

ゴム・プラスチックの配合と サイレントチェンジ問題について

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

- (1)事故の傾向
- (2) サプライチェーンとサイレントチェンジ

2. ゴム・プラスチックの配合について

- (1) 配合のしくみ
- (2) 配合とコスト

3. 配合が原因となった事故事例について

- (1) 靴が滑って転倒した事故の調査
- (2) 電源コードの被覆が破れてショートした事故の調査
- (3) その他

4. サイレントチェンジ対策について

- (1) 製造物責任
- (2) 具体的な対策

5. まとめ



1. 背景と狙い

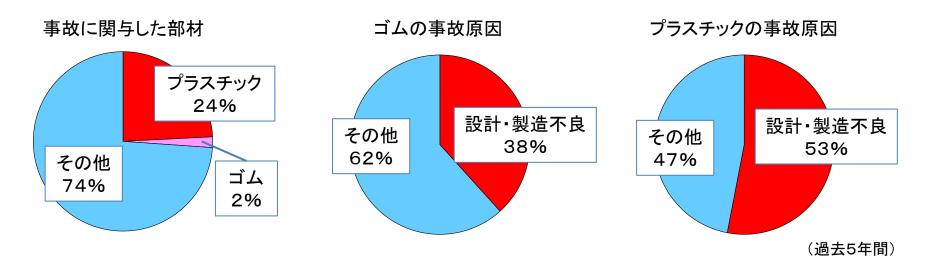
事故の傾向

背景

2011年1月から2015年12月の<u>過去5年間でNITEが受け付けた事故情報は15,390件</u>であった。その中で<u>ゴムおよびプラスチックが関与した事故はそれぞれ295件および3,724件</u>で、合わせると全体の4分の1を占めていた。

事故原因としては設計・製造不良が多く、比率はそれぞれ38%と53%であった。

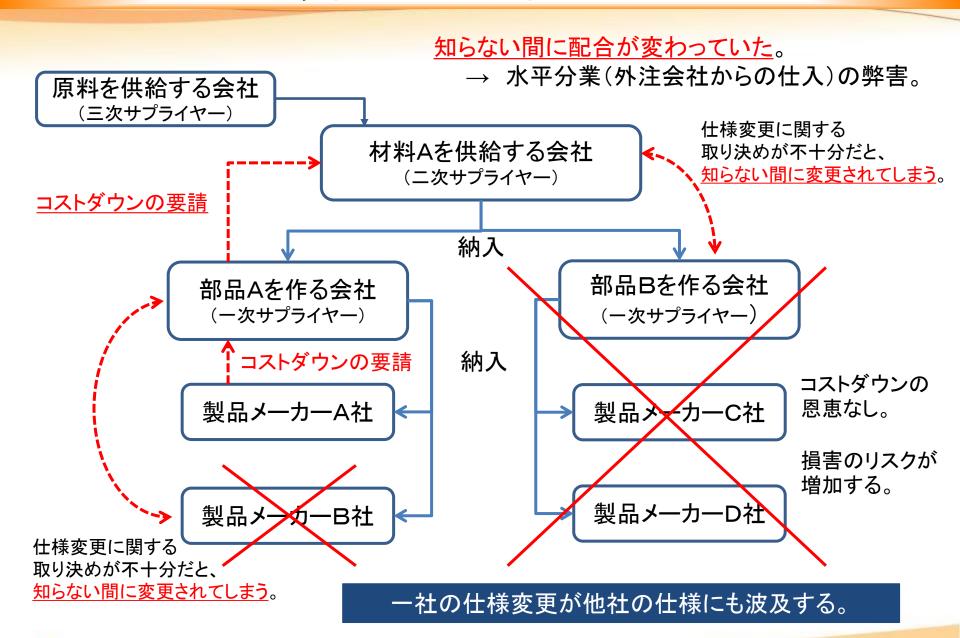
<u>ゴム・プラスチックが関与した事故が多く発生</u>している。



近年の傾向: サプライチェーンのサイレントチェンジ問題による不良部品の増加



サプライチェーンとサイレントチェンジ



2. ゴム・プラスチックの配合について



最低限必要な性能の明確化(性能の許容レベル)

環境

使用環境にある劣化因子は何か? 温度、湿度、薬品 ガス、紫外線など

用途

どういう使われ方をするのか? 引張、圧縮、曲げ 疲労、摩耗など

性能

基本物性はどの程度必要か?

- •初期性能
- 安全性 (耐久性、化学物質の危害等)

コスト

事業者にとっては 原価が安いほどいい!

様々な要求を両立させるために配合が決定される。



配合とは何か

まずは身近な食べ物から考えてみましょう。

お好み焼き		
材料	添加量	
小麦粉	大さじ5杯	
キャベツ	4分の1切れ	
水	100сс	
豚肉	100g	
卯	1個	
そば	1玉	
山芋	少々	
ソース、マヨネーズ	適量	
かつお節	ーにぎり	
青のり	ーつまみ	

料理を美味しくするために材料の種類と量を決める。

ゴムを作るのに必要な材料

J	原料	化学物質	
純ゴム		天然ゴムや合成ゴム	
充 補強剤 填 #量剤	カーボンブラックやシリカ		
	増量剤	炭酸カルシウムなど	
軟	化剤	エステル系化合物や アロマオイルなど	
劣化防止剤		アミン系化合物や フェノール系化合物など	
加	ı硫剤	硫黄や有機過酸化物など	
加	流助剤	酸化亜鉛やステアリン酸など	
加硫促進剤		チアゾール系化合物や チウラム系化合物など	
加	工助剤	脂肪酸など	
その他		様々な化合物	

カーボンブラック



ゴムには、様々な原料(化学物質)が配合される



プラスチック(樹脂)を作るのに必要な材料

ポリマーペレット		ポリプロピレンやABSなど	
填	補強剤	カーボンブラックやタルクなど	
	増量剤	炭酸カルシウムなど	
可塑剤		フタル酸エステル化合物や アジピン酸エステル化合物など	
劣化防止剤		ヒンダードフェノール化合物や ヒンダードアミン化合物など	
難燃剤		臭素系やリン系化合物など	
加工助剤		脂肪酸など	
その他		様々な化合物	

ポリマーペレット





プラスチックにも様々な原料(化学物質)が配合される。



配合とコスト

配合の定義

二種以上のものを<u>とり合わせる</u>こと。 (広辞苑より引用)

組み合わせ・・・ 単に合わせる。

混ぜ合わせ・・・ 単に混ぜる。

とり合わせ · · · <u>効果を考えながら</u>合わせる。

要求品質に対し適正な売値で適正な利益が出せるよう配合設計する。

サイレントチェンジが起こりやすい環境

①買い手が過剰なコストダウンを要請した場合

売り手は適正な利益を出すために配合変更して原価を下げる。

- → 買い手はコストが下がったと喜ぶが、実は品質が落ちていることもある。
- ②売り手がもっと多くの利益を欲した場合

同じ売値で利益を増やすために、配合変更して原価を下げる。

- → 買い手は品質が変わったことに気づかず、同じ料金を支払い続ける。
- ③<u>規制がかかった場合</u>

欧州特定有害物質規制(RoHS)等によって特定の化学物質の使用が制限されると、代替品へ切り替える必要がある。



配合とコスト(天然ゴムの例)

天然ゴム原料の仕入れ値 (材料費)

2000年 80円/kg → 2010年 320円/kg 材料費が4倍に上がった。

天然ゴム部品の原価 (材料費+固定費(100円で計算)) 固定費: 人件費や設備費などの経費 2000年 180円 / kg → 2010年 420円 / kg 原価が上がる。

天然ゴム部品の売値(原価+利益)

2000年 300円/kg → 2010年 <u>300円/kg</u> <u>値上げに応じてもらえない</u>。

利益(売値ー原価)

2000年 300 - 180 = 120(円/kg) 黒字

2010年 300 - 420 = -120(円/kg) 大赤字

売値が同じなら、原価が上がると利益が減る。

配合変更

炭酸カルシウム 50円/kg を50%添加

材料費: 天然ゴム 320(円/kg) × 0.5 + 炭酸カルシウム 50(円/kg) × 0.5 = 185(円/kg)

利益: 売値300(円/kg) - 原価(材料費185(円/kg)+固定費100(円/kg)) = 15(円/kg) · · · 黒字

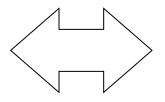
配合を変更すれば利益を増やせる。

適正な材料の選定

最適な材料の採用

性能

物性値(強度や硬度など) 形状(寸法やデザインなど) 規格(難燃性や安全性など) 寿命(劣化耐性)



相反する関係

<u>コスト</u>

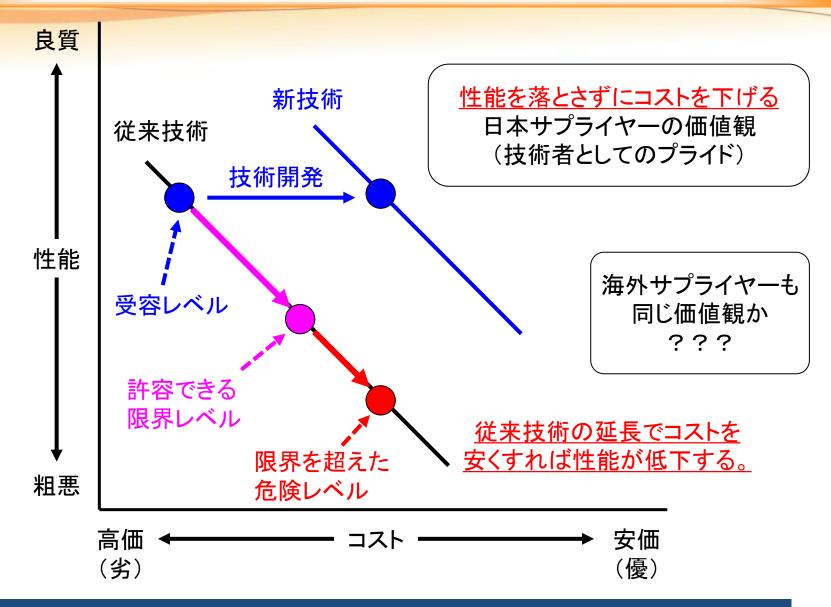
事業者にとっては、 安いほど良い

二律背反

性能を上げればコストも上がり、コストを下げれば性能も下がる。



調達品の性能とコスト



グローバル調達では、品質に対して従来以上の厳しい目を持たねばならない。

3. 配合が原因となった事故事例について



(1)靴が滑って転倒した事故の調査

事故の概要

新品の革靴を購入し、履き始めて6日間で2回足が滑って転倒した。

•被害者 : 30代 男性

・人的被害: <u>右脇腹の打撲および右膝と右手に擦過傷</u>を負った。

•物的被害: 製品および<u>腕時計と携帯電話を破損</u>した。

解析手法

(1) 靴の<u>外観観察</u>

狙い: 靴底形状や摩耗の程度を確認する。

(2) 靴の滑り試験

狙い: 滑りやすさを数値化する。

(3) 材料の硬度(硬さ)測定

狙い: グリップを確認する。

(4) 材料の<u>化学分析</u>

狙い: 材質を確認する。



外観観察



- ・擦り傷が多い
- 摩耗はしていない



事故品



事故品と同等品で 靴底のパターンが 同じ

外観上は、事故品と同等品で滑りやすさに違いが生じる要因がみられない。

摩擦試験

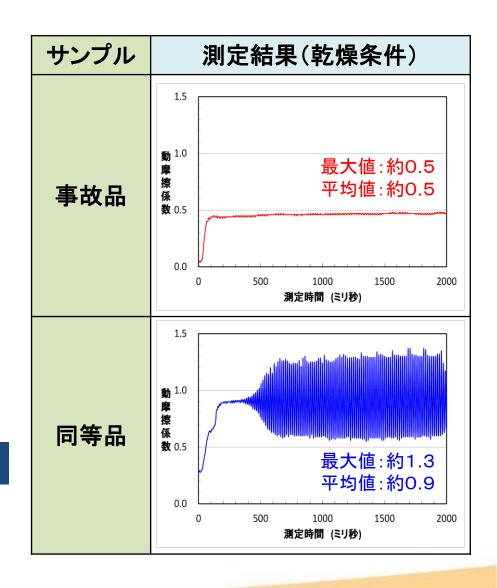
狙い:事故品と同等品の滑りやすさを数値化して比較する。

試験方法: ISO 13287:2012に準拠

試験ビデオ



事故品は、同等品に比べ滑りやすい。



事故品

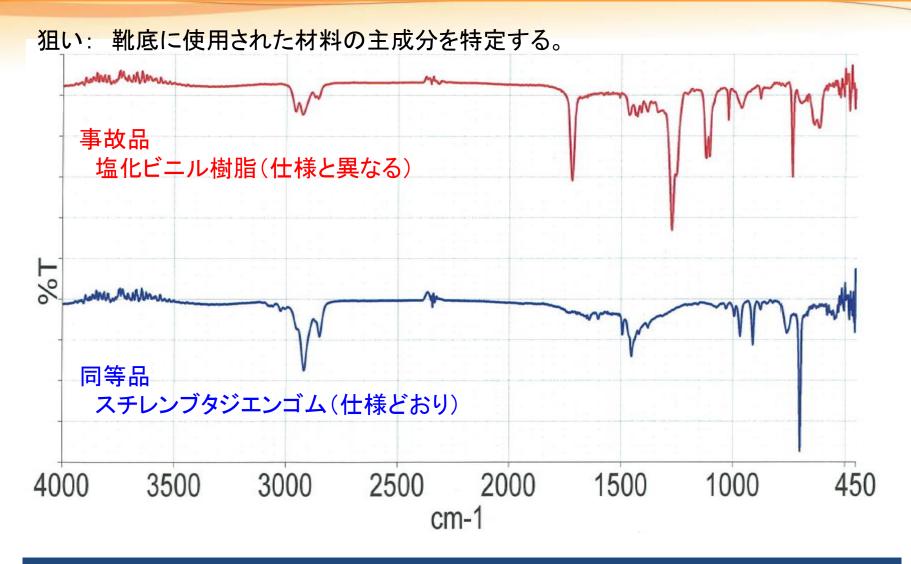


同等品



事故品は、同等品に比べて硬度が約20高い。
→ グリップが劣っている

赤外線吸収スペクトル分析(FT-IR)



事故品の靴底は、主成分が仕様と異なっていた。



靴が滑って転倒した事故の調査結果

結果

- 事故品は、同等品よりも滑りやすい。
- 事故品の靴底は、同等品よりも硬い。
- 事故品の靴底は、同等品と材質が異なる。



事故原因: 被害者の不注意ではなく、製品の製造上の問題(欠陥)と考えられる。

その後、輸入事業者が現地取引先へ確認したところ、 仕様と異なる材料の靴底を使用したと認めた。

<u>サイレントチェンジ</u>されていた。

(2)電源コードの被覆が破れてショートした事故の調査

事故の概要

製品を使用中に電源コードのプラグ付け根がスパークした。

•被害者 : 50代 男性

人的被害: 電源プラグをコンセントから抜く際に手を火傷した。

物的被害: 製品破損および<u>部屋の壁を焼損</u>した。

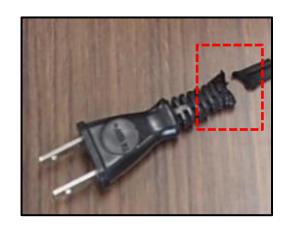
解析手法

(1) 破損部の外観観察

狙い: 破損状態を確認する。

(2) 被覆の<u>化学分析</u>

狙い: 材質を確認する。



外観観察



X線透視 素線が乱れている。

溶融痕が形成されている。

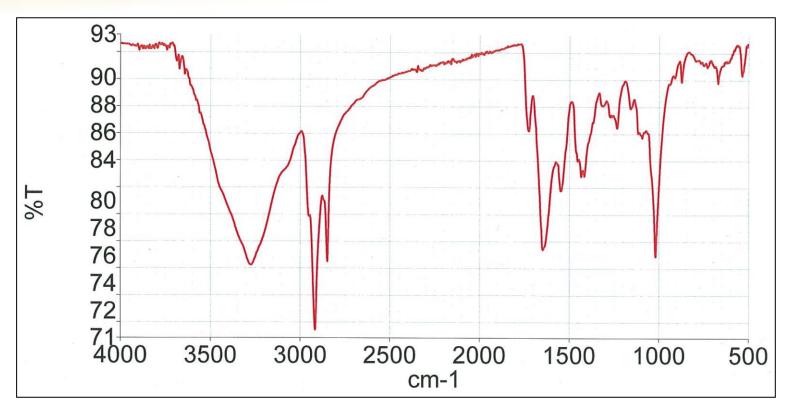




- ・溶融痕がある。 → 断線スパークと推定される。
- ・素線が乱れている。 → 屈曲負荷が繰り返し加わっていたものと推定される。

赤外線吸収スペクトル分析(FT-IR)

狙い:事故品の電源コードの被覆樹脂の主成分を特定する。



被覆の材質は、クロロスルホン化ポリエチレンである。

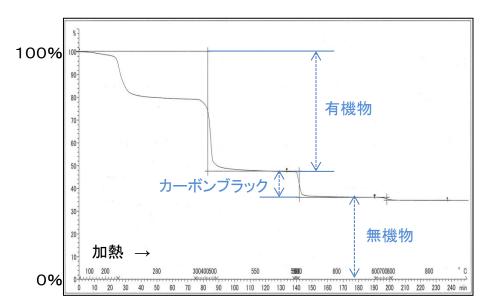
<u>クロロスルホン化ポリエチレン樹脂で被覆した電源コード</u>は、一般的に使用される 塩化ビニル樹脂で被覆した電源コードに比べ、<u>屈曲耐性が優れている</u>。

→ 事故品の電源コードは、屈曲耐性に優れるはず! ・・・ <u>なぜ弱い?</u>



電源コード被覆樹脂の熱分析(TGA)結果

狙い: 事故品の電源コードの被覆樹脂を加熱し、その分解温度と分解量から 配合された成分の比率を特定する。



配合剤	配合量 (%)	参考 (他社品)
有機物 (主成分+有機低分子)	52.7	74.0
カーボンブラック	11.3	0
<u>無機物</u>	<u>36.0</u>	26.0

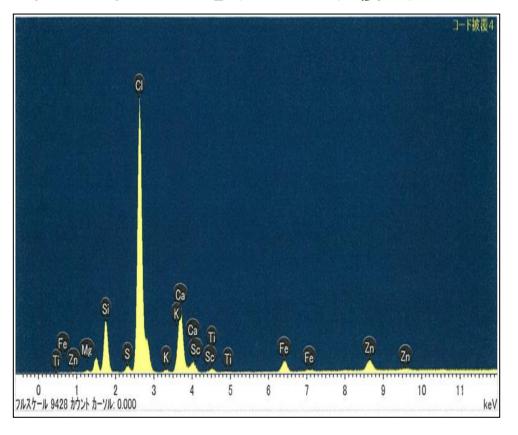
TGA: サンプルを加熱した際に減少する重量から各成分の配合比率を推定する分析手法。

事故品の電源コード被覆には、多量の無機物が配合されている。



電源コード被覆樹脂の元素分析(蛍光X線)結果

狙い: 事故品の電源コードの被覆に含まれる無機物の成分を特定する。



検出元素	相対量(%)	
塩素	52.7 (CSM由来)	
カルシウム	20.7	
ケイ素	14.3	
マグネシウム	4.8	
カリウム	1.7	
鉄	1.4	
チタン	1.2	
亜鉛	1.1	
スカンジウム	1.1	
硫黄	1.0(CSM由来)	

分析対象:原子番号11以上の原子

事故品の電源コード被覆に添加された無機物は、 炭酸カルシウム(石灰石)やタルク(滑石)と推定される。



電源コードの被覆が破れてショートした事故の調査

結果

- ・電源コード被覆の主成分は、クロロスルホン化ポリエチレンであった。
 - → 使用環境で屈曲耐性が求められるため、この材料を採用したと推定される。
- ・電源コード被覆には、<u>多量の無機物が添加</u>されていた。
 - → 安価な無機物を配合して原価を下げたと推定される。



事故原因

電源コードを繰り返し屈曲させるのは消費者の不注意とも考えられるが、 電源コードが設計上の期待レベルを満たしていないならば製造上の問題 (欠陥)とも考えられる。

<u>屈曲耐性を向上するために高価な材料を使用</u>したが、原価を 下げるために<u>安価な材料を混ぜたら屈曲耐性が悪化</u>した。

本末転倒

輸入事業者が調査したところ、電源コードの仕様が途中で変更されていた。

サイレントチェンジされていた。



(3)その他

電気製品における赤リン問題

- 平成26年度 製品安全業務報告会で発表
- •資料保存先 → http://www.nite.go.jp/data/000088111.pdf
 - •ACアダプター(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 <u>赤リンと湿気が化学反応して導電物質のリン酸が形成</u>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 <u>電極の銅が溶出し、異常発熱</u>した。
 - ・AC電源コード(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<u>赤リンと湿気が化学反応して導電物質のリン酸が形成</u> されたため、絶縁樹脂に電流が流れたことでショート (<u>内部トラッキング</u>)した。

臭素系難燃剤が赤リンにサイレントチェンジされていた。

4. サイレントチェンジ対策について



製造物責任

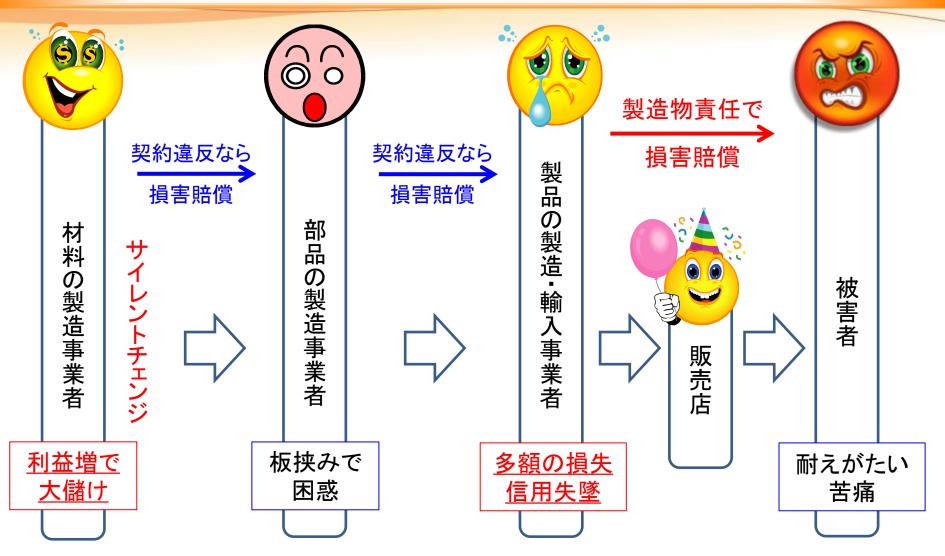
製造物責任法

第三条 製造業者等は、その製造、加工、輸入又は前条第三項第二号若しくは第三号の氏名等の表示をした製造物であって、<u>その引き渡したものの欠陥により他人の生命、身体又は財産を侵害</u>したときは、これによって<u>生じた損害を賠償する</u>責めに任ずる。 ただし、その損害が当該製造物についてのみ生じたときは、この限りでない。

被害者に損害賠償するのは、最終製品を製造または輸入した事業者である。



サイレントチェンジと賠償責任(製造物責任法)



製品の製造・輸入事業者に故意・過失がなくても消費者に損害賠償する責任がある。 (無過失責任)

具体的な対策

1 契約による抑止

材料を変更する際は、<u>特性値を満たしていても事前に連絡して承認を得る</u>などの内容を契約書に明記する。

不適切な契約例:「耐荷重100kg以上であること。」としか規定していない。



材料Aで耐荷重150kg → 5年後に耐荷重130kgまで低下

材料Bで耐荷重110kg → 5年後に耐荷重 <u>90kgまで低下</u>

契約内容を守っているので 不法行為責任が問えない。



- 2 定期的な抜き取り検査による抑止
 - (1)<u>異常の早期発見</u> 継続してモニタリングしていけば、ロット毎に<u>品質の変動を把握</u>できる。
 - (2)相手への心理的な抑止力

納入品の品質を定期検査していることをサプライヤーに知らしめることで、 「<u>あの会社は無断変更してもバレるからやめておこう</u>」という思いを抱かせる。



簡易検査法① 硬度測定(ゴム限定)



メリット

- 非破壊で測定できる。
- ・短時間で測定できる。(3秒)

デメリット

・硬度を同じに調整されると、 異常が見抜けない。

 \downarrow

他の検査法を併用

簡易検査法② 比重測定(ゴム・プラスチック)

比重とは?

測定物質の密度と標準物質(通常は水)の密度の比

測定手順

①空中の台にサンプルを置き、電子天秤が安定したらボタンを1回押す。

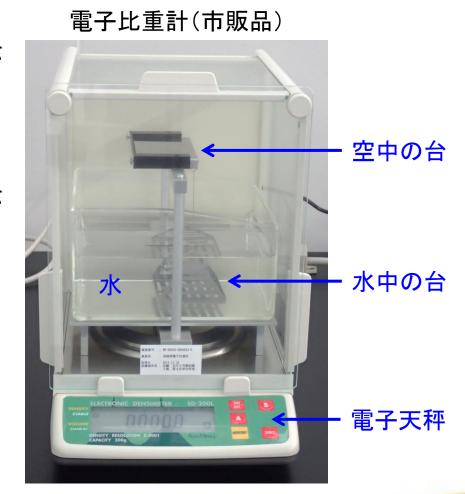


②水中の台にサンプルを置き、電子天秤が安定したらボタンを1回押す。

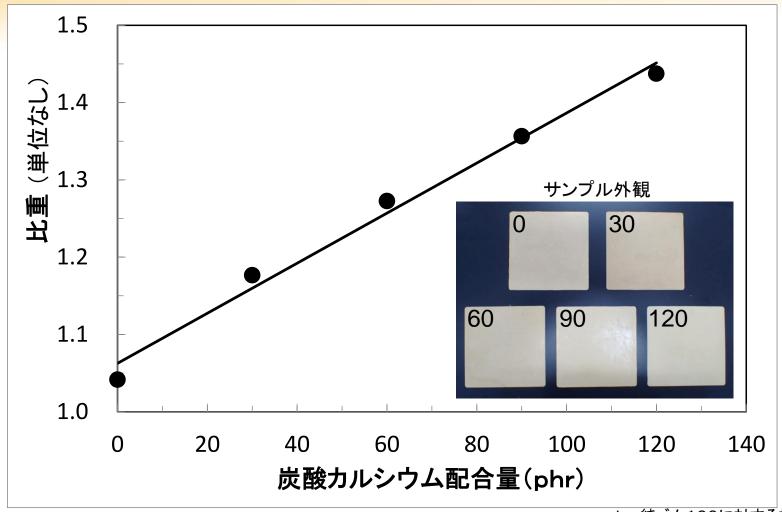


③電子天秤の画面に比重が表示される。

電子比重計だと2分程度で 比重が測定できる。



天然ゴムへの炭酸カルシウム配合量と比重の関係



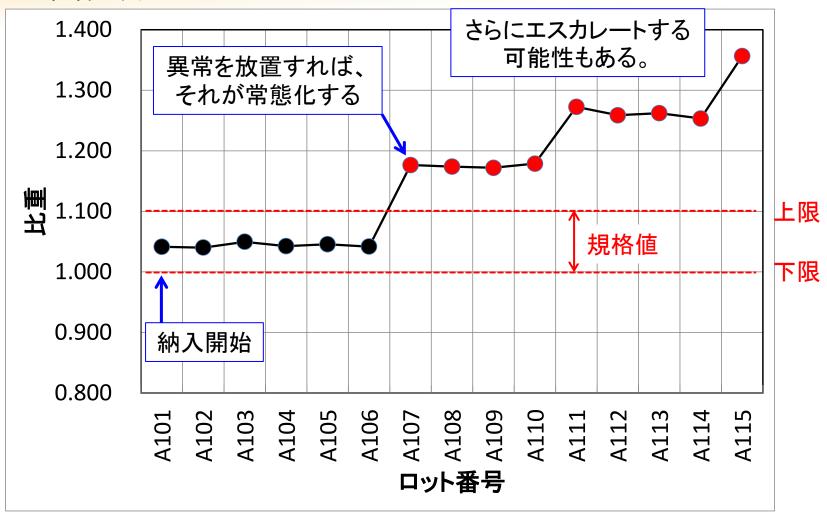
phr:純ゴム100に対する相対量

炭酸カルシウムの添加量が増えれば比重が大きくなる。 → 配合と比重は連動している。



継続的なモニタリング

工程管理図



- ・継続的なモニタリングによって異常を早期発見できる。
- ・モニタリングしていることを相手に示すことで心理的な抑止力が働く。



簡易検査法③ パックテスト

赤リン難燃剤の鑑別

実験内容

- ①サンプル
 - ・<u>未処理赤リン</u>を20重量%添加したPBT樹脂。 (赤リンを砕いただけのもの。)
 - ・<u>耐水性赤リン</u>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°C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。

- ・平成26年度 製品安全業務報告会で発表
- •資料保存先 → http://www.nite.go.jp/data/000088111.pdf



純水へ浸漬したサンプル

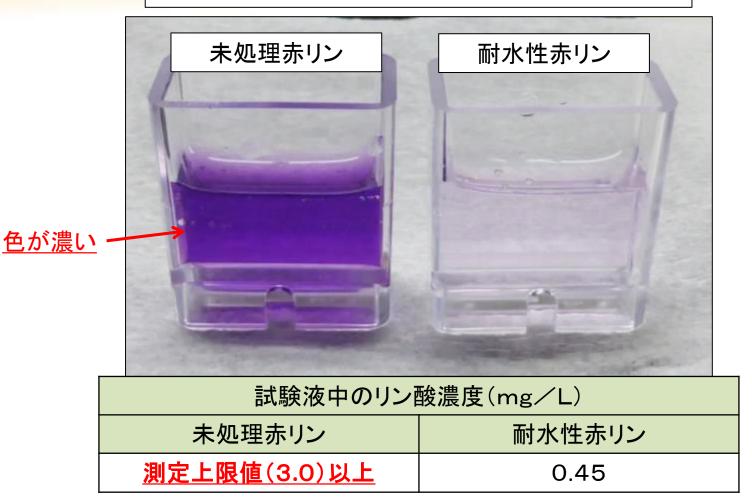


パックテスト分析装置



パックテスト結果(ゴム・プラスチック)

リン酸のパックテスト試薬を添加した試験液

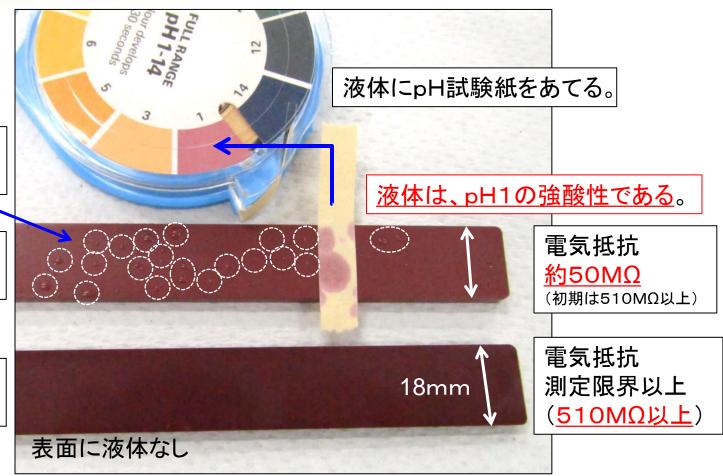


未処理赤リンは、耐水性赤リンに比べてリン酸の生成量が著しく多い。



おまけ

NITEの倉庫で約2年間保管(放置)していたサンプルの状態



未処理赤リンを 添加した樹脂

表面に液体が

染み出ている

耐水性赤リンを 添加した樹脂

- ・未処理赤リンを添加した樹脂は、強酸性の液体が発生した。 → 赤リンが湿気と化学反応してリン酸に変化した。
- ・未処理赤リンを添加した樹脂は、電気抵抗が落ちている。

5. まとめ

- 1 事故の傾向について
 - ・過去5年間で発生した事故の4分の1がゴム・プラスチックの関係する事故であった。
 - ・近年では、<u>材料のサイレントチェンジ問題が懸念</u>されている。
- 2 配合について
 - ・ゴム・プラスチックは、様々な原料(化学物質)をとり合わせて作られる。
 - ・<u>配合によって性能やコストが大きく変動</u>する。
 - 利益を確保するために、無断で配合変更されることがある。
- 3 NITEの事故調査結果について
 - 材料の配合が不適切だと、製品使用時に事故が発生することもある。
- 4 サイレントチェンジ対策について
 - ·被害者への<u>損害賠償責任は、最終製品を製造または輸入した事業者が負う</u>。
 - 簡易検査法で材質の異常を見つけることができることもある。



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】

事故ナイトいわね

http://www.nite.go.jp/jiko/

安全とあなたの未来を支えます



