

高分子材料の「トラブル&対策」ファイル

Otake Yoshito
大武 義人

長岡技術科学大学 特任教授

〒329-0101 栃木県下都賀郡野木町友沼5878-11
TEL/FAX 0280-57-3416 mobile 090-1793-1759

ファイル④1

豪華客船ダイヤモンド・プリンセス火災に学ぶ火災防止のための材料選択と評価試験法

はじめに

極めて当たり前の話だが、ゴムやプラスチックなどの高分子材料は発明、開発されて以来、我々の身の周りのあらゆる場所に安価で高い機能性、そして美麗なる装飾性が備えられ、近年では高い信頼性も獲得しつつあることを武器に信頼領域が広がっていることは誰もが知る事である。しかし、一方で数々の問題点を提供していることも忘れてはならない(だからこそ、本シリーズ“トラブルファイル”が存在すると思うが)。これらの大きな問題点として、燃えやすいという事象がある。天然ゴム、CR(クロロプレーンゴム)や一部の生分解プラスチックを除き、合成高分子の場合、ほとんどが石油を原料として生産されているため、その分子構造は基本炭素と水素で形成されている。水素は核燃料を除き、この世で最も高い熱エネルギー

を持っている。その証にスペースシャトルの燃料は液体水素が使用されている。ゴム・プラスチックをゴミとして燃却処理時、あまりにも高温になり焼却炉を傷めるため、生ゴミと一緒に燃やしたり、一部水を噴霧しながら焼却している程である。また、ハロゲン系の高分子、PU(ポリウレタン)やNBR(アクリルニトリルブタジエンゴム)などは、後述するが、分子構造中に“N”を含むためHCN(青酸化合物)になりやすいため有毒ガスの発生が多く、人身事故が生じやすい。

高分子材料の燃焼は、外部からの熱によって加熱酸化され、分子切断により低分子化され揮散、空気中の酸素と混合、近くに火種があれば引火、火種がなくとも酸化発熱現象が激しくなれば自己発火する。その様子を図1に示した。本ファイル④1では、火種により燃焼が生じた火事発生と、それに基づき避けて通れない各種燃焼試験法について記す。

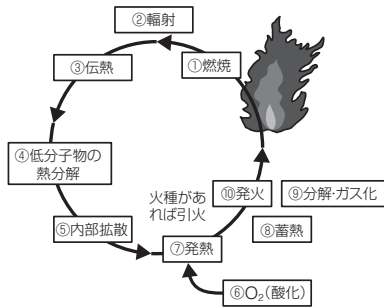


図1 高分子材料の燃焼メカニズム

ダイヤモンド・プリンセスの火災発生状況

2002(H14)年今から約20年前、三菱重工長崎造船所にて日本で初めての豪華客船「ダイヤモンド・プリンセス」と「サファイヤ・プリンセス」の建造が同時進行で進められつつあった。10月1日夕刻、ダイヤモンド・プリンセスで火災が発生した。火災は、船内に網の目のように張り巡らされた電線束のシール材を伝わり、瞬く間に船内中に燃え広

がった。

火災発生当初は、造船所内プールに非常時に備え確保されていた真水を使用、放水消火にあたったものの、あっという間に真水を使い果たしてしまった。しかたなく海水を消火用水として使用した(海水を用いると消火後、船内はまだ防錆処置をしていないことからサビ発生が激しく生ずる)。佐世保消防署からも消火艇が応援に駆け付けたものの船自体が細かく仕切られている構造から放水の効果も少なく、逆に多量の消火水が船内に片方のみ溜まり船が岸壁側に傾き始めたため、タグボートにて岸壁より離し、さらに消防艇より消火にあたったが、火は拡大、船体上部、船首部全体、船尾部への広がる恐れが出てきた。そこで、船上客室のある上部は消火を諦め、エンジンなどの重要機器類が設置されている船底部へは何としても延焼を防ごうということで総力を挙げ消火活動を船底部延焼防止に徹し、船の致命的ダメージはまぬがれ、38時間後、やっと火災鎮火に到った。

火災原因は？

ダイヤモンド・プリンセスの火災原因については諸説ある。”配管を固定するために天井面鉄板に直接溶解する直溶接による熱が原因説と溶接火花が可燃物に落下したため”などであるが、いずれも溶接工事が火災発生原因であることは間違いない。事実、火災発生後、溶接を担当していた協力会社はすぐさま解職されている。

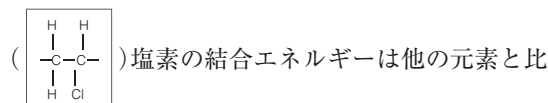
火災発生1カ月後、日本ゴム協会環境劣化研究分科会の例会が長崎大学にて開催され、筆者も参加した。研究分科会では長崎消防局の方によるダイヤモンド・プリンセスの火災についての講演が実施された。本稿での火災原因は、この講演内容と火災学会誌263号p.34～39に長崎市消防局警防課による論文(ダイヤモンド・プリンセス船舶火災)をベースに進める。

溶接は金属を一体化させるつなぎ手法で、読んで字のごとし、金属を溶かし接着させる。一般に用いられている被覆溶接は多量の火花がまるで火花のように発生し、この火花が可燃物に落下、よく火災発生の原因となる(筆者も自宅で溶接を実施したところ、火花が落ち葉に落下し、あっとい

う間に着火して慌てたことがあった)。鉄の融点は1540℃であるため溶接時は1540℃以上の高熱であることから直溶接の場合、その鉄板に近接する可燃物は伝熱し、容易に発火する可能性がある。問題はなぜ、船内に広がったかである。火災学会誌によれば「露出しているケーブルの被覆(電線シール材)による上段階への延焼が早かった」ことが記されている。また、ゴム協会研究分科会における講演でも船主がヨーロッパ人であるため、当時、含ハロゲンポリマーの使用を嫌がり燃えにくいPVC(ポリ塩化ビニル)の使用を避け、別種のポリマーに変えたという。もしPVCが電線シール材に使われていたなら、これほどの延焼は生じなかったであろう……。

PVCの発火点、他ポリマーとの比較

PVCは分子内に塩素が付加されている



べはるかに低く、200℃付近より容易に脱塩素反応が開始される。このためPVCの押し出し成形機などは運転終了後、必ず安定し不活性な他ポリマー、たとえばPE(ポリエチレン)などと置き換えておく。そうしないと、押し出し機スクリーやチャンバーの表面は錆び難いクロムめっきが施されているにもかかわらず、脱離した塩素によるさび発生を招く。ところが、この脱塩素反応がしやすいほど難燃化に寄与するレベルが高くなる。すなわち、少しでも火種にさらされることで脱塩素反応が生じ塩素が発生、他可燃性ガスを希釈し燃えにくくしてしまう¹⁾と同時に、**図2**に示す燃

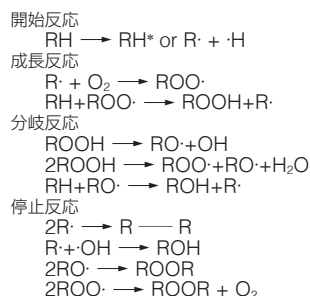


図2 高分子材料の燃焼時に生ずるラジカル反応

表 1 汎用プラスチックの燃焼時の発熱量

	燃焼発熱量(cal/g)
ポリエチレン	10,965
ポリプロピレン	10,506
ポリスチレン	9,604
ポリアミド	7,371
ポリ塩化ビニル	4,315

燃焼時に生ずるポリマーの熱分解ラジカル連鎖反応時に生ずる・H・OH・OOHなどのラジカルを脱離した塩素によってトラップ安定化させ熱分解反応を停止させてしまうとういように2種類の作用が働き、PVCの発火点は500℃以上と極めて高くなる。まれに500℃以下の発火点を記している書物もあるが、それはPVCは可塑剤が多量に添加されている軟質PVCの場合と考えられる。

発火点が低いポリエチレン(PE)やポリプロピレンにPVCをブレンドしやすいよう相容化剤とともに添加することで難燃性をもたらすことも可能である。この際、充分均一にブレンドできるよう相溶化剤の使用は必須である。また、PVCは他の汎用高分子材料と比べ、燃焼時の総発熱量は表1に示すように半分以下で極めて低い。これは燃えない塩素が分子構造中のそこかしこに付加されているため、木材の燃焼発熱量3500cal/gに近い値を示す。発熱量が低い燃えることは燃えてもラジカル連鎖反応はほとんど生じることはないため激しく燃える現象は生じない。

以上PVCの燃焼挙動より、もしダイヤモンド・プリンセスの電線シール材にPVCを使用、もしくは他ポリマー使用でも充分な難燃剤添加などの処置を施していれば、これほど船全体に火災が広がることはなく、材料選択の重要性を改めて認識させられた火災であった。

〈PUの場合の燃焼挙動〉

火災時、一般に注目されるのは、発火原因や燃え広がることに対してのみ目が向けられやすいが、発生する煙に注目されることは少ない。しかし、近年の火災事故は煙に巻き込まれ、逃げる事を妨げられ、有害ガスによる死亡が焼死者よりも多い程である。特にPUは前記しているように燃焼状態によっては多量の青酸ガスが発生する。たとえば、昇温速度をゆっくりと上昇、または空気の流入量が少ない不完全燃焼の状態下、いわゆる

表 2 各種燃焼条件による発泡ポリウレタンの燃焼生成物

	(燃焼生成物 mg/g)		
空気流速(cc/分)	100	100	100
酸素流速(cc/分)	0	40	0
昇温流速(℃/分)	5	5	50
CO ₂	712	661	533
CO	193	207	169
シアンイオン(HCNとして)	46.2	34.6	19.3
アンモニア	1.60	4.42	0.24
メタン	1.73	2.02	21.2
エチレン	2	3.55	16.9
エタン	0.18	0.6	3.9
プロピレン	2.31	10.55	67.3
プロパン	0.22	0.6	7.3
メタノール	13.2	9.3	6.6
アセトアルデヒド	17.7	20.5	10.2
ピロピオンアルデヒド	7.2	13.7	7.8
アセトン	13.5	14	12.5

←注目

ミシガン大学：「主要プラスチック、繊維燃焼ガス」海外資料研究所(1974)

パートと燃えるのではなくブスブスとくすぶり続けるような燃焼状態であると、青酸ガス発生量はおのずと増加する。表2に各種燃焼条件を変えた場合の発泡PUからの燃焼生成物を示した。青酸ガス(HCN)の発生量は、燃焼条件が悪いほど増加している。

よく建設工事現場にて断熱材(発泡PU製)に溶接作業時発生する火花や溶断塊が落下し、PUを溶融させ深部にまで入り込んでしまい、はじめは断熱材の表面ではなく深部で不完全燃焼によってブスブスとくすぶり始め、青酸ガスを発生しているものの、深部のため気づかず、青酸ガスを吸い込んだ作業員がバタバタ倒れてからやっと事の重大さに気づく。このため大手建設会社(ゼネコン)では、溶接作業時は、作業をせず、監視のみの専従者をたてる。溶接の火花を決して見くびることなかれ。

高分子材料の燃焼試験条件と規格¹⁾

個体物の燃焼は表3に示すように4つに分類される。この中でゴム・プラスチックの燃焼はセルロイド、ポリオキシメチレンなどの分子鎖に酸素が付加されている一部の高分子材料を除いて、すでに前記している分子切断による分解燃焼である(難燃剤は、これが一連の燃焼放射、伝熱、酸化、熱分解、発熱、発火のサイクルを抑制、あるいは遮断してしまう働きをする)。