

또 실험치를 y 라 하면

$y = \eta + \varepsilon$ 으로 표시할 수 있게 된다.

여기서 ε 은 계산치와 실측치의 차이이다. 여기서 Y 값과 η 값은 5因子 5水準의 경우 27개이다. 즉 인장강도의 실험치와 계산치는 각각 27개씩 있게 된다. 이제 실험치와 계산치의 차이를 가장 적게 하는 21개의 계수를 정하면 된다.

$$\varepsilon = \eta - y$$

최소自乘法에 의해 $\sum \varepsilon^2$ 을 최소로 하는 β_i 를 구하는 조건은

$$\frac{\partial \sum \varepsilon^2}{\partial \beta_i} = 0 \quad \text{즉} \quad \frac{\partial \sum_{j=1}^{27} (y_j - \eta_j)^2}{\partial \beta_i} = 0$$

$$(i=0, 1 \dots 5, 11, \dots 45)$$

$$\text{즉} \quad 2 \sum (y_j - \eta_j) \times \frac{\partial (y_j - \eta_j)}{\partial \beta_i} = 0$$

이것을 풀어 써서 행렬의 형식으로 정리하면

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial \sum^2}{\partial \beta_0} = \sum_{j=1}^{27} 2(y_j - \beta_0 \dots - \beta_{45} x_{4j} x_{5j}) x_1 = 0 \\ \frac{\partial \sum \varepsilon^2}{\partial \beta_1} = \sum_{j=1}^{27} 2(y_j - \beta_0 \dots - \beta_{45} x_{4j} x_{5j}) \times (-x_{1j}) = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial \sum \varepsilon^2}{\partial \beta_{45}} = \dots \dots \dots (-x_{4j} - x_{5j}) = 0 \end{array} \right]$$

[] 内の 21個의 式에서 21個의 β_i 를 결정할 수 있다.

복합실험 계획에 의한 分割表에 따라서 Summation을 하면

(이하 $1.5 = a$ 라 한다.)

$$\left[\begin{array}{l} \sum_{j=1}^{27} y_j - 27\beta_0 - 0 - 0 - \dots - 0 - \beta_{11}(16+2a^2) \\ \quad - \dots - \beta_{55}(16+2a^2) - 0 - \dots - 0 = 0 \quad (1) \\ \sum_{j=1}^{27} y_j x_{1j} - 0 - \beta_1(16+2a^2) - 0 - \dots - 0 = 0 \quad (2) \\ \sum_{j=1}^{27} y_j x_{2j} - 0 - 0 - \beta_2(16+2a^2) - 0 \dots - 0 = 0 \quad (3) \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^{27} y_j x_{1j}^2 - \beta_0(16+2a^2) - \dots - \beta_{11}(16+2a^4) - \dots \\ \quad - 16(\beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{44} + \beta_{55}) = 0 \quad (7) \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^{27} y_j x_{5j}^2 - \beta_0(16+2a^2) - \dots - \beta_{55}(16+2a^4) \\ \quad - \dots \dots \dots - 16(\beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{44}) = 0 \quad (11) \\ \sum_{j=1}^{27} y_j x_{1j} x_{2j} - \dots \dots \dots - 16\beta_{12} - \dots \dots = 0 \quad (12) \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^{27} y_j x_{4j} x_{5j} - \dots \dots \dots - 16\beta_{45} = 0 \quad (21) \end{array} \right]$$

이처럼 대부분의 項이 0가 되는 것이 복합실험 계획법의 장점이다. 풀어보면

$$(2) \text{에서} \quad \beta_1 = \frac{\sum y_j x_{1j}}{16+2a^2} \quad (j=1 \dots 27)$$

$$(3) \text{에서} \quad \beta_2 = \frac{\sum y_j x_{2j}}{16+2a^2}$$

$$(6) \text{에서} \quad \beta_6 = \frac{\sum y_j x_{5j}}{16+2a^2}$$

$$(12) \text{에서} \quad \beta_{12} = \frac{\sum y_j x_{1j} x_{2j}}{16}$$

$$(21) \text{에서} \quad \beta_{45} = \frac{\sum y_j x_{4j} x_{5j}}{16}$$

(7)+(8)+.....+(11)을 (1)에 대입하여

$$\beta_0 = \frac{(8+a^2) \sum_i \sum_j y_j x_{ij}^2 - (40+a^4) \sum y_j}{10(8+a^2)^2 - 27(40+a^2)} \quad (22)$$

여기서 $i=(1 \dots \dots 5)$

$$j=(1 \dots \dots 27)$$

(22)를 이용하여 (7)+...+(11)을 풀면

$$\beta_{11} = \frac{\sum y_j x_{1j}^2}{2a^4+80} - \frac{8+a^2}{40+a^4} \beta_0$$

$$\beta_{22} = \frac{\sum y_j x_{2j}^2}{2a^4+80} - \frac{8+a^2}{40+a^4} \beta_0$$

이리하여 21개의 係數를 측정한다.

實 驗

1. 기본 배합

JSR translucent sole과 transparent sole을 참작하여 表 1처럼 작성했다.

2. 因子와 水準

5因子 5水準을 선택했다. 변량인자는 모두 8개이나 #1778과 Nipsil과 Tokusil은 다른 因子와 함께 변한다.

#1778의 量 = $100 - (x_1 + x_2 + x_3)$, 또 Nipsil과 Tokusi의 비율은 $(x_2 + x_3) \div (100 - x_2 - x_3)$ 이다. x_j 의 값은 표 3으로 결정한다.

3. 실험 계획

실험 계획은 표 3과 같이 실시했다.

4. 혼합

물의 온도는 50°C이고 회전수의 비는 33/24이다.

5. 加黃

引張시편의 가황시간은 가황시간 측정기기에 의해 조절했고 가황 온도는 135°C와 145°C에서 측정하여 더 좋은 물성치를 나타내는 쪽을 선택했다.

아크론마모는 인장시편의 두배로 가황 시간을 늘였다. 가황 온도는 145°C이나 135°C로 가황하는 경우가 마모량이 적다.

6. 物性值의 측정

Mooney 値는 Large rotor에 의해 100°C에서 측정했고 인장시편은 #3 dumbel형 시료 인장속도는 50cm/分이다. 마모 荷重은 6 lbs. 각도는 15°이다. Data는 2,000

회전當의 마모 gr 數이다.

인장강도와 인장응력의 단위는 kg/cm²이다. 경도는 JIS k6301에 따랐다.

7. 응답계수와 유의성 조사

응답계수와 응답함수에 의한 物性的 계산치 및 유의성 판단에 전자계산기가 위력을 발휘한다. 우선 F_0 의 값을 계산하여 F 表의 95%와 99% 위치와 비교한다.

$$V_r = \sum(\hat{y}_j - \bar{y})^2 / df_r$$

$$V_e = \sum(y_i - \hat{y}_j)^2 / df_e, F_0 = V_r / V_e$$

$$F_0 < F_{df_e}^{df_r}(0.05) \rightarrow \text{유의 아님}$$

$$F_{df_e}^{df_r}(0.05) < F_0 < F_{df_e}^{df_r}(0.01) \rightarrow 95\% \text{ 有意}$$

$$F_{df_e}^{df_r}(0.01) < F_0 \rightarrow 99\% \text{ 有意}$$

여기에서 V_r : 回歸에 기인하는 不偏分散

V_e : 오차의 不偏分散

y_i : 실험 Data

\hat{y}_j : 응답함수에 의한 계산치

\bar{y} : 실험치의 평균

df_r : 母數의 수효(응답계수의 수효 - 1)

df_e : 실험 Batch 수효 - $df_r - 1$ (5 因子의 경우는 27 - 20 - 1 = 6이 된다.)

$$F_{20}^{20}(0.05) = 3.870 \quad F_{20}^{20}(0.01) = 7.400$$

즉 F_0 가 3.87보다 크면 95% 유의

F_0 가 7.400보다 // 99% 유의이다.

討 議

1. 가장 시간이 걸리는 작업은 응답함수가 유의성을 가지도록 因子와 水準을 결정하는 과정이다. 마모량을 gr 수로 나타낸 이유도 응답함수를 정확하게 이용하는 것보다 적당한 응답함수를 더 빨리 얻는 것이 主眼點이기 때문이다.

응답계수와 그 응답계수의 유의성을 檢定하기 위하여 5 因子 5 수준의 경우 +-를 기억할 수 있는 탁상용 계산기를 쓰는 경우에도 20 시간이면 충분하다. 또 주어진 因子 수준아래서 원하는 物性値가 얻어지는가를 검토하기 위하여 21 개의 응답계수를 기억하는 계산기를 쓰면 최적배합에 가까운 조건을 쉽게 구할 수 있다. 즉 전자계산기는 응답함수의 계산보다 함수를 사용할 때 위력을 발휘한다.

2. 복합 실험 계획법은 인자의 수효와 변량 범위의 선택 및 有意性이 계산이 기계적이며 혼동할 우려가 없으나 인자수효가 6 개 이상이면 부적당한 방법이다.

3. Nipsil 과 Tokusil 을 變量시켰으나 그 合計인 White

carbon 量을 일정하게 계획한 이유는 Nipsil VN₃ 가 #1778 이나 IR#2200 가 배합하여 어둡고 붉은 색깔을 나타내기 때문이다.

4. Nipsil Tokusil, MgCO₃ 및 Process oil 을 과량 혼합하면 고무와 Roll 의 接觸力이 고무의 점착력보다 강해져서 加工性이 나빠지게 된다.

5. IR#2200 이 가황시간을 단축시킨다. Process oil 이 300% Modulss 와 인장강도를 적게 하는 요인이 되나 마모량을 감소시킨다. MgCO₃ 는 마모량을 증가시킨다.

SBR#1778 은 다른 고무보다 mill 收縮率이 더 크다. 이것은 SBR #1778 의 분자량 분포가 넓기 때문이라고 생각된다. 그러나 응답계수를 보면 主效果와 마찬가지로 各因子간의 交互작용이 크므로 어떤 因子의 효과를 한마디로 평가하기 어렵다. 또 더 좋은 物性値를 얻기 위하여 여러가지 因子들을 변량시킴에 따라서 촉진제도 변증변량시켜야 할 것이다.

6. 有意가 아닌 항목일지라도 F_0 값과 추가실험에서의 측정치를 참조하여 최적 조건을 설계하는데 참고자료로 쓸 수 있다. 기초실험보다 추가실험에서의 유의성이 나쁜 이유는 응답함수가 더 좁은 범위에서만 성립함을 나타낸다고 생각된다.

참고 문헌

- 1) 藪田司郎: 日本ゴム協誌 46, 7月號 581(1973)
- 2) J. S. Hunter: Industrial Quality Control, 16, Dec. (1958); 7, Jan (1959); 6 Feb (1959)
- 3) 小林隆司: 實驗計劃法과 그 應用 (日本고무협회刊)
- 4) 旭化成: 合成고무技報 No.6 July 1967.
- 5) JSR: JSR Polymer Data.

표 1 기본 배합표

配 合 劑	기본배합 (PHR)	JSR 투명배합
SBR#1778K		60
SBR#1778K Base Polymer	40	
JSR IR#2200	15	
KOSYN#1502	30	
JSR BR OI	15	20
Pale crape		20
MgCO ₃	40	40
White Spindle oil		25
Process oil	45	
Tokusil Gus	25	
Nipsil VN ₃	20	40

Stearic acid	1	1	※ 미고
ZnCO ₃	4	4	① MgCO ₃ :精工化工(日)
Acting SL	1.7	1.5	② Process oil (한일정유)
Mixed Acc	2.3	2.3	VGC=0.83
Acc. TS	0.2	0.2	③ Acc. Mixed
Sulfur	2.4	2	$\frac{1}{3}M + \frac{1}{3}DM + \frac{1}{3}H$

표 2 因子와水準

因子	水準值 1 單位相當 PHR	수준				
		-1.5	-1	0	1	1.5
x ₁ IR#2200	10	0	5	15	25	30
x ₂ #1502	20	0	10	30	50	60
x ₃ BROI	10	0	5	15	25	30
x ₄ Process oil	10	30	35	45	55	60
x ₅ MgCO ₄	10	25	30	40	50	55

표 3 복합 실험 계획에 의한 分割表

No.	因子	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	直交計劃 (基礎실험)
1		1	1	1	1	1	
2		1	1	1	-1	-1	
3		1	1	-1	1	-1	
4		1	1	-1	-1	1	
5		1	-1	1	1	-1	
6		1	-1	1	-1	1	
7		1	-1	-1	1	1	
8		1	-1	-1	-1	-1	
9		-1	1	1	1	-1	
10		-1	1	1	-1	1	
11		-1	1	-1	1	1	
12		-1	1	-1	-1	-1	
13		-1	-1	1	1	1	
14		-1	-1	1	-1	-1	
15		-1	-1	-1	1	-1	
16		-1	-1	-1	-1	1	
17		1.5	0	0	0	0	
18		-1.5	0	0	0	0	
19		0	1.5	0	0	0	星
20		0	-1.5	0	0	0	計

21	0	0	1.5	0	0	劃 (追加실험)
22	0	0	1.5	0	0	
23	0	0	0	1.5	0	
24	0	0	0	-1.5	0	
25	0	0	0	0	1.5	
26	0	0	0	0	-1.5	
27	0	0	0	0	0	

표 4 混 合

經過 시간	방 법
4'30"	Polymer 素練
6'	ZnCO ₃ Stearic acid 加
10'	MgCO ₃ 加
16'	White carbon 및 Process oil 첨가
18'	축진제 첨가
19'	황 첨 가
	평량 및 두루마리 6회 1시간 방치 삼각접기 10회 3/4 cut 및 Sheet 뽑음

표 5 物 性 測 定 值

No.	최 가 황 시 간	Mooney Viscosity	Tensile Strength	Elongation	300% Modulus	Hardness	밀 수축률	아 크 론 모
1	3.3'	21	81	680%	25	50	27%	1.16gr
2	3.1'	33.5	118	520	36	56	34	1.76
3	4.7'	21.5	70	660	25	44	32	0.88
4	3.2'	38	110	760	27	63	28	1.92
5	4.4'	31	82	700	22	47	33	1.30
6	3.7'	49.5	106	660	31	55	32.6	1.4

7	4.5'	32.5	87	750	22	47	30	1.26
8	3.6'	40.5	103	590	36	52	37.8	1.62
9	5.2'	26	80	780	23	46	37	0.88
10	6.4'	58	105	730	30	59	30.3	1.94
11	4.6'	44	76	720	19	47	30	0.97
12	6.3'	41	114	750	25	56	37.4	1.28
13	5.6'	44	81	760	21	47	34.9	1.12
14	6.2'	46.5	74	570	34	54	37.6	1.30
15	7.6'	31	82	690	19	48	35	1.0
16	5.0'	52.5	86	530	36	55	34.2	1.86
17	3.1'	35.5	99	720	23	51	26.5	1.26
18	7.7'	41.5	84	730	23	51	34.7	1.1
19	4.8'	37.5	92	760	22	53	30.3	1.32
20	4.5'	42.5	83	660	25	50	32.4	1.4
21	3.6'	53	89	760	24	54	29.7	1.2
22	5.7'	36	92	740	22	54	33.8	1.11
23	4.8'	34	71	750	17	44	28.2	0.88
24	4.2'	64	111	690	32	64	34.9	1.9
25	5.0'	61	94	770	24	56	28.6	1.81
26	5.1'	44	108	730	23	51	36.5	1.28
27	4.0'	51	97	760	24	56	34.7	1.11
JSR	투명매합	59	104	702	31	60	33	1.47

표 6 應答係數

F 檢定 係數	物性 最適 가황시간	Mooney 점도	인장 장도	300% Modulus	伸張경도			Mill 收縮率	Akron 摩耗量
					有意	有意	有意		
β_0	4.7	50.58	94.53	20,680	787.0	53.2	32.0	1.253	
β_1	-1.137	-4.132	3.098	0.976	-8.8	0.1	-1.65	0.06	
β_2	-0.160	-2.537	3.244	-0.902	24.9	0.8	-2.94	0.044	
β_3	-0.232	-0.163	-1.439	0.927	4.6	0.3	-0.16	-0.079	
β_4	0.160	-1.105	-11.854	-4.951	32.0	-5.1	-1.1	-0.297	
β_5	-0.241	-2.412	-0.366	0.366	15.0	1.3	-2.4	0.120	
β_{11}	0.0181	-2.811	-1.093	1.259	-23.2	-0.54	0.14	0.014	
β_{22}	0.022	-2.736	-0.993	1.284	-23.2	-0.44	0.18	0.023	
β_{33}	0.022	-2.511	-0.444	1.060	-17.5	-0.24	0.20	0.013	
β_{44}	0.014	-2.287	-0.918	1.384	-23.9	-0.24	0.19	0.025	
β_{55}	0.042	-2.112	-0.394	1.284	-19.8	-0.27	0.14	0.033	
β_{12}	0	-2.156	-3.188	0.585	-32.5	0.5	-0.36	0.021	
β_{13}	-0.088	-0.219	2.188	-0.098	-21.88	0.13	-0.23	-0.011	
β_{14}	0.263	-0.122	-3.563	0.195	-7.5	-0.13	-0.46	0.018	
β_{15}	0.163	-1.902	0.813	-0.781	26.9	+0.8	2.76	-0.077	
β_{23}	0	-1.0	1.813	0.976	-20.0	0	-0.01	0.081	
β_{24}	0.300	-1.751	-6.438	1.463	-29.4	-1.25	0.33	-0.093	
β_{25}	0.075	0.463	-1.813	-0.488	2.5	0.88	-0.84	0.047	
β_{34}	-0.263	3.44	-1.188	-0.195	15.0	0.38	0.49	0.038	
β_{35}	0.313	0.122	1.813	-0.915	11.9	-0.25	0.18	-0.052	
β_{45}	-0.188	-0.220	0.813	0.098	-10.0	-0.5	0.41	-0.046	
F_0	0.755	1.00	3.57	5.12	5.61	5.12	0.58	2.14	

表 7 複合實驗計劃法에 있어서 因子數와 實驗數의 關係

因子數 (K)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
基礎實驗數	4	8	16	16	32	64	128	257	512
追加實驗數 ($zk+1$)	5	7	9	11	13	15	17	19	21
實驗總數	9	15	25	27	45	79	145	275	533
計算에 便利한 α 의 값	1.000	1.215	1.414	1.547	1.724	1.885			

表 8 複實驗計劃分割表

(k : 因子數)

$k=2$			$k=3$				$k=4$					$k=6$														
No	x_1	x_2	No	x_1	x_2	x_3	No	X_1	X_2	X_3	X_4	No	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	No	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	24	-1	1	-1	-1	-1	1	
2	1	-1	2	1	1	-1	2	1	1	1	-1	2	1	1	1	1	-1	-1	25	-1	-1	1	1	1	1	
3	-1	1	3	1	-1	1	3	1	1	-1	1	3	1	1	1	-1	1	-1	26	-1	-1	1	1	-1	-1	
4	-1	-1	4	1	-1	-1	4	1	1	-1	-1	4	1	1	1	-1	-1	1	27	-1	-1	1	-1	1	-1	
5	a	0	5	-1	1	1	5	1	-1	1	1	5	1	1	-1	1	1	-1	28	-1	-1	1	-1	-1	1	
6	$-a$	0	6	-1	1	-1	6	1	-1	1	-1	6	1	1	-1	1	-1	1	29	-1	-1	-1	1	1	-1	
7	0	a	7	-1	-1	1	7	1	-1	-1	1	7	1	1	-1	-1	1	1	30	-1	-1	-1	1	-1	1	
8	0	$-a$	8	-1	-1	-1	8	1	-1	-1	-1	8	1	1	-1	-1	-1	-1	31	-1	-1	-1	-1	1	1	
9	0	0	9	a	0	0	9	-1	1	1	1	9	1	-1	1	1	1	-1	32	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
10	0	0	10	$-a$	0	0	10	-1	1	1	-1	10	1	-1	1	1	-1	1	33	a	0	0	0	0	0	
11	0	0	11	0	a	0	11	-1	1	-1	1	11	1	-1	1	-1	1	1	34	$-a$	0	0	0	0	0	
12	0	0	12	0	$-a$	0	12	-1	1	-1	-1	12	1	-1	1	-1	-1	-1	35	0	a	0	0	0	0	
13	0	0	13	0	0	a	13	-1	-1	1	1	13	1	-1	-1	1	1	1	36	0	$-a$	0	0	0	0	
14	0	0	14	0	0	$-a$	14	-1	-1	1	-1	14	1	-1	-1	1	-1	-1	37	0	0	a	0	0	0	
15	0	0	15	0	0	0	15	-1	-1	-1	1	15	1	-1	-1	-1	1	-1	38	0	0	$-a$	0	0	0	
16	0	0	16	0	0	0	16	-1	-1	-1	-1	16	1	-1	-1	-1	-1	1	39	0	0	0	a	0	0	
17	0	0	17	a	0	0	0	17	a	0	0	0	17	-1	1	1	1	1	-1	40	0	0	0	$-a$	0	0
18	0	0	18	$-a$	0	0	0	18	$-a$	0	0	0	18	-1	1	1	1	-1	1	41	0	0	0	0	a	0
19	0	0	19	0	a	0	0	19	0	a	0	0	19	-1	1	1	-1	1	1	42	0	0	0	0	$-a$	0
20	0	0	20	0	$-a$	0	0	20	0	$-a$	0	0	20	-1	1	1	-1	-1	-1	43	0	0	0	0	0	a
21	0	0	21	0	0	a	0	21	0	0	a	0	21	-1	1	-1	1	1	1	44	0	0	0	0	0	$-a$
22	0	0	22	0	0	$-a$	0	22	0	0	$-a$	0	22	-1	1	-1	1	-1	-1	45	0	0	0	0	0	0
23	0	0	23	0	0	0	a	23	0	0	0	a	23	-1	1	-1	-1	1	-1							
24	0	0	24	0	0	0	$-a$	24	0	0	0	$-a$														
25	0	0	25	0	0	0	0	25	0	0	0	0														