

ビニルコードの経年変化と出火危険性について

THE DETERIORATION AND FIRE HAZARDS OF POLYVINYL CHLORIDE COVERING CODES

櫻 井 和 敏*
平 沢 正 己*
柳 光 教*

In the several papers, the burning characteristics of Polyvinyl chloride covering codes have been discussed.

This report discussed the burning characteristics about the oxygen index, the concentrations of plasticizers and chlorine when Polyvinyl chloride covering codes deteriorated by forced aging in the irradiation of ultraviolet rays and the heating.

The results are summarized as follows.

- (1) The burning characteristics are little or no affected by the irradiation of ultraviolet rays.
- (2) Though the concentrations of plasticizers and chlorine are varied by the heating, the burning characteristics are mainly depended on the concentrations of plasticizers.
- (3) Graphite which is formed by local heating requires carbone supply from surrounding plastics.

1. はじめに

塩化ビニル樹脂製器具用ビニルコードは、電気
の絶縁性、並びに機械的性質に優れているので、
各種電気器具の器具付コードとして、広く使用さ
れている。これらのビニルコードに係わる火災は、
当庁管内で発生した電気火災の原因としても大き
な比重を占めており、不適当な接続部の過熱や、
長年の使用により絶縁被覆が劣化して傷ついたり、
過熱したものなどが目立っている。

そこで器具用ビニルコードが、長期使用によ
りどの程度劣化が進行するかを、紫外線劣化、温度
劣化の面から、その酸素指数、可塑剤濃度、塩素
濃度により検討し、また何らかの原因により素線
切れを起こした場合の、ビニルコードからの出火
危険性についての検討を行ったので報告する。

2. 実 験

(1) 供 試 体

- ア 市販の一般的な器具用塩化ビニルコード
(以下「PVC」という。)
- イ 耐熱性器具用塩化ビニルコード (以下
「HR-PVC」という。)

(2) 成分分析等

経年変化実験にあたり、各ビニルコードの組
成を確かめるため、赤外線分光光度計 (島津製
IR-435型)を用いて液膜法、フィルム法等で分
析を行った。

また、各ビニルコードの温度特性を知るため
に、示差熱分析装置により分析を行った。

(3) 劣化実験

ア 紫外線照射実験は、JIS-B-7752に規定す
る紫外線カーボンアーク燈式耐候性試験機

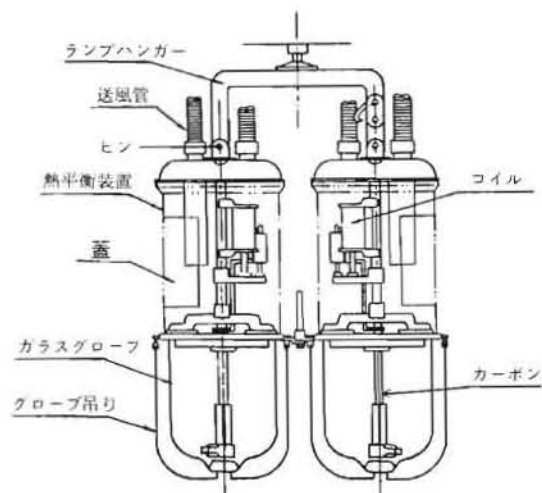


図1 耐候性試験機

*第二研究室

(以下「ウェザーメーター」という。)を使用した。装置の概要を図1に示す。紫外線照射時間は、4年間暴露に相当する500時間照射と、8年間暴露に相当する1,000時間照射を行った。

イ 加熱実験は、JIS-C-3306(器具用ビニルコード)の5.7(耐加熱性試験)に規定された数種類の設定条件の中から、最も過酷な試験方法(加熱温度120°C、加熱時間120時間)を選び、熱風循環式恒温槽を使用し実験を行った。

また、不活性雰囲気中の加熱実験では、窒素雰囲気中で、150、175、200、225、250°C中で1時間処理を行った。

(4) 燃焼性実験

温度劣化試験及び耐候性試験を行ったビニルコードの燃焼性、並びに酸素指数を測定するため、JIS-K-7201(酸素指数法による高分子材料の燃焼性試験方法)に規定する燃焼性試験装置を用いた。装置の概要を図2に示す。燃焼性実験では、ビニルコードを定常的に燃焼させるため、高めの酸素濃度(29.8%)に設定して、25mm燃焼するのに要する時間を測定した。

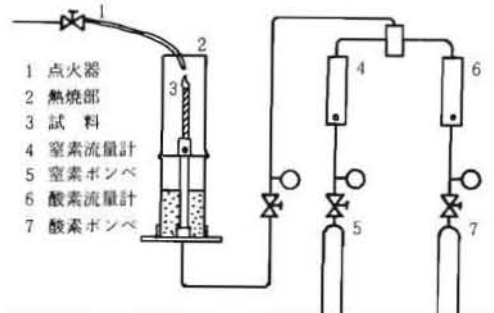


図2 燃焼性試験装置

(5) 素線切れモデル実験

電気器具の電源コード貫通部、及びビニルコードの断線モデルとして、図3に示す実験装置

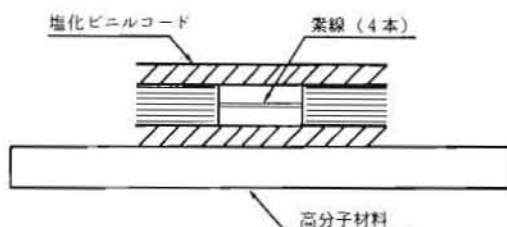


図3 素線切れモデル実験装置

を作成し行った。素線は、4本残して他のものは全て断線したモデルとした。この時、多くの一般家庭に設置されている、配線用しゃ断器の定格電流20A以内の電流が通電されているとして行った。

3. 実験結果及び考察

(1) 成分分析結果

試料のスペクトログラムを図4に示す。PVCとHR-PVCとはスペクトルが異なることが分かる。しかし、試料には可塑剤等が含まれているため、スペクトル上、塩化ビニル樹脂とはっきり断定できない。そこで、可塑剤を分離したスペクトログラムを図5であり、標準塩化ビニル樹脂のスペクトログラムと比較すると、各ピークが一致することが分かる。HR-PVCでも各吸収ピークは、標準塩化ビニル樹脂のスペクトルと一致した。

また、分離したもう一つの主成分である可塑剤のスペクトログラムを図6に示す。これらの

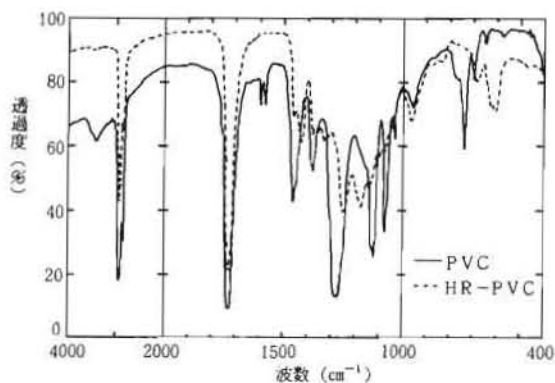


図4 試料の赤外線スペクトログラム

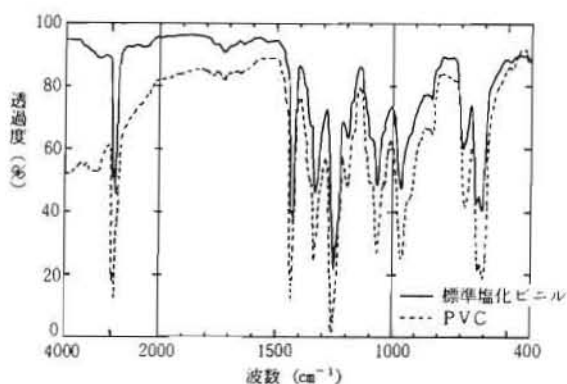


図5 可塑剤を分離した赤外線スペクトログラム

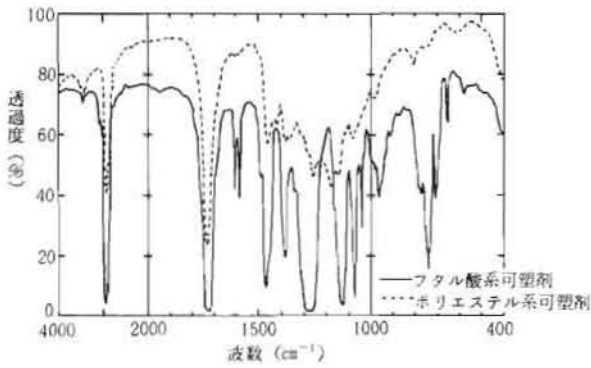


図6 可塑剤の赤外線スペクトログラム

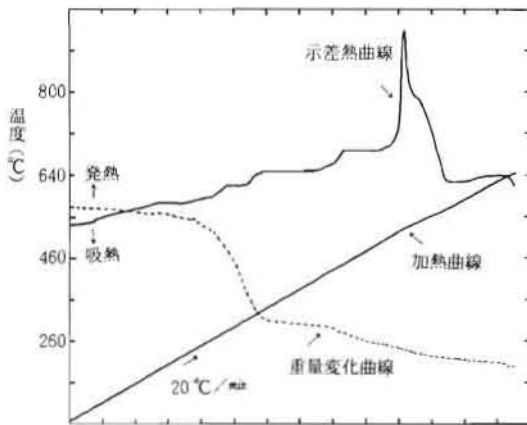


図7 PVCの示差熱分析曲線

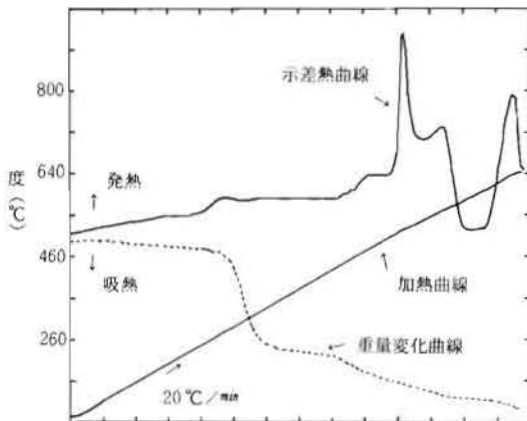


図8 HR-PVCの示差熱分析曲線

スペクトログラムは、それぞれ塩化ビニル樹脂の可塑剤であるフタル酸系、及びポリエステル系可塑剤である。ここで可塑剤としてフタル酸系可塑剤を用いたものはPVCであり、ポリエステル系可塑剤を用いたものは、HR-PVCであった。

PVC、HR-PVCの示差熱分析結果が図7、図8である。両図とも、280~290°C付近で重量減少が起っており、510~520°C付近で大きな発熱をしていることが分かる。280°C付近の重量減少は、可塑剤の揮発及び塩化ビニル樹脂の脱塩素化反応によるものである。また、510°C付近の大きな発熱は、塩化ビニル樹脂の酸化によるものである。PVCとHR-PVCとでは、示差熱分析上、差はほとんどなかった。

(2) 劣化実験結果

ア 紫外線による劣化実験結果

ウェザーメーターにより500時間紫外線照射を行った、PVC、HR-PVC両試料の変色、硬化等の外観上の変化はほとんどなかった。1,000時間紫外線照射において、PVCでは表面が褐色に変色し、若干硬化した。HR-PVCでは、変色も硬化もしなかった。この時における酸素指数と可塑剤濃度、塩素濃度との関係が図9、図10である。PVC、HR-PVC

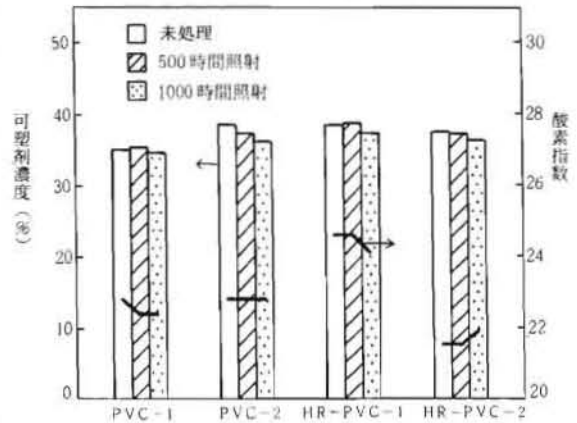


図9 紫外線劣化(可塑剤濃度—酸素指数)

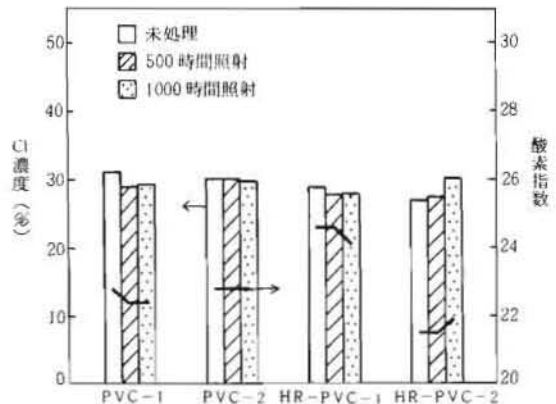


図10 紫外線劣化(塩素濃度—酸素指数)

共に酸素指数、可塑剤濃度、塩素濃度においてほとんど変化はなかった。これはウェザーメーターによる紫外線照射が塩化ビニル樹脂表面だけに影響を与え、内部にまで影響が及ばないためであり、またこの部分の可塑剤濃度変化は、全体量から比べると非常に少なく、影響が数値上に現れなかったと考えられる。したがって、8年間暴露相当で、この程度の影響しかないため、塩化ビニル樹脂では紫外線劣化は、ほとんど考えなくてもよいように思われる。しかしながら、PVCとHR-PVCでは、1,000時間の紫外線照射で外観等明らかな差を生じたが、この差は含有される可塑剤の違いのためと思われる。つまり、フタル酸系可塑剤の方が、ポリエステル系可塑剤に比べて紫外線による影響を受けやすいためであると考えられる。

イ 温度による劣化実験結果

前2(3)イに定める JIS 規格の120°C、120時間加熱処理実験では、PVC 試料はほとんど色の変化はなかったが、硬化及び収縮を示した。HR-PVC に関しては、色、硬さとも変化しなかった。酸素指数と可塑剤濃度、塩素濃度の変化を図11、図12に示す。図11から、PVC は加熱により、可塑剤濃度が10%近くも減少し、これに反して酸素指数は大きく増加している。一方、HR-PVC では、PVC と比べて可塑剤濃度減少量は少なく、多くても5%程度であった。酸素指数においては、ほとんど変化しなかった。図12に示す塩素濃度は、PVC、HR-PVC 共にほとんど変化しなかった。このことより、酸素指数は、塩素濃度よ

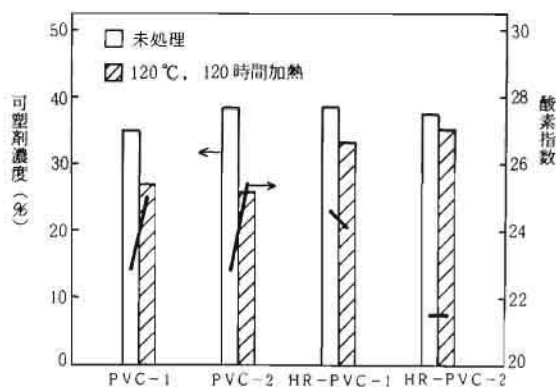


図11 120°C温度劣化(可塑剤濃度—酸素指数)

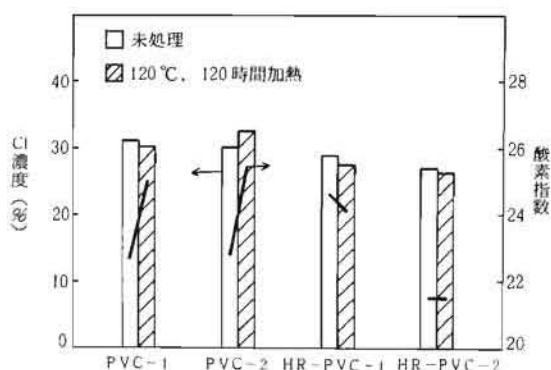


図12 120°C温度劣化(塩素濃度—酸素指数)

りも可塑剤濃度に多く依存していることが分かる。

この実験は、空気雰囲気中で行ったことから、塩化ビニル樹脂の酸化による影響も考えられるので、酸化反応が起こらない窒素雰囲気中で、温度劣化を実験したものが図13、図14である。窒素雰囲気中でのPVC、HR-

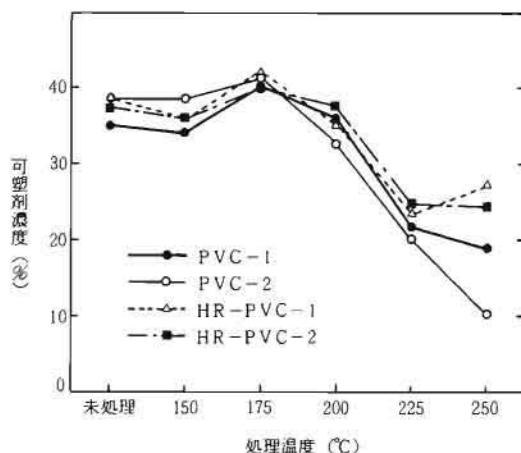


図13 窒素雰囲気中の可塑剤濃度変化

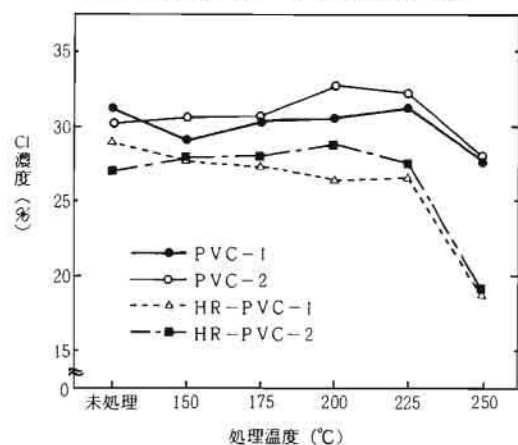
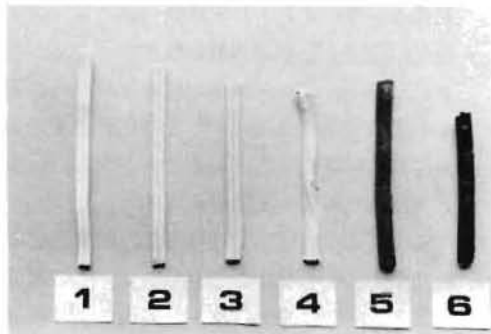


図14 窒素雰囲気中の塩素濃度変化

PVCも200°Cまでは、可塑剤濃度も塩素濃度もほとんど変化を示していない。可塑剤濃度は225°Cで低下を始める。PVCの方では、可塑剤濃度が急激に減少し10~20%にまでなる。HR-PVCでも可塑剤濃度は減少しているが、25~27%でPVCと比べて減少量が少ない。塩素濃度においては、PVC、HR-PVC共に225°Cまではほとんど変化なく、250°Cで低下を示した。PVCでは低下量が少なく、30%から28%へ2%の低下、HR-PVCでは低下量が多くなり、28%から19%になり9%の低下をし、HR-PVCの方が、より多くの脱塩素化反応が起こっていることを示している。

また150°Cから25°C間隔で250°Cまで、5点を実験したときの試料の変化の様子を写真に



- 1 : 未処理
- 2 : 150°C 1時間処理
- 3 : 175°C //
- 4 : 200°C //
- 5 : 225°C //
- 6 : 250°C //

写真 HR-PVCの処理温度による変化

示す。これから分かるように色の変化は、225°Cから始まり、250°Cでは黒色となった。溶融は200°C付近からおこり、この時発泡現象もみられた。また硬さは、PVCで175°C、HR-PVCで200°Cから増し始めた。

図15から、酸素指数は、200°C付近から大きく増加したが、PVCとHR-PVCとの差は見られなかった。

また燃焼性(mm/分、1分間当りの燃焼距離)と酸素指数の関係を示したものが図16である。PVCとHR-PVCでは、グループが分かれる。燃焼性をy、酸素指数をxとおいたとき、PVCでの回帰式は、

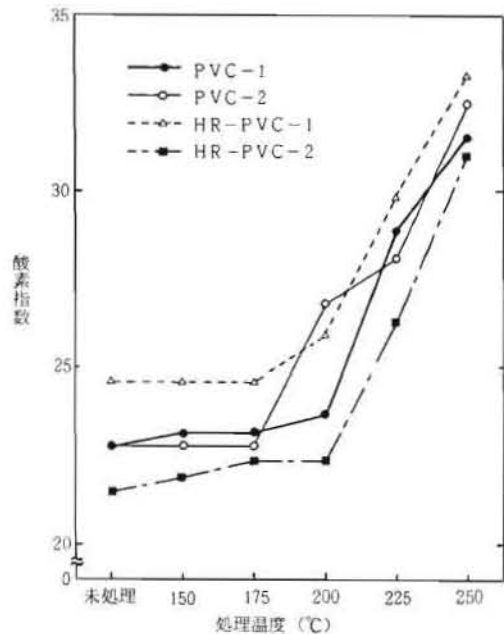


図15 窒素雰囲気中の酸素指数変化

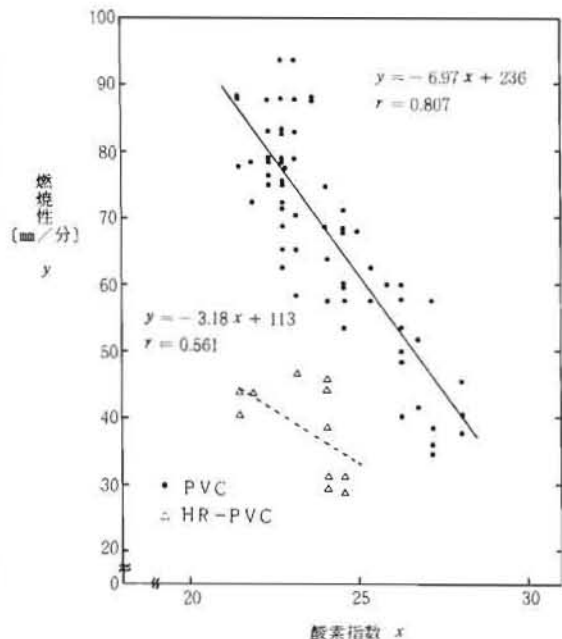


図16 燃焼性と酸素指数

$$y = 236 - 6.97 \cdot x \quad (1)$$

$$r = 0.807$$

となり、HR-PVCでは、

$$y = 113 - 3.18 \cdot x \quad (2)$$

$$r = 0.561$$

となる(r は相関係数を示す)。PVCの方が傾

きが大きく、酸素指数の少しの変化でも燃焼性は、より大きく変化することになる。また、PVCと比べてHR-PVCは、相関性はあまり良くなかった。

以上のことから、温度劣化においては、PVCの可塑剤の揮発割合が大きく、HR-PVCでは小さい。この差は、含有されている可塑剤の違いのためであり、フタル酸系可塑剤は、ポリエステル系可塑剤に比べて、揮発性が高い事を示している。また、酸素指数に及ぼす影響としては、塩素濃度の減少量が大きいHR-PVCとPVCで差がないことより、余り影響しないと考えられ、より可塑剤濃度の影響の方が大きいと言える。

そこで、酸素指数を目的変数とし、可塑剤濃度と塩素濃度を説明変数として重回帰分析を行い、酸素指数を可塑剤濃度と塩素濃度との合成関数として求めたものが、次に示す重回帰式である。

$$Y = 22.5 - 0.235 \cdot x_1 + 0.321 \cdot x_2 \quad (3)$$

$$R = 0.858$$

$$a_1 = -0.713$$

$$a_2 = 0.348$$

Y : 酸素指数

x_1 : 可塑剤濃度

x_2 : 塩素濃度

a_1, a_2 : 標準偏回帰係数

式(3)からなる回帰平面は、図17である(塩化ビニル樹脂の塩素の理論最高濃度は、56.7%である)。斜線部分が x_1 と x_2 から求められる酸素指数である。酸素指数に対しては、可塑剤濃度と塩素濃度は逆の相関にあり、可塑

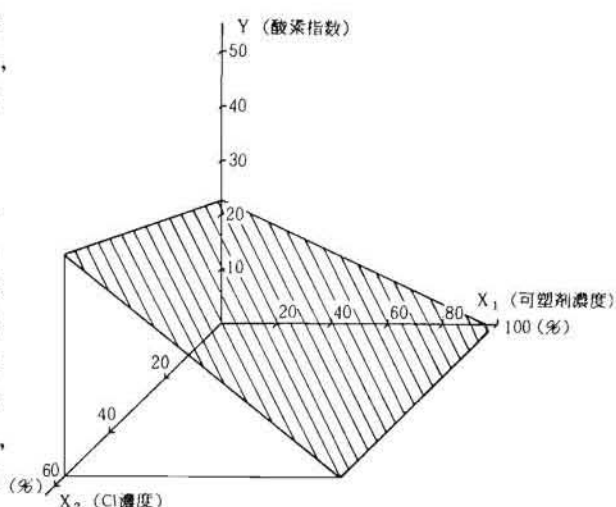


図17 回帰平面 ($Y = 22.5 - 0.235x_1 + 0.321x_2$)

剤濃度が増加すると酸素指数は低下し、塩素濃度が増えると酸素指数は増加することが示されている。また、標準偏回帰係数から、可塑剤濃度は塩素濃度に対して2倍の比率で酸素指数に影響を与えていることを示している。

ウ 素線切れモデル実験の結果

塩化ビニル樹脂は紫外線劣化、温度劣化により燃えにくくなるのが分かり、この面での発火危険性は減少したが、劣化により樹脂が硬くなるのが分かった。硬くなると、この部分で曲折が起こった場合に、素線切れを起こしやすくなり、またひび割れた時に素線が露出したりして短絡をおこしやすくなる。この状況下で、素線切れをおこした時の、発火危険性について調べたものが、表である。この表から、高分子材料の分解温度が低い材質ほどグラファイト化しやすく、分解温度と

表 主な電気器具材料のグラファイト化及び発火危険性と分解温度

材 質	グラファイト化及び発火危険性	分解温度 ²⁾ (°C)
ビニルコードのみ	× (炭化のみ)	
塩化ビニル樹脂	○ (グラファイト化し発火)	200~300
A B S 樹脂	○ (グラファイト化し発火)	250~280
ポリスチレン樹脂	△ (20A以上でグラファイト化)	300~350
ポリエチレン樹脂	× (溶融のみ)	335~450
フェノール樹脂	× (樹脂表面変色)	429付近

注) この表は本実験設定条件の場合のみ適用

発火危険性は比例関係にあると言える。

また、ビニルコードのみで、高分子材料が隣接していないものは、グラファイト化は起こらず、炭化するのみであったことから考えて、分解温度が低いものほどグラファイト化しやすいが、そのときの炭素供給量も関係するといえる。つまり、ある程度の炭素の供給量がないとグラファイト化は進行しないと考えられる。

この実験は、残存素線からの放熱による発火現象を検討したもので、残存素線の溶断や短絡時に発生する熱量が加わるならば、ほとんどの高分子材料ではグラファイトが発生し、火災に至る可能性が考えられる。

4. ま と め

以上の実験の結果から、次のような事がいえる。

- (1) 8年間暴露に相当する1,000時間紫外線照射を行っても、器具用ビニルコードの酸素指数、燃焼性にはほとんど影響は認められなかった。
- (2) ビニルコードの加熱により可塑剤が揮発し、酸素指数は上昇して燃焼しにくくなること、塩素濃度変化には燃焼性はあまり依存しないことより、可塑剤濃度がビニルコードの燃焼性に大きな影響を与えている。また、ポリエステル系

可塑剤は、フタル酸系可塑剤に比べて揮発しにくく、燃焼性に影響を及ぼしにくい。

しかしながら熱環境下でビニルコードの硬化が進むことから、外被のひび割れ、破断からくる局所的な発熱や、地絡電流による出火危険は増大すると考えられる。

- (3) 素線切れ時や局所的発熱は、ビニルコード等のグラファイト化を促すが、ビニルコード外被のみのグラファイト化による出火危険よりも、ビニルコードに隣接しているプラスチックなどの高分子材料が、残存素線から発生した熱により溶融分解し、グラファイト化に必要な炭素を供給することにより、出火に至る可能性が大である。従って、素線切れの生じやすい箇所（電気器具の電源コード貫通部、差し込みプラグ部分）には、高分子材料以外のものを使用することが望ましく、又は防護する等の方策を樹立することにより、出火危険が軽減されることになると考えられる。

5. 参 考 文 献

- 1) 日本分析化学会編：高分子分析ハンドブック：朝倉書店
- 2) 喜多信之：プラスチックの燃焼性；工業調査会