# 光ファイバー強度に及ぼすガラス/コーティング界面の影響

田中 肇・重川秀実・藤田 忍・遊川秀幸・西 敏夫・兵藤申一(物理工学科)

# Effect of Glass/Coating Interface on the Strength of Optical Fibers

Hajime Tanaka, Hidemi Shigekawa, Shinobu Fujita, Hideyuki Yukawa. Toshio Nishi and Shin-ichi Hyodo Department of Applied Physics

A pulsed NMR technique was used to study the effect of glass / coating interface on the strength of optical fibers. From the  $T_2$  (spin-spin relaxation time) signal behavior with time, the degree of polymer adhesion on silica surfaces could be determined. A strong correlation was noticed to exist between the degree of adhesion at interface and the strength of optical fibers.

#### 1. まえがき

近年、光ファイバーは、母材の品質・線引き技術・コーティング材の改良等により、その機械的強度や信頼性が、飛躍的に向上した。なかでも、コーティング材の果たす役割は大きく、これは、ガラス表面の状態が強度と密接にかかわっていることを示唆している。コーティング材の果たしている役割としては、これまで、次の2つの効果が考えられている。即ち、(1)ガラス表面を機械的損傷から守る。(2)環境中の水分子のガラス表面への拡散を防ぎ、応力腐食を妨げる。しかし、コーティング材が強度へ及ばす影響については、現在でも理解は不十分であって、コーティング材の選定基準もはっきりしていないのが現状である。

コーティング材の強度への影響を機構的に明らかにするには、コーティング材/ガラス界面について、より微視的な立場からの理解が必要である。我々は、バルス法 NMR を用いて、コーティング材(高分子)の分子運動性が、界面に束縛された部分と、それ以外の部分とで異なることに着目して、NMR 信号から界面の影響を捉えることに成功した。界面量は、そのまま高分子とガラス表面の相互作用を反映していると考えられ、実用的には、接着性を表わしていると考えられる。以下で、界面の状態と強度の相関について見てみる。

### 2. 試料及び実験方法

実際の光ファイバーでは、全体積に対する界面の体積分率が低くすぎて、NMRにより界面を捉えることは不可能である。そこで、我々は、シリカガラス粉末と高分子の混合系をモデル系として用いた。用いたシリカは、アエロシル#972(直径約200Å、疎水性)と、アエロシル#200(直径約120Å、親水性)の2種類である。コーティング材ポリマーとしては、シリコーンOF106、シリコーンKE106、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステル樹脂を用いた。試料は、シリカ粉末 0.3g に、ポリマー1cc を混合した物を標準として用いた。NMR 測定には、H'(20MHz) のバルス法 NMR 測定装

置(ブルカー社製 PC-20)を用いた。 $T_2$ (スピンースピン緩和時間)の測定には、ソリッド・エコー法 $^1$ )、スピンエコー法 $^2$ の各バルス系列を用いた。また、破断強度の測定は、動疲労試験装置によって行った。

#### 3. 結果と考察

Fig. 1, Fig. 2 に、それぞれ、ポリエステル樹脂単体、並びに、ポリエステル樹脂とシリカ (#972) 混合物の  $T_2$  測定結果を示す。純粋のポリエステルからの信号は、単一指数関数で記述されるが、混合物からの信号は、急速に減衰する Gauss 型信号と、比較的ゆっくり減衰する指数関数型信号の 2 成分より成ることがわかる。シリカ自身は、ブロトンを含まないので、速く減衰する成分は、ガラス表面で束縛を受けた高分子部分、即ち、界面に対応すると考えられる。この程度のシリカ濃度域では、シリカは、ほとんど凝集していないことを確認したので、速い  $T_2$  の成分の体積分率から、界面の厚みを予想でき、約20 Åであることがわかった。

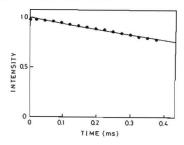


Fig. 1  $T_2$  signal from pure polyester

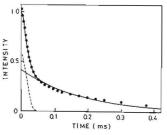


Fig. 2  $T_2$  signal from mixture of polyester and silica (#972)

以上は、未架橋高分子とシリカの界面についての実験であるが、現実の光ファイバーでは、架橋した高分子とガラスの界面が問題になる。 $Table\ 1$  に、シリカと混合後に架橋した系について  $T_2$  を求めた結果を示す。ここで  $T_2$  の短い成分は、界面あるいは架橋点で束縛を受けており、長い  $T_2$  の成分は、弱く束縛を受けている高分子からの信号と考えられる。 $T_2$  の値からみて、紫外線硬化型高分子では、シリカが親水性のとき、硬化(架橋)が

	Cured without Silica Powder		Cured with Silica 972 (hydrophobic)		Cured with Silica 200 (hydrophilic)	
	fast decay	slow decay	fast decay	slow decay	fast decay	slow decay
KE 106 + CATALYST	7.3 % 0.053 ms	0,89 ms	11.5 % 0.058 ms	1.0 ms	12.2 % 0.054 ms	 1.1 ms
OF 106 + OFC 106	2.4 % 0.068 ms	1.4 ms	5.2 % 0.061 ms	_ 1,1 ms	5.1 % 0.061 ms	_ 1.1 ms
UV-cured Urethaneacrylate	17.9 % 0.020 ms	0.40 ms	21.3 % 0.020 ms	0,34 ms	9.4 % 0.022 ms	0.87 ms
UV-cured Epoxyacrylate	32.8 % 0.017 ms	0,27 ms	38.1 % 0.017 ms	0.19 ms	28.0 % 0.018 ms	_ 0,43 ms

Table 1 Volume fraction of interface region (upper column) and spin-spin relaxation time (lower column) for various mixtures

阻害されるという特徴的傾向が、Table 1から明らかに認められる。ガラスファイバーにおいて、応力腐食を受ける表面のサイトが親水基であることを考えると、この紫外線硬化型コーティング材を用いた場合、光ファイバー強度は弱くなることが予想される。実際、シリコーン系、紫外線硬化型ウレタンアクリレートでコーティングした光ファイバー(同一条件下で作成)について、動疲労試験を行ったところ、Fig. 3 に示したように、約10%程度紫外線硬化型コーティング材を使った光ファイバーの強度が弱くなることがわかった。

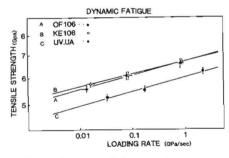


Fig. 3 Results of dynamic fatigue test

Fig. 4 は、シリコーンとガラス界面の界面厚みの温度 依存性を示したものであるが、高温になるにつれて、界 面厚みが薄くなり束縛が弱くなる。これは、従来報告さ れている光ファイバー強度の温度依存性"の傾向を良く 説明する。

また、界面の厚みを意図的に変化させ、その強度への影響をみるため、四塩化炭素(CCI、)による膨潤実験を行ったり。その結果、NMR測定から、CCI、により確かに界面の厚みが減少すること、又、光ファイバーの破断造き、強度の間に強い相関があることが明らかになった。以上のように、微視的に見た界面が、巨視的なファイバー強度と強い相関を持つことが示されたが、その相関のメカニズムとして、界面の存在のために、水分子がシラノール基へ吸着しにくくなることが考えられる。しかし、

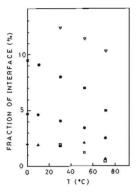


Fig. 4 Temperature dependence of the volume fraction of the interface.

 $\nabla$ : KE106/RG/# 200(0.3g)

■ : KE106/# 200(0.4g)

● : KE106/# 972(0.3g) ▲ : OF106/# 200(0.3g) and

□: OF106/OFC106/#200(0.3g)

界面の果たしている役割は、これだけとは考えられず、 ガラス表面が他の固体との間で作る界面の存在そのもの が強化に寄与する可能性も否定できない。例えば、界面 における応力分布に対するコーティング材の影響、コー ティング材分子の微小欠陥への化学吸着による切り欠き 効果の減殺等を、今後、より定量的に考えてみる必要が あろう。

# 4. おわりに

光ファイバーの強度は、飛躍的に向上したものの、ガラスの理想強度から見ると、まだ1/2以下と思われる。また、コーティング材の果たす強度向上への役割も、不明な点が多く、今後より研究する必要がある。特に、破壊というマクロな現象を、より微視的な立場から理解することが、今後光ファイバーの強度や信頼性の一層の向上に対して重要であると考えられる。

本研究の一部は, 文部省科学研究費(一般 A)の援助 を受けて行われた。

#### 参考文献

- J. G. Powles and J. H. Strange, Proc. Phys. Soc. 82 (1963) 6.
- S. Meiboom and D. Gill, Rev. Sci. Instrum. 29 (1958) 688.
- H. C. Chandan and D. Kalish, J. Amer. Cer. Soc. 65 (1982) 171.
- H. Tanaka, H. Yukawa, S. Fujita, T. Nishi and S. Hyodo, Rept. Prog. Polym. Phys. Japan, XXVII (1984) 549.