



# 光ファイバ被覆の硬化物性予測

## Prediction of Physical Properties of Optical Fiber Coatings

渡辺 祐大\*  
Yudai Watanabe

小西 達也  
Tatsuya Konishi

相馬 一之  
Kazuyuki Sohma

長期間の使用が前提である光ファイバにおいて、ガラスファイバを保護する被覆層の長期信頼性は非常に重要である。この長期信頼性には内層被覆であるプライマリ層の硬化物性が密接に関係しており、製造条件を最適化するには任意の被覆硬化条件で硬化物性を予測することが望ましい。被覆には紫外線照射で硬化する紫外線硬化型樹脂が使用されている。その硬化反応は、多成分ゆえの機構の複雑さから物性予測が困難であった。今回、我々は光重合開始剤の反応のみに着目し、化学反応速度論に基づく光重合開始剤濃度の解析式を新たに導出した。更に、硬化後の光重合開始剤消費率に対する検量線を得ることにより、プライマリ層の被覆物性を予測することも可能とした。

For optical fibers that are expected to function over long durations, the long-term reliability of the coating layers that protect the glass fiber is critical. The key to this durability is the physical properties of the inner layer coating, such as Young's modulus and gel fraction. UV-curable resins are used as coatings, and it is desirable to be able to predict the physical properties under arbitrary irradiation conditions in order to optimize the manufacturing process. However, accurate modeling of these properties has been challenging due to the complex reaction mechanism involved in curing the coatings by UV irradiation-induced radical polymerization. In this study, we have developed a novel analytical formula for photoinitiator concentration based on chemical reaction kinetics. In addition, we have successfully predicted the properties of the coating with a calibration curve that compares the photoinitiator consumption rate and the curing properties after curing.

キーワード：光ファイバ、紫外線硬化型樹脂、化学反応速度論、長期信頼性

## 1. 緒言

近年のクラウドサービスや生成AIの普及によって世界中でデータセンターの建設が進んでおり、それに伴いデータトラフィックも増加を続けている。データ通信には光ケーブルが使用されており、敷設後10年以上もの長期間に亘って使用される場合があることから、ケーブル内の光ファイバには長期信頼性が求められる。

光ファイバの構造は図1に示すように、光信号を導波するガラスファイバと、それを保護する2層の被覆からなる。プライマリ層は、ガラスファイバに伝わる外力を緩和して光信号損失増大を抑制し、セカンダリ層は外傷からガラスファイバを保護する役割を有する。

光ファイバの被覆には通常、紫外線硬化型樹脂<sup>\*1</sup>（以降、UV樹脂と称す）が用いられる。製造工程では、光ファイ

バのプリフォームを加熱延伸して、外径125 $\mu\text{m}$ に紡糸したガラスファイバの表面に2層の液状UV樹脂を塗布し、紫外線（以降、UVと称す）の照射によって硬化させる。その硬化反応では、UV樹脂中の光重合開始剤（以降、PIと称す）がUV照射によってラジカルを発生し、連鎖的に重合反応が進行する。プライマリ層のヤング率 ( $E_p$ ) やゲル分率 ( $R_{Gel}$ ) といった長期信頼性と密接に関係する被覆物性は、UV照度や照射時間などといったUV照射条件の影響を受ける。製造時にはそれらの硬化物性を管理領域内とするUV照射条件の決定を行う。また、被覆樹脂開発時には硬化性能の比較評価などを行う必要がある。それらを迅速かつ的確に行うためには、任意のUV照射条件において、得られる  $E_p$  や  $R_{Gel}$  を事前に推定できることが望ましい。

光ファイバ関連分野においては、被覆硬化反応に関する研究が少なく<sup>(1),(2)</sup>、更に被覆物性の推定を試みたものはこれまでない。UV樹脂中にはPIに加えてモノマーやオリゴマーなど複数成分が含まれる。それらが全て関わる硬化反応機構は複雑であり、化学反応速度論<sup>\*2</sup>に基づく解析が非常に困難である。

本稿では、UV樹脂中の全成分ではなく、PIのみに着目することで、化学反応速度論に基づくPI濃度式を新たに導出した。それをを用いることで任意のUV照射条件下でのPI濃度を予測可能とした。更に、硬化後のPI消費率と被覆物性との検量線にその式から予測した結果を適用することで被覆物性の予測をも可能とした。

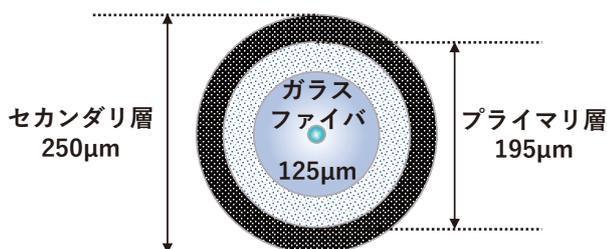


図1 一般的な光ファイバの構造

以降では、初めにPI濃度式を導出する。その後にPI濃度の予測値と実測値、硬化物性の予測値と物性値との相関を示し、結言を述べる。

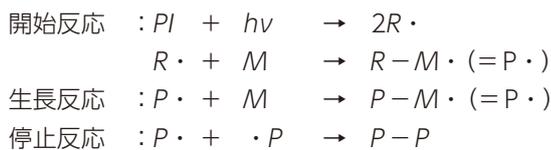
## 2. PI濃度式

### 2-1 光ファイバ線引工程での被覆硬化

光ファイバの製造に用いられる線引装置には、複数台のUV照射機が設置されており、UV樹脂を塗布されたガラスファイバはそれらを通過する際にUV光が照射される。UV照射機には、メタルハライドランプや発光ダイオードなどが用いられる。UV樹脂には複数種類のPIが含まれる場合があり、各々吸収するUV波長域が異なることから、複数種類のUV照射機を用いることがある。しかし、今回は計算や解析を簡便にするため、PIを1種類、UV照射機も1種類の場合を想定する。

### 2-2 光重合開始剤 (PI) の素反応

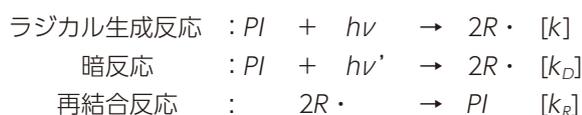
UV樹脂の硬化反応機構は、一般的に以下のように書くことができる。



ここで、 $h\nu$ はUV光子、 $R\cdot$ はラジカル分子、 $M$ はモノマーやオリゴマーなどの反応性成分、 $P\cdot$ はポリマーラジカル、 $P-P$ は生成ポリマーを表す。

まず、PIがUV光子を吸収してラジカルを発生し、それが付近の反応性成分と反応する(開始反応)。更に、そのラジカルは活性を維持したまま他の反応性成分の近傍へ移動して反応する。それを繰り返すことでポリマーラジカルを生成する(生長反応)。一方、ポリマーラジカル同士が反応すると、結合を生じてラジカルの活性が失われる(停止反応)。これらの反応を全て考慮して物性を予測するには、生成するポリマーの分子量分布を計算する必要があるなど、非常に複雑かつ困難である。

今回、解析を簡単にするためにPIに関連する反応のみを考慮する。すなわち、ラジカル生成反応と、今回新たに想定した暗反応、再結合反応である。各々以下の素反応式で記述できる。



暗反応では、仮想的なUV照射を仮定しており、 $h\nu'$ はその光子を表す。 $k$ 、 $k_D$ 、 $k_R$ は各反応の反応速度定数を示す。

以降では、各素反応の反応速度式を導き、それらを統合することで硬化反応後のPI濃度式を得る。

### 2-3 ラジカル生成反応

PI分子はUV吸収によって2つのラジカル分子を生成する。このラジカル生成反応の反応速度式は式(1)で表される。

$$dC_I(t)/dt = -k'\phi BC_I(t) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで $t$ は時間、 $k'$ は反応速度定数である。 $\phi$ は、UV照射機の定格出力 $B$  [kW]を1としたときの設定出力割合( $0 \leq \phi \leq 1$ )であり、UV照度にほぼ比例する。 $C_I$ はPI濃度 [wt%]である。今回は全て同じUV照射機を想定したため、 $B$ を定数とし、 $k'B = k$ と書くこととする。また、UV照射機を $N$ 台用いて被覆を硬化させる場合を考えると、式(1)の微分方程式の解を式(2)のように表せる。

$$C_I = C_0 \exp(-k\phi N t) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $C_0$  [wt%]はPIの初期濃度、 $t$  [sec]はUV照射機1灯あたりのUV照射時間を表す。なお、1台目のUV照射機から $N$ 台目の照射機まで通過する毎に $k$ は変化すると考えられるが、記述を簡便にするため、今回は全照射の工程を通して定数として扱う。

### 2-4 暗反応

暗反応<sup>(3)</sup>とは、UV照射がない状態であっても、直前のUV照射で発生したラジカルが重合反応を継続する現象である。非照射区間が存在する間欠照射では、連続照射よりもUV樹脂の硬化度が大きくなることが知られ、これは暗反応の影響と考えられる。非照射区間では新たなラジカル発生がなく、照射時と比較して低ラジカル濃度の状態で生長反応が進行する。その結果、停止反応速度が小さくなり、より高分子量のポリマーを生成するためである。

PI濃度の解析式においてこの現象を考慮するため、仮想的なUV照射を仮定し、それがPIの消費を促進すると考えた。また、仮想的なUV照射の照度は、直前に行われた実際のUV照射の照度に比例すると仮定した場合、暗反応の化学反応速度式は式(1)同様に式(3)のように表すことができる。

$$dC_I(t)/dt = -k_D C_I(t) \phi \quad \dots\dots\dots (3)$$

この時、暗反応によるラジカル濃度への影響は、式(3)から導出される項を式(2)に掛けたものとなる。すなわち、ラジカル生成反応と暗反応とを考慮したPI残存濃度を $C_I'$ 、非照射時間を $T$ とすると、式(4)で表される。

$$C_I' = C_0 \exp(-k\phi N t) \times \exp(-k_D \phi N T) \quad \dots\dots\dots (4)$$

### 2-5 再結合反応

PIから発生した2つのラジカルは、反応性成分と反応する前に再結合して失活する現象が知られている<sup>(4)</sup>。今

回、この再結合反応をPI濃度式に考慮する。反応速度式は2-2節に記載した化学反応式から、式(5)のように記述できる。

$$dC_R/dt = -k_R C_R(t)^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$C_R$ はラジカル濃度[wt%]である。生成したラジカル濃度  $C_R$  について式(5)を解くと、以下のように書ける。

$$C_R = C_{R0}/(1 + k_R t C_{R0}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$C_{R0}$ はラジカル初期濃度[wt%]を表す。これを実用的な表式とするためには、ラジカルの初期濃度を決定する必要がある。しかし、それを厳密に求めることは難しいため、本検討においては初期値を式(7)のように仮定した。

$$C_{R0} = 2C_0(1 - \exp(-(kt_I + k_D T) \varphi)) \quad \dots\dots\dots (7)$$

これは、UV照射機1台によるラジカル生成反応と非照射区間1区間で起こる暗反応によって生成する理論的なラジカルの濃度を意味する。

この仮定の下、再結合反応によって生成されるPI濃度を  $C_I''$  とすると式(8)のように書ける。

$$C_I'' = \frac{C_0(1 - \exp(-(kt_I + k_D T) \varphi))}{1 - 1/(1 + 2Nk_R t C_0(1 - \exp(-(kt_I + k_D T) \varphi)))} \quad \dots\dots (8)$$

2-6 PI濃度式

開始反応、暗反応、再結合反応を考慮したPI濃度予測式  $C_{Net}$  は式(4)と式(8)の和を取ることによって得られる。

$$C_{Net} = C_I' + C_I'' \quad \dots\dots\dots (9)$$

式(9)での未知数は  $k, k_D, k_R$  であり、実験結果を基に決定することでPI濃度が予測可能となる。

3. 実 験

3-1 光ファイバ線引試作

図2に示す線引機で光ファイバの試作を行った。光ファイバのプリフォームを加熱炉で熔融し、直径125μmに延伸し、ガラスファイバとした。それを急速冷却した後、UV樹脂を2層塗布し、発光ダイオードのUV照射機を複数台用いて硬化させ、ポビンに巻き取った。プライマリ被覆の直径は195μm、セカンダリ被覆の直径は250μmとした。

UV照射機の台数や設定出力割合、照射時間、非照射区間の長さといった照射条件を変更し、合計48種類のサンプルを取得した。なお、非照射時間は、隣接する照射機間の設置距離、照射時間は線速や照射機の台数によって調整した。

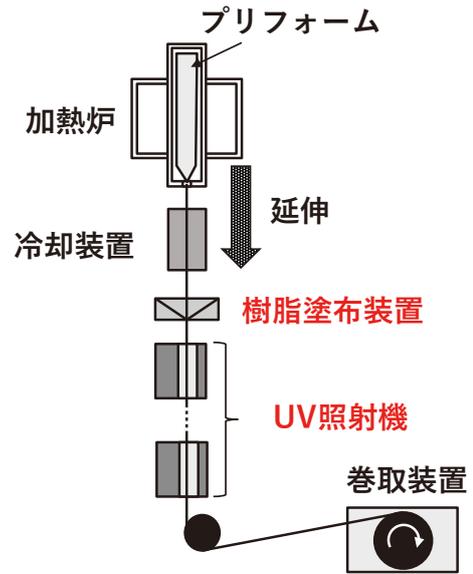


図2 光ファイバ線引装置

3-2  $C_{Net}$  とPI消費率  $R_{PI}$

光ファイバ被覆2層は同じPIを含有している。今回は2層合わせたPI濃度を  $C_{Net}$  として以降の議論を進める。

$C_{Net}$  の測定では、まず試作した光ファイバを溶媒に浸漬して残存成分を抽出除去し、次に被覆を酸分解した。その溶液を用い、ICP発光分光法により得られた特定元素濃度を用いて  $C_{Net}$  を算出した。樹脂中の初期PI濃度  $C_0$  は、溶媒抽出を行わない光ファイバをそのまま用いて同様に測定した。

以降の解析では、 $C_{Net}$  ではなく、式(10)で表すPI消費率 ( $R_{PI}$ ) を使用する。これは、あるUV照射条件下で消費されたPIの濃度  $C_0 - C_{Net}$  を、初期PI濃度  $C_0$  で除したものである。

$$R_{PI} = 100 \times (1 - C_{Net}/C_0) \quad \dots\dots\dots (10)$$

3-3  $R_{Gel}$  の測定

光ファイバサンプルを有機溶媒に浸漬して未硬化成分を抽出除去し、乾燥させた。乾燥後と抽出前の各々の重量  $w, w_0$  を測定し、ガラスファイバ重量  $w_g$  を用いて、下式(11)からゲル分率  $R_{Gel}$  を求めた。

$$R_{Gel} = 100 \times (w - w_g)/(w_0 - w_g) \quad \dots\dots\dots (11)$$

3-4  $E_p$  の測定

プライマリヤング率  $E_p$  は文献(5)に記載の方法で測定を行った。

## 4. 結果

### 4-1 被覆物性のUV照射量依存性

パラメータ  $N\phi t$  は、UV 光の総照射量に比例し、これを以降では「UV 照射量」と称する。この UV 照射量を含め、PI 消費率  $R_{PI}$ 、ゲル分率  $R_{Gel}$ 、プライマリヤング率  $E_p$  は全て相対値を用いる。

図3に  $R_{PI}$  の UV 照射量依存性を示す。UV 照射量が大きくなると  $R_{PI}$  も単調で増加し、 $\phi$  で層別された。UV 照度が大きいほどに同一 UV 照射量における  $R_{PI}$  が低下した。

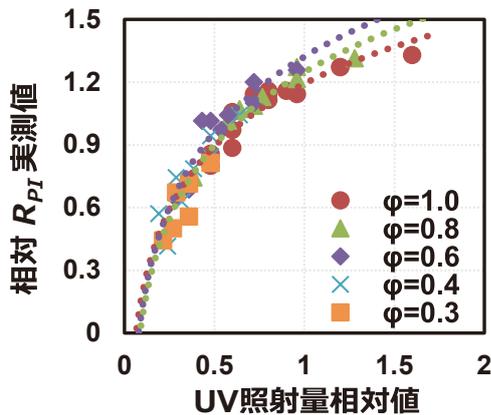


図3  $R_{PI}$  の UV 照度依存性

図4に  $R_{Gel}$  と  $E_p$  の UV 照射量依存性を示す。UV 照射量が増加すると、共に対数関数的に増加する傾向を示す。一方で、 $R_{PI}$  と同様に、同一 UV 照射量であっても  $\phi$  が大きい（照射高強度が高い）ほどに  $E_p$  と  $R_{Gel}$  が顕著に低下する傾向が見られた。

### 4-2 PI濃度と硬化物性の検量線

$R_{PI}$  に対する  $R_{Gel}$  と  $E_p$  の検量線を図5に示す。

図5から、 $R_{Gel}$ 、 $E_p$  の検量線は図4と同様に UV 照度に比例する  $\phi$  で層別されることがわかる。これは、同量の PI が消費された場合でも、被覆樹脂の硬化物性が異なることを意味する。

## 5. 考察

### 5-1 $R_{Gel}$ と $E_p$ の UV 照度依存性

図3と図4では  $R_{PI}$  や  $R_{Gel}$ 、 $E_p$  に UV 照射機の出力設定  $\phi$ 、すなわち UV 照度に対する依存性が見られた。いずれも  $\phi$  が高いほどに低下している。これは、UV 樹脂の停止反応の影響と考えられる。

停止反応速度は、ラジカル濃度が大きくなるほどに速くなる。硬化時に停止反応が優勢となると、ポリマーラジカルの生長反応が抑制され、UV 樹脂の硬化度が低下する。

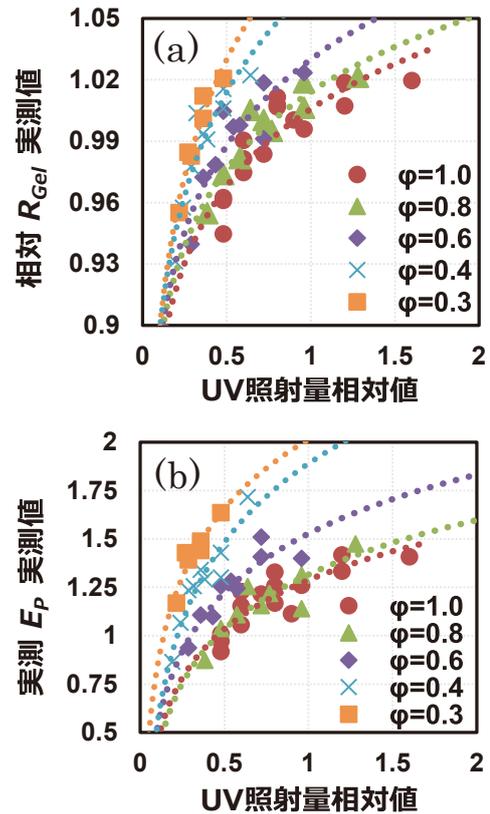


図4 (a)  $R_{Gel}$  の UV 照度依存性 (b)  $E_p$  の UV 照度依存性

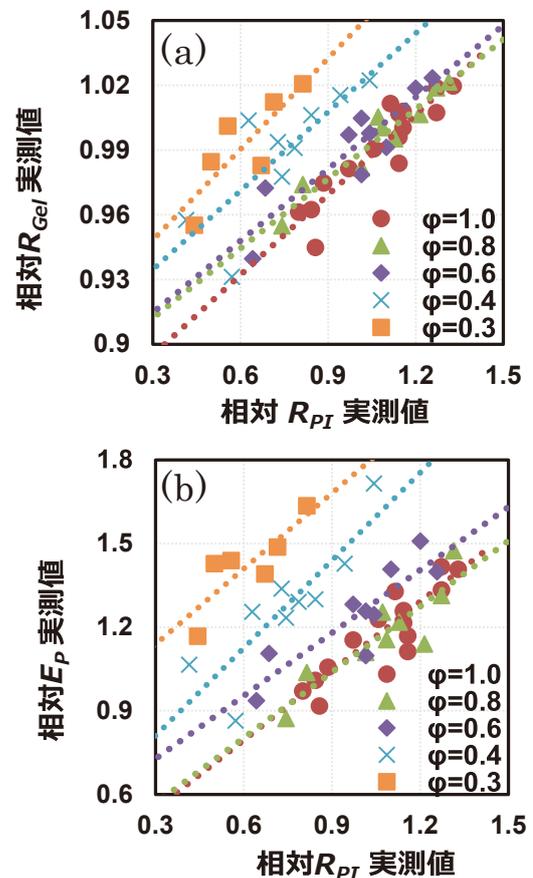


図5 (a)  $R_{PI}$  に対する  $R_{Gel}$  の検量線 (b)  $R_{PI}$  に対する  $E_p$  の検量線

この傾向は、類似の樹脂組成の場合、低弾性率のUV樹脂において見られる。光ファイバの場合、プライマリ被覆のヤング率が通常1MPa以下である一方、セカンダリ被覆のヤング率は1,000MPa以上であり、プライマリ被覆において硬化度のUV照度依存性が大きくなる傾向がある。

5-2 反応速度定数の導出

式 (8) のPI濃度式において、未知である反応速度定数  $k$ 、 $k_D$ 、 $k_R$  は、 $R_{PI}$  の実測値を基に、最小二乗法により求めた。その結果を表1に示す。

表1 フィッティングによる各反応速度定数の計算結果

	開始反応	暗反応	再結合反応
反応速度定数	$k$	$k_D$	$k_R$
	66	0	0

$k_D$  と  $k_R$  は0となった。しかし、図3に示した結果では、UV照度が高いほど  $R_{PI}$  は小さくなり、 $k_R > 0$  と予測され、矛盾する。これは、 $R_{PI}$  の測定誤差がPI濃度に与える影響を十分に考慮できていなかったことなどが理由として考えられ、更なる調査が必要である。

次に、 $R_{PI}$  の計算値と実測値の相関を図6に示す。

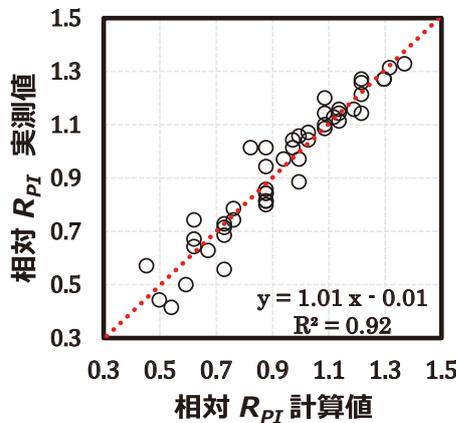


図6 相対  $R_{PI}$  実測値と計算値の相関

得られたプロットの近似直線の傾きは1.01であり、決定係数  $R^2$  は0.92と非常に強い相関を示す。この結果から、今回開発した式 (9) を用いることで、任意のUV照射条件下において高精度でPI濃度を予測可能と考えられる。

5-3 硬化物性予測

最小二乗法で得た反応速度定数とPI濃度式、そしてPI濃度と硬化物性の検量線を用い、 $R_{Gel}$  と  $E_p$  の予測値を算出した。各照射条件での実測値と計算値をプロットした結果をそれぞれ図7に示す。

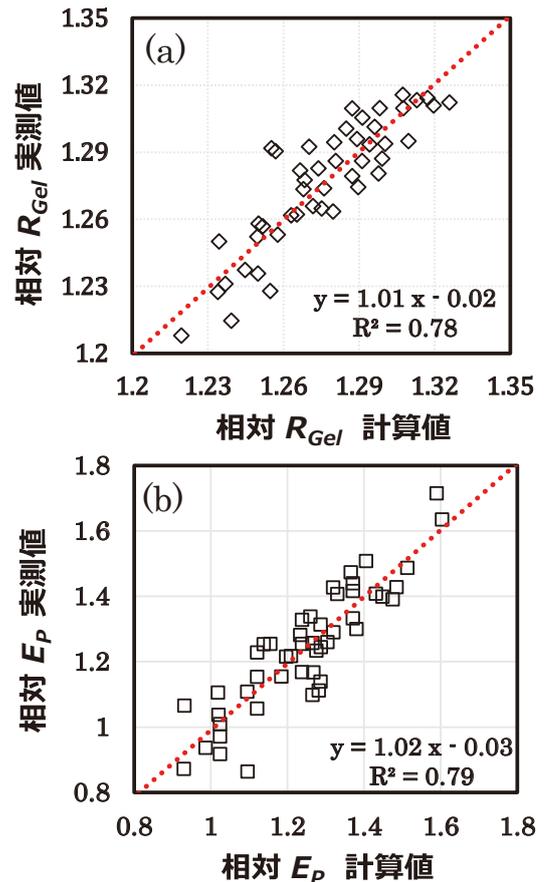


図7 (a) 相対  $R_{Gel}$  実測値と計算値の相関  
(b) 相対  $E_p$  実測値と計算値の相関

$R_{Gel}$ 、 $E_p$  共に計算値と実測値は強い相関を示し、回帰直線の傾きはそれぞれ1.01と1.02、決定係数  $R^2$  は0.78と0.79であった。

この結果は、任意のUV照射条件下でPI濃度を計算し、被覆物性の検量線を得ることにより、被覆物性予測が可能であることを意味している。

6. 結 言

化学反応速度論に基づくPI濃度式を新たに確立し、任意の条件下でのPI濃度予測を可能とした。更に、PI濃度に対する硬化物性との検量線を事前に得ておくことにより、ゲル分率  $R_{Gel}$  やプライマリヤング率  $E_p$  といった光ファイバの長期信頼性に影響を与える重要な被覆物性の予測をも実現した。

更なる予測精度の向上には、PI濃度と被覆物性の測定精度の向上、暗反応や再結合反応の影響を解明し、考慮する必要がある。

## 用語集

## ※1 紫外線硬化型樹脂

工業的に広く使われる合成樹脂の一つ。樹脂中には光重合開始剤やモノマー、オリゴマー（モノマーの少数重合体）などが含まれる。紫外線照射によって光重合開始剤がラジカルを生じ、モノマーやオリゴマーが連鎖重合反応を起こすことで樹脂が硬化する。

## ※2 化学反応速度論

化学反応による物質量の経時変化を数式的に解明する学問分野。複雑な反応を素反応に分解し、定常状態近似や衝突モデルなどによって単純化することで、対象とする化学反応を明らかにするために用いられる。

## 参考文献

- (1) H. Uchida et al., "Cure behavior of optical fiber coatings with UV-LED," Proc. of the 69th IWCS, Session 16-6 (2020)
- (2) H. Cao et al., "Kinetic Study on Cure Speed of Optical Fiber Coatings by Draw Tower Simulator," Proc. of the 69th IWCS, Session 16-8 (2020)
- (3) J. Pavlinec, et al., "Dark Reactions of Free Radicals Trapped in Densely Crosslinked Polymer Networks After Photopolymerization," JAPS, Vol. 89, 579-583 (2003)
- (4) Igor V. Khudyakov et al., "cage Effect Dynamics under Photolysis of Photoinitiators," Designed Monomers and Polymers, vol.13, 487-496 (2010)
- (5) K. Sohma et al., "Estimation of Long-Term Change in Physical Property of Optical Fiber Coating Considering Effect of Humidity," the 64th IWCS, pp. 45-49 (2015)

## 執筆者

渡辺 祐大\* : 光通信研究所



小西 達也 : 解析技術研究センター 主席  
博士 (理学)



相馬 一之 : 光通信研究所 グループ長



\* 主執筆者