



湿度を考慮した光ファイバ被覆の 長期的物性変化の推定

Estimation of Long-Term Change in Physical Property of Optical Fiber Coating Considering Effect of Humidity

相馬 一之*
Kazuyuki Sohma

岩口 矩章
Noriaki Iwaguchi

河野 健彦
Takehiko Kawano

藤井 隆志
Takashi Fujii

小谷野 裕史
Yasushi Koyano

光ファイバ被覆の一部位であるプライマリのヤング率 (ISM) に対し、湿度を考慮した劣化モデルを構築した。そのモデルに基づき、ISMの長期的変化を推定する方法を確立した。これにより、任意の温湿度と期間においてISMを推定することが可能となった。また、このモデルに基づく基準劣化期間 (特定のISM値まで低下するのに要する期間) の等高線図や等価条件の式は、ISMの長期的物性変化を推定するための実用的なツールであった。

Our team has developed a degradation model considering the effect of humidity on Young's modulus of primary coating in the optical fiber, i.e. in situ modulus (ISM), and also established an estimation method for the long-term change in ISM based on the model. This method allows the estimation of ISM degradation at arbitrary conditions of temperature, relative humidity and duration. The derived contour profile of standard degradation duration, which is the duration estimated for ISM to reach a specific retention value by the degradation, and the equation of equivalent condition are useful tools for the estimation of long-term change in ISM.

キーワード：光ファイバ、プライマリ、湿度、劣化、推定

1. 緒言

インターネットの普及により、日本国内のデータ通信量は急速に上昇を続けている⁽¹⁾。それを支える光ネットワークは、アクセスネットワーク、メトロコアネットワーク、大陸間を繋ぐ海底光ネットワークなどにより構成されている。上記に挙げたネットワークには光ケーブルが使用され、その内部の光ファイバによって通信が行われている。

光ファイバの構成要素には、大きく分けてシリカガラスを主成分とし光信号の伝送を担うガラスファイバと、それを保護する光ファイバ被覆とがある。この被覆は通常、複数層のウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂 (以降、「UV硬化型樹脂」と称す) からなる。UV硬化型樹脂は環境中の水蒸気による経時劣化を受ける傾向がある一方、光ケーブルは様々な場所に敷設されるため、光ファイバが存在するケーブル内部が高湿になる場合があり、更に使用期間が数十年に及ぶことも多い。よって、光ファイバの開発においては、湿度が光ファイバ被覆に与える長期的影響の推定が必要となる。

参考文献 (2)、(3) において、湿度を考慮して光ファイバ被覆物性の長期的変化を推定した結果が報告されている。しかし、いずれも使用したモデルや解析方法に関する記述が少なく、記載された結果の妥当性の検証や、それらに基づいて実際に推定を行うことが困難であった。

今回、我々は4つの仮定の下、湿度を考慮した光ファイバ被覆物性の劣化モデルを構築した。更に、任意の温湿度にお

いて、その物性の長期的変化を推定する方法を確立した。

以下では、今回着目する光ファイバ被覆のプライマリと、その物性の一つであるヤング率について述べる。次に湿度を考慮した劣化モデルと解析方法を説明する。光ファイバの加速劣化試験とヤング率測定の方法を説明した後、測定と解析の結果を紹介し、結言を述べる。

2. プライマリとISM

図1と表1に、今回の評価に用いた光ファイバの断面構造と各部位の詳細を示した。光ファイバ被覆を構成するプライマリ、セカンダリそして着色層は、先述の通りUV硬化型樹脂である。

最内層がプライマリであり、そのヤング率はしばしばIn Situ Modulus (光ファイバ現物で測定した弾性率という意味で、以降「ISM」と称す) と呼ばれ、光ファイバへの側圧耐

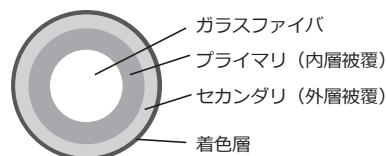


図1 光ファイバの断面構造

性の要求から $\leq 1\text{MPa}$ が普通である。このガラス転移点は約 -50°C と低く通常はゴム状態にあり、セカンダリや着色層と比較して低架橋密度^{(4),(5)}である。プライマリが水蒸気による経時劣化を受けると架橋密度が徐々に低下し、それに伴いISMも低下する。その結果、長期的に光ファイバの光学特性や機械強度に悪影響を及ぼす可能性がある。本論文は、湿度を考慮したISMの劣化モデルの構築と、任意の温湿度においてその長期的変化を推定する方法の確立を主眼とする。

表1 光ファイバ各部位の詳細

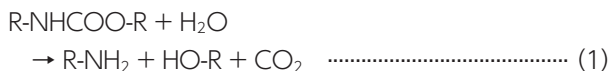
部位	外径 (typ.)	ヤング率	組成
ガラスファイバ	125 μm	—	シリカガラス
光ファイバ被覆	プライマリ	$\leq 1\text{MPa}$	UV硬化型樹脂
	セカンダリ	$\sim 1000\text{MPa}$	UV硬化型樹脂
	着色層	$\sim 1000\text{MPa}$	UV硬化型樹脂、顔料

3. 劣化モデルと解析方法

3-1 劣化モデル

湿度を考慮したISMの劣化モデルを構築するに当たり、以下4つの仮定を置いた。

【仮定1】 120°C 以下の温度において、UV硬化型樹脂の劣化モードは、次式で表される環境中の水蒸気によるウレタン基の加水分解反応のみとする（酸化反応、熱分解反応、その他の影響は無視する）。



【仮定2】 (1) 式の加水分解反応の反応速度定数 κ は、Arrheniusの式^{*1}を修正した次式に従う⁽⁶⁾。

$$\kappa \sim \exp(-\Delta E_{\text{act}}/RT) \times [\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

ΔE_{act} は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は水蒸気のコモル濃度である（以降、物質または官能基 M のコモル濃度を $[M]$ と表す）。 κ は温湿度に依存し、 ΔE_{act} はそれらに依存しないものとする。

【仮定3】 水蒸気は理想気体として振る舞う。すなわち、 $PV = nRT$

が成立する⁽⁶⁾。 P は圧力、 V は体積、 n はモル数である。

【仮定4】 ゴム弾性理論^{*2}に基づき、ISMはプライマリ中のウレタン基 R-NHCOO-R のコモル濃度 $[U]$ に比例する。

上記の仮定を基に、ISMの劣化モデルを説明する。以降、説明を簡単にするため、ISMは絶対値ではなく、その残率（以降、 $[R_{\text{ISM}}]$ と表す）を用いる。

最初に R_{ISM} の基準値を設定し、 $[R_{\text{ISM, st}}]$ と表す。この値に

は R_{ISM} の許容最低値などが選ばれるが、今回は文献 (3) から $R_{\text{ISM, st}} = 20\%$ に設定した。また、劣化によって R_{ISM} が $R_{\text{ISM, st}}$ にまで低下するのに要する期間を基準劣化期間 (Standard Degradation Duration) を略して「SDD」と称すと呼び、「 τ 」と表す。ここで、 τ と κ の関係を次式で定義する。

$$\tau = 1 / \kappa \quad (3)$$

一方、(2) 式の両辺の対数を取ると、

$$\ln \{ \kappa / [\text{H}_2\text{O}] \} = -(\Delta E_{\text{act}}/R) / T + C \quad (4)$$

と書ける。 C は定数である。湿度として相対湿度を用いると、仮定3の下では(4) 式中の水蒸気のコモル濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ を次式で表せる。

$$[\text{H}_2\text{O}] = (\text{RH}/100) \{ P_0(T) / RT \} \quad (5)$$

ここでRHはパーセント表記の相対湿度、 $P_0(T)$ は温度 T での飽和水蒸気圧である。今回、 $P_0(T)$ は Tetens の式^{*3}から算出した⁽⁷⁾。

続いて、 R_{ISM} の期間依存性（経時変化）を表す式を求める。化学反応速度論に基づき、(1) 式よりウレタン基のコモル濃度 $[U]$ の変化速度は

$$d[U] / dt = -\kappa [U]$$

と表すことができる。 κ は R_{ISM} が $R_{\text{ISM, st}} = 1/e$ まで低下するのに要する期間の逆数として定義される反応速度定数である。この微分方程式を解くには、以下3点に注意が必要である。第一に、水蒸気は(1) 式の加水分解反応によって経時的に消費されるが、後述するように今回は相対湿度が一定となるように制御したため $[\text{H}_2\text{O}]$ は定数と考えられる。第二に、仮定4から $[U]$ の初期濃度を $[U]_0$ とすると $R_{\text{ISM}} = [U] / [U]_0$ と書くことができる。最後に、 κ は前述の通り、 $R_{\text{ISM, st}} = 1/e$ まで劣化するのに要する期間の逆数である。その一方で、(2) 式の κ は任意の $R_{\text{ISM, st}}$ まで低下する期間の逆数であり、両者の定義が異なる。これらを考慮すれば次式が得られる。

$$R_{\text{ISM}} = (R_{\text{ISM, st}})^{\kappa t} \quad (6)$$

最後に、温湿度と期間からなる条件を2つ以上比較する際に便利な等価条件の式を導く。ここで2つ以上の条件が等価とは、各条件での劣化後に同じ R_{ISM} を有することを意味する。

(2) 式に(5) 式を代入し、更に(3) 式と(6) 式を用いれば、次式を得られる。

$$t \sim (100/\text{RH}) \cdot \{ RT / P_0(T) \} \cdot \exp(\Delta E_{\text{act}}/RT)$$

ここで、温湿度と期間で表される条件 $i (T_i, \text{RH}_i, t_i)$ を考える。条件1と2でこの式を表し、2式の両辺の商を取れば、次の等価条件の式を得る。

$$t_2 = t_1 \cdot (RH_1/RH_2) \cdot \{P_0(T_1)/P_0(T_2)\} \cdot (T_2/T_1) \times \exp\{(\Delta E_{act}/R) \cdot (T_2^{-1} - T_1^{-1})\} \dots\dots\dots (7)$$

3-2 解析方法

任意の温湿度と期間で R_{ISM} を推定するには、 ΔE_{act} とその条件での κ を知る必要がある。その手順を以下に示す。

- ①ある高温高湿条件で光ファイバの加速劣化試験を行い、 R_{ISM} の劣化日数依存性を測定する。この時、(6)式から R_{ISM} の対数値は期間 t に比例するため、片対数プロットを行う。
- ②①の結果を直線で近似し、外挿または内挿を行うことによって R_{ISM} が $R_{ISM,st}$ に達するまでの期間、すなわち τ を推定し、(3)式から κ を求める。
- ③①～②を複数の高温高湿条件で行い、各々 κ を求める。
- ④ $1/T$ に対して $\ln\{\kappa/[H_2O]\}$ をプロットする。(4)式から、その近似直線の傾きが $-(\Delta E_{act}/R)$ であるため、 ΔE_{act} を得ることができる。切片はパラメーター C である。
- ⑤ ΔE_{act} と C を得られれば、(4)式を用いて任意の温湿度における κ を推定できる。

上記の手順により推定した κ を用いると、その温湿度での R_{ISM} の経時変化を(6)式から計算可能である。

また、推定した κ から(3)式を用いて τ (SDD)を得られるため、様々な温湿度で τ を計算すれば、SDDの等高線図を描くことができる。

一方、(7)式の等価条件の式において、条件1(T_1, RH_1, t_1)の全てと条件2(T_2, RH_2, t_2)の3つのうち2つのパラメーターを与えれば、得られた ΔE_{act} の値を用いて残り一つを計算でき、条件1と等価な条件2を得ることができる。

4. 実験

4-1 加速劣化試験

加速劣化試験は、それぞれ異なる高温高湿条件に保持した4台の恒温恒湿槽に光ファイバを投入して行った。槽の温度と相対湿度(以降、「%RH」単位で表す)は、70℃ 85%RH、85℃ 85%RH、110℃ 85%RH、120℃ 85%RHに設定した。何れの条件も劣化日数は0(劣化無し)、30、60、90、120日とし、所定の日数が経過した時点で光ファイバを取り出し、次節で述べるISM測定を行った。

表2には、上記4種類の高温高湿条件に対し、Tetensの式から求めた $P_0(T)$ の値と、(5)式から算出した $[H_2O]$ の値を示した。

表2 各高温高湿条件の飽和水蒸気圧と水蒸気モル濃度

温度	[°C]	70	85	110	120
温度(T)	[K]	343	358	383	393
相対湿度(RH)	[%RH]	85	85	85	85
飽和水蒸気圧 $P_0(T)$	10^5 [Pa]	0.312	0.580	1.45	2.02
水蒸気モル濃度 $[H_2O]$	[mol/m ³]	9.30	16.6	38.7	52.4

4-2 ISM測定

ISMの測定原理図を図2に示す。光ファイバを金属管に挿入し、ISMより十分大きいヤング率を有する接着剤を用いて固定した。その後、金属管に挿入した部分以外の光ファイバ被覆を除去して図のようにガラスファイバを露出させ、測定用サンプルとした。このサンプルの金属管を固定してガラスファイバを $v=3.5\mu\text{m}/\text{min}$ の速度で引張り、変位 Z に対する荷重 W を測定した。セカンダリ、着色層、接着剤層を剛体と仮定すれば、ISMは次式で表される⁽⁸⁾。

$$ISM = \{(1+m)W/\pi LZ\} \cdot \ln(D_p/D_f)$$

m はプライマリのポアソン比、 L は金属管の長さ、 D_p と D_f はプライマリとガラスファイバの外径である。なお、本測定では、プライマリのせん断荷重を測定するため剛性率(せん断弾性率)が得られるが、この式ではプライマリを等方性物質と仮定してヤング率に換算^{*4}している。

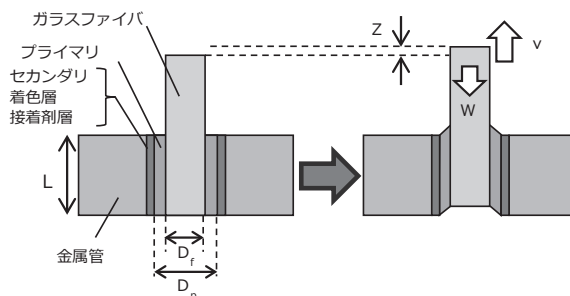


図2 ISM測定原理図

5. 結果と解析

5-1 測定結果

4水準の高温高湿条件で加速劣化させた光ファイバを用いてISM測定を行った。 R_{ISM} の劣化日数依存性の結果を図3に示す。

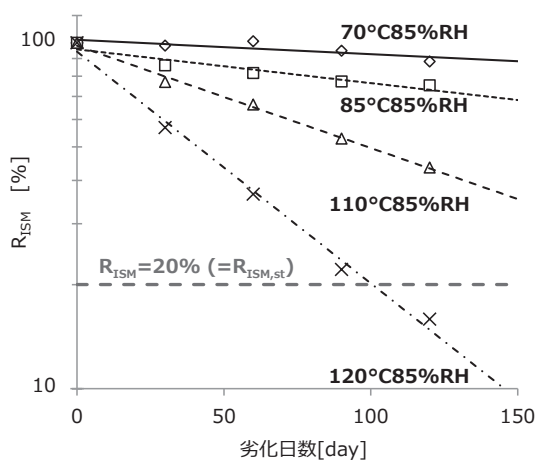


図3 R_{ISM} の劣化日数依存性

5-2 ΔE_{act} とC

図3の各条件で得られた近似直線と、 $R_{ISM} = 20\%$ ($=R_{ISM, st}$)の直線との交点から τ を求め、 κ を得た。更に、表2の $[H_2O]$ の値から $\kappa / [H_2O]$ を計算した。それらの結果を表3にまとめた。

表3の $\ln \{ \kappa / [H_2O] \}$ の値を $1/T$ に対してプロットしたグラフを図4に示す。このプロットの近似直線の式から傾き ($-\Delta E_{act}/R$) と切片Cを得て、傾きの値から ΔE_{act} を計算した。それらの結果を表4に示した。

表3 各高温高湿条件の τ 、 κ および $\kappa / [H_2O]$

高温高湿条件	τ [day]	κ 10^{-4} [day ⁻¹]	$\kappa / [H_2O]$ 10^{-5} [day ⁻¹ m ³ mol ⁻¹]
70°C 85%RH	1700	5.8	6.3
85°C 85%RH	700	14	8.7
110°C 85%RH	230	43	11
120°C 85%RH	100	100	19

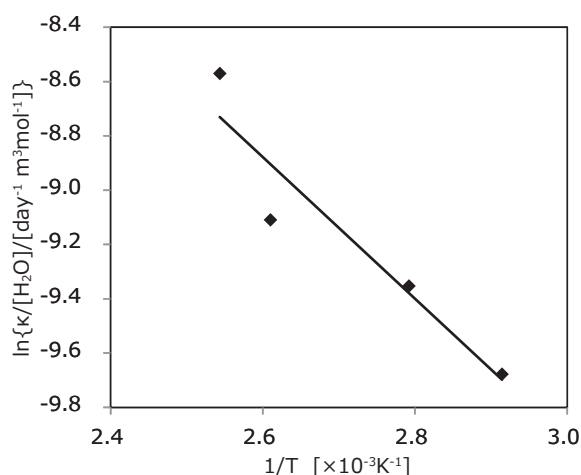


図4 $\ln \{ \kappa / [H_2O] \}$ vs $1/T$ プロット

表4 $\ln \{ \kappa / [H_2O] \}$ vs $1/T$ プロットの傾き、切片と活性化エネルギー

パラメーター	単位	値
傾き ($-\Delta E_{act}/R$)	[K]	-2600
切片 (C)	[⁻]	-2.1
ΔE_{act}	[kJ/mol]	22

5-3 任意の温湿度と時間での R_{ISM}

本論文の劣化モデルを使用すれば、任意の温湿度で R_{ISM} の長期的変化を推定することが可能であるが、2つの具体的な温湿度条件を設定し、以降で解析例として説明する。一つは、文献(3)にある40°C 75%RHであり、「温湿度条件A」と

する。また、低温環境の例として4°C 50%RHを選び、これを「温湿度条件B」とする。共に30年の使用期間を想定した。

温湿度条件AとBで30年後の R_{ISM} を推定する。 $[H_2O]$ は、Tetensの式と(5)式からそれぞれ 2.12 mol/m^3 、 0.176 mol/m^3 と計算される。よって、表4のパラメーターの値を用いて(4)式から温湿度条件AとBの κ を計算すれば、 $6.3 \times 10^{-5} \text{ day}^{-1}$ 、 $1.8 \times 10^{-6} \text{ day}^{-1}$ となる。(6)式から30年後の R_{ISM} は各々33%、97%と推定された。

このようにして任意の温湿度と期間に対し、 R_{ISM} を容易に推定することができる。

5-4 SDD等高線図

表4のパラメーターを使用し、(4)式を基に温度と相対湿度に対するSDDの等高線図を描き、図5に示した。

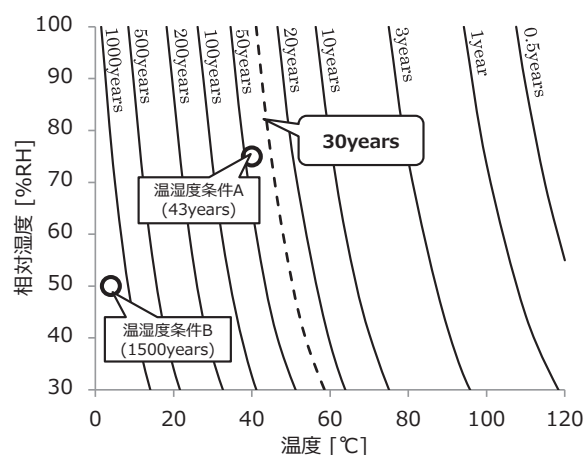


図5 温度と相対湿度に対するSDD等高線図 ($R_{ISM, st} = 20\%$)

この図から、一定の相対湿度では、温度が高くなるほど指数関数的にSDDが短くなることがわかる。

図には温湿度条件AとBの点も示した。前者のSDDは43年、後者は1500年となり、何れも想定使用期間の30年より長いことがわかる。

このように、SDD等高線図を使用すれば、任意の温湿度においてSDDと想定使用期間との比較が可能であり、様々な用途を検討する際に便利なツールとなる。

5-5 等価条件

(7)式の等価条件の式を用い、温湿度条件Aで期間30年と等価となる温湿度条件Bでの期間を例として計算した。その結果、約1100年となった。 R_{ISM} は共に33%であった。

等価条件の式を用いることで、異なる2条件またはそれ以上の条件間の比較が容易となるのがこの例からわかる。例えば、ある用途における温湿度条件と想定使用期間に対し、実験室で行うべき加速劣化試験の高温高湿条件や劣化日数の決定に利用することができる。

なお、SDD等高線図は $R_{ISM} = R_{ISM, st}$ となる等価条件を可視化したものである。等価条件の式は特定の R_{ISM} に限定されず、条件比較を行うことができる点で便利である。

6. 結 言

湿度を考慮したISMの劣化モデルと、その残率である R_{ISM} の長期的変化を推定する方法を説明した。この劣化モデルは4つの仮定に基づく。すなわち、(1) 水蒸気によるウレタン基の加水分解反応をプライマリのただ一つの劣化モードとする、(2) その反応速度定数はArrheniusの式を修正したものに従う、(3) 空気中の水蒸気は理想気体として振る舞う、(4) ISMはウレタン基濃度に比例する、である。

4水準の高温高湿条件で劣化させた光ファイバを用いてISM測定を行った。結果をその方法に基づき解析することで、任意の温湿度と期間において R_{ISM} を推定可能であることを説明した。また、そのモデルに基づく実用的ツールとして、SDD等高線図や等価条件の式を紹介した。

ただし、このモデルにはいくつかの限界がある。例えば、第一の仮定において、劣化モードとしてウレタン基の加水分解反応のみを考えた。しかし、推定する環境の相対湿度が低くなるほどに酸化劣化反応の速度が相対的に大きく、また加速劣化試験でも相対湿度が低くなると熱分解反応速度が相対的に大きくなり、誤差が増大する可能性がある。本モデルの適用に当たっては、それらの点に注意が必要である。

用 語 集

※1 Arrheniusの式

多くの化学反応の速度定数は、以下のArrheniusの式に従うことが経験的に知られている。

$$k \sim \exp(-\Delta E_{act}/RT)$$

化学反応はそのエネルギー障壁を乗り越えて起こるというモデルで説明されるが、その障壁の高さが活性化エネルギー ΔE_{act} と考えられる。

※2 ゴム弾性理論

本文中で説明したようにプライマリは通常、ゴム状態にある。ゴム弾性理論はそのような状態にある高分子の弾性を説明する。それによれば、剛性率(せん断弾性率)Gは下式で書くことができる⁽⁵⁾。

$$G = \rho RT/M_c$$

ρ は密度、 M_c は架橋点間分子量(樹脂の網目ネットワークを構成する鎖の接続点間の分子量)である。

プライマリ的高分子ネットワークを構成する鎖は、各々1個以上のウレタン基を有する。加水分解反応によってウレタン基が分解して鎖が切断されると M_c が大きくなり、Gは逆に低下する。このウレタン基のモル濃度[U]が M_c の逆数に比例すると考え、仮定4を置いた。

※3 Tetensの式

飽和水蒸気圧の温度依存性を表す式であり、以下で表される。

$$P_0(T) = P \cdot \exp\{b(T-T_1)/(T-T_2)\}$$

ここで、 $P=610.8\text{Pa}$ 、 $b=17.2694$ 、 $T_1=273.16\text{K}$ 、 $T_2=35.86\text{K}$ である。この他にも、いくつかの式が知られる。しかし、表記の簡便さなどからTetensの式が多くの場合で使用される⁽⁷⁾。

※4 弾性率換算

弾性力学によれば、等方性物質のヤング率(引張弾性率)Eは、ポアソン比mを用いて、剛性率Gと以下の関係にある。

$$E = 2G(1+m)$$

参 考 文 献

- (1) フォトニックネットワークシンポジウム2014講演資料、情報通信研究機構、pp.1-10(2014年3月25日)
- (2) H. C. Chandan et al., "Fiber Protective Coating Design for Evolving Telecommunication Applications," Proc. 41th IWCS, p239-248 (1992)
- (3) P. L. Tabaddor et al., "An Evaluation of Protective Polymer Coatings for Optical Fiber Applications," Proc. 45th IWCS, p302-311 (1996)
- (4) M. Koshiba et al., "Properties of Ultra-Violet Curable Polyurethane Acrylates," J. Mat. Sci. pp.1447-1458 (1982)
- (5) S. Wu, "Chain Structure, Phase Morphology, and Toughness Relationships in Polymers and Blends," Polymer Eng. Sci. pp753-761. (1990)
- (6) G. L. Welch, "Estimating Service Life of Two Specific Potting Compounds Using Accelerated Hydrolytic Reversion at High Temperatures and Humidities," Proc. Nat'l. SAMPE Conf., Vol 2, October, pp. 649-662 (1970)
- (7) 菅原広史 他、[飽和水蒸気圧の計算誤差]、水文・水資源学会誌、Vol.7、No.1、pp22-25 (1994)
- (8) H. Uchida et al., "Evaluation of Modulus of Inner Primary Coating of Dually Coated Optical Fiber by Using Novel Pull-Out-Modulus Technique," RadTech Japan Symposium, M14-9, pp112-115 (2000)

執 筆 者

相馬 一之* : 光通信研究所 主席



岩口 矩章 : 光通信研究所



河野 健彦 : 光通信事業部



藤井 隆志 : 光通信研究所 グループ長



小谷野 裕史 : 光通信事業部 グループ長



*主執筆者