

혼합물 실험계획과 다수 반응변수 최적화를 통한 속경화 초저온접착제 개발 사례

변재현* · 서판석** · 신지은** · 이륜규** · 엄지현**

* 경상대학교 산업시스템공학부, 공학연구원

** 동성화학(주), R&BD Team

A Case Study of Developing Rapid-Hardening Ultra-Low Temperature Adhesives by Mixture Design and Multiple Response Optimization

Jai-Hyun Byun*† · Pan Seok Seo** · Ji Eun Shin** · Lyun gyu Lee** · Ji Hyun Yeom**

* Department of Industrial and Systems Engineering and Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam 660-701

** Research and Business Development Team, Dong Sung Chemical, 99 Sinsan-ro, Saha-gu, Busan

ABSTRACT

Purpose: In this paper we present a case study of developing fast curing adhesives for insulation material of LNG carriers using an extreme vertices design with four mixture components. Three material properties are considered – shear strength, viscosity, and tensile strength. In the optimization experiment, we used hardness instead of tensile strength due to shortage of specimens.

Methods: We employ four-factor extreme vertices design with 19 runs and desirability function approach for simultaneously optimizing three responses. After selecting optimal condition of the mixture components, we do confirmation experiments to verify the reproducibility of the optimal condition under manufacturing circumstance.

Results: Simultaneous optimal condition for the three responses, that is, shear strength, viscosity, and harness is obtained. At the optimal condition, confirmation experiments are executed in manufacturing circumstance. The variation for the shear strength is not satisfactory, which is due to the variation of the humidity.

Conclusion: At the optimal condition three material properties are satisfactory. To reduce the variability for the shear strength, robust design is needed.

Key Words: Product Development, Mixture Design, Multiple Responses, Adhesives Development

● Received 12 November 2014, revised 21 December 2014, accepted 22 December 2014

† Corresponding Author(jbyun@gnu.ac.kr)

© 2014, The Korean Society for Quality Management

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-Commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

* 본 논문은 2013년 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업과 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2013062959)임.

1. 서론

개발제품의 주요 인자가 혼합물의 성분 비율이고, 제품의 성능특성이 혼합물을 구성하는 이러한 성분변수들의 상대적 비율의 영향을 받는 반응변수일 때, 실험의 목표는 경제적인 실험을 하면서 반응변수를 최적화하는 혼합비율을 찾는 것이다(Cornell, 2002; Myers et al., 2009). 하지만 실제 기업에서 혼합물 제품을 개발하는 활동을 보면 여전히 1회 1인자 방법으로 혼합물실험을 하는 경우가 많다. 다시 말하면, 제품개발과 관련된 사람들이 모여서 과거의 경험이나 지식을 바탕으로 토의를 하여 몇 개의 성분변수를 선정한 다음, 가장 중요하다고 생각되는 성분변수의 값, 즉 혼합비율을 변경하면서 실험을 하여 그 성분변수의 가장 좋은 수준 값을 정하고, 그 다음 두 번째로 중요하다고 생각하는 변수의 비율을 변경해보는 식의 방법을 이용하여 원하는 만큼의 값이 나올 때까지 실험을 수행한다. 이런 방법을 이용하여 실험을 수행하는 과정에서 적정 시간이 경과한 이후 다행히 원하는 수준의 특성 값이 나오면 좋지만, 원하는 결과가 나오지 않을 경우에는 여러 가지 인자를 대상으로 시행착오적 방법으로 실험을 필요 이상 많이 수행하면서 막대한 시간과 자원을 낭비하게 되는데, 이러한 방법의 비효율성은 여러 개의 반응변수가 있을 때에는 더욱 심각하다.

국내 조선업체에서 현재 사용 중인 LNG 운반선 보냉재에 사용되는 접착제는 해외 업체에서 독점 생산하고 있어서 문제 발생 시 선제적으로 대응하기가 힘든 상황이다. 이 접착제는 유럽에서 수입되는 특성 상 긴 Delivery Time이 소요된다. 이에 대처하기 위해서는 대량 발주를 해야 하는데 그에 따라 접착제를 장기간 보관해야 함으로 인해 여러 문제점들이 야기된다. 특히 접착제 내에 들어가는 원자재들의 비중 차이로 인한 층 분리가 일어나 로트별로 차이가 나는 안정성 문제가 발생하여 부위별 접착 불량이나 빈번하게 나타나고 있으며, 이는 상온에서 뿐만 아니라 LNG 내의 초저온 환경(-170°C)에서 전반적인 접착제의 물성 저하로 이어질 수 있다. 이러한 현상으로 인하여 생산 공정 내에서 가장 많은 시간이 소요되는 Press Time(보냉재 구성 재료에 접착제 도포 후 이를 압착하는 시간)이 8시간으로 상당히 길어져 제품의 생산성을 현저히 감소시킨다. D화학에서는 이러한 접착제의 성능을 더욱 향상하여 국내는 물론 해외 조선업체에도 이용할 수 있는 LNG 운반선 보냉재용 속경화 초저온접착제를 개발하는 데에 체계적인 실험 계획법인 혼합물 실험계획과 분석 방법, 다중반응변수 최적화 방법을 적용하여 국내에서 개발 중인 속경화 초저온접착제의 품질특성을 제고하고자 한다.

본 논문에서는 화합물을 혼합한 접착제를 개발하고자 각 구성성분에 제약이 있는 꼭지점계획법을 이용하여 데이터를 수집, 분석, 최적화하여 D화학의 보냉재용 고성능성 접착제를 개발한 사례를 제시함으로써 실험계획 연구자 및 기업의 개발실무자들과 실험을 통한 개발경험을 공유하고자 한다. 2절에는 속경화 초저온접착제 개발의 필요성을 설명하고, 3절에 혼합물계획법의 개념을 기술한다. 접착제 개발을 위한 혼합물 실험계획은 4절에, 데이터 분석과 3개의 반응변수에 대한 최적화 조건 선정과 확인실험 결과는 5절에 제시하였다. 6절에서는 본 연구의 요약과 추후 연구방향을 논의한다.

2. 속경화 초저온접착제 개발의 필요성

일본 후쿠시마 원전사고 이후, 일본은 자국 내 원자력 54기의 발전소를 폐쇄하였고, 독일은 17기, 스위스는 5기의 원자력 발전소를 폐기하는 대신 대체 에너지원의 개발을 진행하고 있다. 이러한 대체 에너지 중 대부분의 국가에서 많이 추진하는 것 중의 하나가 LNG를 이용한 화력 발전이다. 이러한 경향으로 LNG 수요는 2012년 260백만톤에서 425백만톤으로 63%로 증가하고, 매년 8%이상 시장이 확대될 것으로 예상하고 있다. 또한 증가되고 있는 LNG 수요를 맞추기 위해서 LNG 운반선의 수요도 <Figure 1>에 나타난 바와 같이 향후 5년간 지속적으로 증가할 것으로 예측되고 있다(Yang, 2012).

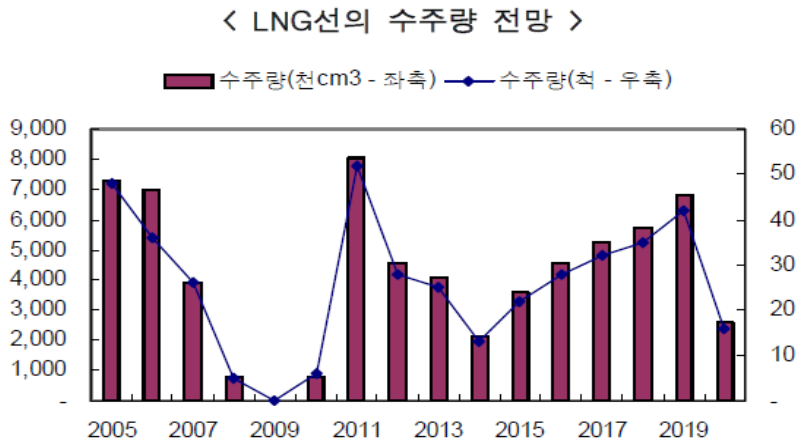


Figure 1. Outlook of LNG Ship Order Amount (Yang, 2012)

<Figure 1>을 보면, 2015년부터 2019년까지는 매년 30척 이상의 LNG선이 발주되어 약 6조원 이상의 시장이 형성되고, 이 중 80~90%이상을 한국 조선업체들이 수주할 것으로 예상된다. 뿐만 아니라, LNG선과 연관된 FPSO(Floating Product and Storage Off-shoring Unit)와 FPRU(Floating Production Reliquidation Unit)등의 다양한 특수선들의 수요도 현재 급격히 증가하고 있다.

D화학에서 개발하고자 하는 LNG 운반선 보냉재용 속경화 초저온접착제의 성능 특성 요건 중 중요한 것은 현재 해외 타사 제품의 물성을 기준으로 볼 때, 23℃, 30%RH 조건 내에서 1주일 경화된 시편의 인장강도(Tensile Strength)(20℃)와 전단강도(Shear Strength)(20℃)를 각각 10.0MPa 이상 달성하는 것이고, 접착제를 도포하고 난 이후 피착제를 압착하는 시간인 Press Time(23℃)을 6시간 이하로 유지하는 것이다. 이 중에서 Press Time은 공정 개선을 통하여 기존 8시간에서 4시간으로 줄였으므로, 현 시점에서는 인장강도와 전단강도를 해외 타사 제품의 10.0MPa 보다 더 높이는 것이 필요하다. D화학에서는 이와 같이 해외의 기존 독점공급자보다 물성 성능이 뛰어난 속경화 초저온접착제를 개발하고, 접착제 개발경험을 바탕으로 기술적 경쟁력도 확보하려고 한다. 궁극적으로는 이 제품이 국산화될 경우, LNG 운반선 용 소재의 국산화를 사실상 완료하여 소재에서부터 최종제품에 이르기까지 일괄 생산체제를 완성할 수 있어 국내 기업의 기술 경쟁력 강화에 기여하게 될 것이다.

3. 혼합물 실험계획 방법

몇 개 성분을 혼합하여 혼합물을 만드는 실험에서 어떤 성분이 반응변수에 유의한 영향을 미치는지 파악하고, 최적 혼합비율을 찾고자 하는 실험계획을 혼합물 실험계획(mixture design)이라 한다. q개의 성분으로 이루어진 혼합물에서 x_i 를 i번째 성분의 비율이라 하면 이들 q개의 성분은 다음과 같은 제약조건을 가진다:

$$x_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, q \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (2)$$

식 (2)의 제약으로 인해 x_i 들은 서로 독립이 아니고, 식 (1)과 (2)에 의한 혼합물 실험영역은 (q-1) 차원 정다면체

인 심플렉스가 되며, q 개의 꼭지점을 가진다. 예를 들면, $q=3$ 인 경우의 실험영역은 정삼각형이 되고 $q=4$ 인 경우는 정사면체가 된다. 혼합물 실험을 위한 대표적인 실험계획법으로는 <Figure 2>와 같이 심플렉스의 모든 영역에 실험 점을 균일하게 배치한 심플렉스 격자 배열법과 <Figure 3>에 나타난 것처럼 꼭지점 외에 모서리, 면, 그리고 심플렉스의 중심에 실험점을 추가하여 배치한 심플렉스 중심 배열법이 있다. 이러한 실험계획법을 이용하여 실험을 실시하고, 데이터 분석 후 모형을 적합하여 반응표면의 형태를 추정할 수 있다(Cornell, 2002; Myers et al, 2009).

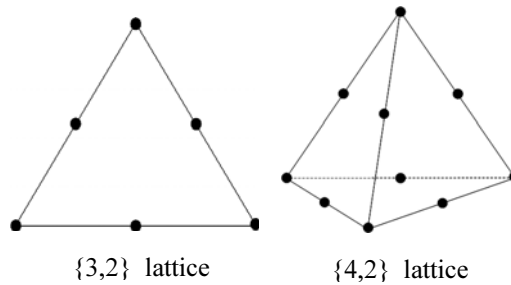


Figure 2. Simplex Lattice Design

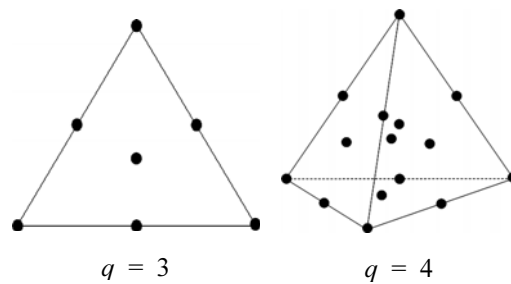


Figure 3. Simplex Centroid Design

하지만 실제 혼합물실험에서는 혼합성분이 하한(lower limit)과 상한(upper limit)을 갖는 경우가 흔히 발생한다. 이때에는 이러한 제약조건을 감안한 꼭지점 계획법(extreme vertices design)을 이용한다. <Figure 4>에는 3개의 변수 x_1, x_2, x_3 의 제약조건 $0.2 \leq x_1 \leq 0.6$, $0.1 \leq x_2 \leq 0.6$, $0.1 \leq x_3 \leq 0.5$ 을 만족하는 영역에서 이러한 제약을 만족하는 꼭지점과 실험영역의 중앙점에서 실험을 하는 꼭지점 계획법을 나타내었다.

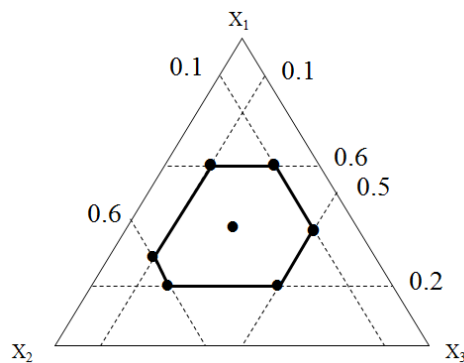


Figure 4. Extreme Vertices Design

혼합물 실험을 하여 얻은 데이터는, 예를 들어 $q=3$ 인 경우를 예시하면, 일반적으로 다음의 식 (3)과 (4)에 나타낸 바와 같이 인자(성분변수)가 반응변수에 미치는 영향의 정도에 따라서 선형모형, 또는 2차 모형으로 적합할 수 있다:

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (3)$$

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{23}x_{23} \quad (4)$$

물론 성분변수들이 반응변수에 미치는 영향이 3차 이상일 것이라고 생각한다면 차수를 더 높일 수 있지만, 적합하려는 차수가 높을수록 실험점의 수는 급격히 증가한다.

4. 속경화 초저온접착제 개발 실험계획

4.1 속경화용 접착제 개발 공정

속경화용 접착제의 개발공정은 <Figure 5>에 나타낸 장비를 이용하여 다음의 3단계의 절차에 따른다:

- (1) Stirrer를 통한 Flask 내 물질 교반
- (2) Temperature Controller 이용해 Flask 내 반응 온도 제어
- (3) Vacuum Pump 통한 Decompression 실시와 Cooling Condenser를 이용한 불순물 응축

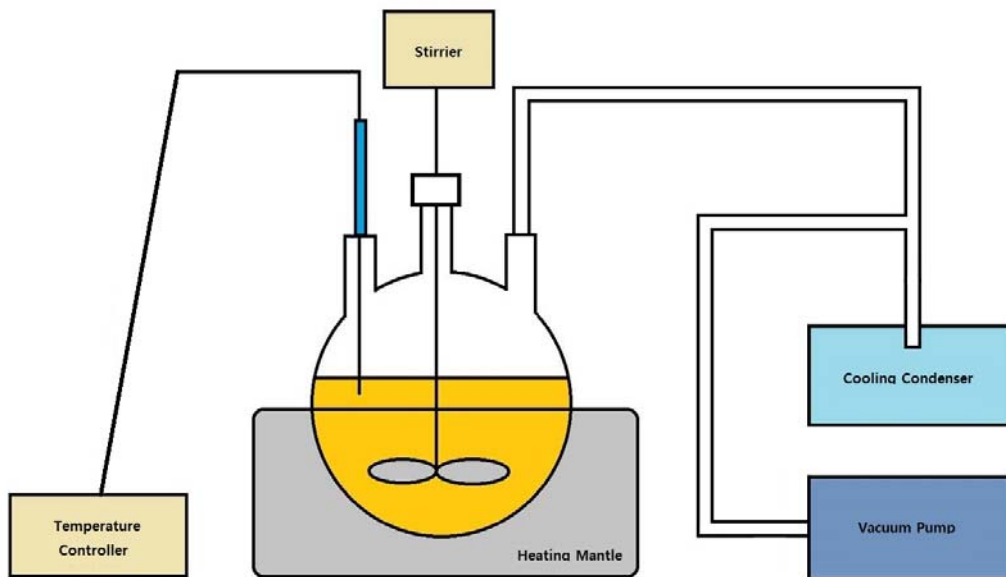


Figure 5. Development Process of Rapid-Hardening Ultra-Low Temperature Adhesives

실험에서 주요한 특성은 전단강도(Shear Strength), 점도(Viscosity), 인장강도(Tensile Strength)인데, 여기서 인장강도를 측정하기 위한 접착제 시편이 충분히 준비되지 않아서 인장강도와 연관성이 있는 물성인 경도(Hardness)를 분석 대상으로 삼았다. 인장강도는 잡아당기는 힘에 견딜 수 있는 최대한의 응력이고, 경도는 물체의 변형에 대한 저항력의 크기이므로 경도와 인장강도는 비례관계에 있다. 혼합물 실험계획을 이용하여 실험데이터를 얻고, 이에 대한

분석결과에 근거하여 최종 합성조건을 구한 후, 이 조건에서 인장강도의 값은 확인실험을 통하여 검증하고자 한다.

실험에 소요되는 시간을 보면, 주제를 만들기 위해서는 M/B(Master Batch) 제조에 2시간, 합성에 4시간이 필요하고, 경화제는 합성에 1시간이 소요된다. 전단강도를 측정하기 위한 시편을 제작하기 위해서는 가공 1시간, 압착 4시간이 들며, 경화하는 데에 7일의 기간이 필요하다.

4.2 반응변수(성능특성)와 인자(성분변수)

개발실험에서 고려한 3개의 반응변수와 그 특성, 목표값과 상한 또는 하한의 값을 <Table 1>에 표시하였다. 점도(Viscosity)는 하한인 15,000과 상한인 18,000 안에 들어오면 되고, 전단강도(Shear Strength)는 클수록 좋은 특성이며, 하한은 10이고 실험의 목표값으로는 20을 잡았다. 인장강도(Tensile Strength)와 관련하여 반응변수로 삼은 경도(Hardness)도 클수록 좋은데, 하한은 70이고, 실험의 목표는 75이다.

Table 1. Response Variables

Responses	Objective	Lower Limit	Target	Upper Limit	Unit
Y ₁ : Shear Strength	Larger-the-better	10	20	-	MPa
Y ₂ : Viscosity	Target-the-best	15,000	-	18,000	cps
Y ₃ : Hardness	Larger-the-better	70	75	-	D

혼합물 실험을 통한 접착제의 성능향상을 위하여 우선 접착강도와 작업성을 확보할 수 있는 점도를 유지할 수 있도록 Base Polyol (P0)의 함량은 전체 혼합물의 45%로 고정하였다. 인자로는 <Table 2>에 나타낸 바와 같이 3개의 반응변수에 영향을 미치는 화합물인 P1, P2, P3와 G1을 고려하고, 그들의 현 조건을 중심으로 성분비율을 절대값 기준 $\pm 5\%$ 정도로 폭을 넓혔다. 일반적인 혼합물 실험계획은 성분변수에 대한 제약조건을 사전에 알고, 그에 맞추어 실험영역을 구성한다. 하지만 본 연구에서는 이러한 제약조건을 사전에 파악하는 것이 쉽지 않아서, 일단 사전 실험을 통하여 접착제의 성능이 어느 정도 확보가 되는 성분변수들의 조건을 파악한 후에 그 조건 주변의 영역을 탐색하는 방법을 이용하였다. 혼합물을 구성함에 있어서는 이미 Base Polyol가 전체 혼합물의 45%를 차지해야 하므로, 실험에서 고려하는 4개의 성분의 합은 0.55(55%)가 된다.

Table 2. Components and Their Limits

Factor	Current Condition	Lower Limit	Upper Limit
X ₁ : Polyol 2 (P1)	0.15	0.10	0.20
X ₂ : Polyol 3 (P2)	0.10	0.05	0.15
X ₃ : Polyol 4 (P3)	0.20	0.15	0.25
X ₄ : Glycol (G1)	0.10	0.05	0.15

4.3 혼합물 실험계획

Minitab을 이용하여 실험에서 고려하는 4가지 성분변수가 <Table 2>의 제약조건을 만족하면서 그 합이 0.55가 되도록 하고, 중심점을 추가하며, 모형의 2차 항까지 추정할 수 있는 꼭지점계획법의 설계행렬을 구하였다(<Table 3>). 실험은 이 소프트웨어에서 제시하는 랜덤한 순서대로 수행하였다.

<Table 3>의 Point Type에서 0은 중앙점이고, 1은 꼭지점이다. Point Type 2는 2중 혼합, 즉 4개의 변수 중 2개는 제약조건의 하한 또는 상한과 같고, 다른 2개의 변수는 각각 해당변수의 상·하한의 중간 값을 갖는 것을 말한다. <Table 3>의 표준순서(Std No.)는 꼭지점 6개, 2중 혼합 12개, 중앙점 1개 순으로 실험점을 표시한 것이다.

Table 3. Design Matrix for the Mixture Experiment

Std No.	Run No.	Point Type	P1	P2	P3	G1	Shear Strength	Viscosity	Hardness
6	1	1	0.20	0.05	0.25	0.05	13.13	12,800	76
8	2	2	0.10	0.10	0.25	0.10	17.35	26,550	76
10	3	2	0.20	0.05	0.20	0.10	15.15	19,800	76
15	4	2	0.15	0.10	0.15	0.15	14.57	36,250	76
16	5	2	0.20	0.10	0.20	0.05	11.75	10,000	71
17	6	2	0.15	0.15	0.20	0.05	12.13	10,850	70
18	7	2	0.15	0.10	0.25	0.05	14.83	11,500	75
9	8	2	0.10	0.10	0.20	0.15	12.55	47,700	77
1	9	1	0.20	0.05	0.15	0.15	11.53	32,350	75
19	10	0	0.15	0.10	0.20	0.10	12.38	20,450	76
3	11	1	0.20	0.15	0.15	0.05	7.44	8,250	62
14	12	2	0.15	0.15	0.15	0.10	9.57	17,250	72
11	13	2	0.15	0.05	0.25	0.10	11.43	23,750	76
12	14	2	0.15	0.05	0.20	0.15	10.13	43,750	77
7	15	2	0.10	0.15	0.20	0.10	9.56	15,500	68
13	16	2	0.20	0.10	0.15	0.10	8.89	22,450	72
5	17	1	0.10	0.15	0.25	0.05	8.96	13,500	72
4	18	1	0.10	0.05	0.25	0.15	11.45	100,000	78
2	19	1	0.10	0.15	0.15	0.15	10.63	10,050	75

5. 실험데이터와 분석

실험을 수행한 후 3가지 반응변수 값을 구하는 측정도구를 <Table 4>에 나타내었다.

Table 4. Measuring Instruments

Responses	Measuring Instruments	Remarks
Resin Viscosity	Brookfield CAP 2000+ VISCOSMETER	Spindle No.5, 60rpm
Shear Strength	Universal Testing Machine	max 10ton
Hardness	TECLOCK GS-702N Hardness tester	Shore D type

5.1 1차 데이터와 분석결과

<Table 3>의 19개의 실험순서(Run No.)대로 실험을 수행하여 3개의 반응변수에 대한 데이터를 얻어 <Table 3>의 우측 3개의 열에 나타내었다. 접착제 주제 점도는 런 순서 18번을 제외하고는 모두 Brookfield 사의

CAP-2000+ VISCOMETER, Spindle 5로 측정하였으나, 런 순서 18번의 경우 점도가 높아 측정을 할 수 없었다. 이에 부득이하게 런 순서 18번은 동일 제조회사 제품인 DV-III RHEOMETER, Spindle 4로 측정하였으며, 그 결과 100,000cPs에 가까운 값이 나와 이 조건의 점도 값을 100,000으로 부여하였다. 반응변수인 y_1 (전단강도), y_2 (점도), y_3 (경도)별로 데이터를 분석하여 적합한 식은 다음의 식 (5), (6), (7)과 같다. 각 추정식에 결정계수 R^2 와 잔차들의 표준편차 s 를 나타내었다.

$$\hat{y}_1 = 24.78x_1 - 321.84x_2 + 18.62x_3 - 17.46x_4 + 650.71x_1x_2 + 926.71x_2x_3 + 1138.30x_2x_4 \quad (R^2 = 51.36\%, s = 2.128) \quad (5)$$

$$\hat{y}_2 = 693,338x_1 - 129,237x_2 + 198,455x_3 + 1,130,799x_4 - 3,330,088x_1x_3 - 5,398,158x_1x_4 - 4,450,088x_2x_4 \quad (R^2 = 87.44\%, s = 9302) \quad (6)$$

$$\hat{y}_3 = 125.84x_1 - 29.00x_2 + 169.60x_3 + 117.76x_4 + 655.88x_2x_4 \quad (R^2 = 79\%, s = 2.035) \quad (7)$$

식 (5)-(7)의 식에 근거하여 Derringer and Suich(1980)가 제안한 호감도함수 접근법을 이용하여 3개의 반응변수를 동시최적화 한 후 그 결과를 <Figure 6>에 제시하였다. 동시최적화를 함에 있어서 점도의 경우에는 그 값이 상한과 하한 안에만 있으면 되므로 호감도함수의 가중치를 0.1로 정하였다. 상대적 중요성의 경우, 전단강도가 다른 특성보다 더 중요하므로 전단강도의 중요도를 2로 높였다.

동시최적화 조건인 (0.1448, 0.0847, 0.250, 0.0705)에서 전단강도 평균값의 95% 신뢰구간이 11.0~16.3MPa로 넓게 나타나서 이를 보완하기 위하여 전단강도에 대한 2차 데이터를 얻었다.

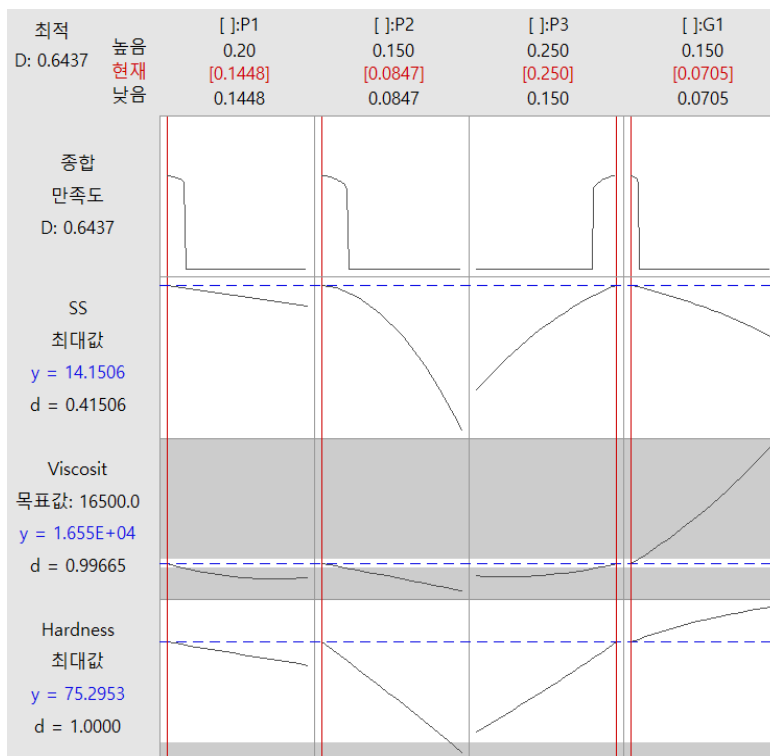


Figure 6. Simultaneous Optimization from the First Experimental Data

5.2 2차 데이터와 분석결과

전단강도에 대한 보다 정확한 데이터를 얻기 위하여 각 실험조건에서 측정하는 시편의 수를 3개에서 5개로 늘이고, 시편 간 편차를 줄이기 위하여 모든 시편을 동일한 날에 제조하여 일주일간 경화한 다음에 전단강도를 측정하고 그 결과를 <Table 5>에 나타내었다.

Table 5. Data with Second Shear Strength Measurement

Std Order	Run Order	Shear Strength	Viscosity	Hardness
6	1	13.26	12,800	76
8	2	16.25	26,550	76
10	3	14.29	19,800	76
15	4	14.62	36,250	76
16	5	11.43	10,000	71
17	6	10.69	10,850	70
18	7	12.99	11,500	75
9	8	13.20	47,700	77
1	9	15.28	32,350	75
19	10	13.81	20,450	76
3	11	8.27	8,250	62
14	12	10.65	17,250	72
11	13	14.41	23,750	76
12	14	13.82	43,750	77
7	15	11.10	15,500	68
13	16	11.83	22,450	72
5	17	10.76	13,500	72
4	18	14.72	100,000	78
2	19	13.53	10,050	75

새로운 전단강도 데이터를 이용하여 분석한 결과, 전단강도에 대한 추정식은 식 (8)과 같고, 이 식과 앞의 y_2 (점도)와 y_3 (전단강도)에 대한 추정식 (6)과 (7)을 이용하여 호감도함수 접근법을 활용하여 3개의 반응변수를 동시에 최적화한 결과를 <Figure 7>에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \hat{y}_1 = & -0.93x_1 - 26.90x_2 + 49.71x_3 - 29.55x_4 \\ & + 338.97x_1x_4 + 403.72x_2x_4 \quad (R^2 = 83.37\%, s = 0.961) \end{aligned} \quad (8)$$

새롭게 측정을 한 전단강도 데이터를 이용하여 3개의 반응변수를 동시에 최적화한 조건은 (0.1741, 0.050, 0.250, 0.0759)인데, 이 조건에서 전단강도의 평균에 대한 95% 신뢰구간은 13.6~15.8MPa로서 1차 실험결과를 이용한 경우보다 구간의 폭이 2.4배 정도 줄어들었다. 이는 실험 후 성능특성을 측정함에 있어서 시편 간 편차를 줄이는 것의 중요성을 시사한다.

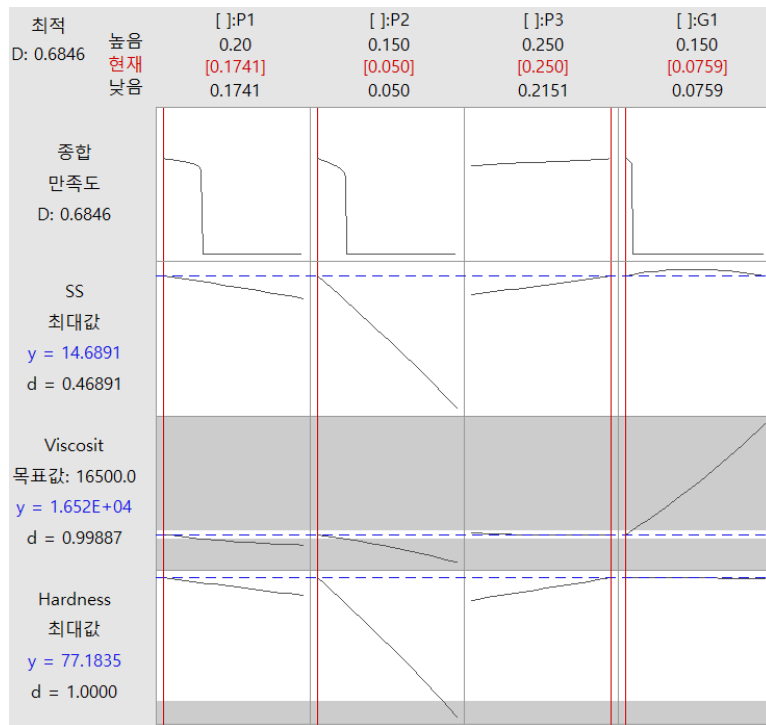


Figure 7. Simultaneous Optimization of the Three Responses

5.3 확인실험

2차 실험 분석결과를 토대로 Polyol 및 Glycol의 최적 혼합비로서 (P1, P2, P3, G1) = (0.174, 0.050, 0.250, 0.076)을 선정하고, 선정된 조건에서 접착제의 주제를 합성하여 확인실험을 수행하였다. 점도는 필요한 만큼 나와서 문제가 없었는데, 전단강도의 값은 실험에서 예측한 만큼 나오지는 않았다. 최적조건에서 5개의 시편을 대상으로 구한 전단강도의 측정결과는 <Table 6>과 <Figure 8>에 나타내었다. 이 결과에 따르면 전단강도의 평균은 11.88MPa, 표준편차는 2.615MPa이다. 전단강도의 확인실험 결과, 평균이 실험에서 구한 최적조건의 95% 신뢰구간인 (13.6, 15.8)MPa에 들어오지 못한다. 이와 같이 산포가 비교적 크게 나타나는 이유는, 항온·항습기를 가동한 혼합물 실험을 수행할 때와는 달리, 확인실험을 할 때에는 양산의 제조환경에 맞추어 항온·항습기를 사용하지 않기 때문이다. 항온·항습기가 없으면 습도가 높아지면서 경화제의 성분인 Isocyanate가 Polyol이 아닌 공기 중의 수분과 반응을 일으킬 확률이 커지면서 전단강도의 산포가 크게 나타난 것으로 추정된다.

Table 6. Confirmation Experimental Result of Shear Strength

Specimen No.	Cross-Section Area (mm ²)	Max Load (N)	Shear Strength (MPa)
1	625.00	5719.58	9.15
2	625.00	5977.51	9.56
3	625.00	9719.67	15.55
4	625.00	7983.07	12.77
5	625.00	7743.76	12.39

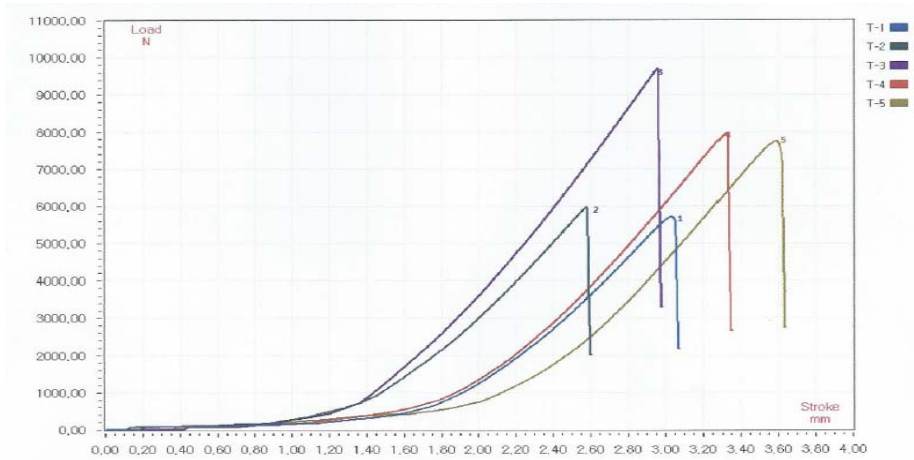


Figure 8. Shear Strength Testing Result

초저온 접착체의 중요한 특성 중 하나가 인장강도인데, 앞의 4.1절에서 밝혔듯이 본 혼합물실험을 계획할 때에 인장강도를 측정하기에 접착제 시편이 충분히 준비되지 않아서 인장강도와 연관성이 있는 경도를 분석 대상으로 삼아서 실험을 진행하였다. 최적조건에서의 확인실험에서는 3개의 시편을 이용하여 인장강도를 직접 측정을 하여 그 결과를 <Table 7>과 <Figure 9>에 나타내었다. 인장강도는 평균이 18.79MPa, 표준편차가 2.447MPa로 전반적으로 만족스러운 결과를 나타내었다.

Table 7. Confirmation Experimental Result of Tensile Strength

Specimen No.	Cross-Section Area (mm ²)	Max Load (N)	Tensile Strength (MPa)
1	2461.76	5719.58	19.08
2	2461.76	5977.51	16.21
3	2461.76	9719.67	21.08

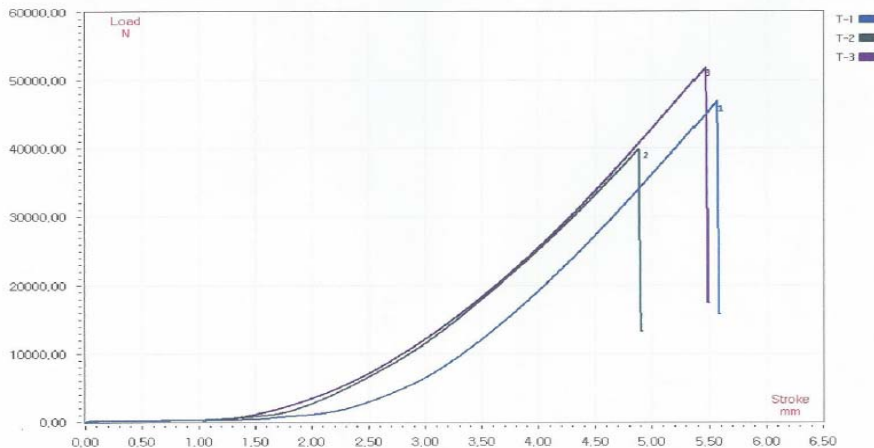


Figure 9. Tensile Strength Testing Result

5.4 분석결과와 토의

확인실험을 수행할 때에 제조환경에 맞추어 습도를 맞추지 못하여 그 결과 물성의 산포가 높게 나타났는데, 향후 접착제의 물성에 영향을 주는 습도 등 사용 환경의 변화를 반영한 상태에서도 특성치의 산포를 줄이기 위한 실험을 수행하는 것이 필요하다. 최적조건에서 접착제의 주요 기계적 특성인 인장강도는 초기 실험조건에서 측정된 값인 12Mpa보다 평균적으로 50% 이상 향상되었다.

6. 결론과 추후 연구방향

본 논문에서는 혼합물실험에 적용하는 체계적인 실험계획 방법인 꼭지점 계획법(Extreme Vertices Design)을 이용하여 속경화용 초저온접착제를 개발한 사례를 제시하였다. 정량적 목표는 인장강도(20℃)와 전단강도(20℃)를 10.0Mpa 이상을 달성하는 것이다. 이를 위하여 3개의 반응변수인 전단강도, 점도, 경도를 대상으로 혼합물 실험을 하였다. 인장강도 대신 경도를 반응변수로 채택한 것은 인장강도를 측정하기에는 시편이 충분히 확보되지 않았기 때문이다. 4개의 혼합물 성분변수의 제약조건하에서 적은 실험수로 선형효과와 2차효과를 파악할 수 있는 19개 실험점의 꼭지점 계획법에 따라 실험을 수행하고, 데이터를 분석하여 호감도함수를 이용한 동시최적화 방법에 따라 최적조건을 구하였다. 총 3차에 걸친 실험을 수행한 결과, 평균적으로 인장강도(20℃) 18.79Mpa, 전단강도(20℃) 11.88Mpa를 달성하여 실험연구의 소기 목적을 달성했다. 하지만 제조환경 하에서 실시한 최적조건에서의 전단강도의 산포가 높게 나타난 것은 추후 개선이 필요하다.

개발완료 후의 접착제 성능은 독점 공급중인 해외업체의 접착제와 비교 시 인장강도 1.17배, 전단강도 1.09배로 물성이 향상되는 결과를 나타내어 향후 추가적인 실험연구를 통하여 보다 안정적인 조건을 확보하면 최종 제품인 LNG 운반선 화물차용 보냉재의 품질과 생산성을 크게 향상시킬 수 있을 것이다. 이를 위하여 양산의 제조환경에 영향을 미치는 온도, 습도, 구성성분의 변동 등 잡음을 고려한 상황에서도 특성치의 산포가 작게 유지될 수 있는 조건을 파악하기 위한 강건설계 방법을 이용한 실험을 수행하는 것이 요망된다.

REFERENCES

- Cornell, J. A. 2002. *Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data*, 3rd ed. New York: Wiley.
- Derringer, G., and Suich, R. 1980. "Simultaneous Optimization of Several Response Variables." *Journal of Quality Technology* 12:214-219.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., and Anderson-Cook, C. M. 2009. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 3rd Ed. New York: Wiley.
- Snee, R. D., and Marquardt, D. W. 1974. "Extreme Vertices Designs for Linear Mixture Models." *Technometrics* 16(3):399-408.
- Yang, J. S. 2012. A Long-Term Outlook of LNG Ship Demand, Industrial Risk Report 2012-S-05. The Export-Import Bank of Korea.