

### 3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ



Науковий вісник НЛТУ України  
Scientific Bulletin of UNFU

<http://nv.nltu.edu.ua>

<https://doi.org/10.15421/40281114>

Article received 20.12.2018 p.

Article accepted 27.12.2018 p.

УДК 667.64:678.026



ISSN 1994-7836 (print)  
ISSN 2519-2477 (online)

@ ✉ Correspondence author

M. V. Brailo

[mv.brailo@gmail.com](mailto:mv.brailo@gmail.com)

*М. В. Браїло, А. В. Букетов, О. С. Кобельник, С. В. Якущенко, А. В. Сапронова,  
О. О. Сапронов, А. О. Василенко*

*Херсонська державна морська академія, м. Херсон, Україна*

#### ОПТИМІЗАЦІЯ ВМІСТУ ДОБАВОК У ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНОМУ ЗВ'ЯЗУВАЧІ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ КОГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ КОМПОЗИТІВ

Доведено, що для захисту елементів металевих поверхонь від корозії та зношення ефективним є використання захисних полімерних композитних покриттів. Встановлено, що для створення полімерного композитного матеріалу з поліпшеними когезійними властивостями потрібно вводити в епоксидно-поліефірний зв'язувач наповнювачі різної природи та дисперсності, модифікатори та пластифікатори. Експериментально встановлено, що введення двокомпонентного наповнювача різної природи та дисперсності впливає на показники руйнівних напружень під час згинання композитного матеріалу. Методом ортогонального центрального композиційного планування експерименту доведено, що для створення композиту з підвищеними показниками руйнівних напружень під час згинання потрібно вводити дискретне вуглецеве волокно з розмірами часток  $d = 6 \dots 8$  мкм,  $l = 0,5 \dots 1,5$  мм – 0,05 мас. ч. та окиснену нанодисперсну добавку з дисперсністю  $d = 5 \dots 8$  нм – 0,05...0,075 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидно-поліефірного зв'язувача. При цьому показники руйнівних напружень під час згинання підвищуються до  $\sigma_{3z} = 72,6 \dots 75,5$  МПа. Додатково встановлено вплив двокомпонентного наповнювача на ударну в'язкість розробленого епоксидно-поліефірного композиту. Проаналізовано, що введення дискретного вуглецевого волокна за вмісту 0,10...0,15 мас. ч. та окисненої нанодисперсної добавки 0,05...0,075 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидно-поліефірної матриці дає змогу отримати підвищені показники ударної в'язкості композитного матеріалу ( $W = 9,1 \dots 9,4$  кДж/м<sup>2</sup>). Отримані результати дають змогу створити полімерний матеріал із поліпшеними в комплексі показниками когезійних властивостей.

**Ключові слова:** композит; епоксидно-поліефірна матриця; метод математичного планування експерименту; рівняння регресії.

**Вступ.** На сьогодні відомо (Li et al., 2010; Buketov et al., 2016), що для створення полімерного композитного матеріалу з поліпшеними властивостями доцільним є додавання до його складу наповнювачів різної природи, модифікаторів, пластифікаторів. Одним із важливих напрямів поліпшення властивостей композиту є використання наповнювачів. Актуальним є введення в полімерну матрицю нанонаповнювачів і волокон. Введення нанонаповнювачів дає змогу впливати на процес зшивання полімеру і вже, при гомеопатичному вмісті добавки, можна отримати поліпшені фізико-механічні властивості самого композиту (Buketov et al., 2016). Водночас використання волокон допомагає підвищити якість зшивання композиту і, як наслідок, поліпшити

його експлуатаційні характеристики. Створення багатокомпонентного композитного матеріалу (КМ) є процесом складним, із значними затратами часу та коштів на серію експериментів (Buketov et al., 2018; Brailo et al., 2018). Тому для оптимізації складу КМ, зменшення часових і економічних затрат та для створення у комплексі поліпшених властивостей багатокомпонентного полімерного матеріалу, актуальним є використання методу математичного планування експерименту.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У наукових працях авторів (Brailo et al., 2018; Sandler et al., 1999) зазначено, що важливим на сучасному етапі розвитку матеріалознавства є створення полімерних матеріалів із поліпшеними фізико-механічними властивос-

#### Інформація про авторів:

**Браїло Микола Володимирович**, канд. техн. наук, доцент, кафедра транспортних технологій. Email: [mv.brailo@gmail.com](mailto:mv.brailo@gmail.com);  
<https://orcid.org/0000-0001-8167-9999>

**Букетов Андрій Вікторович**, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри транспортних технологій. Email: [buketov@tntu.edu.ua](mailto:buketov@tntu.edu.ua)

**Кобельник Оксана Степанівна**, аспірант, кафедра транспортних технологій. Email: [v\\_kobelnik@ukr.net](mailto:v_kobelnik@ukr.net)

**Якущенко Сергій Вікторович**, аспірант, кафедра транспортних технологій. Email: [yakushchenko.sv@gmail.com](mailto:yakushchenko.sv@gmail.com)

**Сапронова Анна Вікторівна**, аспірант, кафедра транспортних технологій. Email: [super.ane4ka2011@yandex.ua](mailto:super.ane4ka2011@yandex.ua)

**Сапронов Олександр Олександрович**, канд. техн. наук, доцент, кафедра транспортних технологій.

Email: [oo.sapronov@gmail.com](mailto:oo.sapronov@gmail.com)

**Василенко Андрій Олександрович**, мол. наук. співробітник, кафедра транспортних технологій. Email: [a.vasilenkoo@gmail.com](mailto:a.vasilenkoo@gmail.com)

**Цитування за ДСТУ:** Браїло М. В., Букетов А. В., Кобельник О. С., Якущенко С. В., Сапронова А. В., Сапронов О. О., Василенко А. О.

Оптимізація вмісту добавок у епоксидно-поліефірному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів. Науковий вісник НЛТУ України. 2018, т. 28, № 11. С. 71–77.

**Citation APA:** Brailo, M. V., Buketov, A. V., Kobelnik, O. S., Yakushchenko, S. V., Sapronova, A. V., Sapronov, O. O., & Vasilenko, A. O.

(2018). Optimization of the content of additives in the epoxy-polyester binder to increase the cohesive strength of the composites. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(11), 71–77. <https://doi.org/10.15421/40281114>

тями. У роботах Buketov et al., 2018; Sandler et al., 1999; Dobrotvor et al., 2018; Manwar, Nakahira & Niihara, 1996; Brailo et al., 2018 автори довели, що для підвищення властивостей композиту ефективним є введення мікрота нанодисперсних наповнювачів різної хімічної природи до полімерної матриці (Brailo et al., 2018; Buketov et al., 2017). Взаємодія наповнювача і матриці дає змогу не лише поліпшити характеристики КМ, а й керувати впливати на його властивості.

Зокрема, автори (Dobrotvor et al., 2018; Manwar, Nakahira & Niihara, 1996; Buketov et al., 2016; Duleba et al., 2015) довели, що для створення полімеркомполімерного матеріалу з поліпшеними в комплексі властивостями актуальним є додавання до його складу декілька наповнювачів різної природи в одному зв'язувачі (Buketov et al., 2017; Brailo et al., 2018; Sapronov, 2013). Однак цей процес на експериментальному етапі є складним, оскільки виникає необхідність проведення серії випробувань. З метою зменшення кількості експериментальних випробувань автори (Buketov et al., 2016; Duleba et al., 2015; Bondar & Statiukha, 1976; Penenko et al., 1981) використали метод математичного планування експерименту. На попередньому етапі було досліджено вплив наповнювачів різної природи на властивості епокси-поліефірної матриці та встановлено їх оптимальний вміст. Однак актуальним і цікавим з наукового погляду є поєднання двох наповнювачів різної природи для створення полімерного композитного матеріалу з наперед заданими поліпшеними властивостями (Sapronov, 2013; Buketov et al., 2016; Krutova et al., 1989). Тому у вигляді основного наповнювача використано дискретне вуглецеве волокно й додатково – окиснену нанодисперсну добавку.

Дискретне вуглецеве волокно (розміри  $d = 6 \dots 8$  мкм,  $l = 0,5 \dots 1,5$  мм) – штучне волокно, що складається з вуглецю; форми графіту, в якій атоми вуглецю вишикувані в тонкі довгі графітові волокна. Окиснена нанодисперсна добавка (ОНД) з дисперсністю  $d = 5 \dots 8$  нм. Хімічний склад елементів ОНД: карбонат кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ) – 57,23 %, вуглець (графіт, сажа) – 33,18 %, хлорид калію (KCl) – 9,59 %. При цьому для встановлення оптимального вмісту добавок та зменшення експериментальних досліджень, ефективним та раціональним є використання методу математичного планування експерименту.

**Мета роботи** – оптимізувати вміст добавок у епокси-поліефірному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів.

**Результати дослідження та їх обговорення.** На першому етапі для оптимізації вмісту інгредієнтів у матеріалі досліджено руйнівні напруження у разі згинання композитів із різним вмістом основного та додаткового наповнювачів (вуглецеве волокно й ОНД відповідно). Для стандартизації, а також для спрощення розрахунків кожен компонент (наповнювач) кодували умовними одиницями із врахуванням кроку варіювання (табл. 1).

Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ( $N = 9$ ), кожний з яких повторювали тричі ( $p = 3$ ) з метою виключення системних помилок (табл. 2). Для того, щоб матриця планування була ортогональною (Brailo et al., 2018; Sapronov, 2013; Bondar & Statiukha, 1976; Krutova et al., 1989), вводили корективні значення рівня  $x'$ , які обчислювали за формулою

$$x'_j = x_j^2 - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{ij}^2, \quad j = \overline{1, M}. \quad (1)$$

**Табл. 1. Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах для ПКМ 1**

Компонент	Фактор	Середній рівень, $q$ , мас. ч.	Крок варіювання, $\Delta q$ , мас. ч.	Значення рівнів змінних, мас. ч.		
				-1	0	+1
Основний наповнювач – вуглецеве волокно	$x_1$	0,1	0,05	0,05	0,1	0,15
Додатковий наповнювач – ОНД	$x_2$	0,075	0,025	0,05	0,075	0,10

Розширена матриця планування повного факторного експерименту (ПФЕ) та його результати наведено в табл. 2.

**Табл. 2. Схема планування експерименту**

№ досліду ( $u$ )	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3 = x_1^2 - d$	$x_4 = x_2^2 - d$	$x_1 x_2$
1	1	-1	-1	0,33	0,33	+1
2	1	+1	-1	0,33	0,33	-1
3	1	-1	+1	0,33	0,33	-1
4	1	+1	+1	0,33	0,33	+1
5	1	0	0	-0,67	-0,67	0
6	1	+1	0	0,33	-0,67	0
7	1	-1	0	0,33	-0,67	0
8	1	0	+1	-0,67	0,33	0
9	1	0	-1	-0,67	0,33	0
$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2$	9	6	6	2	2	4

Математичну модель  $y = f(x_1, x_2)$  формували у вигляді рівняння регресії

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2. \quad (2)$$

Коефіцієнти регресії визначали за формулою

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j y_j}{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2}, \quad j = \overline{1, M}. \quad (3)$$

Отримані коефіцієнти рівняння регресії наведено в табл. 3.

**Табл. 3. Коефіцієнти рівняння регресії**

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{12}$
71,48	2,18	0,75	-6,92	2,38	-0,13

Як результат під час аналізу руйнівних напружень у разі згинання отримали таке рівняння регресії:

$$y = 71,48 + 2,18 x_1 + 0,75 x_2 - 6,92 x_1^2 + 2,38 x_2^2 - 0,13 x_1 x_2.$$

Для статистичного оброблення отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена

$$G = \frac{S_{u, \max}^2}{\sum_{u=1}^n S_{ui}^2} \leq G_{(0,05; f_1; f_2)}, \quad (4)$$

де:  $S_{ui}^2$  – дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на  $i$ -му поєднанні рівнів факторів для  $m = 3$ ;  $m$  – кількість паралельних дослідів;  $S_{u, \max}^2$  – найбільша з дисперсій у рядках плану.

Дисперсії адекватності визначали за формулою

$$S_{ui}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2, \quad (5)$$

де:  $y_{im}$  – значення, отримане з кожного паралельного дослідів;  $\bar{y}_i$  – середнє значення величини  $y$ , отримане при паралельних дослідів.

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{1}{N(m-1)} \sum_{i=1}^{N \cdot m} \sigma^2\{y_i\}, \quad (6)$$

де  $\sigma^2\{y_i\} = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2$ ;  $\sigma^2\{y_{\text{сеп}}\} = \frac{a^2\{y\}}{N}$ , або  $S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}$ . (7)

Значення дисперсій наведено в табл. 4.

**Табл. 4. Значення дисперсій адекватності ( $S_{ii}^2$ ) і дисперсій відтворення ( $\sigma^2\{y\}_i$ )**

№ з/п	Дисперсія адекватності		Дисперсія відтворення	
	умовне позначення	значення	умовне позначення	значення
1	$S_{i1}^2$	0,07	$\sigma^2\{y\}_1$	0,14
2	$S_{i2}^2$	1,33	$\sigma^2\{y\}_2$	2,66
3	$S_{i3}^2$	1,03	$\sigma^2\{y\}_3$	2,06
4	$S_{i4}^2$	0,31	$\sigma^2\{y\}_4$	0,62
5	$S_{i5}^2$	1,24	$\sigma^2\{y\}_5$	2,48
6	$S_{i6}^2$	1,72	$\sigma^2\{y\}_6$	3,44
7	$S_{i7}^2$	0,84	$\sigma^2\{y\}_7$	1,68
8	$S_{i8}^2$	2,44	$\sigma^2\{y\}_8$	4,88
9	$S_{i9}^2$	1,51	$\sigma^2\{y\}_9$	3,02

При цьому:  $\sum_{i=1}^N S_{ii}^2 = 10,49$ ;  $\sigma^2\{y\} = S_0^2 = 1,166$ . Тоді розрахункове значення критерію Кохрена за 5 %-го рівня значущості:

$$G_{розр} = \frac{S_{u,max}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ii}^2} = \frac{2,44}{10,49} = 0,233. \quad (8)$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена (Bondar & Statiukha, 1976) для фіксованої ймовірності  $\alpha = 0,05$  підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на  $i$ -му поєднанні рівнів факторів:  $S_{ii,max}^2 = 2,44$ . Розрахункове значення критерію Кохрена:  $G_{розр} = 0,233$ .

Табличне значення критерію Кохрена становить  $G_{табл} = 0,478$ . Тобто виконується умова (7), а саме:  $G_{розр} = 0,233 \leq G_{табл} = 0,478$ . Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 5).

**Табл. 5. Результати дослідження руйнівних напружень у разі згинання**

№ дос-ліду	Вміст компонентів, $q$ , мас. ч.		Руйнівні напруження у разі згинання, $\sigma_{зг}$ , МПа			Середнє значення, $\sigma_{зг}$ , МПа
	$x_1$	$x_2$	1	2	3	
1	0,05	0,050	63,5	64	63,9	63,8
2	0,15	0,050	64,9	66,6	67,1	66,2
3	0,05	0,100	68,7	67,4	69,4	68,5
4	0,15	0,100	71,0	69,9	70,3	70,4
5	0,10	0,075	71,4	73,6	72,8	72,6
6	0,15	0,075	69,8	67,2	68,2	68,4
7	0,05	0,075	58,6	59,8	60,4	59,6
8	0,10	0,100	72,9	70,1	70,3	71,1
9	0,10	0,050	76,9	75,0	74,6	75,5

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (табл. 7) за формулою

$$S_{bi}^2 = \frac{S_0^2}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}. \quad (9)$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Ст'юдента (Bondar & Statiukha, 1976; Penenko et al., 1981). При цьому визначали табличний ( $t_m$ ) і розрахунковий ( $t_p$ ) критерії Ст'юдента (табл. 6).

Залежно від ступенів вільності:  $f = N(n-1) = 9(3-1) = 18$  визначали табличне значення критерію Ст'юдента, яке становить  $t_T = 2,1$ . Визначали розрахункові зна-

чення критерію Ст'юдента ( $t_p$ ) і значущість коефіцієнтів:  $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T$ . Причому

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}, i = \overline{1, N}. \quad (10)$$

**Табл. 6. Дисперсії коефіцієнтів регресії ( $S_b^2$ ) і розрахункові значення критерію Ст'юдента ( $t_p$ )**

№ з/п	Дисперсія коефіцієнтів регресії		Розрахункове значення критерію Ст'юдента	
	умовне позначення	значення	умовне позначення	значення
1	$S_{b_0}^2$	0,130	$t_{0p}$	190,50
2	$S_{b_1}^2$	0,194	$t_{1p}$	4,95
3	$S_{b_2}^2$	0,194	$t_{2p}$	1,70
4	$S_{b_{11}}^2$	0,583	$t_{11p}$	9,06
5	$S_{b_{22}}^2$	0,583	$t_{22p}$	3,12
6	$S_{b_{12}}^2$	0,291	$t_{12p}$	0,20

Розрахункові значення критерію Ст'юдента  $t_{0p}, t_{1p}, t_{11p}, t_{22p}$  є більшими від  $t_T$ , тому вважали, що коефіцієнти рівняння регресії  $b_0, b_1, b_{11}, b_{12}, b_{22}$  є значущими, зокрема значення критерію Ст'юдента  $t_{2p}, t_{12p}$  є меншими за  $t_T$ , тому що коефіцієнти рівняння регресії  $b_2, b_{12}$  є не значущим. Як результат отримуємо таке рівняння регресії:

$$y = 71,48 + 2,18x_1 - 6,92x_1^2 + 2,38x_2^2.$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (Krutova et al., 1989)

$$F_p = \frac{S_{u,max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ao}; f_y)}, \quad (11)$$

де  $S_{u,max}^2 = 2,77$  – розрахункове значення дисперсії адекватності (див. табл. 5);

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{ii}^2 = \frac{10,49}{9} = 1,17, \quad (12)$$

де  $S_y^2 = 1,17$  – дисперсія відтворення. Тоді:  $F_p = 2,08$ .  $F_{(0,05; f_{ao}; f_y)}$  – табличне значення критерію Фішера за 5 %-го рівня значущості ( $f_i = N - (k + 1) = 9 - (4 + 1) = 4$ ,  $f_2 = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$ ). Тоді:  $F_{(i)} = 2,93$  (Bondar & Statiukha, 1976; Penenko et al., 1981). Розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, тобто виконується умова (10). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Процес інтерпретації отриманої математичної моделі зазвичай не зводиться тільки до визначення впливу факторів. Просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не визначає відносного ступеня впливу факторів, оскільки при цьому присутні ще й квадратичні члени та парні взаємодії. Під час докладного аналізу отриманої адекватної моделі потрібно враховувати і те, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактора на зміну вихідної величини не є постійним.

Залежності, що пов'язують нормалізовані та натуральні значення змінних факторів, мають такий вигляд:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i}, i = \overline{1, N}, \quad (13)$$

де:  $q_i$  – значення  $i$ -го фактора експерименту,  $q_{i0}$  – значення нульового рівня,  $\Delta q_i$  – інтервал варіювання (Bondar & Statiukha, 1976).

Підставивши дані значення згідно з формулою (13) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали таке рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:



$$\sigma_{3z} = 60,86 + 597,2q_1 - 571,2q_2 - 2768q_1^2 + 3808q_2^2.$$

Наведене рівняння в натуральних значеннях дає змогу лише передбачити значення вихідної величини для будь-якої точки в середині області варіювання факторів. Однак з його допомогою можна побудувати графіки залежності вихідної величини (руйнівних напружень у разі згинання композитів) від будь-якого фактора (чи двох факторів). Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 1–3.

На основі експериментальних досліджень встановлено, що обидва фактори є значущими. Аналізуючи розраховану поверхню відгуку визначено, що оптимальні показники руйнівних напружень при згинанні має розроблений епоксидний композит з двокомпонентним полідисперсним наповнювачем за наступного вмісту часток: вуглецеве волокно – 0,05 мас. ч., ОНД – 0,05...0,075 мас. ч. ( $\sigma_{3z} = 72,6...75,5$  МПа).

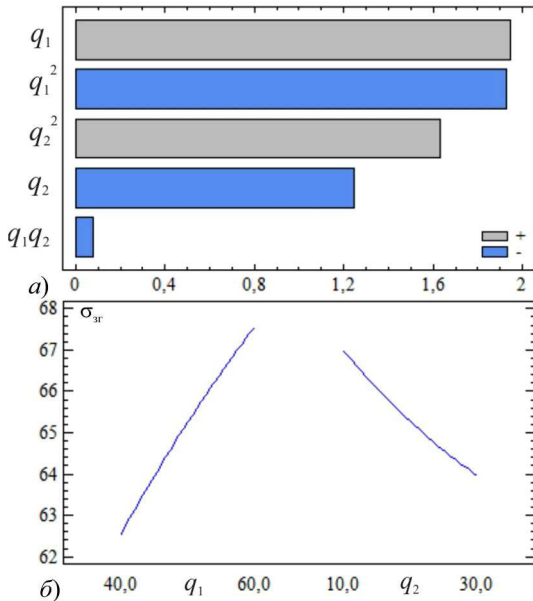


Рис. 1. Карта Парето (а) і головні ефекти у (б)

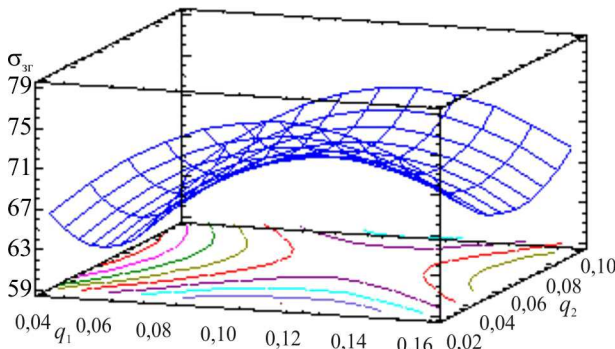


Рис. 2. Розрахункова поверхня відгуку  $\sigma_{3z} = f(q_1, q_2)$

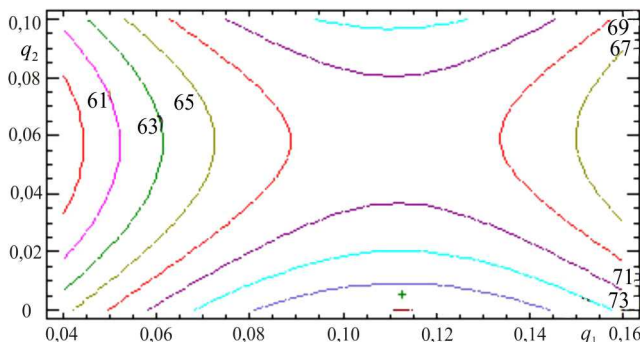


Рис. 3. Контури розрахункової поверхні відгуку

Аналогічно до наведеної вище схеми розрахунків оптимізували склад КМ за показниками ударної в'язкості. Кодування натуральних значень компонентів та схему планування експерименту вибрано згідно з табл. 1 і 2. У процесі аналізу результатів дослідження ударної в'язкості композитів отримали такі значення коефіцієнтів регресії (табл. 7).

Табл. 7. Коефіцієнти рівняння регресії для ударної в'язкості

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{12}$
8,23	0,45	-0,27	-0,25	-0,10	-0,20

Як результат отримали таке рівняння регресії:

$$y = 8,23 + 0,45x_1 - 0,27x_2 - 0,25x_1^2 - 0,10x_2^2 - 0,20x_1x_2.$$

Для статистичного оброблення отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (Bondar & Statiukha, 1976). Значення дисперсій, які визначали за формулами (5)–(7), наведено у табл. 8.

Табл. 8. Значення дисперсії адекватності ( $S_{ii}^2$ ) і дисперсії відтворення ( $\sigma^2(y)$ )

№ з/п	Дисперсія адекватності		Дисперсія відтворення	
	умовне позначення	значення	умовне позначення	значення
1	$S_{ii1}^2$	0,010	$\sigma^2\{y\}_1$	0,020
2	$S_{ii2}^2$	0,010	$\sigma^2\{y\}_2$	0,020
3	$S_{ii3}^2$	0,010	$\sigma^2\{y\}_3$	0,020
4	$S_{ii4}^2$	0,030	$\sigma^2\{y\}_4$	0,060
5	$S_{ii5}^2$	0,040	$\sigma^2\{y\}_5$	0,080
6	$S_{ii6}^2$	0,040	$\sigma^2\{y\}_6$	0,080
7	$S_{ii7}^2$	0,040	$\sigma^2\{y\}_7$	0,080
8	$S_{ii8}^2$	0,010	$\sigma^2\{y\}_8$	0,020
9	$S_{ii9}^2$	0,040	$\sigma^2\{y\}_9$	0,080

При цьому:  $\sum_{i=1}^N S_{ii}^2 = 0,230$ ;  $\sigma^2\{y\} = S_0^2 = 0,026$ . Тоді роз-

рахункове значення критерію Кохрена за 5 %-го рівня значущості визначали за формулою (8)

$$G_p = \frac{0,040}{0,230} = 0,174.$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена (Brailo et al., 2018; Bondar & Statiukha, 1976; Penenko et al., 1981) для фіксованої ймовірності  $\alpha = 0,05$  підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на  $i$ -му поєднанні рівнів факторів:  $S_{ii\max}^2 = 0,040$ . Розрахункове значення критерію Кохрена:  $G_{розр} = 0,174$ .

Табл. 9. Експериментальні результати дослідження ударної в'язкості

№ дослідів	Вміст компонентів, $q$ , мас. ч.		Ударна в'язкість, $W$ , кДж/м <sup>2</sup>			Середнє значення $W$ , кДж/м <sup>2</sup>
	$x_1$	$x_2$	1	2	3	
1	0,05	0,050	7,9	7,8	7,7	7,8
2	0,15	0,050	9,3	9,5	9,4	9,4
3	0,05	0,100	7,1	7,3	7,2	7,2
4	0,15	0,100	7,9	8,2	7,9	8,0
5	0,10	0,075	9,1	9,3	8,9	9,1
6	0,15	0,075	7,9	7,5	7,7	7,7
7	0,05	0,075	7,2	7,6	7,4	7,4
8	0,10	0,100	7,8	8,0	7,9	7,9
9	0,10	0,050	7,3	7,5	7,7	7,5

Табличне значення критерію Кохрена:  $G_{табл} = 0,478$ . Тобто виконується умова:

$$G_{розр} = 0,174 \leq G_{табл} = 0,478.$$

На наступному етапі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 9). Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії за формулами (9), (10). Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Ст'юдента, табличне значення якого становить  $t_T = 2,1$  (Krutova et al., 1989; Penenko et al., 1981). Розрахункові значення критерію Ст'юдента наведено у табл. 10.

**Табл. 10.** Дисперсії коефіцієнтів регресії ( $S_b^2$ ) і розрахункові значення критерію Ст'юдента ( $t_p$ )

№ з/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Ст'юдента	
	умовне позначення	значення	умовне позначення	значення
1	$S_{b_0}^2$	0,003	$t_{0p}$	152,44
2	$S_{b_1}^2$	0,004	$t_{1p}$	6,90
3	$S_{b_2}^2$	0,004	$t_{2p}$	4,09
4	$S_{b_{11}}^2$	0,013	$t_{11p}$	2,21
5	$S_{b_{22}}^2$	0,013	$t_{22p}$	0,88
6	$S_{b_{12}}^2$	0,006	$t_{12p}$	2,5

Розрахункові значення критерію Ст'юдента  $t_{0p}$ ,  $t_{1p}$ ,  $t_{2p}$ ,  $t_{11p}$ ,  $t_{12p}$  є більшими від  $t_T$ , тому вважали, що коефіцієнти  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{12}$  рівняння регресії є значущими. Розрахункові значення  $t_{22p}$  є меншими від  $t_T$ , тому коефіцієнт,  $b_{22}$  не є значущим. Як результат отримали таке рівняння регресії:

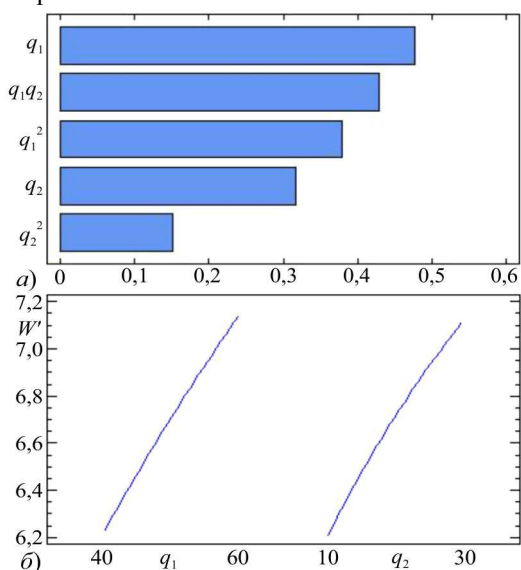
$$y = 8,23 + 0,45x_1 - 0,27x_2 - 0,25x_1^2 - 0,20x_1x_2.$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (Krutova et al., 1989; Penenko et al., 1981). Розрахункове значення дисперсії адекватності:  $S_{u\max}^2 = 0,040$  (див. табл. 9). Дисперсія відтворення:  $S_y^2 = 0,026$ . Тоді  $F = 1,565$ .  $F_{(0,05; f_w; f_u)}$  – табличне значення критерію Фішера за 5%-го рівня значущості ( $F_{(t)} = 3,16$ ). Розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, тобто виконується умова (11). Отже, рівняння адекватно описує склад композиції.

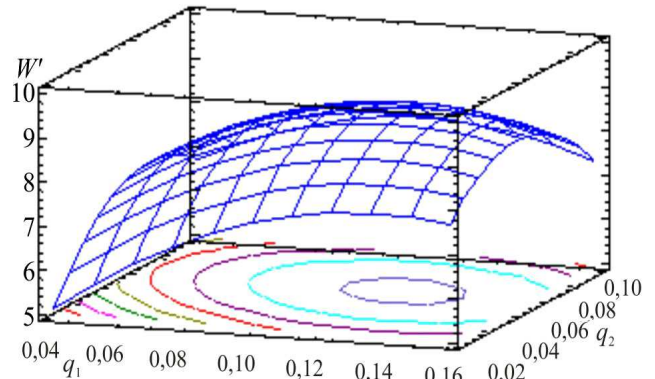
Провівши перетворення згідно з формулою (13) отримали таке рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

$$W' = 5,96 + 41q_1 + 5,2q_2 - 100q_1^2 - 160q_1q_2$$

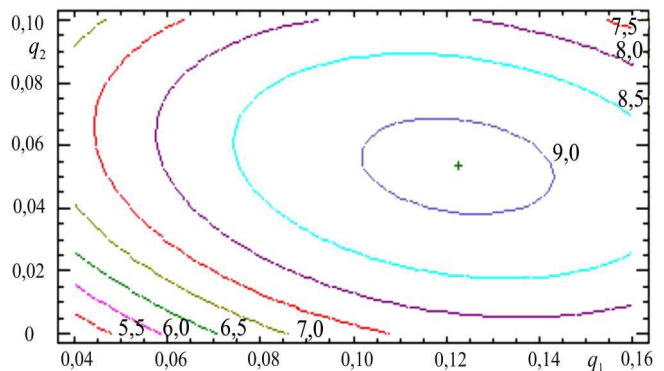
Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 4–6.



**Рис. 4.** Карта Парето (а) і головні ефекти у (б)



**Рис. 5.** Розрахункова поверхня відгуку  $W = f(q_1, q_2)$



**Рис. 6.** Контури розрахункової поверхні відгуку

Отримані результати свідчать, що обидва фактори рівняння регресії є значущими. У процесі аналізу встановлено, що показники ударної в'язкості приймають максимальних значень за вмісту наповнювачів: вуглецеве волокно – 0,10...0,15 мас. ч., ОНД – 0,05...0,075 мас. ч. ( $W = 9,1...9,4$  кДж/м<sup>2</sup>). За результатами досліджень помітно, що подальше збільшення вмісту наповнювачів призводить до погіршення показників ударної в'язкості, тому доцільно вводити двокомпонентний дводисперсний наповнювач за зазначеного вище вмісту в епокси-поліефірну матрицю для отримання КМ з поліпшеними фізико-механічними властивостями.

**Висновки.** Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальний вміст двокомпонентного наповнювача для створення композитного матеріалу з поліпшеними показниками руйнівних напружень під час згинання. Відповідно до отриманих результатів, вміст вуглецевих волокон ( $d = 20...80$  нм) становить – 0,05 мас. ч., окисненої нанодисперсної добавки ( $l = 0,5...1,0$  мм,  $d = 18...25$  мкм) – 0,05...0,075 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидно-поліефірного зв'язувача. При цьому значення руйнівних напружень під час згинання підвищуються до  $\sigma_{3z} = 72,6...75,5$  МПа.

Доведено, що для створення композитного матеріалу з поліпшеними показниками ударної в'язкості потрібно вводити: вуглецеве волокно ( $d = 30...40$  нм.) – 0,10...0,15 мас. ч., окиснену нанодисперсну добавку ( $l = 0,5...1,0$  мм,  $d = 18...25$  мкм) – 0,05...0,075 мас. ч. на 100 мас. ч. При цьому показники ударної в'язкості підвищуються до  $W = 9,1...9,4$  кДж/м<sup>2</sup>. Отримані результати дають змогу створити матеріали з поліпшеними в комплексі показниками фізико-механічних властивостей. Розроблені матеріали доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик і ремонту деталей транспорту.

## Перелік використаних джерел

- Bondar, A. G., & Statiukha, G. A. (1976). Planirovanie eksperimenta v khimicheskoi tekhnologii (osnovne polozhenie, primery i zadachi). Kyiv: Vishha shkola, 184 p. [In Russian].
- Brailo, M. V., Buketov, A. V., Yakushchenko, S. V., Sapronov, O. O., & Dulebova, L. (2018). Optimization of contents of two-component polydispersed filler by applying the mathematical design of experiment in forming composites for transport repairing. (Ser. Mathematics). *Bulletin of the Karaganda University*, 1(89), 93–104.
- Brailo, M., Buketov, A., Yakushchenko, S., Sapronov, O., Vynar, V., & Kobelnik, O. (2018). The Investigation of Tribological Properties of Epoxy-Polyether Composite Materials for Using in the Friction Units of Means of Sea Transport. *Materials Performance and Characterization*, 7(1), 275–299. <https://doi.org/10.1520/MPC20170161>
- Buketov, A. V., Akimov, A. V., Nigalati, V. D., Brailo, N. V., et al. (2017). Primenenie metodov matematicheskoi statistiki dlia optimizatsii sostava zashhitnykh pokrytii. *Vestnik Karagandinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 1(85), 17–27. [In Russian].
- Buketov, A. V., Brailo, M. V., Kobelnik, O. S., & Akimov, O. V. (2016). Tribological properties of the epoxy composites filled with dispersed particles and thermoplastics. *Materials Science*, 52(1), 25–32. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9922-4>
- Buketov, A. V., Sapronov, A. A., Buketova, N. N., Brailo, M. V., et al. (2018). Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene S60 particles. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 9(2), 157–177. <https://doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30>
- Buketov, A., Maruschak, P., Sapronov, O., Brailo, M., et al. (2016). Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 628(1), 167–179. (IF 0,493).
- Buketov, A., Maruschak, P., Sapronov, O., Zinchenko, D., Yatsyuk, V., & Panin, S. (2016). Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*, 31(3), 333–342.
- Dobrotvor, I. G., Stukhlyak, D. P., Buketov, A. V., Mykytyshyn, A. G., et al. (2018). Automation research of thermal and physical characteristics of particulate-filled epoxy composites. (Ser. Mathematics). *Bulletin of the Karaganda University*, 2(90), 93–104.
- Duleba, B., Greškovič, F., Dulebová, L., & Jachowicz, T. (2015). Possibility of Increasing the Mechanical Strength of CarbonEpoxy Composites by Addition of Carbon Nanotubes. *Materials Science Forum: Surface Engineering and Materials in Mechanical Engineering*, 818, 299–302.
- Krutova, V. I., Popova, V. V. (Eds), Grushko, I. M., Popov, V. V., et al. (1989). *Osnovy nauchnykh issledovaniy*. Moscow: Vysshaya shkola, 400 p. [In Russian].
- Li, Xinyu, Gao, Liang, Shao, Xinyu, Zhang, Chaoyong, & Wang, Cuiyu. (2010). Mathematical modeling and evolutionary algorithm-based approach for integrated process planning and scheduling. *Computers & Operations Research*, 37(4), 656–667.
- Manwar, Hussain, Nakahira, Atsushi, & Niihara, Koichi. (1996). Mechanical property improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filler dispersion. *Materials Letters*, 26(3), 185–191.
- Penenko, V. V. (Ed.). (1981). *Matematicheskie metody planirovaniia eksperimenta*. Novosibirsk: Nauka, 250 p. [In Russian].
- Sandler, J., Shaffer, M. S. P., Prasse, T., Bauhofer, W., et al. (1999). Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 40(21), 5967–5971.
- Sapronov, O. O. (2013). Optymizatsiia skladu zakhysnoho pokryttia metodom matematychnoho planuvannia eksperymentu. *Konstruiuvannia, vyrobnytstvo ta ekspluatatsiia silskohospodarskykh mashyn*, 43(2), 260–267. [In Ukrainian].

**Н. В. Браило, А. В. Букетов, О. С. Кобельник, С. В. Якущенко, А. В. Сапронова, А. А. Сапронов, А. А. Василенко**  
*Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина*

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДОБАВОК В ЭПОКСИ-ПОЛИЭФИРНОМ СВЯЗУЮЩЕМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТОВ

Доказано, что для защиты элементов металлических поверхностей от коррозии и износа эффективным является использование защитных полимерных композитных покрытий. Установлено, что для создания полимерного композитного материала с улучшенными когезионными свойствами следует вводить в эпоксидно-полиэфирное связующее наполнители различной природы и дисперсности, модификаторы и пластификаторы. Экспериментально установлено, что введение двухкомпонентного наполнителя различной природы и дисперсности влияет на показатели разрушающих напряжений при сгибании композитного материала. Доказано, что для создания композита с повышенными показателями разрушающих напряжений при сгибании следует вводить дискретное углеродное волокно с размерами частиц  $d = 6...8$  мкм,  $l = 0,5...1,5$  мм – 0,05 мас. ч. и окисленную нанодисперсную добавку с дисперсностью  $d = 5...8$  нм – 0,05...0,075 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидно-полиэфирного связующего. При этом показатели разрушающих напряжений при сгибании повышаются до  $\sigma_{сг} = 72,6...75,5$  МПа. Дополнительно установлено влияние двухкомпонентного наполнителя на ударную вязкость разработанного эпоксидно-полиэфирного композита. Проанализировано, что введение дискретного углеродного волокна при содержании 0,10...0,15 мас. ч. и окисленной нанодисперсной добавки 0,05...0,075 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидно-полиэфирной матрицы дает возможность получить повышенные показатели ударной вязкости композитного материала ( $W = 9,1...9,4$  кДж/м<sup>2</sup>). Полученные результаты дают возможность создать полимерный материал с улучшенными в комплексе показателями когезионных свойств.

**Ключевые слова:** композит; эпоксидно-полиэфирная матрица; метод математического планирования эксперимента; уравнение регрессии.

**М. В. Браило, А. В. Букетов, О. С. Кобельник, С. В. Якущенко, А. В. Сапронова, О. О. Сапронов, А. О. Василенко**  
*Kherson State Maritime Academy, Kherson, Ukraine*

## OPTIMIZATION OF THE CONTENT OF ADDITIVES IN THE EPOXY-POLYESTER BINDER TO INCREASE THE COHESIVE STRENGTH OF THE COMPOSITES

Protective coatings of polymeric composites are proved to be effective in protecting metal surfaces from corrosion and wear. In order to create a polymeric composite material with improved cohesive properties, fillers of different nature and dispersion, modifiers and plasticizers should be introduced into the epoxy-polyester binder. For optimization of the content of components in epoxy-polyester binder, the method of orthogonal central compositional planning was used. Analysing the experimental obtained data, the regression equations for properties such as fracture stresses during the flexion and impact strength were obtained. For the statistical processing of the experimental results, testing of the reproducibility of experiments was performed on the Cochran criterion. Significance of regression coefficients was determined according to Student's criterion. The adequacy of the obtained model was confirmed by Fischer's criterion. According to the results received we have found that the introduction of two-component filler of different nature

and dispersion affects the indices of fracture stresses during the flexion of composite material. It is proved that in order to create a composite with increased values of fracture stresses during the flexion, a discrete carbon fiber with particle sizes  $d = 6 \dots 8 \mu\text{m}$ ,  $l = 0.5 \dots 1.5 \text{ mm}$  – 0.05 pts. wt. and an oxidized nanodispersed additive with a dispersion  $d = 5 \dots 8 \text{ nm}$  – 0.05...0.075 pts. wt. should be introduced per 100 pts. wt. of epoxy-polyester binder. At this content, the parameters of fracture stresses during the flexion increase to  $\sigma_{fl} = 72.6 \dots 75.5 \text{ MPa}$ . Additionally, the effect of two-component filler on the impact strength of the developed epoxy-polyester composite was determined. It is analyzed that the introduction of a discrete carbon fiber at the content from 0.10 to 0.15 pts. wt. and an oxidized nano-dispersed additive at the content from 0.05 to 0.075 pts. wt. per 100 pts. wt. of the epoxy-polyester matrix allows to receive the increased indexes of the impact strength of the composite material ( $W = 9.1 \dots 9.4 \text{ kJ/m}^2$ ). The obtained results allow creating a polymeric material with the improved parameters of cohesive properties in the complex.

**Keywords:** composite; epoxy-polyester matrix; method of mathematical planning of experiment; regression equations.