

가속노화를 이용한 매칭젤 장기 저장 영향성 평가 연구

남준식
국방기술품질원

Study on Long-term Stability of Refractive Index Matching Gel using Accelerated Aging Evaluation

Junsik Nam
Defense Agency for Technology and Quality(DTaQ)

요약 Refractive index matching gel(매칭젤)은 분리된 광통신 케이블의 접촉면에 사용되어 통신 신호 감쇄를 방지하는 소재이다. 매칭젤은 군수품에 사용되어 장비의 정상적인 통신 유지를 보장하기 위해 사용된다. 군수품은 상용품과는 다르게 30년 이상 장기간 저장되며 장기 저장된 이후에도 유사시 정상 작동이 요구된다. 따라서 매칭젤은 높은 수준의 장기 안정성이 요구된다. 매칭젤은 주로 광섬유와 굴절률이 유사하고 안정성이 높은 실리콘 오일 소재로 만들어진다. 안정성이 높은 소재들로 매칭젤이 만들어지지만, 현재까지 장기 안정성에 관한 연구는 미흡하였다. 이 논문에서는 매칭젤의 장기 저장 안정성을 평가하고자 하였다. 매칭젤의 장기 저장 상태를 가속 노화 실험을 이용해 모사하고, 모사된 저장 기간에 따른 매칭젤의 원소 함량, 화학 작용기의 비율 변화 및 굴절률 변화를 관찰하였다. 매칭젤은 최대 265년 저장 기간이 모사되었다. 장기 저장 후 원소 비율과 화학적 조성은 크게 변하지 않으나, 굴절률이 특정 저장 기간 이후부터 증가하는 것을 관찰하였다. 이 연구 결과를 활용하면 매칭젤이 사용된 군수품의 장기 저장에 따른 통신계통 정비 주기 정립에 도움이 되어 군수품 신뢰성 향상에 이바지할 것으로 기대된다.

Abstract Refractive index matching gel is used on the contact surface of separated optical communication cables to prevent the attenuation of communication signals. The gel is composed primarily of silicone oil, which closely matches the refractive index of optical fibers. In military applications, matching gels ensure the proper equipment functioning and maintain efficient communication. Nevertheless, the materials used need to exhibit high stability because of the complexity of military equipment and the requirement for long-term stability. Research on the long-term stability of these gels has been insufficient. This study evaluated the long-term storage stability of the refractive index matching gel. Thermal accelerated aging experiments simulated a storage duration of up to 265 years. The study showed that the elemental and chemical compositions were similar after long-term storage. On the other hand, an increase in refractive index is observed after a specific storage duration. These findings are expected to help establish maintenance cycles for military equipment that use a refractive index matching gel, enhancing their reliability in military applications.

Keywords : Index Matching Gel, Thermal Accelerated Aging, Long-term Storage, Long-term Stability, Elemental Analysis

*Corresponding Author : Junsik Nam(DTaQ)

email: namjunsik@dtaq.re.kr

Received June 12, 2024

Accepted July 5, 2024

Revised July 4, 2024

Published July 31, 2024

1. 서론

Refractive index matching gel(이하 매칭젤)이란 분리된 광통신 케이블의 접촉면에 사용되어 통신 신호 감쇄를 방지하는 소재이다[1](Fig. 1a,b). 매칭젤에는 실리콘과 산소결합으로 이루어진 고분자인 폴리다이메틸실록세인(Polydimethylsiloxane)을 기본으로 한 실리콘 오일 소재가 가장 많이 사용된다[2](Fig. 1c). 그 이유는 실리콘 오일 소재가 광섬유와 굴절률이 유사해 스플라이스 부분에서 광통신에 영향을 주지 않고, 안정성이 높으며 다양한 형태에 적용하기 쉽기 때문이다[3].

군수품에서 매칭젤은 광통신이 사용되는 장비나 시설에서 사용된다[4]. 매칭젤은 이들 장비의 정상적인 작동과 통신을 보장하고, 즉각적인 대응을 가능하게 해 원활한 군사작전 측면에서 중요하다[5]. 따라서 군수품에 사용되는 매칭젤은 높은 안정성이 보장되어야 한다.

높은 안정성은 일반 상용품의 기준보다 높은 수준을 요구하는데 이는 군수품은 그 특성 때문이다. 군수품은 일부 훈련용을 제외한 대다수는 수년간 장기 저장되어 있으며, 군수품의 복잡성과 기밀성 때문에 잦은 정비가 어렵다. 그런데도 유사시에 사용되어도 정상적인 작동이 보장되어야 한다. 따라서 장기 저장 후에도 정비 없이 정상 작동될 수 있어야 한다. 하지만 현재까지 매칭젤에 대한 연구는 통신을 원활하게 하는 소재의 개발이나 구조에 집중되어 있거나 단기간의 제한된 안정성 평가만 수행되었고 장기 저장 연구는 미흡해 보인다[6].

매칭젤을 주로 구성하는 실리콘 오일은 물리적, 화학적 안정성이 높은 소재이다[7,8]. 그러나 실리콘 오일 역시 장기간 대기에 노출되는 경우 저분자 실리콘 오일의 증발, 화학 구조의 변화에 따른 물성 변화가 가능하다[9]. 따라서 앞서 언급한 군수품의 특수성을 위해서는 높은 수준의 장기 안정성을 가지는지 평가가 필요하다. 이 평가는 실리콘 소재의 화학 작용기 및 화학 원소 비율의 변화뿐만 아니라 가속 노화 시간에 따른 굴절률의 변화도 포함되어야 한다.

본 논문에서는 이전에 자주 수행되지 못했던 매칭젤의 장기 안정성을 평가하고자 한다. 매칭젤을 바른 샘플을 제작하고, 이 샘플을 이용해 가속 노화 실험으로 장기 저장 상태를 모사한다. 이후 매칭젤의 화학적 변화와 물성 변화를 관찰하고, 굴절률을 평가하여 매칭젤의 가속노화에 따른 변화를 관찰한다. 이를 통해 군수품에 적합한 장기 저장 안정성을 가지는지 확인하겠다.

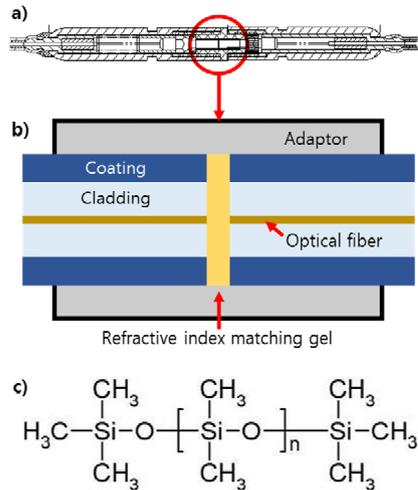


Fig. 1. Scheme of refractive index matching gel. a) Optical communication cable, b) Scheme of refractive index matching gel usage, c) Chemical structure of polydimethylsiloxane.

2. 실험방법

2.1 가속노화 실험

매칭젤의 가속 노화 시험에 의한 저장 기간 계산을 위해서는 노화의 기준이 필요하다. 매칭젤의 노화의 기준을 본 연구에서는 매칭젤의 주성분인 실리콘 소재의 화학결합(Si-C, Si-O, Si-Si)이 끊어지는 것을 기준으로 하여 매칭젤의 노화를 계산하였다. 매칭젤의 노화를 일차 반응식으로 풀이하면 다음 Eq. (1)이 나온다.

$$\ln\left[\frac{B}{B_0}\right] = -kt \tag{1}$$

B는 일정 시간 이후의 결합 분해에 대한 특성치, B₀는 초깃값, t는 시간, k는 반응속도 상수이다. Eq. (1)에서 반응속도 상수 k는 특성치 B의 노화 반응을 나타내는 상수로 아레니우스의 실험식은 다음 Eq. (2)와 같다.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \tag{2}$$

여기서 A는 상수, E_a는 실리콘 Si-C 결합이 분해되는 활성화 에너지[10], R는 기체상수, T는 절대온도이다. Eq. (1)에서 노화시킨 시간은 다음과 같은 Eq. (3)으로 표현할 수 있다.

$$\ln\left[\frac{t_1}{t_2}\right] = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \tag{3}$$

t₁은 가속 노화된 시간, t₂는 실제 저장된 시간, T₁은

실제 저장된 온도, T_2 는 가속 노화 실험을 수행한 온도이다. 가속노화된 시간을 아래의 Eq. (4)로 변환해 가속 노화된 시간을 계산할 수 있다.

$$t_1 = t_2 \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} \quad (4)$$

2.2 매칭젤 시료 제작

실험을 위한 샘플은 슬라이드 글라스(HSU-1000412, Marine field, 독일)위에 매칭젤을 코팅하여 제작하였다. 매칭젤은 G608N3(3 cc, THORLABS, USA)을 사용하였다. 매칭젤을 슬라이드 글라스 위에 0.5 cc 올리고 Doctor blade를 사용하여 0.5 mm 두께로 균일하게 코팅하였다(Fig. 2).

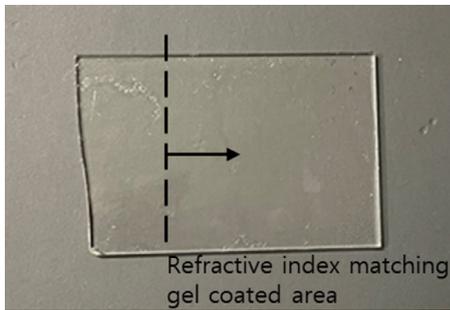


Fig. 2. Image of refractive index matching gel coated glass.

2.3 가속 노화 실험

가속 노화 실험은 열풍건조기(OF-02, JEIO TECH, 대한민국)과 고열내구평가시험기(WL-1800, ㈜위드랩, 대한민국)를 사용하여 135, 155, 200, 250 °C의 온도에서 각각 12, 24, 48, 72, 96, 120, 144시간 열처리하여 수행되었다. 시험은 ASTM D3045에 따라 온도와 수행 방법을 설정 후 실시되었다. 각각의 가속노화 조건에서 매칭젤 시료는 2개씩 열처리되었다.

2.4 원소 비율 및 화학 구조 분석

원소 비율과 화학 구조 측정을 위해 엑스레이 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectrometer, XPS, ULVAC-PHI, PHI Quantera SXM)를 사용하였다. 엑스레이 광원은 25.1 W의 Al 1486.6 eV 단색광을 사용하였으며, 빔 지름은 100 μm이다. 시험은 표준 KS D ISO 18118:2003에 따라 진행하였다. 논문에는 다섯 번 측정된 결과의 평균값이 사용되었다.

2.5 굴절률 실험

굴절률 측정을 위해 Prism coupler(Prism Coupler 2010/M, Metricon, USA)를 사용하였다. 정확도 ±0.001이며 해상도 ±0.0003이다. 필름과 프리즘의 크기는 8 mm x 8 mm이며 측정을 위한 광원의 지름은 1 mm이다. 논문에는 다섯 번 측정된 결과의 평균값이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 가속 노화 수명예측

가속 노화 식을 활용하여 가속 노화 조건에 따라 모사한 저장 기간을 Table 1에 나타내었다. Table 1의 조건으로 가속 노화 실험 수행한 후 샘플의 변화를 육안으로 관찰하였다. 가속 노화 수행 전의 시료를 보면 매칭젤이 발려 있음에도 투명함을 볼 수 있다(Fig. 3a). 그러나 250 °C에서 12시간 가속 노화를 수행하여 22.05년을 모사한 샘플의 경우 탁해지는 것을 관찰할 수 있다(Fig. 3b). 이후의 264.66년을 모사한 샘플에서도 매칭젤이 불투명한 형태가 되었음을 관찰할 수 있다(Fig. 3c).

Table 1. Thermal acceleration condition and storage duration

Temperature (°C)	Reaction time (hour)	Storage duration (year)
135	12	0.55
	24	1.10
	48	2.19
	72	3.29
	96	4.38
	120	5.48
	144	6.58
155	12	1.21
	24	2.41
	48	4.82
	72	7.23
	96	9.64
	120	12.05
	144	14.47
200	12	5.51
	24	11.01
	48	22.03
	72	33.04
	96	44.05

250	120	55.07
	144	66.08
	12	22.05
	24	44.11
	48	88.22
	72	132.33
	96	176.44
	144	264.66

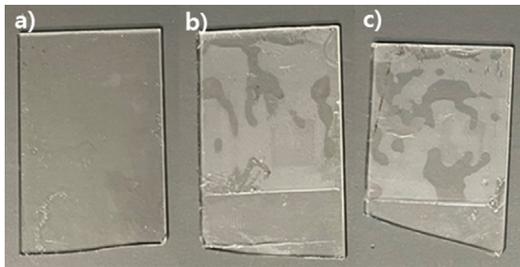


Fig. 3. Optical image of refractive index matching gel coated glass. a) Before thermal acceleration, b) After thermal acceleration(at 250 °C 12 hours), c) After thermal acceleration(at 250 °C 144 hours).

3.2 원소 비율 및 작용기 변화 분석

매칭젤의 가속 노화 과정에서 고온에 노출됨에 따라 화학결합의 분해반응과 재결합반응이 발생함으로 시간에 따른 실리콘 소재를 구성하는 원소의 비율과 작용기 비율의 변화가 예상된다. 이런 변화는 소재의 물성에 영향을 미칠 수 있는 요소이다. 따라서 가속 노화에 따른 원소 비율 변화를 관찰하기 위하여 엑스레이 광전자 분광 분석을 시행하였다. 원소 비율분석은 매칭젤을 구성하는 실리콘 오일 소재의 주요 원소인 탄소(C), 산소(O), 실리콘(Si)을 대상으로 실시하였다. 각 원소의 비율은 모사 저장 연도에 따라 표시되었다. 탄소의 비율은 모사 저장 연도가 증가함에 따라 60 %에서 59 %로 감소함을 보여준다(Fig. 4a). 반면에 산소 비율은 21 %에서 21.5%로 증가하고(Fig. 4b), 실리콘 원소의 비율도 19 % 에서 20 %로 증가함을 보여준다(Fig. 4c).

작용기 분석은 가속 노화에 따라 매칭젤의 작용기 변화 발생을 확인하기 위하여 실시하였다. 매칭젤은 실리콘이 주 소재로서 실리콘의 경우 시간이 지남에 따라 실리콘과 산소 결합(Si-O), 실리콘과 실리콘의 결합(Si-Si) 및 실리콘과 탄소 결합(Si-C)이 재배열 되어 초기의 소재 성질과 달라질 수 있다. 따라서 실리콘 작용기 비율분석

을 시행하였다.

Si-Si 및 Si-C의 작용기 비율 계산 결과를 분석하였을 때 모사 저장 연도에 따라 유의미한 작용기 비율의 변화를 관찰할 수 없었다(Fig. 5). 따라서 가속 노화에도 매칭젤의 화학적 구조는 유의미하게 변하지 않는 것을 알 수 있다.

원소분석과 작용기 변화를 종합하면 작용기가 변하지 않음에도 원소 비율이 변하는 것은 매칭젤을 구성하는 저분자의 실리콘 분자와 유기용매의 증발에 의한 것으로 생각된다[2]. 특히 원소의 비율은 원소량의 절댓값을 보여주는 것이 아니므로 탄소의 양이 감소하고 산소와 실리콘의 양이 증가하는 것은 탄소의 수가 많은 저분자 물질이나 유기용매의 증발이 원소 비율의 변화에 영향을 준 것으로 생각된다.

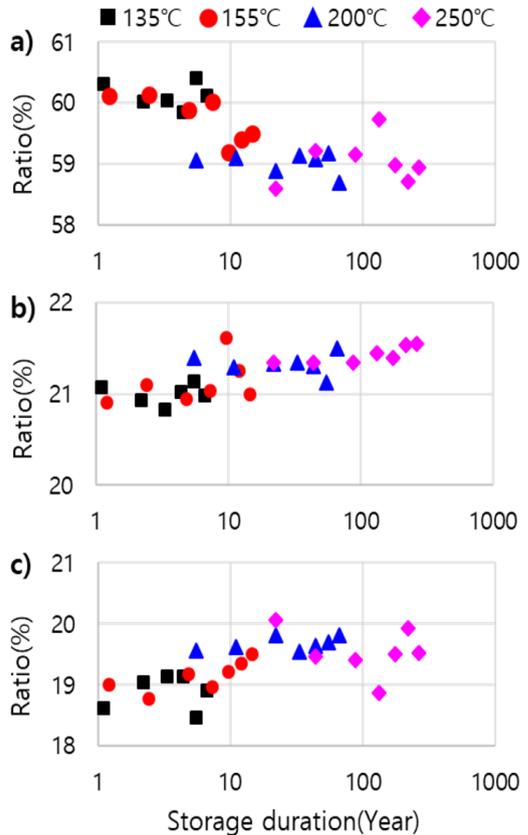


Fig. 4. Elemental ratio of refractive index matching gel depending on the thermal acceleration condition. a) Carbon ratio, b) Oxygen ratio, c) Silicon ratio. x-axis is log scale.

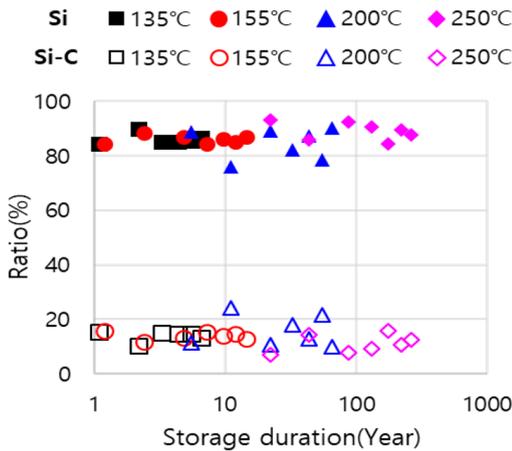


Fig. 5. Si-Si and Si-C ratio depending on the storage duration. x-axis is log scale.

3.3 굴절률 측정 결과

매칭젤의 굴절률은 광통신 성능에 영향을 미칠 수 있는 요소로서 굴절률이 변하게 되면 광케이블 사이의 통신에 장애를 준다. 따라서 가속 노화 기간에 따른 굴절률을 측정하여 매칭젤의 모사 저장 연도에 따른 매칭젤의 성능 안정성을 평가하였다. Fig. 6의 굴절률 그래프는 모사 저장 연도가 증가함에 따라 굴절률이 1.46에서 1.47까지 증가하는 것을 보여준다. 이는 가속 노화에 따라 매칭젤의 굴절률이 일부 증가할 수 있음을 보여준다. 또한, 가속 노화 시험 이후 관찰한 매칭젤의 상태와 비교하였을 때 장기 노화 샘플에서 매칭젤이 불투명해지는 것과 일치한 결과이다. 증가한 굴절률은 광통신의 영향을 주는 범위에 있으므로 본 논문에서 사용한 가속 노화 조건에서는 260년 이상의 저장 안정성을 가지는 것으로 추정한다[11].

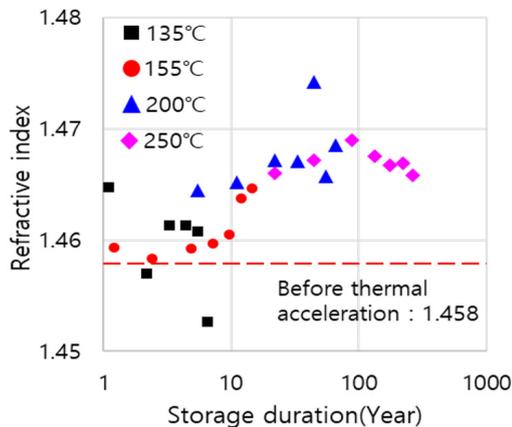


Fig. 6. Refractive index depending on the storage duration. x-axis is log scale.

4. 결론

본 연구에서 매칭젤의 가속 노화 실험 결과 통신에 영향을 줄 수 있는 굴절률은 모사 저장 연도의 증가에 따라 소폭 변화할 수 있음을 보여주었다. 그러나 본 연구의 결과에서 그 변화는 매칭젤의 작용기의 변화에 의한 경화에서 비롯된 것이 아닌 매칭젤을 구성하는 저분자와 유기용매의 증발에 의한 불투명도 상승으로 보인다. 그러나 이러한 변화에도 불구하고 굴절률의 변화는 광섬유의 통신에 영향을 주기에는 어려운 것으로 분석된다. 매칭젤을 사용하였을 때 외부의 추가적인 요인(ex. 염수, 진동, 큰 습도 변화 등)을 배제할 수 있다면 장기 저장 안정성을 확보할 수 있다. 이 연구 결과를 활용하면 매칭젤이 사용된 군수품의 장기 저장에 따른 통신계통 정비 주기 정립에 도움이 될 것으로 기대된다. 그러나 가속 노화 실험은 저장 모사 기간의 오류가 심하여 이를 보정하기 위한 후속 연구가 필요한 것으로 생각된다.

References

- [1] R.W. Filas, B. H. Johnson and C. P. Wong, Index-matching elastomers for fiber optics, *Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, Vol.13, No.1, pp. 133-136, 1969. DOI: <https://doi.org/10.1109/ECC.1989.77794>
- [2] Polanco ER, Western N, Zangle TA, Fabrication of Refractive-index-matched Devices for Biomedical Microfluidics, *Journal of Visualized Experiments*, Vol.10, No.139, p.58296, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3791/58296>
- [3] Xiaofei Han, Yijun Su, Hamilton White, Kate M. O'Neill, Nicole Y. Morgan, Ryan Christensen, Deepika Potarazu, Harshad D. Vishwasrao, Stephen Xu, Yilun Sun, Shar-yin Huang, Mark W. Moyle, Qionghai Dai, Yves Pommier, Edward Giniger, Dirk R. Albrecht, Roland Probst, Hari Shroff, A polymer index-matched to water enables diverse applications in fluorescence microscopy, *Lab Chip*, Vol.21, pp.1549-1562, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0lc01233e>
- [4] Lawless, S., Gorthala, R. Design and Development of a Fiber-Optic Hybrid Day-Lighting System, *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol.140, No.2, p.21012, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4039024>
- [5] Bo-Byum Kim, Young-Wuk Lee, Study on quality of Index Matching Gel for Field Assembly Connector. *Information and Telecommunication Facility Engineering meeting 2013*, Korea Institute of Information & Telecommunication Facilities Engineering, pp.130-132, 2013.

- [6] Chin-Hsing Chen, Jay Wu, Bor-Tsung Hsieh, De-Shiou Chen, Tzu-Hwei Wang, Sou-Hsin Chien, Yuan-Jen Chang, Best fit refractive index of matching liquid for 3D NIPAM gel dosimeters using optical CT, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol.104, pp.192-197, 2014.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.02.001>
- [7] Girish Deshpande, Mary E Rezac, Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethyl siloxane) and poly(dimethyl diphenyl siloxane), *Polymer Degradation and Stability*, Vol.76, No.1, pp.17-24, 2002.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00261-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00261-0)
- [8] Miranda I, Souza A, Sousa P, Ribeiro J, Castanheira EMS, Lima R, Minas G. Properties and Applications of PDMS for Biomedical Engineering: A Review. *Journal of Functional Biomaterials*, Vol.13, No.1, p.2, 2021.
DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb13010002>
- [9] Senzaki, Takahiro, Fujikawa, Shigenori, Design of Polymer Coating Materials for Long-term Hydrophilic Stability of Poly(dimethylsiloxane) Surfaces, *Chemistry Letters*, Vol.48, No.9, pp.1152-1155, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.190453>
- [10] Robin Walsh, Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications, *Accounts of Chemical Research*, Vol.14, No.8, pp.246-252, 1981.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00068a004>
- [11] Budwig, R. Refractive index matching methods for liquid flow investigations, *Experiments in Fluids*, Vol.17, pp.350-355, 1994.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01874416>

남 준 식(Junsik Nam)

[정회원]



- 2013년 8월 : 인하대학교 고분자 공학과 (고분자공학 학사)
- 2015년 8월 : 광주과학기술원 신소재공학부 (신소재공학 석사)
- 2022년 8월 : 광주과학기술원 신소재공학부 (신소재공학 박사)
- 2022년 9월 ~ 2023년 7월 : 광주과학기술원 신소재공학부 연구원
- 2023년 8월 ~ 현재 : 국방기술품질원 연구원

〈관심분야〉

고분자 소재, 유기 소재, 유기 복합소재, 다공성 소재, 전기화학 촉매