# nite 製品安全センター

# プラスチック製品の事故原因解析手法と実際の解析事例について

平成25年11月

独立行政法人製品評価技術基盤機構 製品安全センター 製品安全技術課 片岡孝浩

# 発表の概要

- O. 背景と狙い
- 1. プラスチックの基礎と劣化について
  - (1) プラスチックの基礎
  - (2) プラスチックの劣化
- 2. NITEにおけるプラスチックの事故原因解析手法について
  - (1) 事故原因解析の基本
  - (2) 観察
  - (3) 化学分析
  - (4) 熱分析
  - (5) 力学評価
- 3. プラスチックの事故原因解析事例について
  - (1) チップスメーカー(電子レンジ用)の発火事例
  - (2) スチームクリーナーのノズル破損事例

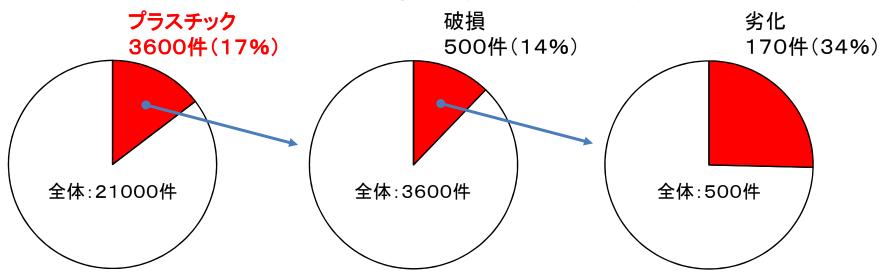
# 0. 背景と狙い

#### (1). 背景

過去5年間にNITEデータベースに登録された事故情報(約21000件)のうち プラスチック製品が関係した事故は約3600件あり、そのうち約500件が破損 事故であった。さらに、170件はプラスチックの経年劣化が原因と推定された。



#### プラスチックによる事故が多く発生している。



#### (2). 狙い

- ア. プラスチックの基礎と劣化について理解を深める。
- イ. プラスチックの事故原因解析手法について理解を深める。
- ウ. プラスチックの事故原因解析事例から教訓を学ぶ。



# 1. プラスチックの基礎と劣化について

## ア. プラスチックとは

必須の構成成分として高重合体を含みかつ完成製品への加工のある段階で流れによって形を与え得る材料。 (JISK6900-1994)



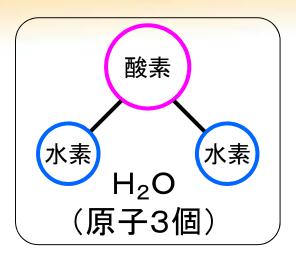
主成分は炭素(C)などの原子がたくさん繋がっていて 金型に流し込めば色々な形状に加工できる材料。

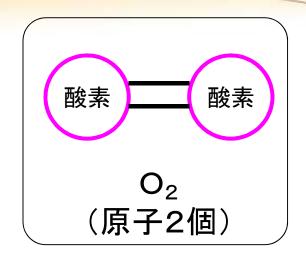


高分子

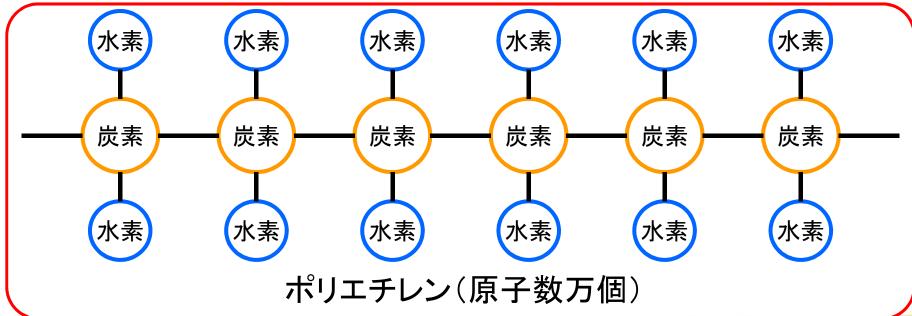
イ. 高分子とは

低分子 ———

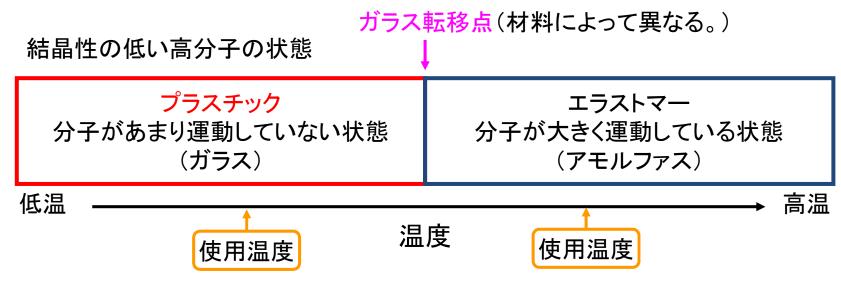




高分子・・・ 原子が何千、何万個も繋がった巨大分子である。



- ウ. プラスチックとエラストマー(例えばゴム)の関係について
- ①ガラス転移点(温度)が使用温度より高いか低いか。



使用温度がガラス転移点よりも低いと、その材料はプラスチックとして振舞う。

②結晶性(結晶化度)が高いか低いか。

材料の結晶性が高いと、その材料はプラスチックとして振舞う。

結晶部分は分子の拘束により運動性が著しく低くなるため。

エ. プラスチックの結晶と非晶(非結晶)について 高分子をスパゲッティに例えてみましょう。



結晶状態(硬い)

無理に変形させると破壊する。 大きく変形できない。



ポリエチレン樹脂 ナイロン樹脂



アモルファス状態(軟らかい)

スパゲッティを自由に動かせる。 容易に大きく変形できる。



エラストマー

温度が下がる。



ガラス状態(硬い)

無理に変形させると破壊する。 大きく変形できない。



ABS樹脂 ポリカーボネート樹脂 非晶

オ. プラスチックの種類について(代表例)

## 結晶性プラスチック

- ・ポリオレフィン ・・・ ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)
- ・ポリアミド(PA) ・・・ ナイロン、アラミド
- ・ポリアセタール ・・・ ポリオキシメチレン(POM)
- ・ポリエステル・・・・ ポリエチレンテレフタレート(PET) ポリブチレンテレフタレート(PBT)

# 非晶性プラスチック

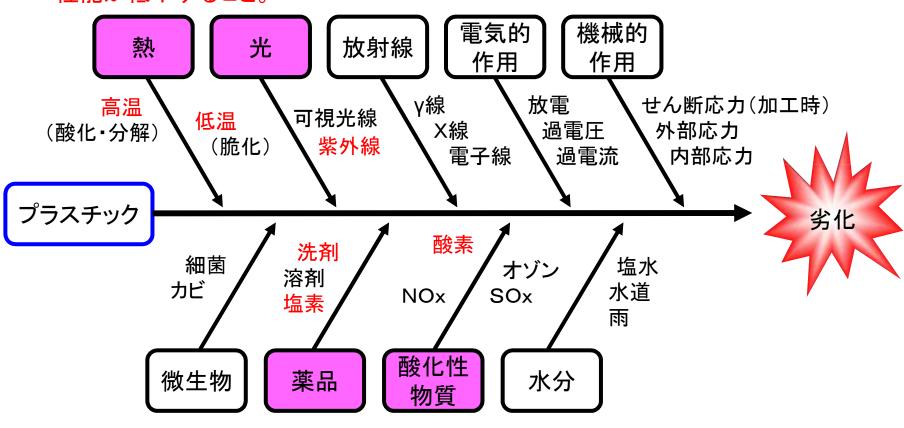
- ・ポリ塩化ビニル(PVC)
- ・ポリアクリロニトリルーブタジエンースチレン(ABS)
- •アクリル樹脂 ••• ポリメタクリル酸メチル(PMMA)
- ・ポリカーボネート(PC)

# 1. (2) プラスチックの劣化

## ア. プラスチックの劣化因子について

#### プラスチックの劣化

プラスチックの加工、貯蔵および使用期間中において、本来発揮すべき品質や性能が低下すること。



プラスチックは様々な環境因子によって劣化します。 (用途に対して向き不向きがある。)



# 1. (2) プラスチックの劣化

#### イ. 化学的な劣化について

#### (ア) 熱酸化

・空気中の酸素によってラジカルが発生し、それが酸素と反応して 自動酸化が進行する。(自動酸化は、温度が高いほど加速される。)

#### (イ)光酸化

・紫外線でラジカルが発生し、それが酸素と反応して自動酸化が進行する。

#### (ウ)加水分解

・水  $(H_2O)$ や酸  $(H^+)$ 、アルカリ  $(OH^-)$  によってウレタン結合やエステル結合が破壊される。

#### ウ. 物理的な劣化について

- (ア)ソルベントクラック(環境応力亀裂・ESC)
  - ・薬剤によって高分子の絡み合いが解されることで強度が低下する。
  - ・非晶性プラスチックで顕著に起こる。

#### (イ) クリープ

・静荷重が長時間加わることで時間とともに大きく変形する。

#### (ウ)疲労

・応力・ひずみが繰り返し加わることで時間とともに強度が低下する。

高分子の化学変化によって強度が低下し、破壊に至る。



# プラスチックの基礎と劣化について まとめ

- ●プラスチックの基礎
  - 高分子でできている。
  - ・温度によって状態が変化する。(ガラス転移)
  - 結晶性のものと非晶性のものがある。
- ●プラスチックの劣化
  - 様々な要因で劣化することは避けられない。
  - ・化学的劣化は、熱酸化・光酸化・加水分解である。
  - ・物理的な劣化は、ソルベントクラック・クリープ・疲労である。

プラスチックの劣化による事故を防止するためには、製品の 用途と使用環境に適したものを選定することが大切である。

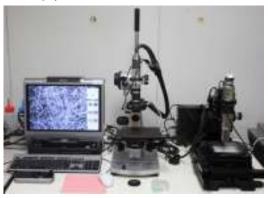


- (1) 事故原因解析の基本
  - •現場:事故現場の状況を正確に把握する。
    - → どの様な状態で事故品が使用されていたのか。
      例)関係機関(消費者センター、消防、警察など)と連携し、できるだけ多くの客観的情報を入手する。
  - •現物:事故品を確保し、直接観察する。
    - → 事故品のどこにどの様な不具合が生じたのか。 例)破断の起点を特定する。 破壊モード(脆性・延性・疲労)を特定する。
  - •現実: 事故品に起こった化学的・物理的変化を把握する。
    - → 事故品にどの様な変化が生じているのか。 例)分子の構造変化を特定する。 分子のモルフォロジー変化を特定する。

事故原因解析の基本は、三現主義である。 (現場・現物・現実)

- (2) 観察
  - ア. 種類
    - ・ 光学顕微鏡(マイクロスコープ)観察
    - · 電子顕微鏡(SEM)観察
    - X線CT
  - イ. 分かること
    - ・破壊モード(脆性・延性・疲労)
    - ・ 異物の有無
    - 成形品内部の状態

マイクロスコープ



SEM



X線CT



- (3) 化学分析
  - ア. 種類
    - 赤外線吸収スペクトル分析 (FT-IR)
    - ・蛍光X線分析(XRF、SEM-EDX)
    - ガスクロマトグラフー質量分析(GC-MS)
    - 液体クロマトグラフー質量分析(LC-MS)
  - イ. 分かること
    - 化学構造
    - 含有元素や含有物質

FT-IR



**XRF** 



GC-MS



LC-MS





#### (4) 熱分析

#### ア. 種類

- ・示差走査熱量測定(DSC)・・・・吸発熱量を測定
- 熱重量測定(TGA)・・・ 重量変化を測定
- 熱機械測定(TMA)・・・・寸法変化を測定

#### イ. 分かること

・DSC: 融解、結晶化、ガラス転移点などの相転移や

酸化、分解などの化学変化など。

TGA: 組成や分解温度など。

TMA: 膨張率や軟化点など。

DSC



**TGA** 



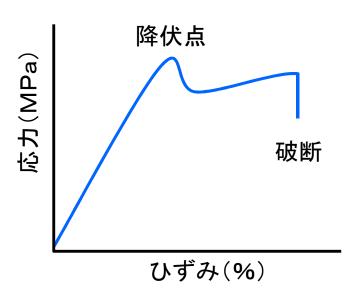
TMA



- (5) 力学評価
  - ア. 種類
    - ・ 引張圧縮試験機(オートグラフ)
  - イ. 分かること
    - 応力一ひずみ特性 • 降伏点(強度)、破断ひずみ 弾性率

オートグラフ





# NITEにおけるプラスチックの事故原因解析手法 まとめ

- 事故原因解析の基本は三現主義(現地・現物・現実)である。
- ・観察により破断の起点及び 破壊モード(脆性・延性・疲労)を 特定する。
- ・化学分析、熱分析及び力学評価により、事故品で起こった 化学的・物理的変化を特定する。



得られた情報とデータから総合的に判断し、 事故原因を特定する。

# 3. プラスチックの事故原因解析事例について

# (1) チップスメーカー(電子レンジ用)の発火事例

#### 【事故の概要】

チップスメーカーを使用していたところ、電子レンジ内で発火した。



**チップスメーカー** スライスしたジャガイモを載せて電子レンジで 加熱するとポテトチップスができる。



電子レンジ中で発火(再現試験)

#### 【発火源】

骨組みとなるプラスチック製リングが発火した。

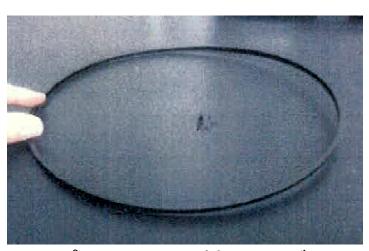


発火の原因を究明する。

# 再現試験結果

チップスメーカーを電子レンジで加熱(600W10分)後にプラスチック製リングを取り外して観察した。

- ・プラスチック製リングを電子レンジで加熱すると、軟化・溶融した。
- ・プラスチック製リングは二社から仕入れられており、不具合が起こるのは 一方に偏っていた。



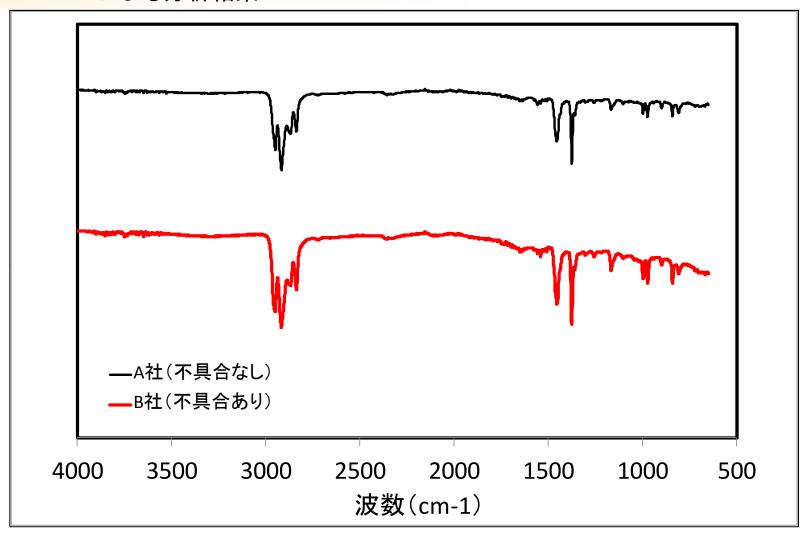
プラスチック製のリング

# 本体 (シリコーンゴム)

本体内側

電子レンジ中で軟化・溶融

#### FT-IRによる分析結果



両者ともプラスチックはポリプロピレン(PP)である。



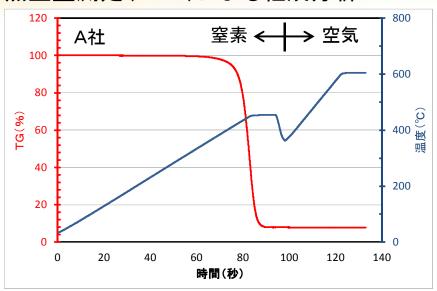
#### マイクロスコープによる観察結果

内 容		A社(不具合なし)	B社(不具合あり)	
断面の写真	断面全体		黒色の粒子	
	異物	ガラス繊維	黒色の粒子	
<b>灰化物</b> (600°Cで加熱)		ガラス繊維	粉体	

A社とB社で組成が異なっている。



#### 熱重量測定(TGA)による組成分析



試料	A社	B社	
ポリマー 有機低分子	92.1	98.2	
無機物	7.9	0.5	
カーボンブラック	0	1.3	

単位:%

B社 窒素← → 空気 400 (C) 期間 時間(秒)

nite

カーボンブラックの減少

A社とB社で組成が異なっている。

#### 蛍光X線(XRF)による断面の分析結果

内 容		A社(不具合なし)	B社(不具合あり)
元素の比率	断面全体	ケイ素:51% 硫黄:4% カルシウム:37% チタン:3% 鉄:5%	ケイ素:8% 硫黄:9% カルシウム:3% チタン:80%
(Na以上の元素)	異物	ケイ素:86% カルシウム:14%	ケイ素: 9% 硫黄:47% カルシウム:12% チタン:32%

- ・A社は、ケイ素とカルシウムが多い。 → ガラス繊維が多く含まれている。
- •B社は、チタンが多い。 → チタンを配合する目的は不明。
- •B社の異物は、硫黄が多く含まれている。



#### 電子顕微鏡による断面の分析結果(SEM-EDX)

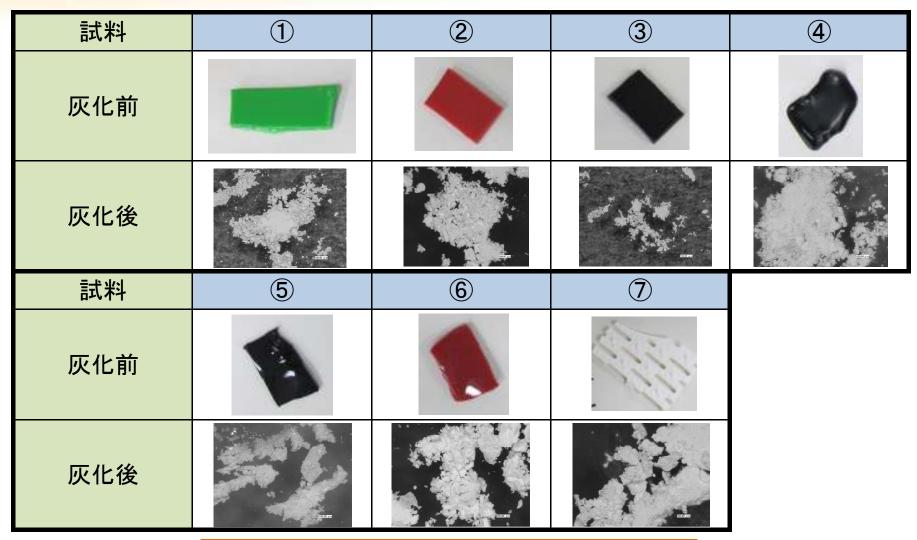
内 容	A社(不具合なし)	B社(不具合あり)		
SEM				
EDX	ケイ素の分布	チタンの分布		

- ・A社のSi(ガラス繊維の主成分)は、全体に分布している。
- •B社のTiは、局所的に凝集している。
  - → PP重合時の触媒残渣ではないと推定する。



# 電子レンジ対応として販売されている成形品の確認

電子レンジ対応の弁当箱にガラス繊維が含まれているか確認した。



いずれもガラス繊維を含んでいない。 → ガラス繊維の含有と発火に関連はない。



## A社とB社の配合について考察

(1) A社は、ガラス繊維を配合している。 ガラス繊維は骨格の役目を果たすため、加熱時にPPの熱変形を 抑える効果があるものと考える。

(2) B社は、チタンと黒色の粒子を配合している。 プラスチックへ配合するチタンは、白色顔料の酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)が 一般的だが、当該品のPP製リングは黒色なので、白色顔料を入れる 意味がない。

調査の結果、下記の知見が得られた。

- ①チ<mark>タン系の黒色顔料が存在する。</mark> (化学構造は、TiO<sub>2</sub>・TiNやTiO<sub>2-n</sub>などの化学構造である。)
- ②チタンを含有する材料にマイクロ波を照射すると、発熱しやすくなる。 (伊浜啓一、稲垣順一. 三重県工業研究所研究報告 35:86-91(2011))
- ③石炭や木炭を粉砕した粉炭と呼ばれる添加剤が存在する。 (石炭や木炭は硫黄を多く含有している。)

#### 推定事故原因

- PPリング中のチタンがマイクロ波により発熱。
- ・急激な温度上昇により異物が発火。
- ・PPに着火。



## PPヘチタン顔料を添加した際の電子レンジ耐性

狙い: プラスチックにチタンを含有すると電子レンジ耐性がどの程度変化するかを 確認する。

試料①:PPのみ。(住友化学 ノーブレン Y501N)

- ②:①にチタン系白色顔料(ルチル型の酸化チタン)を5%添加。
- ③:①にチタン系黒色顔料(チタンブラック)を5%添加。
- ④:①にチタン系黒色顔料(ティラックD)を5%添加。









#### 実験

試料①から④を電子レンジで処理(700W)し、発煙が始まるまでの時間を比較した。

#### 結果

÷ [	試 料	1	2	3	4
	発煙までの時間 (分)	12	9	6	5

チタンを含有すると発煙までの時間が短くなる。



# チップスメーカー(電子レンジ用)の発火事例

## 今回の解析から得られた注意点

- ①プラスチックにチタンが入っていると、電子レンジで加熱した際により短時間で発煙・発火に至る。
  - → 電子レンジ用途でチタン入りのプラスチックを使用する際は、 注意が必要である。

- ②部品は、仕入れ先によって配合が異なる。
  - → 部品の承認時は、十分な安全性の確認とともに、製造元の性能確認書やサイレントチェンジ(黙って変更)を防止する 為の契約書も必要である。

# (2) スチームクリーナーの破損事例

#### 【事故の概要】

スチームクリーナーを使用していたところホース接続部のノズルが折れ、 噴出した蒸気で火傷を負った。





【不具合部位】

本体とホースを接続するノズル。



折損の原因を究明する。

# 再現試験結果

#### 事業者にて同等品を使用した再現試験を実施

項目		試験条件		平均強度 (N)
	1	初期品の破壊試験を実施。	300	442
静的試験	2	蒸気を15分間通気→15分間停止を1サイクル として312サイクル実施後に破壊試験を実施。 (6回/週×1年間の使用を想定。)	10	359
動的試験 ③ 4680		常時蒸気を通気した状態で30Nの荷重を 46800回繰り返し負荷後に破壊試験を実施。 (25回/日×6回/週×6年間の使用を想定。)	5	233



強度の規格値:200N以上。

再現試験の結果、実使用上の耐久性は十分であった。

# ノズルの観察



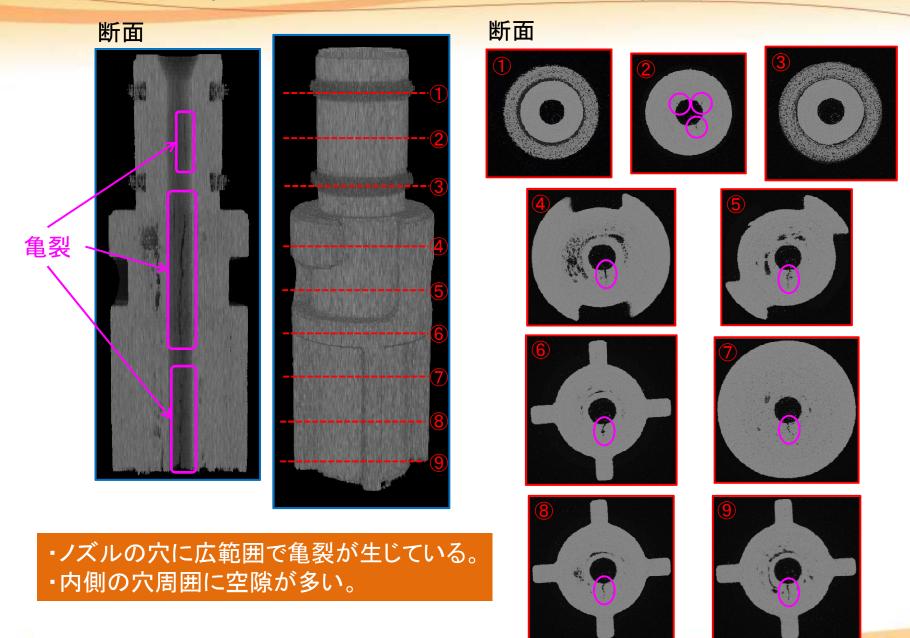




周囲は脆性破壊で内部は延性破壊。

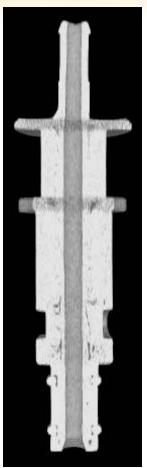
→ 推定 ①何らかの衝撃負荷により周囲が損傷したが内部は繋がっていた。 ②継続使用により内部に大きな静荷重がかかり破損に至った。

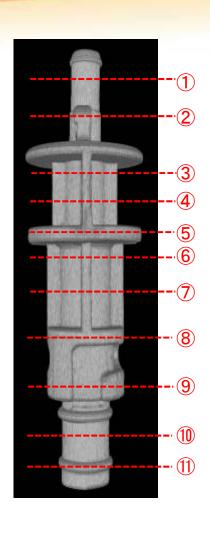
# X線CTによる事故品ノズル内部の観察



# X線CTによる同等品ノズル内部の観察

断面



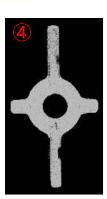


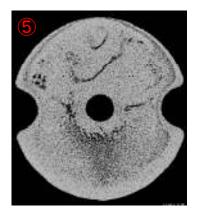
断面





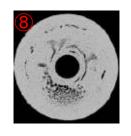


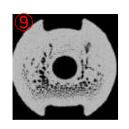




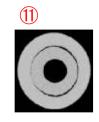






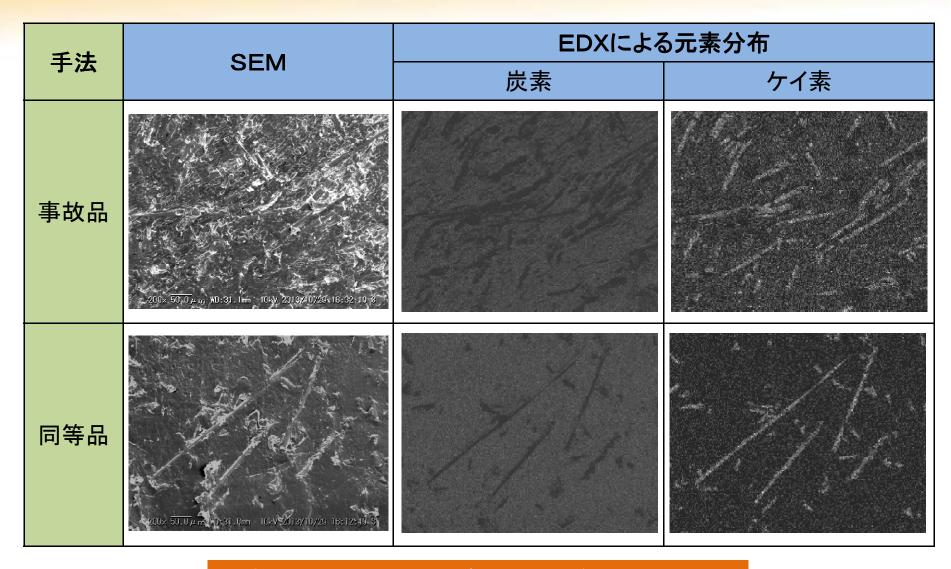






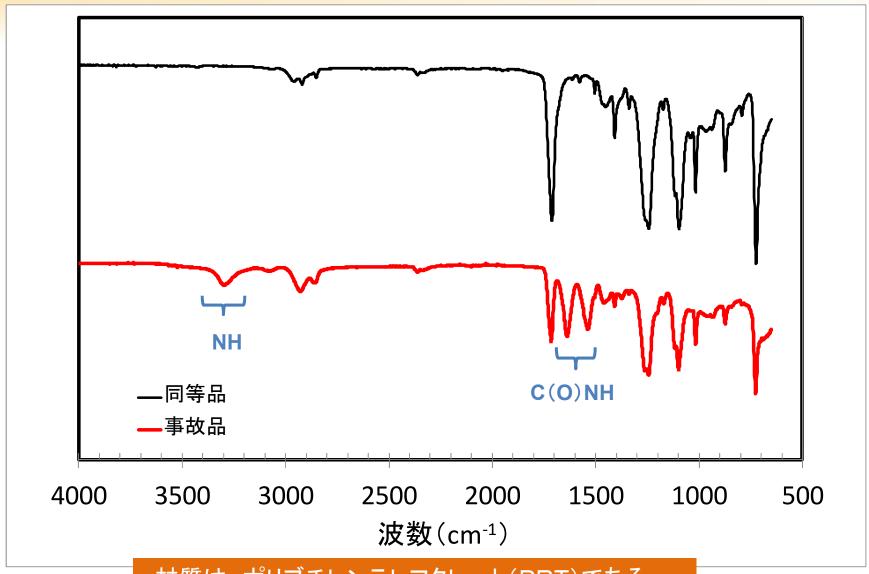
- ・ノズルの穴に亀裂は生じていない。
- ・ノズルの広範囲に空隙が生じている。

# 事故品と同等品の元素分析(SEM-EDX)



事故品と同等品にはガラス繊維が入っている。

# 事故品と同等品のFT一IRによる比較



- ・材質は、ポリブチレンテレフタレート(PBT)である。
- ・事故品は、PBTに加えてナイロンの吸収も出ている。



# スチームクリーナーの破損事例

## 今回の解析から得られた注意点

①プラスチック部品は、外観に問題がなくても内部に異常が 生じている場合がある。

- ②部品は、定期的な抜き取り確認が必要である。
  - → サイレントチェンジ(黙って変更)されると要求特性が 満たされなくなる。

# 全体のまとめ

- 1. プラスチックの基礎と劣化について
  - 高分子でできており、温度によって特性が変化する。
  - 様々な要因で劣化することは避けられない。
- 2. NITEにおけるプラスチックの事故原因解析手法について
  - 事故原因解析の基本は、現場・現物・現実の三現主義である。
  - 事故原因解析は、観察、化学分析、熱分析及び力学評価から総合的に 行っている。
- 3. プラスチックの事故原因解析事例について
  - 使用環境に適した材料を使用することで事故のリスクが下がる。
  - 量産移行後も設計どおりの仕様を維持することで事故のリスクが下がる。
    - → 定期的な抜き取り検査で確認することが大切である。

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。

今後も皆様の御支援・御協力をいただけますよう、 よろしくお願いいたします。



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