

難燃ポリエチレンの誘電特性

材料技術研究所 渡邊 知久¹・渡部 亮¹・近藤 智紀¹
フジクラタイランド 小笠原 孝

Dielectric Properties of Flame Retardant Polyethylene

T. Watanabe, R. Watanabe, T. Kondou & T. Ogasawara

われわれは各種難燃剤の誘電特性を調査し、高周波領域（GHz）での誘電特性を悪化させない難燃剤を見出した。さらに高周波での誘電特性に優れたポリエチレンを開発し、両者を用いた難燃絶縁体を作製することにより、高周波領域（GHz）での誘電特性が良好なInfiniBand™ケーブルを開発した。

We researched dielectric properties of the various flame retardants. We found the flame retardants and developed the polyethylene (PE) that dielectric loss in the GHz frequency range is good as that result. We have developed the flame retardant insulation material with excellent dielectric properties, and applied this material for network cable (InfiniBand™ Cable).

1. ま え が き

近年コンピュータのネットワークはより大量の情報を高速に送信することが要求されている¹⁾²⁾³⁾。メタルケーブルでは伝送速度の上昇に対して信号の持つエネルギーが上昇するため、誘電損失が増大する。よって、高周波対応のケーブルでは絶縁体の誘電正接を極力小さくすることが要求される⁴⁾。

これまでは絶縁材料の純度を上げる検討がなされてきたが、これらのケーブルは難燃性および柔軟性も要求されているため、上記手法のほか、添加する難燃剤の誘電特性も重要となる。今回、ベースポリエチレンと主要難燃剤各種を添加したポリエチレンの高周波領域（GHz）での誘電特性および難燃性に関して調査を行い、高周波領域における良好な電気特性と優れた難燃性を持つ絶縁体を開発したので報告する。

2. 誘 電 特 性

2.1 誘電特性の測定方法

GHz領域における材料の誘電特性測定方法について述べる。測定用の材料はロールで混練されペレット化される。次に射出成形機(図1)によりスティック状に成形した。高周波領域での誘電特性を測定するとき、測定サンプルの寸法は重要な要因となる。今回われわれは、成形したサンプルの寸法公差が20 μm以内のものを使用し測定を行った。成形したサンプルの誘電特性は空洞共鳴振動法（Cavity Resonator

Perturbation Method）を用いて測定した。（図2）

2.2 ポリエチレンの誘電特性

ポリエチレンはエチレンの重合体で、分子構造の違いにより高密度ポリエチレン（High Density Poly Ethylene, HDPE）と低密度ポリエチレン（Low Density Poly Ethylene, LDPE）に分けられる。分子構造においてLDPEは、不規則で長い枝分かれ（長鎖分岐）を多く持つという特徴があり、HDPEは枝分かれ（側鎖）が短く少ないという特徴を持つ。直鎖状低密度ポリエチレン（Linear Low Density Poly Ethylene, LLDPE）は低密度ポリエチレンに分類されるが、分子構造上、一定の長さの直線状の側鎖を持つ。

図3に2.5GHzにおける各種ポリエチレンの密度と誘電正接（tan δ）との関係を示す。ポリエチレンの密度は図4に示すように結晶化度と密接な関係にある。そのため、こ



図1 射出成形機

Fig. 1. Emission molding machine.

1 化学材料開発部

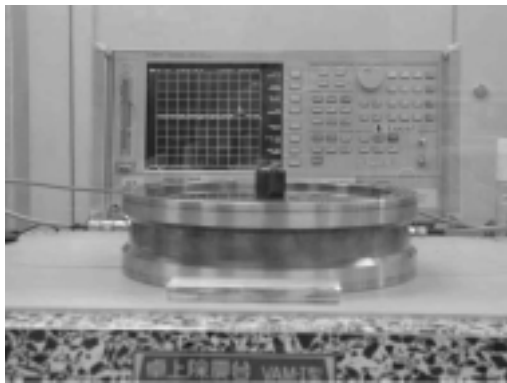


図 2 空洞共鳴摂動法による測定

Fig. 2. Measurement by Cavity Resonator Perturbation Method.

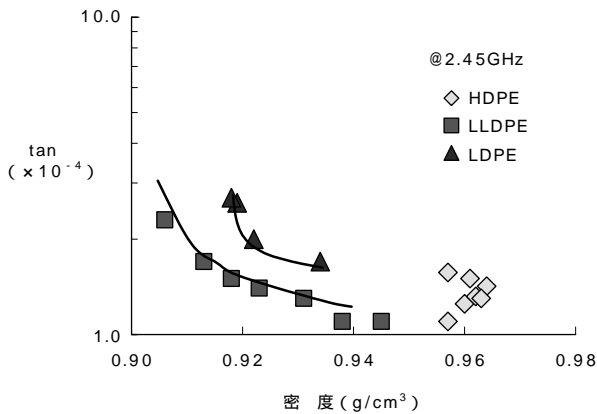


図 3 ポリエチレン密度と tan との関係

Fig. 3. Relations between density and tan .

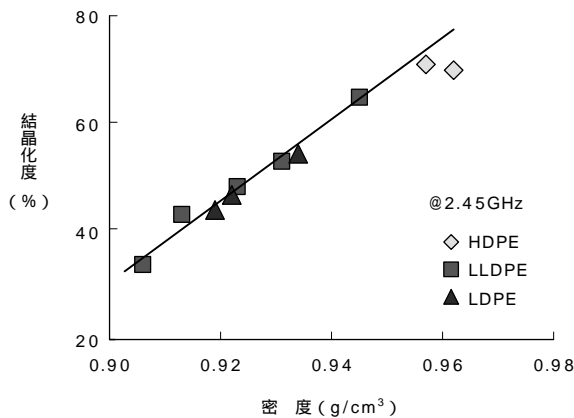


図 4 ポリエチレン密度と結晶化度との関係

Fig. 4. Relations between density and crystallinity.

これらの関係から高密度ポリエチレンのように、密度が大きい、つまり結晶化度の大きい方が誘電正接は小さくなるということが理解される。また図3から同じ密度でもLLDPEとLDPEとの誘電正接の違いから、分子構造は分岐が少ない直鎖状であることが望ましいことがわかる。

次に、図5に熔融時の粘度を表す melt flow rate (MFR) と誘電正接の関係を調査した結果を示す。

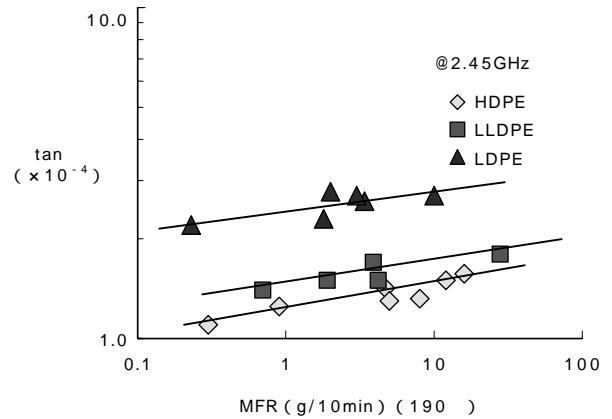


図 5 MFR と tan との関係

Fig. 5. Relations between MFR and tan .

表 1 開発したポリエチレンの誘電正接 (tan)

Table 1. Dielectric loss of developed polyethylene.

周波数	従来品	開発品
2.45 GHz	2.4×10^{-4}	1.6×10^{-4}
5 GHz	2.5×10^{-4}	1.7×10^{-4}

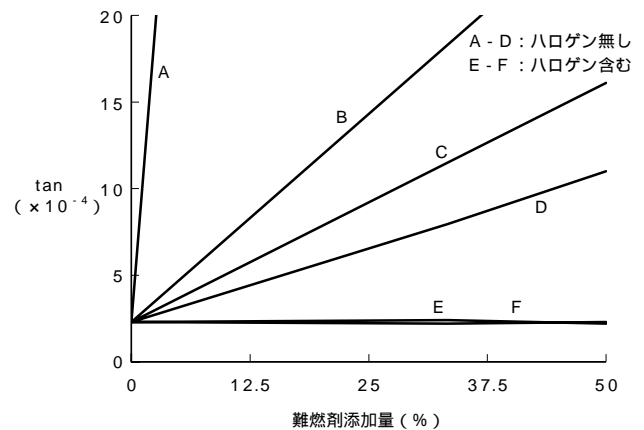


図 6 tan と難燃剤添加量との関係

Fig. 6. Relations between the dielectric loss and the amount of addition.

MFRは分子量との相関があることからMFRが小さい、つまり分子量の大きい方が、誘電正接は小さくなるのがわかる。GHz周波数域におけるポリエチレンの誘電正接を小さくするためには密度や分子量を大きくすることが重要であり、これらの知見に基づいて、従来使用していたポリエチレンより約30%誘電正接の小さいポリエチレンを開発した。

表1に開発したポリエチレンの誘電正接を示す。開発したポリエチレンの誘電正接は従来使用していたポリエチレンと比較して約30%小さい。われわれは開発したポリエチレンと誘電正接の変化が小さい難燃剤を用いて絶縁材料を作製しケーブルを試作した。

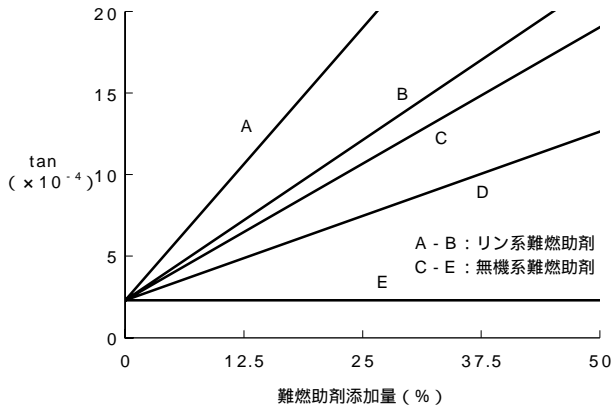


図7 tan δ と難燃剤添加量との関係

Fig. 7. Relations between the dielectric loss and the amount of addition.

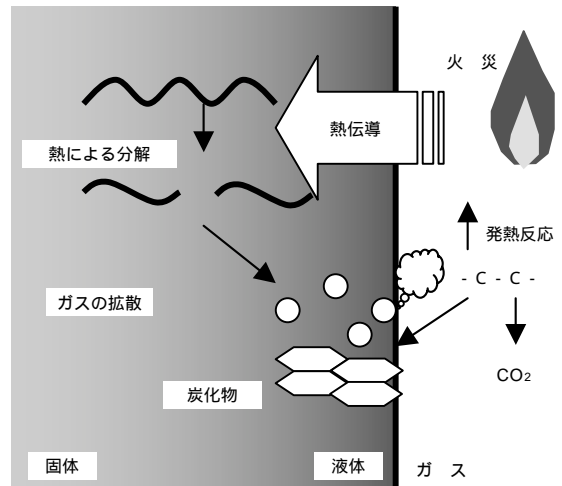


図9 燃焼サイクル

Fig. 9. Combustion cycle.

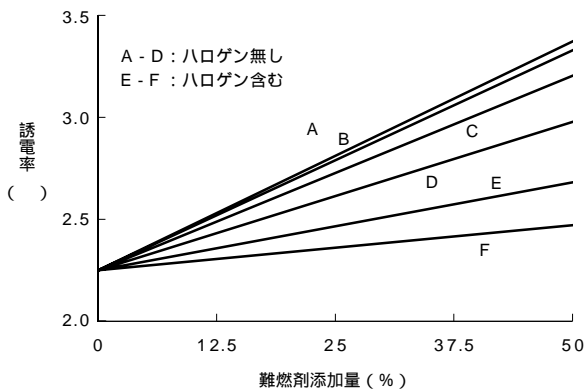


図8 誘電率と難燃剤添加量との関係

Fig. 8. Relations between the permittivity and the amount of addition.

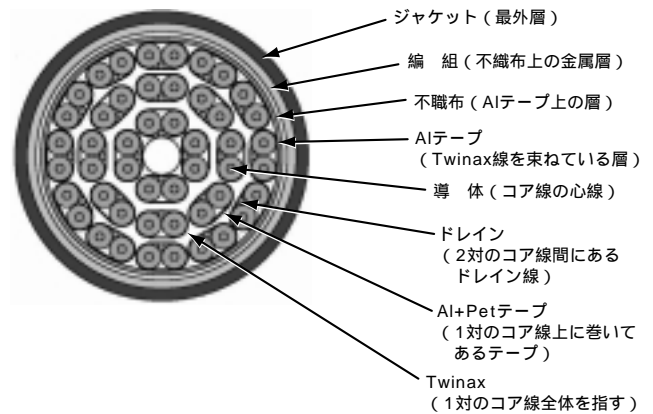


図10 ケーブル断面図

Fig. 10. Cable cross section.

2.3 難燃剤の誘電特性

難燃剤の誘電特性は難燃剤単体で測定することが難しい。そのため、樹脂中に難燃剤を任意の量添加したものを成形し測定することにより誘電特性を評価した。また、難燃剤は単体で難燃効果のあるものと無いもので、主難燃剤および難燃助剤として調査を行った。

図6に各種難燃剤の添加量 (%) と誘電正接の関係を示す。ハロゲンフリーの難燃剤は添加量に比例して著しく誘電正接を増大させる。一方、ハロゲン系難燃剤は添加量による誘電正接の変化が小さい。

図7に難燃剤の添加量と誘電正接の関係を示す。リン系難燃剤と比較して無機系難燃剤の方が誘電正接に与える影響は少なく、一部にはほとんど誘電正接に影響を与えないものがあることがわかった。

図8に難燃剤の添加量と誘電率の関係を示す。誘電正接と同様にハロゲンフリーの難燃剤と比較して、ハロゲン系難燃剤は添加量による誘電率への影響が小さいことがわかった。しかしながら、誘電正接と同じようにほとんど影響を与えないものは見出すことができなかった。

表2 耐火炎指数

Table 2. Index of flame resistance.

難燃指数	対応する燃焼試験の基準
17~21	可燃物レベル
21~23	自己消化物レベル
23~26	傾斜火炎試験レベル
26以上	垂直トレー燃焼試験レベル

3. 難燃性

3.1 難燃性の測定方法

図9に燃焼サイクルを示す。各種難燃剤の効果を燃焼サイクルで考えた場合、難燃剤の種類によって難燃化の作用が異なる⁵⁾作用の異なる難燃剤は、垂直燃焼試験での結果が同じであっても、酸素指数法で測定した値はケーブル燃焼試験の結果と大幅に異なった値となる場合がある。そのため、酸素指数法では作用の同じものであれば相対比較による検討ができるが、作用の異なる難燃剤を比較評価することができない。われわれは難燃性と誘電特性を各種難燃剤について評価を行うために、材料の難燃性を独自の手

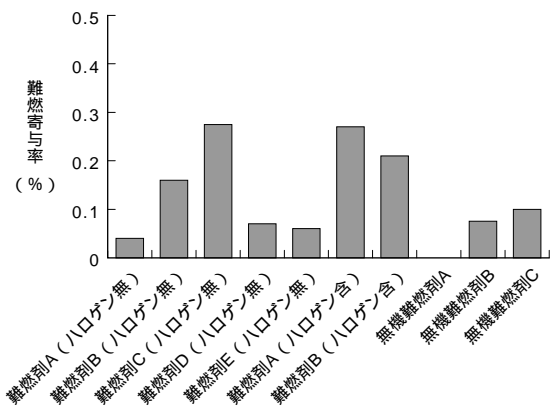


図 11 難燃適性

Fig. 11. Property of frame retardants.

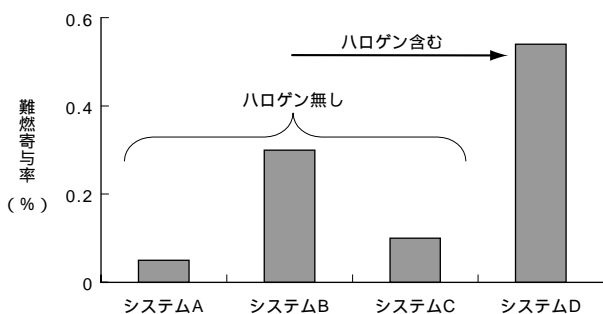


図 12 難燃剤と難燃助剤配合での難燃適性

Fig. 12. Property of frame retardants system. (Additional flame retndunts and flame retardants promoters.)

表 3 難燃剤，難燃助剤配合の絶縁配合での誘電特性
Table 3. Dielectric characteristics of flame retardants system.

配 合	難燃指数	燃焼試験		tan
システムA	27	~	6.2	4×10^{-3}
システムB	26.5		2.6	1×10^{-1}
システムC	26		4.1	2×10^{-3}
システムD	26		2.4	2×10^{-4}

法で数値化する方法を考えた。

今回の難燃性評価は図10に示されるケーブルを対象に、独自の難燃性測定方法を用いて難燃剤の難燃性を数値化した。この方法で測定した値と各燃焼試験との関係を表2に示す。この方法を用いることにより、異なった効果を持つ各種難燃剤の難燃性を同一土俵で評価することが可能となった。

3.2 各種難燃剤の難燃性

図11に上記方法にて測定した結果を示す。主に使用される難燃剤はハロゲンの有無によらず難燃効果の高いものがあることが確認できた。そこで次に効果の高い難燃剤を中心に難燃助剤を加え、複合効果による難燃性の向上を調査した。難燃配合別の難燃性を図12に示す。ハロゲン系難燃剤は複合効果による難燃性に優れることがわかった。



図 13 CSA 準拠の垂直トレー燃焼試験結果

Fig. 13. Result of vertical flame test of CSA.

4. 開発配合の誘電特性

表3に前章で検討した難燃配合を用いた絶縁配合物の誘電特性を示す。これらは垂直燃焼試験に合格することを考慮した絶縁配合としてある。この表からハロゲン系難燃配合(システムD)を用いることで、電気特性の良好な難燃絶縁ポリエチレン配合が作製可能であることがわかった。

図13に、得られた配合を用いて試作したケーブルに対してCSA(Canadian Standard Association)の垂直トレー燃焼試験を実施した結果を示す。試験の結果、このケーブルはCSAの垂直トレー燃焼試験に合格する良好な難燃特性を有することを確認した。

5. む す び

われわれは各種難燃剤の誘電特性を調査し、高周波領域(GHz)での誘電特性を悪化させない難燃剤を見出した。さらに高周波での誘電特性に優れたポリエチレンを開発し、両者を組み合わせた難燃絶縁体を作製することにより、高周波領域(GHz)での誘電特性が良好なInfinBand™ケーブル用難燃絶縁材料を開発した。今回見出した難燃剤はハロゲンを含んでいるが、近年の環境問題関係より、ハロゲンを含まない材料が望まれている。今後、ハロゲンを含まない難燃剤の難燃効率の向上および誘電特性の改善を進めていく。

参 考 文 献

- 1) 安部知明ほか：高速伝送ケーブル，フジクラ技報，第102号，pp.38-41，2002
- 2) 安部知明ほか：高速伝送ケーブル(No2)，フジクラ技報，第103号，pp.35-38，2002
- 3) T. Abe, et al. : High Speed Cable, Fujikura Technical Review, No.32, pp.36-39, 2003
- 4) 安部知明ほか：インフィニバンドケーブル，フジクラ技報，第104号，pp.25-27，2003
- 5) 西沢 仁：難燃化技術の新展開，Bkc Ltd.，1998