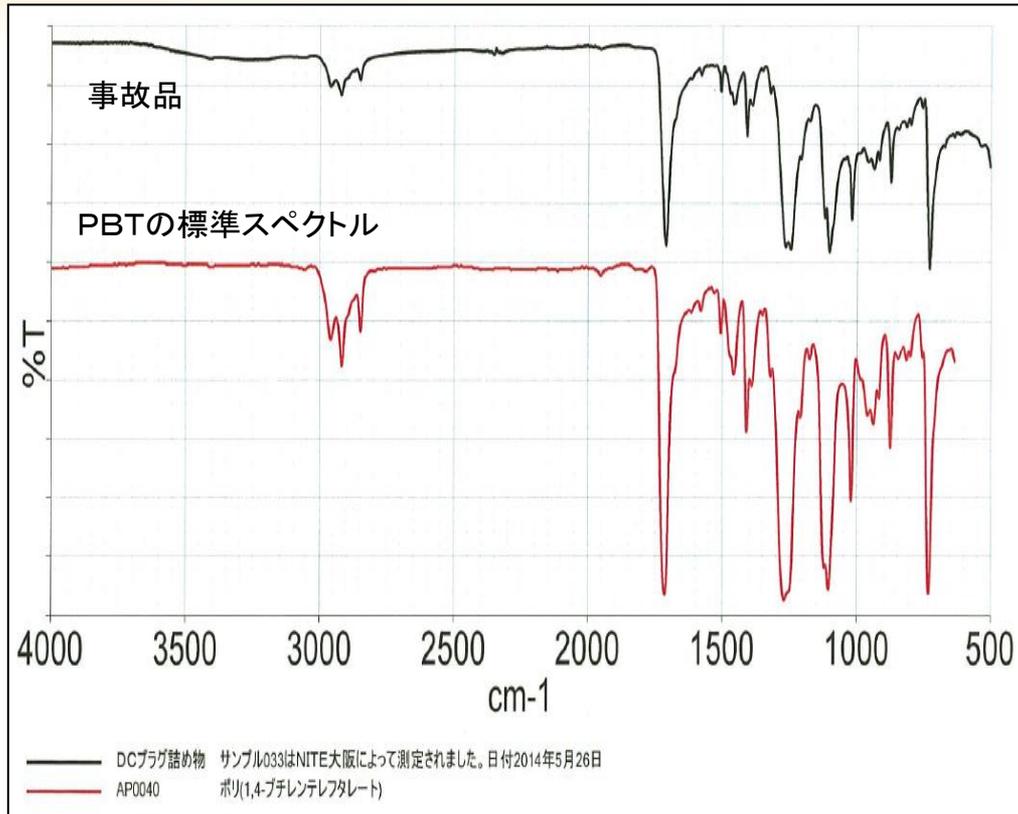
元素分析



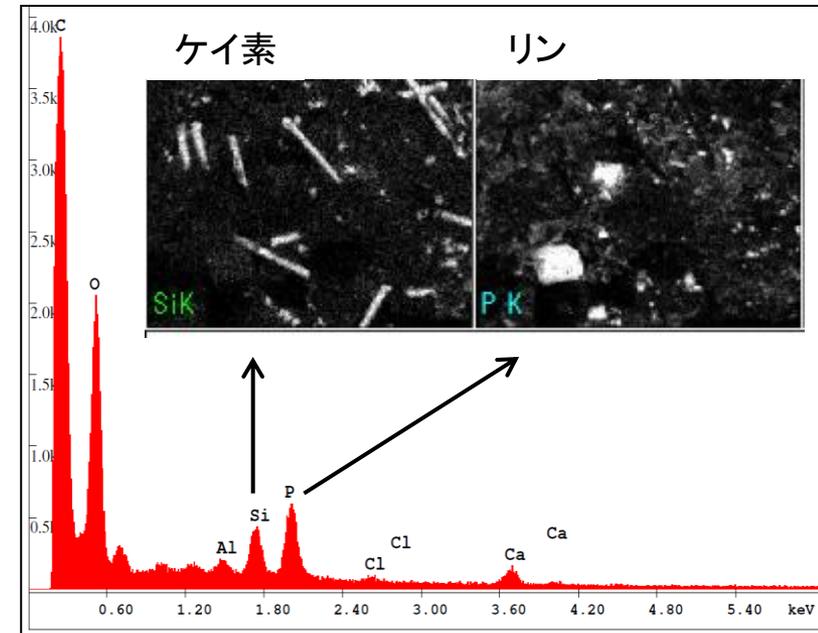
- ・ブッシング樹脂は、塩化ビニル樹脂(塩ビ)と推定される。
- ・ブッシング樹脂には、炭酸カルシウム(CaCO₃)が含有されていると推定される。

電極間の絶縁樹脂の分析結果

FT-IR分析

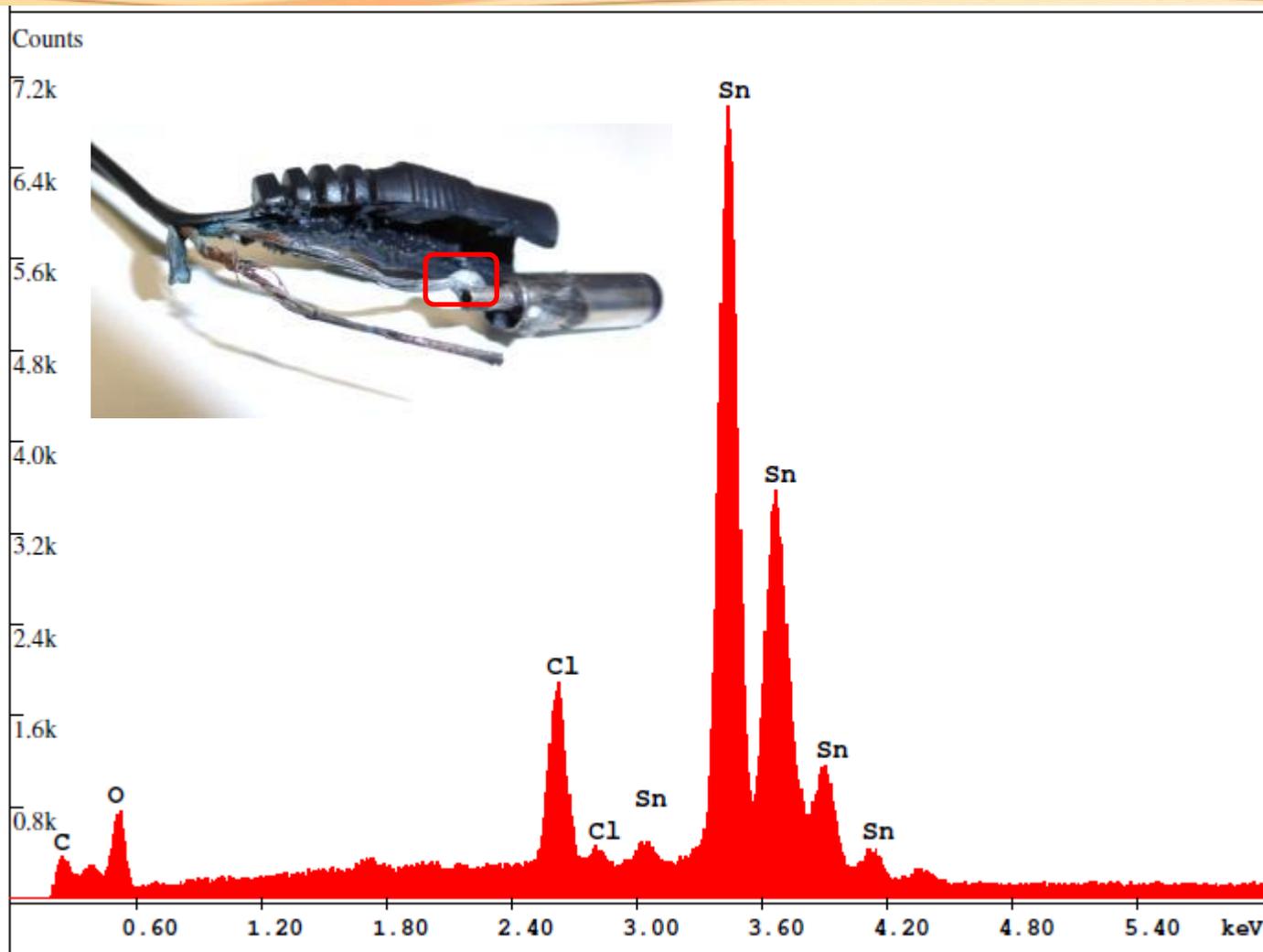


元素分析



- ・電極間に詰められている樹脂は、ポリブチレンテレフタレート(PBT)と推定される。
- ・棒状のケイ素は、ガラス繊維と推定される。→ ガラス繊維で補強されている。
- ・塊状のリンは、赤リンと推定される。→ 赤リンで難燃化されている。

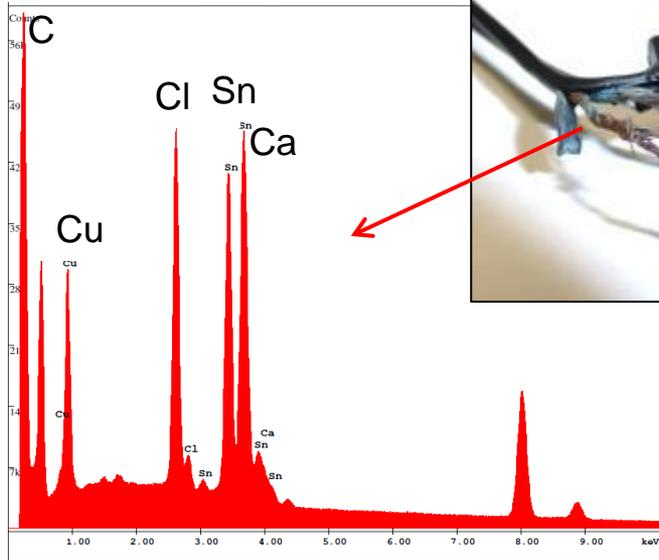
電極上で球になっている部分の分析結果



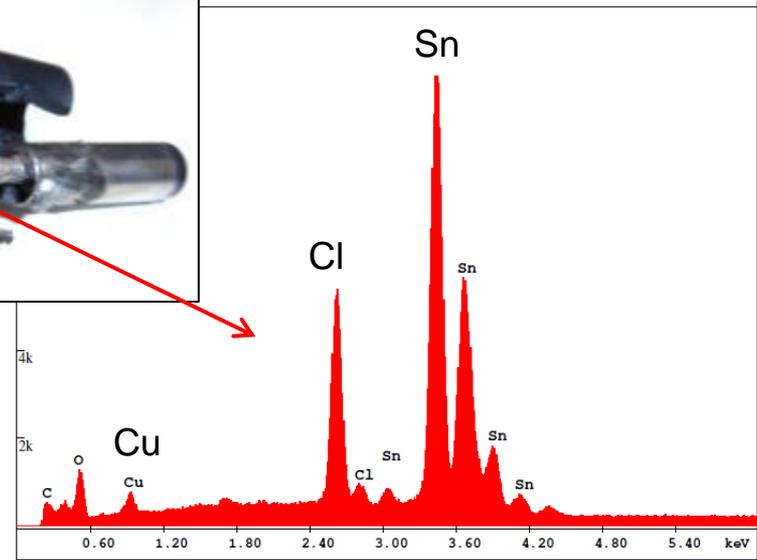
- ・スズおよび塩素が存在している。
- ・銅は未検出である。
 - 球の部分は、鉛フリーはんだ(成分はスズ)と推定される。

変色した芯線の分析結果

緑色の変色部



銀白色の変色部

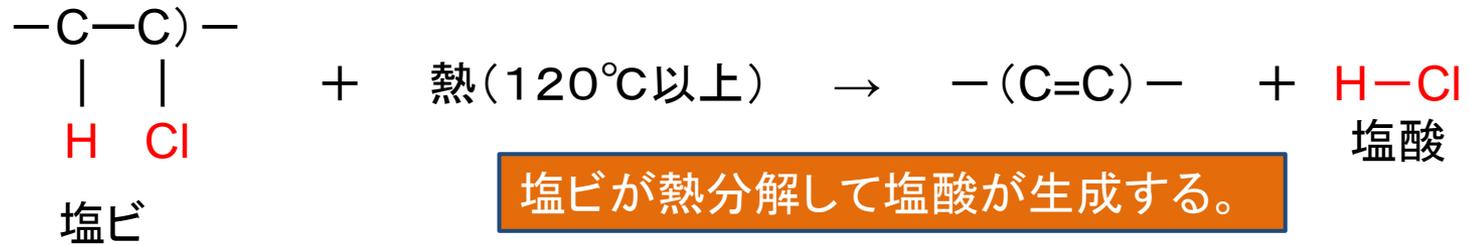


- ・炭素、銅、塩素およびカルシウムが含まれている。
→ 緑青と推定される。
- ・スズが含まれている。
→ はんだと推定される。

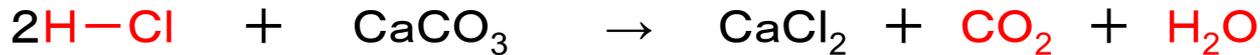
- ・スズが主成分である。
→ 高温ではんだが流れたものと推定される。(融点220°C以上)
- ・塩素の含有量が多い。
→ スズが塩化ビニル樹脂の塩素と化学反応しているものと推定される。

緑青の形成メカニズム

①塩化ビニル樹脂(塩ビ)の脱塩酸反応



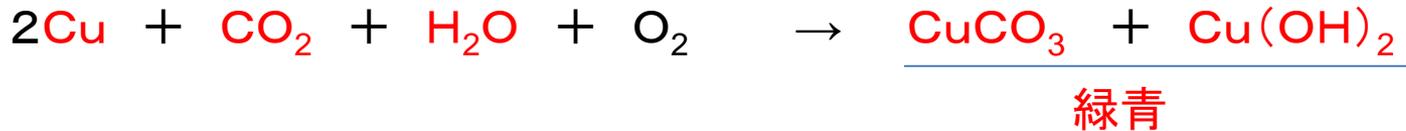
②塩酸と炭酸カルシウムの反応



塩酸が塩ビに配合された炭酸カルシウム(制酸剤)と反応し、塩化カルシウム、二酸化炭素および水が生成する。

制酸剤: 発生した塩酸を無害化する添加剤。

③銅の緑青化反応



銅が二酸化炭素、水および空気中の酸素と反応し、炭酸銅と水酸化銅が形成される。 → 緑青。

発熱の原因推定

緑青が生成すると電気抵抗が上がるためジュール熱が発生するが、緑青のある部分は樹脂が溶けていない。

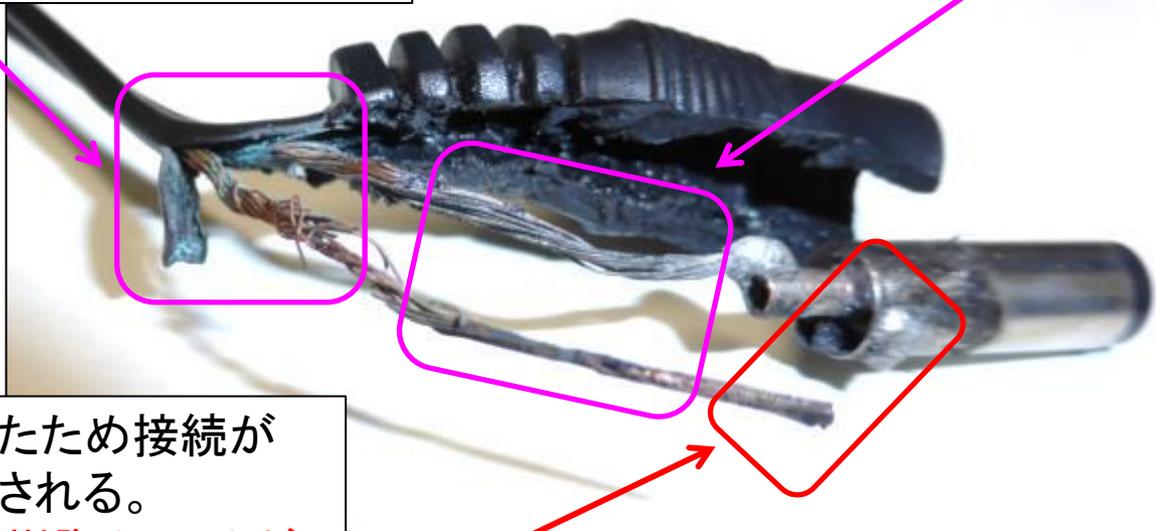


この部分は、発熱源ではない。

流れたはんだが芯線を覆っているだけで、内部の銅は変質していない。



この部分は、発熱源ではない。



- ・はんだが溶けたため接続が外れたと推定される。
- ・電極間の絶縁樹脂(PBT)が相当量損失している。



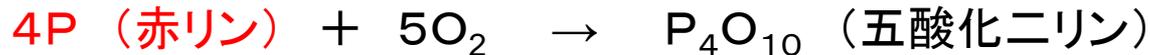
この部分が大きく発熱したと推定する。

- ・電極間で絶縁劣化が起こり、電気が流れた。
- ・はんだが溶けるほどの大きなジュール熱が発生し、ブッシングが溶けた。

電極間での絶縁劣化メカニズム

キーワードは、「**赤リン**」

① プラスチック中の赤リンに起こる化学反応

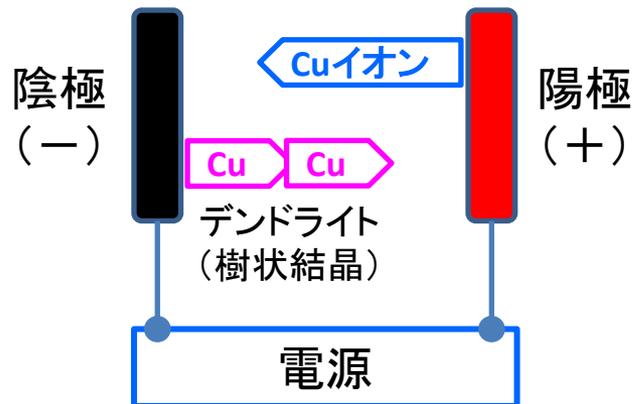


赤リンは、空気中の酸素と水分の影響で変質し、プラスチックの絶縁性を低下させる。 → 電気が流れる。

② 電極で起こる電気化学反応 … イオンマイグレーション

陽極側 : $Cu \rightarrow Cu\text{イオン} + \text{電子}$ 銅が銅イオンになり、溶出する。

陰極側 : $Cu\text{イオン} + \text{電子} \rightarrow Cu$ 銅イオンが銅になり、析出する。
(デンドライトが成長する。)



デンドライトに電流が流れると、発熱する。

↓
樹脂の変形・発煙・発火。

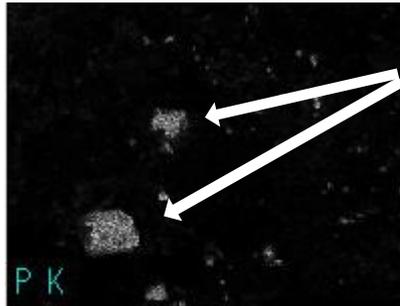
赤リンの変質を抑える手法

難燃剤用途の赤リンには、表面をアルミニウム化合物でコーティングした耐水性グレードが市販されている。

耐水性の赤リンを使用すれば、リスクの低減が可能。

事故品を元素分析し、赤リン表面にアルミニウムがあるかどうかを確認した。

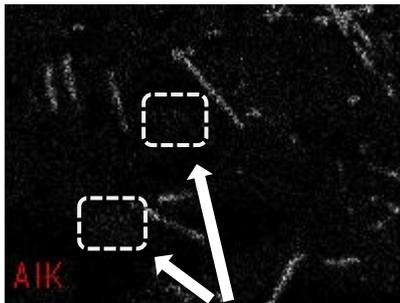
リン(P)



赤リンの粒

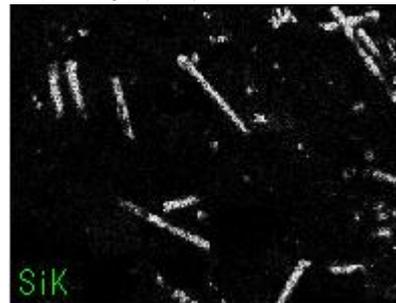
絶縁樹脂に添加された赤リンは、耐水処理が不十分であったと推定される。

アルミニウム(Al)

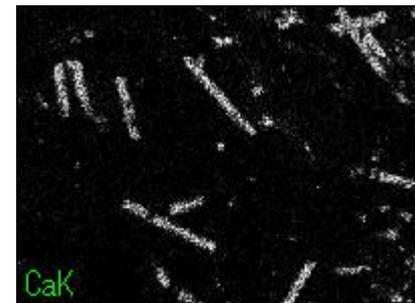


リンと同じ場所にアルミニウムがない。

ケイ素(Si)



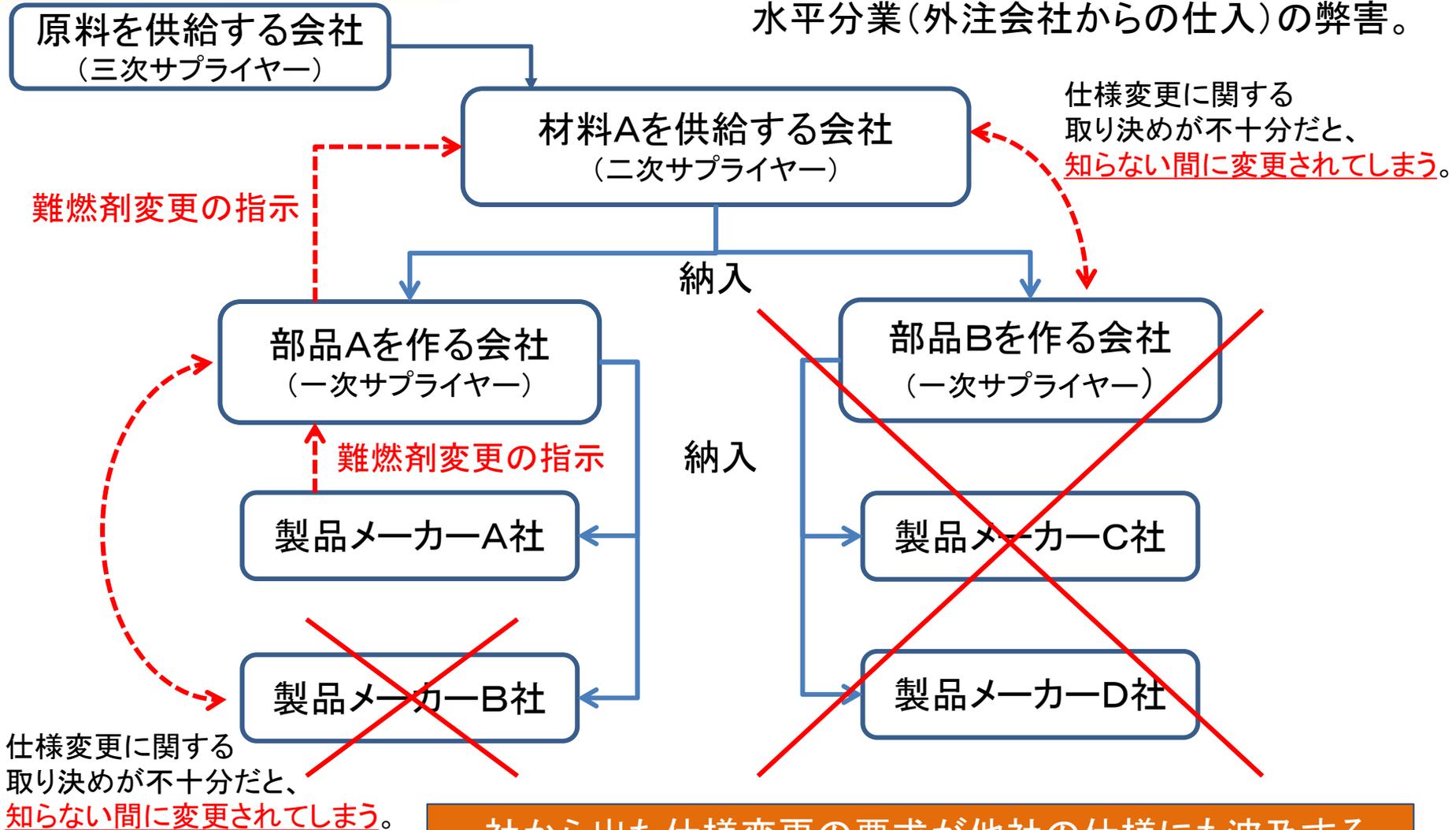
カルシウム(Ca)



ガラス繊維(ガラスの成分は、Si、Al、Ca)

なぜ赤リンが使われたのか？

元々は臭素系難燃剤が使用されていた。 → 知らない間に赤リンに変わっていた。
水平分業(外注会社からの仕入)の弊害。



一社から出た仕様変更の要求が他社の仕様にも波及する。

3. (2) その他トラブル

赤リンが関係したトラブルが他にも発生している。

①製品事故による社告案件

・ACアダプター : 2社 (高温・変形)

→ コードのDCジャック内部の電極間絶縁樹脂(PBT)に添加された赤リンと湿気が化学反応して導電物質のリン酸が形成されたため、絶縁樹脂に電流が流れた。その電流による電気化学反応によって電極の銅が溶出し、異常発熱した。(DC20V未満)



・AC電源コード : 3社 (高温・変形・発火)

→ コードの機器側接続部(プラグ)内部で電極間絶縁樹脂(PBT)に添加された赤リンと湿気が化学反応して導電物質のリン酸が形成されたため、絶縁樹脂に電流が流れたことでショート(内部トラッキング)した。(AC100V)



②品質トラブルによる社告案件

・電子部品 : 1社 (動作不良)

→ 基板に実装されたLSIの封止材に添加された赤リンと湿気が化学反応して導電物質のリン酸が形成されたため、封止材に電流が流れた。その電流による電気化学反応によってLSI端子の銀が溶出し、ショートした。

赤リンが関係した社告(リコール)が発生している。

プラスチックに添加された難燃剤が原因のトラブル事例について まとめ

赤リンが添加された絶縁材料は、水分によって絶縁劣化する可能性があるので、注意が必要である。

- ・長期使用を想定した加速試験で、耐湿性についても十分な安全確認が必要。

サプライヤーが一次、二次と存在する部品は、知らない間に仕様が変わっている可能性があるので、注意が必要である。
(通称:サイレントチェンジ)

- ・過去2年間に行った事故調査でも、NITEで事故品を化学分析した結果、事業者から情報提供された成分や組成と異なることが判明した事案が複数件発生している。
- ・グローバル調達では、部品の調達先をどこまで管理できるかが重要である。管理範囲を超えたところで何かが行われたとしても、問題が生じるまで表面化してこない。

たとえ不可抗力であっても、社会から事故の責任が問われるのは、最終製品を組み立て・販売した事業者である。

4. プラスチックに赤リンを添加した際の 影響に関する検証実験について

4. (1) リン酸の生成について

狙い

未処理の赤リンと耐水処理された赤リンで、生成するリン酸の量にどの程度の違いがあるかを確認する。

実験内容

① サンプル

- ・ 未処理赤リンを20重量%添加したPBT樹脂。
(赤リンを砕いただけのもの。)
- ・ 耐水性赤リンを20重量%添加したPBT樹脂。
(赤リンを金属水酸化物で被覆したもの。)

② 方法

- ・ ガラス瓶に純水を入れ、そこへサンプルを浸漬。
- ・ 上記を80℃の恒温槽内で5時間放置。
- ・ ガラス瓶内の試験液を取り出し、パックテストでリン酸濃度を分析。

パックテストは、(株)共立理化学研究所の市販品(DPM-PO4D)を使用した。



純水へ浸漬したサンプル



パックテスト分析装置

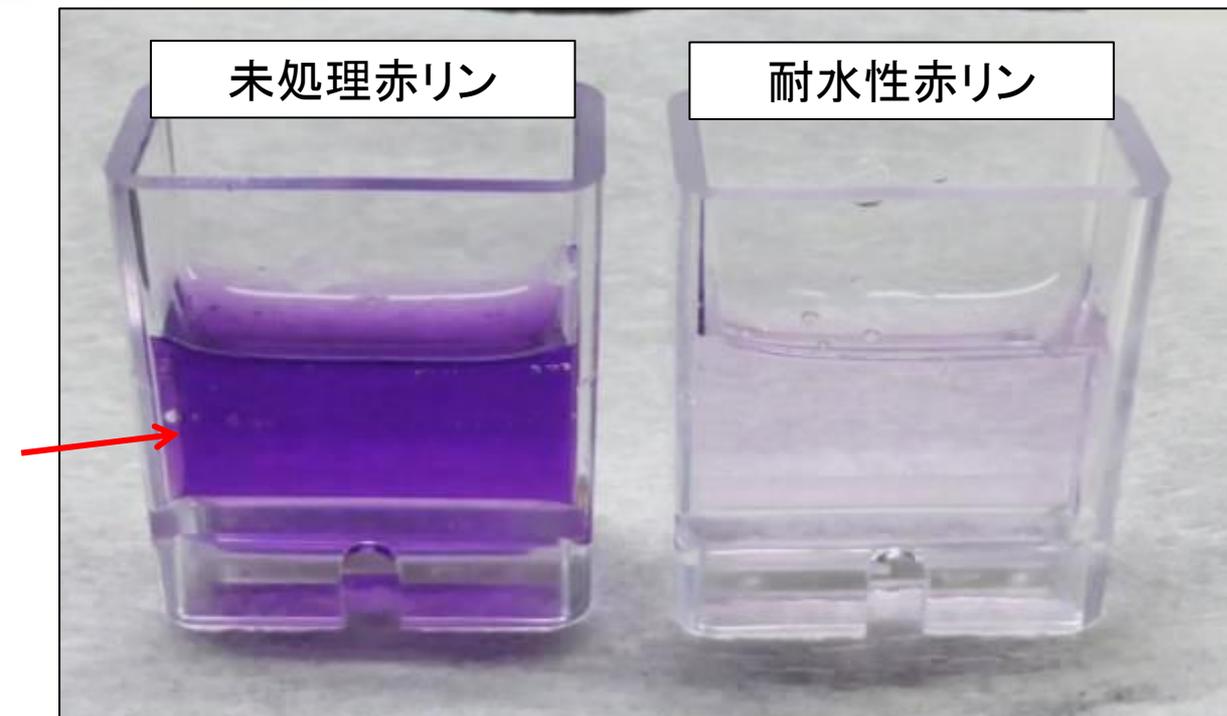
パックテスト結果

リン酸のパックテスト試薬を添加した試験液

未処理赤リン

耐水性赤リン

色が濃い



試験液中のリン酸濃度 (mg/L)

未処理赤リン

耐水性赤リン

測定上限値(3.0)以上

0.45

未処理赤リンは、耐水性赤リンに比べてリン酸の生成量が著しく多い。

4. (2) 強度への影響について

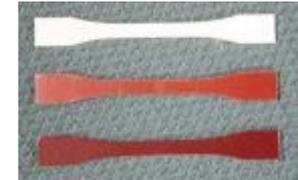
狙い: 赤リン添加PBTを加湿処理した際の強度への影響を確認する。

サンプル内容

PBT樹脂ペレットに下記赤リンを添加し、サンプルを成形した。

- ①未添加。
- ②未処理赤リン。(赤リンを砕いただけのもの。)
- ③耐水性赤リン。(赤リンを金属水酸化物で被覆したもの。)

赤リンの添加量は、20重量%(難燃性がV0となる量)とした。



実験内容

(1) 長期使用を想定した劣化の加速処理を実施。

- ①各サンプルを110°Cで加湿(加圧水蒸気)処理。
- ②各サンプルを110°Cの恒温槽で熱処理。
110°Cで処理することにより、室温に比べて
化学反応が約260倍加速できる。
(アレニウス式で計算)

(2) 加速処理したサンプルの引っ張り試験を実施。

- ①強度を測定。

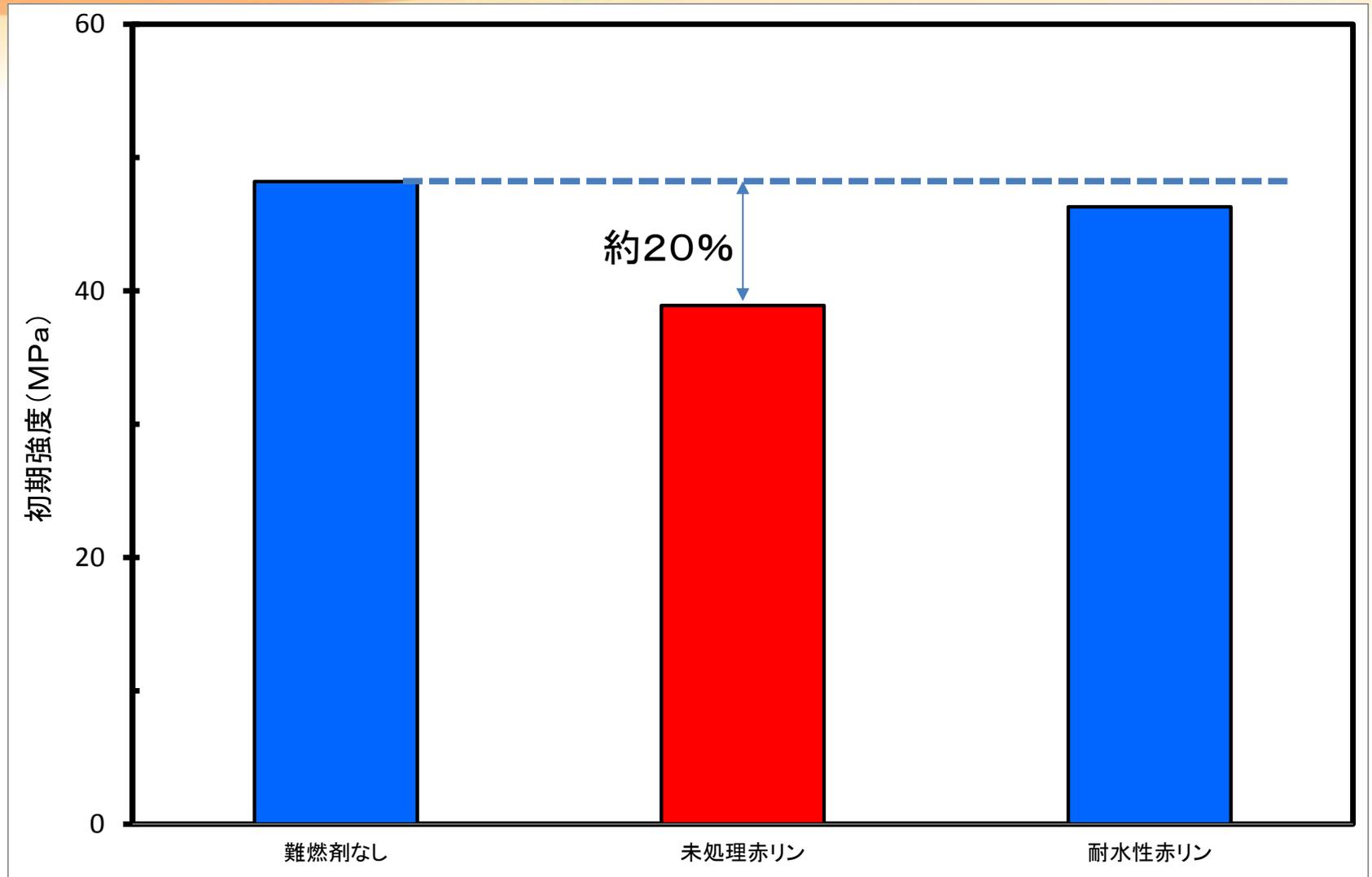
加湿装置



恒温槽

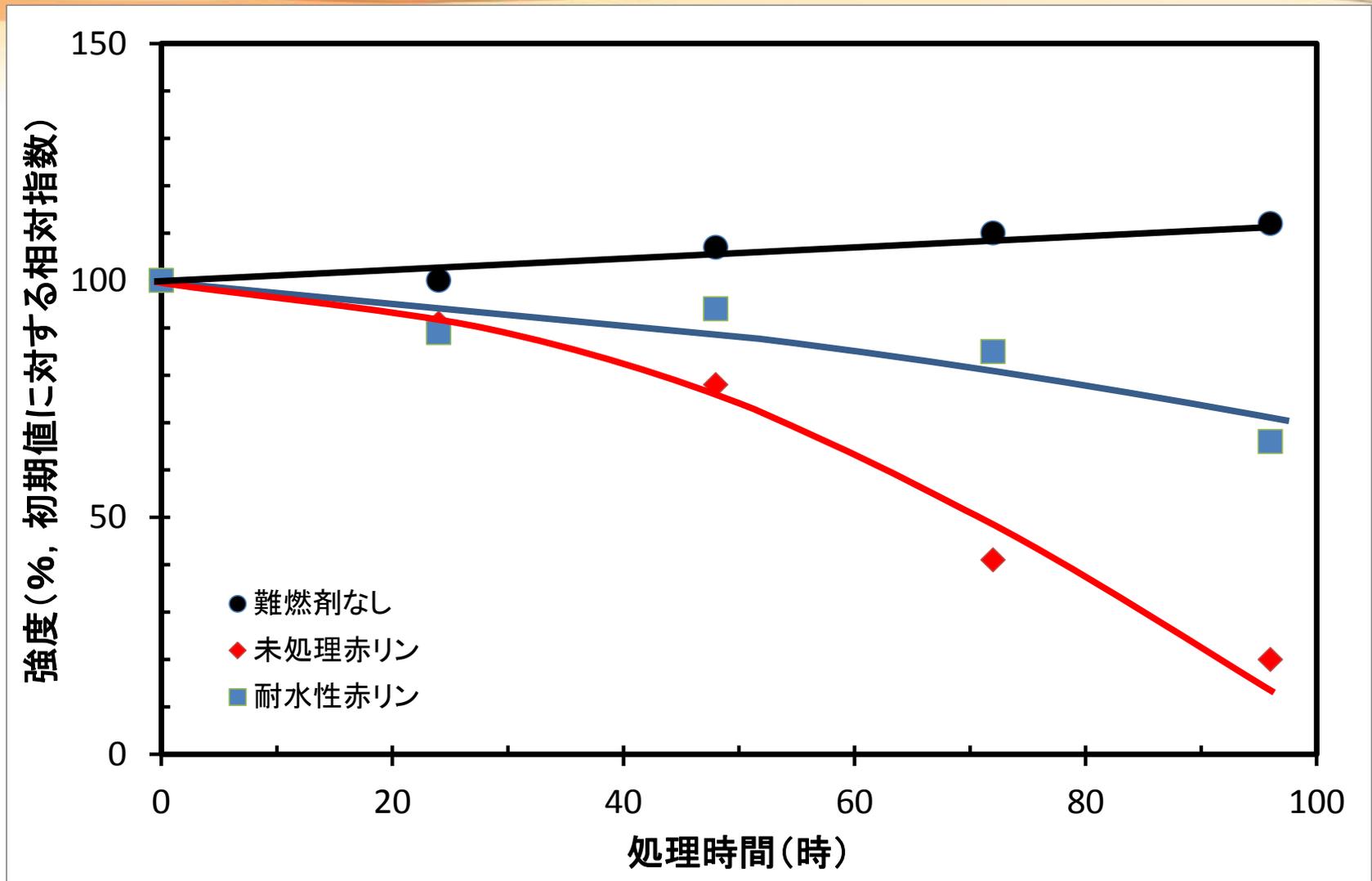


赤リンの種類と添加されたPBT樹脂の初期強度



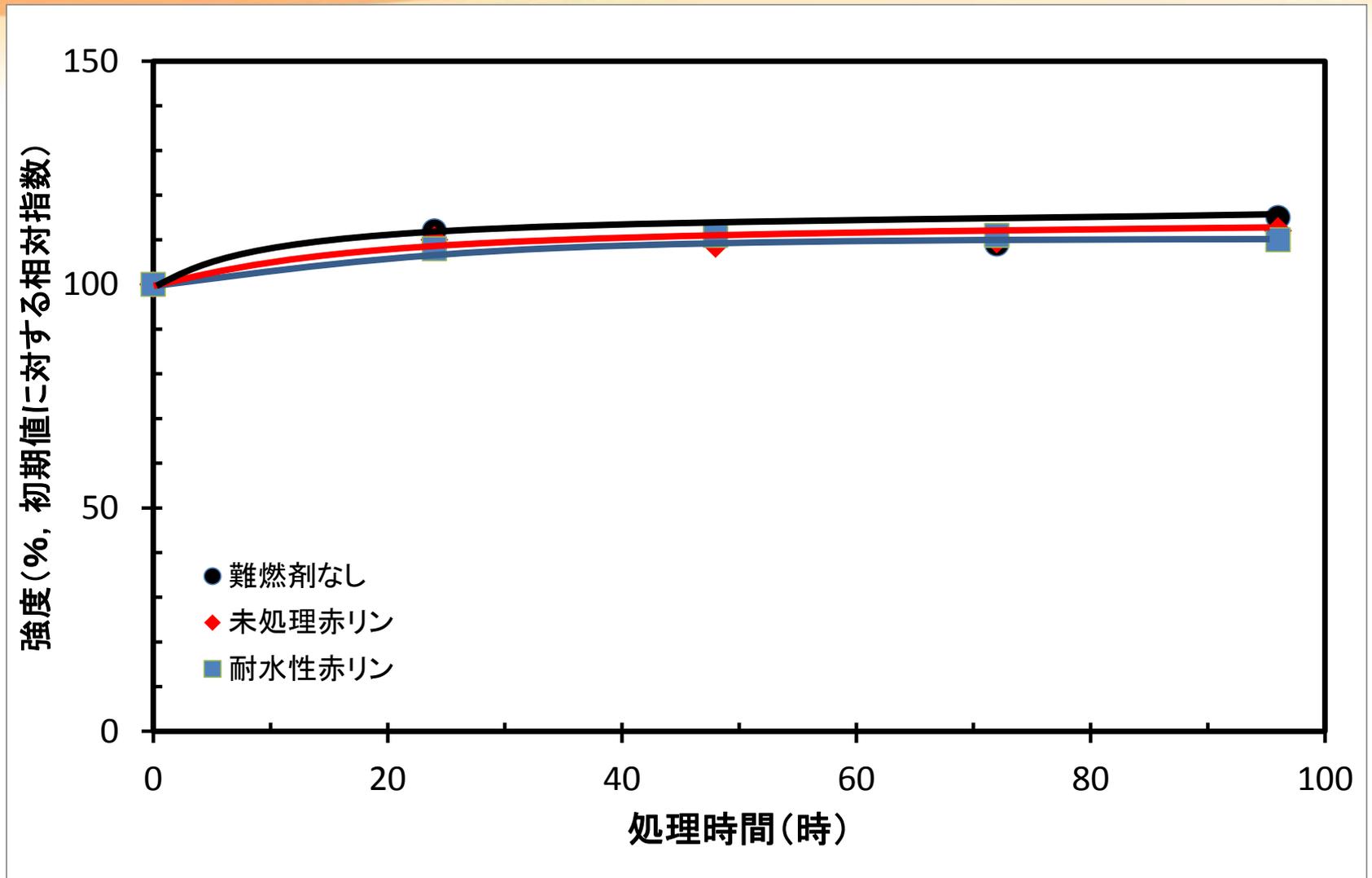
未処理の赤リンを添加した場合、PBT樹脂の初期強度は約20%低下した。

赤リンの種類と添加されたPBT樹脂の耐湿性



- ・赤リンを添加したPBT樹脂は、水分による強度低下が起こる。
- ・未処理赤リンを添加したPBT樹脂は、水分による強度低下が大きい。

赤リンの種類と添加されたPBT樹脂の耐熱性



赤リンを添加しても、熱によるPBT樹脂の強度低下は起こらない。

PBT樹脂に赤リンを添加した際の検証結果 まとめ

リン酸の生成

- ・赤リンが添加されたPBT樹脂は、水分の影響でリン酸を生じる。
- ・耐水処理された赤リンを使えば、リン酸の生成を低減できる。

強度への影響

- ・赤リンが添加されたPBT樹脂は、水分の影響で強度低下する。
- ・耐水処理された赤リンを使えば、強度低下を低減できる。

プラスチックに赤リンを添加する際は、主作用(難燃性)だけでなく副作用についても安全評価を行う必要がある。

総括

家電製品は、製品内部から出火して延焼や人的被害を生じるリスクがある。

→ 製品内で発熱する箇所には、不燃・難燃材料を使用し、リスクを低減する。

難燃材料は、使用している難燃剤の副作用で不安全に陥るリスクがある。

→ 長期使用を想定した加速試験で安全性を十分に確認し、リスクを低減する。

我々NITEは、製品事故をなくすために総力を挙げて取り組んでいます。

今後も皆様の御理解・御協力をいただけますよう、
よろしく願いいたします。

御清聴いただき、ありがとうございました。

製品安全技術課