2017OEGセミナー

樹脂中の難燃剤によるトラブル防止のための解析手法

絶縁障害の懸念となるリン化合物の含有解析

2017年7月11日

沖エンジニアリング株式会社
環境事業部
征矢 健司

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1．家電製品が焼損した事故の割合と発火原因
2．樹脂の難燃性～トラブルのメカニズムと事例
　2．1　樹脂の難燃性
　2．2　代表的な難燃剤
　2．3　一般に使用される樹脂と難燃剤例
　2．4　樹脂が燃えにくくなるメカニズム
　2．5　赤リンからリン酸が溶出するメカニズム
　2．6　樹脂に添加された難燃剤が原因のトラブル事例
3．赤リンの解析手法
　3．1　外観観察
　3．2　蛍光X線分析（XRF分析）
　3．3　ICP-MS分析（含有量分析）
　3．4　赤外分光分析（FT-IR分析）
　3．5　イオン付着質量分析法（IA-MS分析）
　3．6　イオンクロマトグラフ分析（IC分析）
　3．7　赤リン解析フロー
4．トラブル防止には
　高温高湿試験
　UL94燃焼性試験
　製品安全性試験

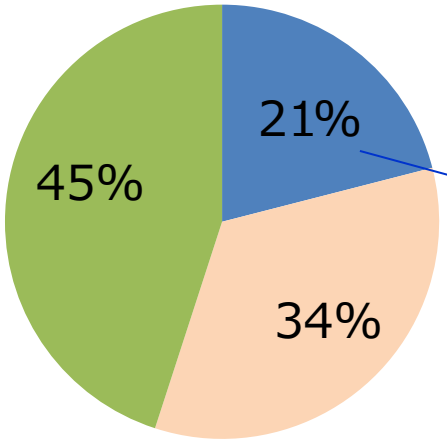
© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

1.家電製品が焼損した事故の割合と発火原因

２０１１年４月から２０１４年３月の３年間でＮＩＴＥ（独立行政法人 製品評価技術基盤機構）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した。
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ています

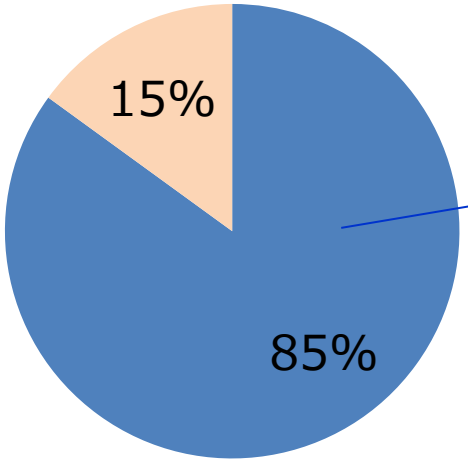
事故の内訳

- 焼損（家電）1347件
- 焼損（非家電）2213件
- 焼損以外2903件



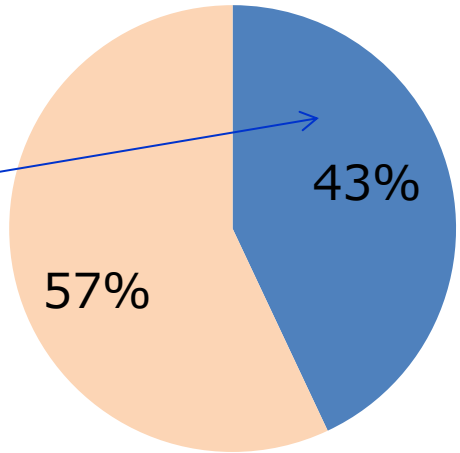
家電製品の焼損による被害の内訳

- 延焼や人的被害あり1143件
- 延焼や人的被害なし204件



延焼や人的損害を生じた家電製品の発火原因

- 製品内部からの発煙・発火493件
- その他650件



出典：nite

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

2.1 樹脂の難燃性

燃焼には三要素が必要で、反応機構が繰り返されることで燃焼が継続し、難燃化させるには温度を下げるか酸素の供給を遮断する事が必要です。

・燃焼の三要素
燃焼とは、光と熱を伴う酸化反応であり、燃焼の継続には、以下のものが必要
（１）燃える材料
（２）熱
（３）酸化剤（酸素）

・樹脂が燃焼する際の反応機構
（１）高温部分で樹脂が溶解・分解し、多量の可燃性ガスが発生
（２）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促進
（３）発生した熱で高温が維持されるため、樹脂の分解が継続する
（１）から（３）が繰り返されることで、樹脂成分がなくなるまで燃焼が継続する

・難燃化させるには
・樹脂内部から水分を発生させ温度を下げる
・樹脂内部から多量の不燃性ガスを発生させバリア層を作り、酸素の供給を遮断する

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

2.2 代表的な難燃剤

赤リンの毒性は非常に低く、樹脂などでコーティングすることによって品質が安定
含有する事で樹脂の物性低下を抑える効果があります

無機系	水和金属系	水酸化アルミニウム 水酸化マグネシウム
	リン系	赤リン
	リン系窒素系	リン酸アンモニウム 炭酸アンモニウム
	窒素系	
	その他	ほう酸亜鉛 モリブデン化合物
有機系（反応型）	ハロゲン系	臭素化モノマー 臭素化エポキシ
	リン酸系	リン酸エステル
有機系（添加型）	ハロゲン系	臭素系化合物 塩素系化合物
	リン酸系	リン酸エステル 含リンポリオール 含リンアミン
	窒素系	メラミンシアヌレート トリアジン化合物 グアニジン化合物
	シリコン系	シリコンポリマー

燃焼する際の脱水する吸熱反応，生成したH_2O、酸化した事による断熱効果は得られますが、そのものの分解温度が低い

赤リンの毒性は非常に低く、樹脂などでコーティングすることによって品質が安定し、含有する事で樹脂の物性低下を抑える効果あり

臭素系化合物としては、PBB、PBDE等のRoHS指令規制物質

PBB：ポリ臭化ビフェニル
PBDE：ポリ臭化ジフェニルエーテル

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

2.3 一般に使用される樹脂と難燃剤例

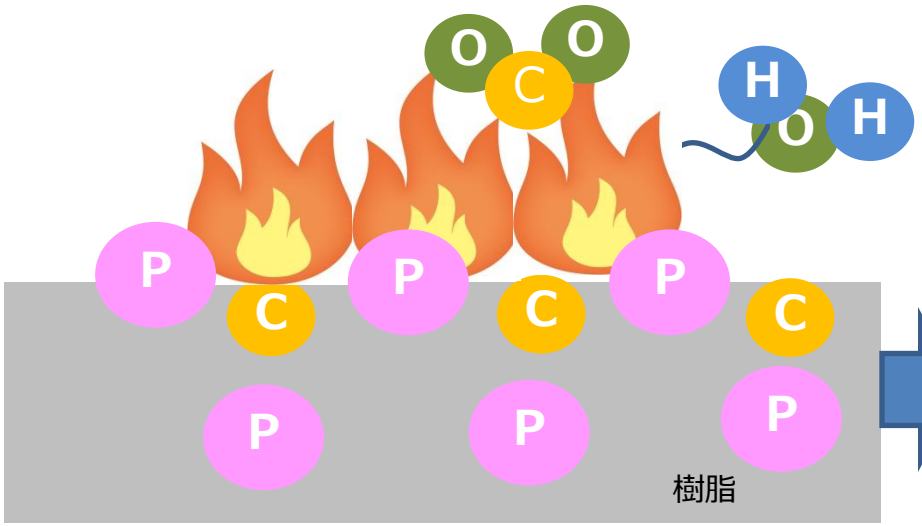
赤りんは、一般的に使用される多くの材料の使用に適用できる

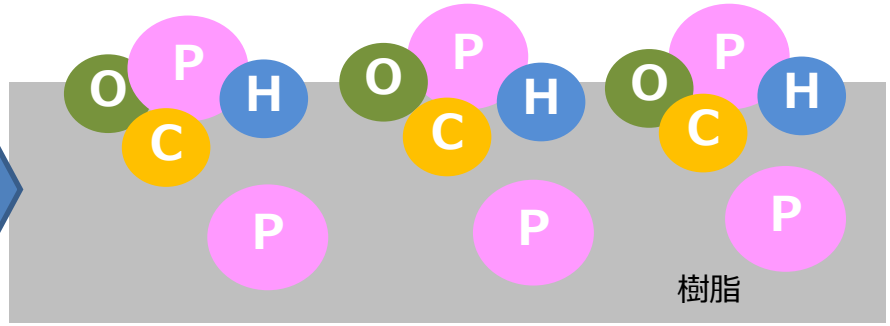
	ﾎﾟﾘﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ	ﾅｲﾛﾝ6	ﾅｲﾛﾝ6,6	ﾎﾟﾘｶｰﾎﾞﾈｰﾄ	ﾎﾟﾘﾌﾞﾁﾚﾝﾃﾚﾌﾀﾚｰﾄ	ｴﾎﾟｷｼ	ﾌｪﾉｰﾙ
水酸化金属	○	○	○	–	–	–	○	–
ガラス繊維	–	–	–	○	–	–	–	–
シリカ	–	–	–	–	–	–	–	○
赤リン系難燃剤	○	○	○	○	○	○	○	○
ポリウレタン樹脂	–	○	–	–	–	–	–	–
フェノール樹脂	–	–	–	○	–	○	–	–
硬化剤	–	–	–	–	–	–	○	–
膨張性黒鉛	○	–	–	–	–	–	–	–

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

2.4 樹脂が燃えにくくなるメカニズム（例：赤リン）

赤リンは、空気中の酸素と水と結合して、縮合リン酸（リン酸の重合物）となる事で、樹脂の表面に薄い膜が形成され燃えにくくなります。



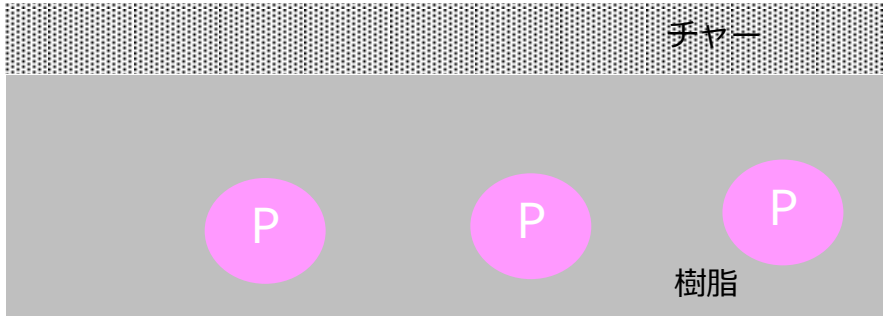


$C_mH_m + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C$

樹脂が燃えることで空気中の酸素と結合し、炭酸ガス、水、炭が生成されます。

$P + O_2 + H_2O \rightarrow (HPO_x)_n$　縮合リン酸

赤リンは空気中の酸素と水と結合して、縮合リン酸（リン酸の重合物）となります。



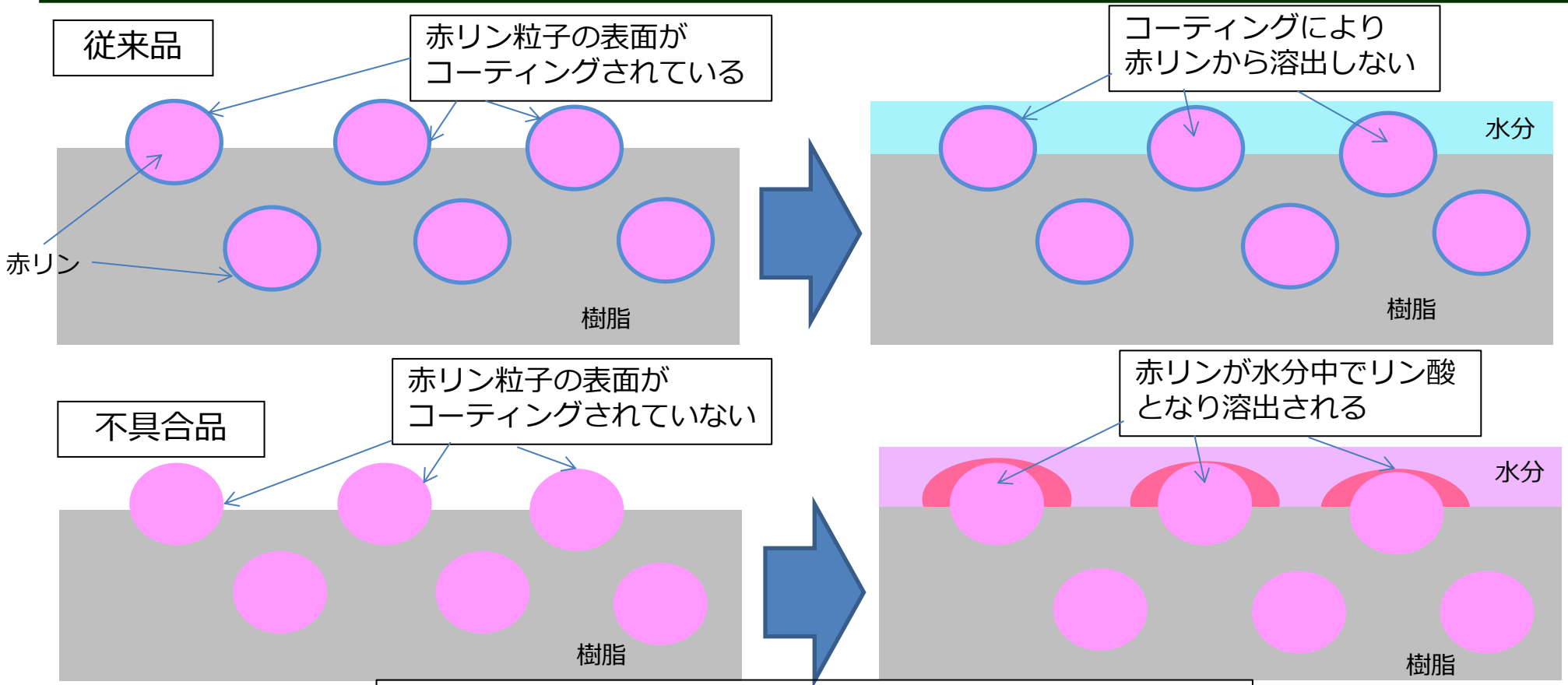
生成された炭と生成された縮合リン酸が混ざって、樹脂の表面に薄い膜が形成されます。チャーと呼ばれるこの膜が酸素を遮断することで、火が消えます

出典：りん化学工業HP

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

2.5 赤リンからリン酸が溶出するメカニズム

従来品は、赤リン粒子の表面がコーティングされているため、赤リンから溶出しないが、近年の不具合品はコーティングがされておらず、水分中でリン酸となり溶出してしまう懸念がある



樹脂中の赤リンとリンで起こる化学反応

$4P$（赤リン）$+ 5O_2 \Rightarrow P_4O_{10}$（五酸化二リン）

$P_4O_{10} + 2H_2O \Rightarrow 4HPO_3$（メタリン酸）

$HPO_3 + H_2O \Rightarrow H_3PO_4$（リン酸）

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

2.6 樹脂に添加された難燃剤が原因のトラブル事例

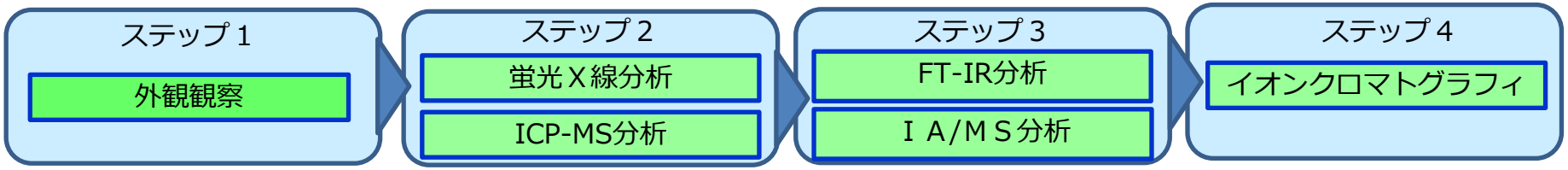
ACアダプター、電源コードなど製品にかならず付帯するような部分での発火事故が多い
発火までは至らないが、電流が流れてショートし、動作不良にも繋がります

製品	不良内容	
ACアダプター	高温による変形	樹脂に添加された赤リンが水分と化学反応しリン酸となり、絶縁性が減少する事で樹脂に電気が流れ電極の銅が溶出し異常発熱した
AC電源コード	高温による変形、発火	樹脂に添加された赤リンが水分と化学反応しリン酸となり、絶縁性が減少する事で樹脂に電気が流れ内部トラッキングをおこした
電子部品	動作不良	LSI封止材に添加された赤リンが水分と化学反応しリン酸となり、絶縁性が減少する事で封止材に電流が流れ、LSI端子の銀が溶出しショートした

出典：nite

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

3. 赤リンの解析手法



	解析手法	概要
1	外観観察	マイクロスコープを使用した外観の観察
2	蛍光X線分析 （XRF分析）	リン元素の有無を確認
3	ICP-MS質量分析	材料中のリンの含有量の測定
4	赤外分光分析 （FT-IR分析）	樹脂の主体成分の解析、および充填材の確認
5	イオン付着質量分析法 （IA-MS分析）	IA-MS分析装置にて質量数にて判定する事で、有機リン、無機リンの判別
6	イオンクロマトグラフ分析 （IC分析）	水に溶解させて、リン酸として存在するかどうかの判定

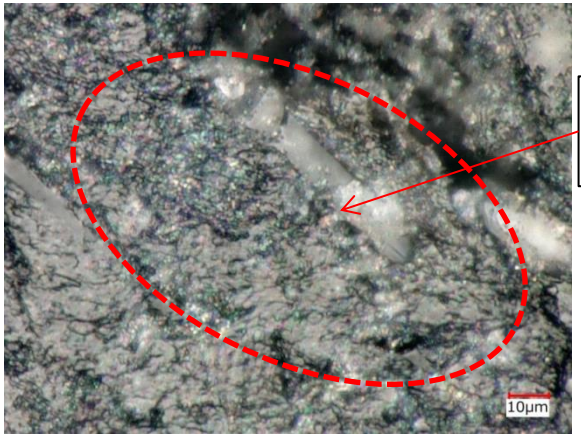
© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

3.1 外観観察

外観観察によって、存在の確認が行えます。

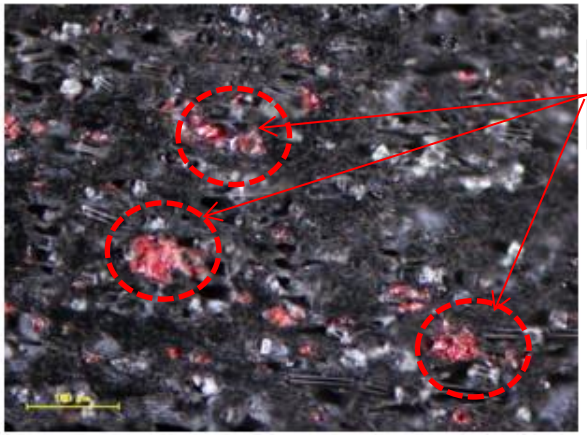
ステップ１	ステップ２	ステップ３	ステップ４
外観観察	蛍光Ｘ線分析 ICP-MS分析	FT-IR分析 ＩＡ/ＭＳ分析	イオンクロマトグラフィ

マイクロスコープ顕微鏡



赤リンと思われる粒子の確認ができます

光学顕微鏡（偏光顕微鏡）



赤リンと思われる粒子の確認ができます

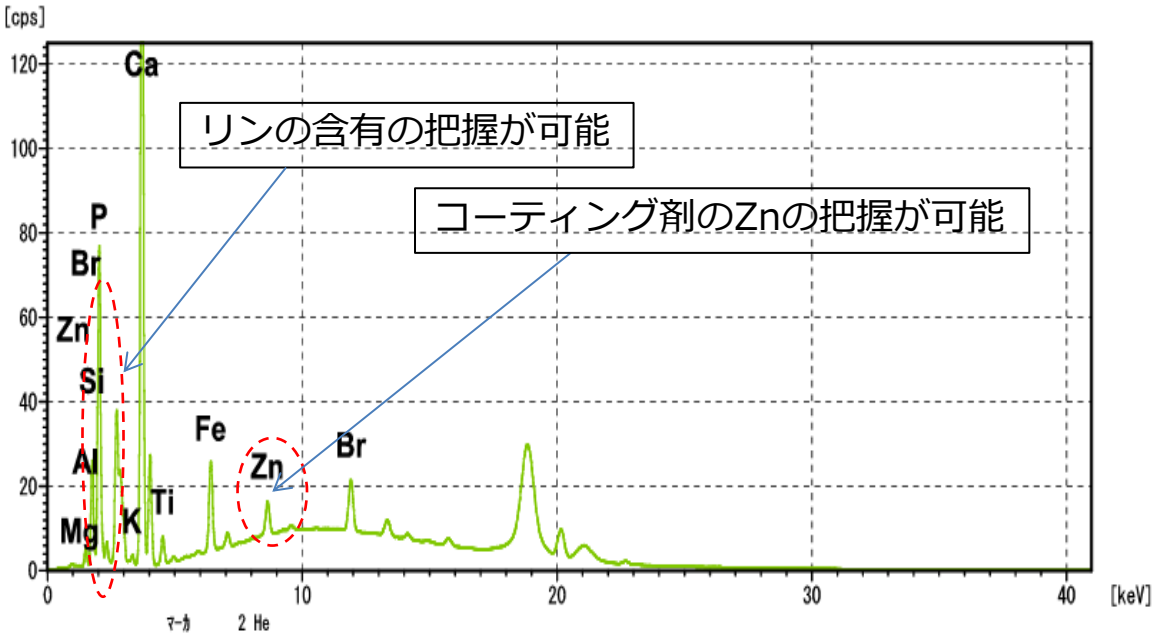
© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

3.2 蛍光X線分析（XRF分析）

元素として、リンの含有の確認が可能です。また、コーティング剤の成分由来の亜鉛などの把握も合わせて可能です。

ステップ１	ステップ２	ステップ３	ステップ４
外観観察	蛍光Ｘ線分析 ICP-MS分析	FT-IR分析 ＩＡ/ＭＳ分析	イオンクロマトグラフィ

蛍光X線分析装置



© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

3.3 ICP-MS分析（含有量分析）

樹脂を溶解させることで、含有量を正確に定量する事が可能です。

ステップ１
- 外観観察

ステップ２
- 蛍光Ｘ線分析
- ICP-MS分析

ステップ３
- FT-IR分析
- ＩＡ/ＭＳ分析

ステップ４
- イオンクロマトグラフィ

ICP−MS分析装置

試料
↓
前処理
- 純水抽出
- アルカリ溶融
- 酸添加、加熱処理
- マイクロウェーブ分解

↓
ICP-MS分析による定量

OEGでは、マトリクス耐性の高いICP-MSを導入することにより、
高塩濃度試料中のようなマトリックスの多い試料について
微量金属測定が可能となり、さらに分析の幅が広がりました

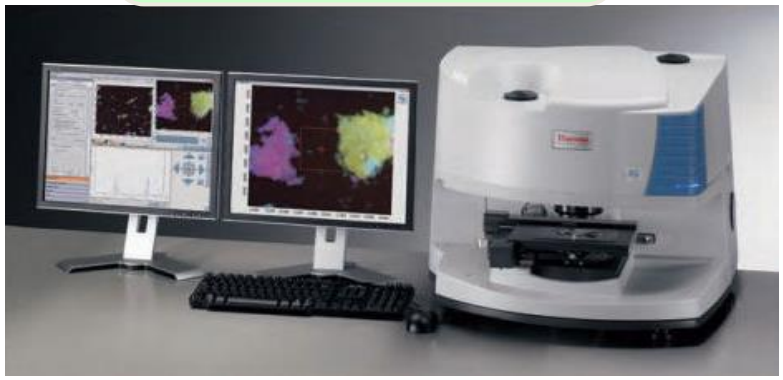
© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

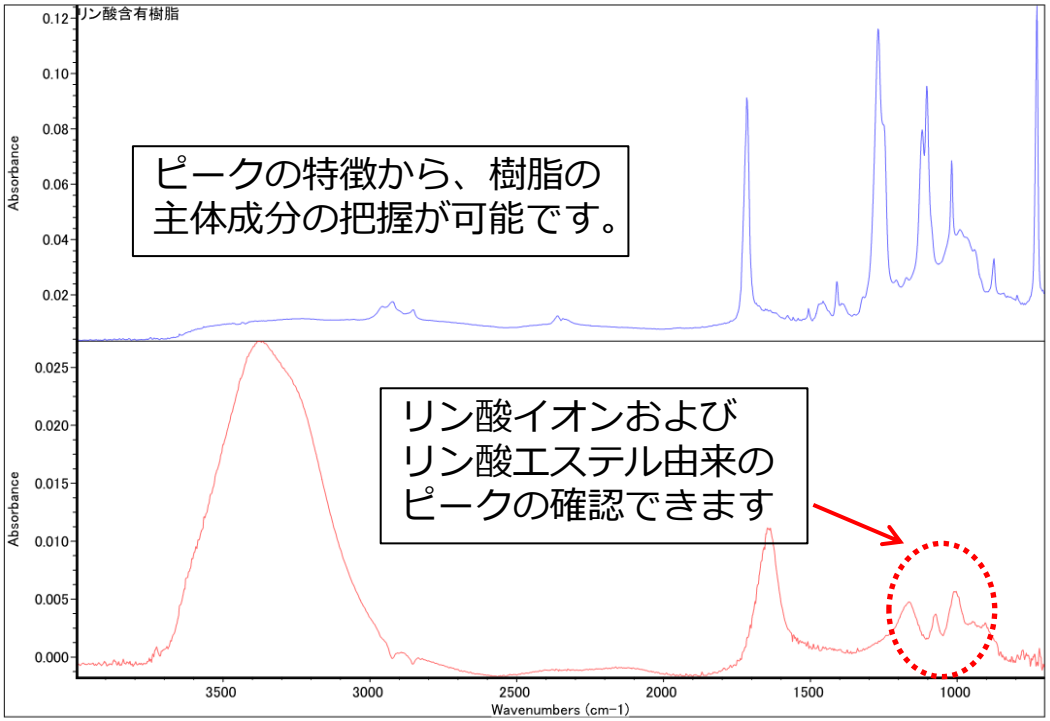
3.4 赤外分光分析（FT-IR分析）

樹脂の主体成分の確認、およびリン酸由来と思われる成分の確認が可能です

ステップ１	ステップ２	ステップ３	ステップ４
外観観察	蛍光Ｘ線分析 ICP-MS分析	FT-IR分析 ＩＡ/ＭＳ分析	イオンクロマトグラフィ

赤外分光分析装置





上段：樹脂測定結果 ⇒主体成分の把握
（PBTと判定）
下段：抽出液結果　⇒水分中のリン酸イオンを確認

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

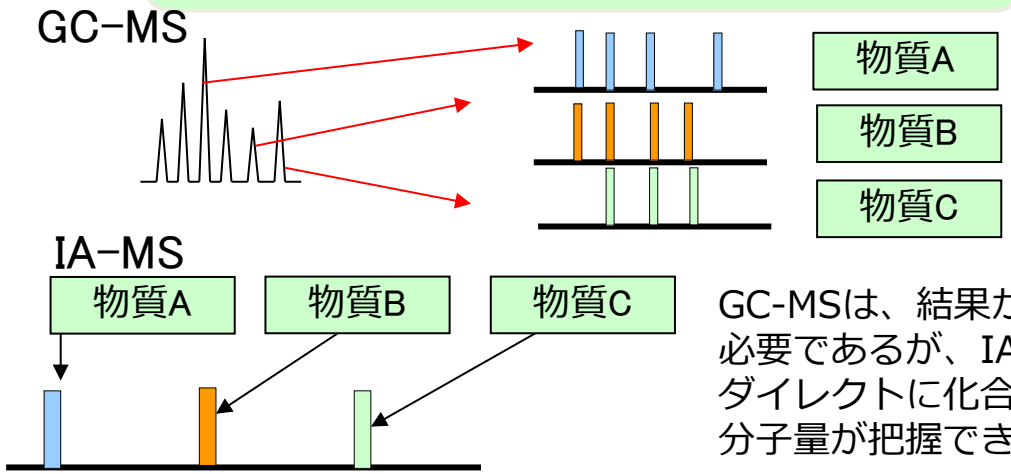
3.5 イオン付着型質量分析（IA-MS分析）

元素分析では、リンが検出されていても、どのような構造であるかを把握する事は出来ませんが、IA-MS分析では、赤リンの構造であるかの確認が可能です。

ステップ１	ステップ２	ステップ３	ステップ４
外観観察	蛍光Ｘ線分析 ICP-MS分析	FT-IR分析 ＩＡ/ＭＳ分析	イオンクロマトグラフィ

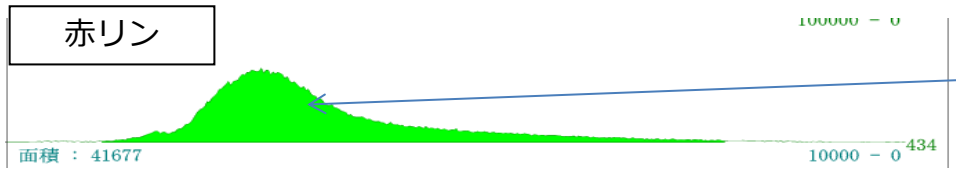
IA-MS分析装置

分析装置比較（GC-MSとIA-MS）



GC-MSは、結果から解析が必要であるが、IA-MSはダイレクトに化合物状態の分子量が把握できる

測定事例



化合物としての分子量で解析を行うため、赤リンであるかどうかの確実な判定が可能

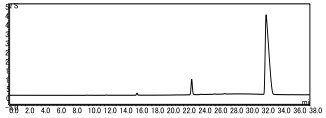
© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

3.6 イオンクロマトグラフ分析（IC分析）

樹脂を純水で抽出した試料のイオン成分を見ることで、腐食の原因となるリン酸イオンの定性、定量が可能です。また、他の溶解イオン成分の同時測定が可能です。

ステップ１	ステップ２	ステップ３	ステップ４
外観観察	蛍光Ｘ線分析 ICP-MS分析	FT-IR分析 ＩＡ/ＭＳ	イオンクロマトグラフィ

イオンクロマトグラフ分析装置

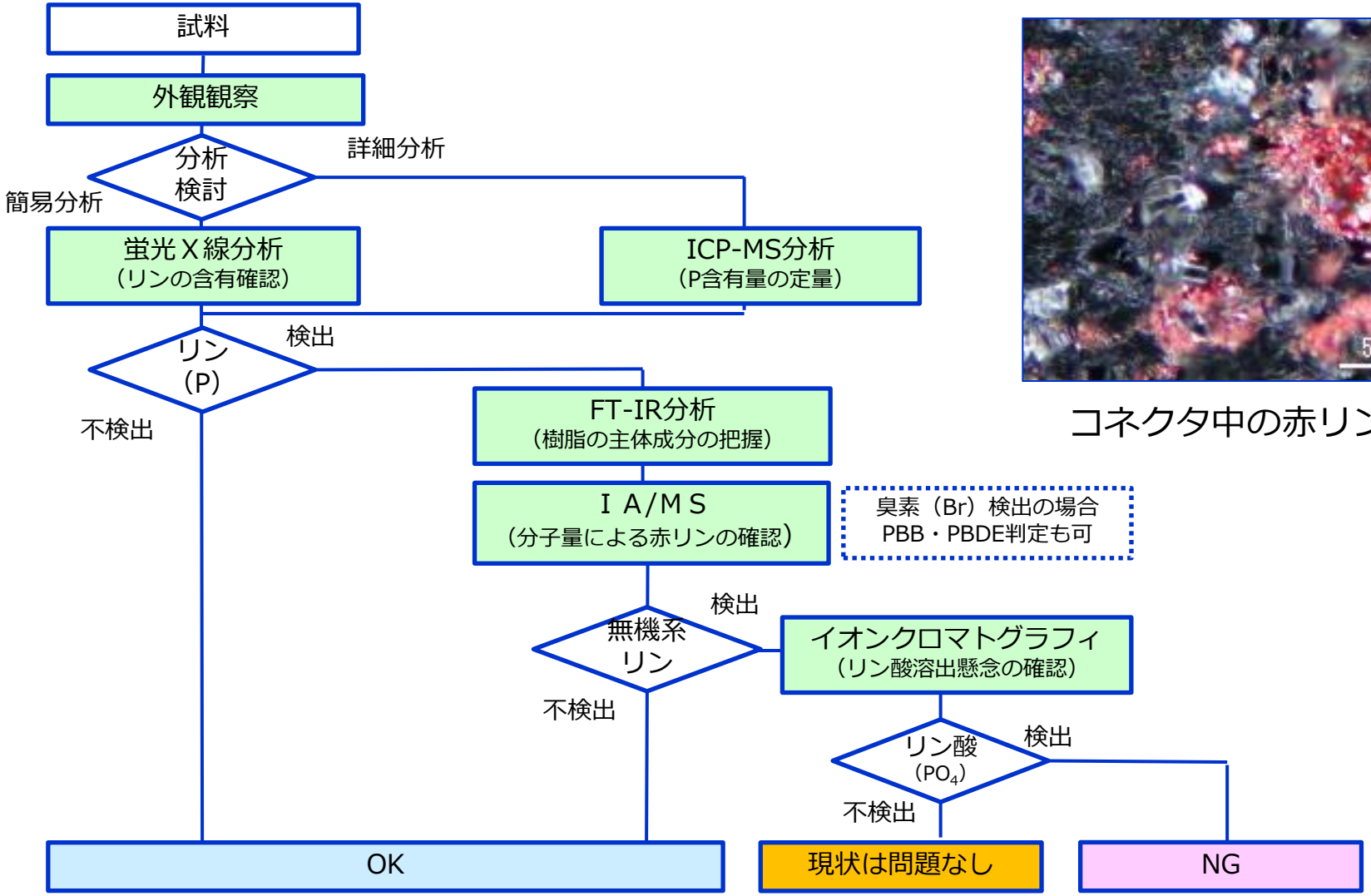


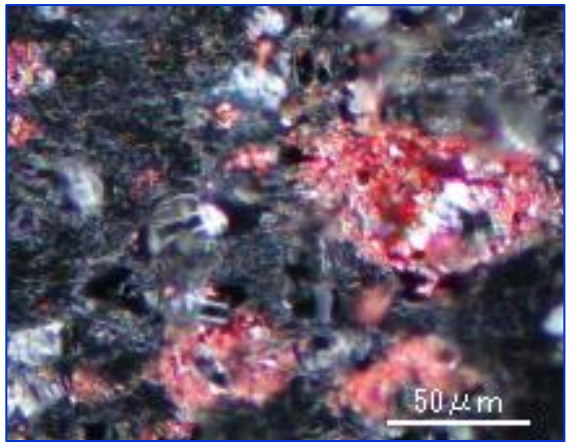
リン酸としての存在を確認

PO4

3.7 赤リン解析フロー

赤リン不具合解析解析フローにしたがって実施する事で、樹脂中の赤リン系難燃剤による不具合発生の可能性を判定します





コネクタ中の赤リン画像

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

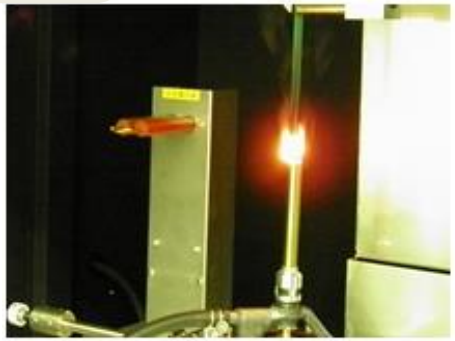
4. トラブル防止のために

高温高湿試験

コーティングされた赤りん含有樹脂は、リン酸が溶出有無の耐性を確認しておくことが重要です。
試験前後のサンプルについて、溶出試験を行いりん酸イオン濃度を確認を行うことで可能です。

実施：氷川台本社　北関東試験センター
西東京試験センター

UL94燃焼性試験



・樹脂の難燃性規格試験
・公的規格としては、日本のＪＩＳ規格や米国のＡＳＴＭ規格などがあります。民間規格としては、米国のＵＬ規格（ＵＬ９４）があり、家電製品の難燃性は、ＵＬ９４で評価される場合が多いです。

実施：西東京試験センター

製品安全性試験

製品安全試験は機器が感電や火傷などの危険の低減を配慮した設計であるか、たとえ故障しても二次的に被害が拡大しないかを規格に基づき確認する試験です。
主に医療機器（IEC／EN 60601）、計測・制御機器（IEC／EN 61010）、情報処理装置（IEC／EN 60950）、家庭用電気機器（IEC／EN 60335）を中心に適用できます。

実施：EMC事業部

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.

ご清聴いただき、ありがとうございました

》お問い合わせ先

沖エンジニアリング株式会社

□ 環境事業部
　調査分析グループ
□ 担当：征矢 健司

□ TEL：03-5920-2356
□ E-mail：soya362@oki.com
□ URL：http://www.oeg.co.jp/

Open up your dreams

© Copyright 2017 Oki Engineering Co., Ltd.