

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-74-84

ПРИМЕНЕНИЕ СЕМИПРЕГОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО ФОРМОВАНИЯ ПАНЕЛЕЙ КОРПУСНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПКМ

П.А. Кузнецова¹, А.И. Ткачук¹, Р.Ю. Караваев¹, К.И. Донецкий¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен обзор научно-технической литературы по применению расплавных эпоксидных связующих для изготовления семипрегов, перерабатываемых методом вакуумного формования с целью получения крупногабаритных изделий из полимерных композиционных материалов конструкционного назначения. Приведено сравнение значений пористости материалов, полученных при вакуумном формовании семипрегов и препрегов. Перечислены основные необходимые технологические требования к эпоксидным связующим для получения семипрегов, а также технологии, используемые в промышленности для изготовления семипрегов.

Ключевые слова: автоклав, вакуумное формование, полимерные композиционные материалы, семипреги, препреги, волокно, связующее, пропитка, проницаемость, пористость

Для цитирования: Кузнецова П.А., Ткачук А.И., Караваев Р.Ю., Донецкий К.И. Применение семипрегов для изготовления методом вакуумного формования панелей корпусных конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2023. № 8 (126). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-74-84.

Scientific article

THE USE OF SEMI-PREGS FOR THE MANUFACTURE OF PANELS OF HOUSING STRUCTURES FROM POLYMER COMPOSITE MATERIALS BY VACUUM BAG ONLY

P.A. Kuznetsova¹, A.I. Tkachuk¹, R.Yu. Karavaev¹, K.I. Donetskiy¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. This paper provides an overview of the scientific and technical literature on the use of molten epoxy binders for the manufacture of semi-pregs processed by vacuum bag only for the manufacture of large-sized products from polymer composite materials for structural purposes. The comparison of porosity values of materials obtained by vacuum bag only of semi-pregs and prepregs is given. The main necessary technological requirements for epoxy binders for the production of semi-pregs are listed, as well as technologies used in industry for the manufacture of semi-pregs.

Keywords: autoclave, vacuum bag only, polymer composite materials, semi-pregs, prepregs, fiber, binder, impregnation, permeability, porosity

For citation: Kuznetsova P.A., Tkachuk A.I., Karavaev R.Yu., Donetskiy K.I. The use of semi-pregs for the manufacture of panels of housing structures from polymer composite materials by vacuum bag only. *Trudy VIAM*, 2023, no. 8 (126), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-74-84.

Введение

Благодаря своим исключительным свойствам композиционные материалы находят применение в различных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая, строительство, автомобильная, биомедицинская, спортивная и морская [1–3]. По мере роста спроса на изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ) различных размеров и геометрической формы, у производителей возникает потребность в разработке новых более прогрессивных и экономически менее затратных технологий производства взамен автоклавной технологии.

Ранее проведенные фундаментальные и прикладные исследования формования препрегов автоклавным методом обеспечили получение ПКМ с монолитной структурой и высоким уровнем физико-механических свойств, что позволяет данной технологии и в настоящее время оставаться эталоном конкурентоспособности. Возможность применения высокого приложенного давления (до 2,5 МПа) позволяет снизить пористость, которая является основным производственным дефектом деталей на основе препрега, за счет разрушения пузырьков захваченного воздуха и/или летучих веществ, образующихся при отверждении, а также при пропитывании связующим сухих участков между волокнами. Продукт, полученный в результате автоклавного процесса, представляет собой высокоэффективную и надежную композиционную конструкцию, однако многих производителей беспокоят многочисленные недостатки этого процесса – например, такие как огромные инвестиции на приобретение и эксплуатацию оснастки (особенно для крупных деталей), на чрезмерное потребление электроэнергии, а также на установку дорогостоящего оборудования. В процессе автоклавного формования могут возникнуть такие условия производства, при которых потенциальные конструкции деталей ограничены размерами автоклава, а производительность зависит от графика поставок сложных составных конструкций, вследствие этого крупные автоклавы иногда необходимо использовать для изготовления небольших деталей, что оказывается неэффективным.

Одно из решений данной проблемы – вакуумное формование препрега. Однако при формовании препрега по данной технологии часто получаются изделия из ПКМ с высокой объемной долей пор, что значительно снижает их эксплуатационные характеристики. Для снижения пористости ведущие производители ПКМ, такие как фирмы Hexcel, Cytac, Toray, Gurit и др., начали выпускать семипреги – препреги, у которых имеются зоны, состоящие из сухой (не пропитанной реактопластичным или термопластичным связующим) части жгута либо ткани, или пропитка связующим проводится с одной стороны. Таким образом удалось добиться получения монолитных материалов, которые используются при изготовлении крупногабаритных конструктивных элементов авиационной техники различного назначения [4, 5] или лопастей ветряных электрогенераторов [6].

Один из путей снижения себестоимости изготовления изделий из ПКМ – внедрение альтернативных методов получения материалов с повышенной производительностью и сниженной стоимостью [7, 8]. В связи с этим в последние годы ведущие разработчики авиационной техники, такие как фирмы Bombardier, Airbus и Boeing, активно проводят работы по внедрению безавтоклавных методов изготовления деталей из ПКМ. Предлагается альтернативный процесс – вакуумное формование препрега (vacuum-bag-only), при котором сохраняются точный контроль объемной доли волокон, их геометрические размеры и низкая пористость [9, 10]. Иногда такие препреги называют VBO (Vacuum Bag Only) или препрегами, формуемыми только в вакуумной мешке. В отличие от широко распространенных высокочрезвычайно затратных автоклавных методов, при вакуумном

формовании можно значительно снизить энергозатраты, при этом появляется возможность масштабирования процесса и изготовления деталей из ПКМ в «полевых» условиях [11–13]. В первую очередь это связано с использованием недорогого оборудования – конвенционных печей, термоодеял, тепловых пушек и др. – например, для изготовления лопаток ветряных электрогенераторов. Однако неблагоприятные условия процесса, в том числе плохое качество вакуума, неполная откачка воздуха и/или высокая влажность, часто приводят к появлению дефектов (особенно пористости), которые ухудшают механические характеристики изделий. Так, каждый процент содержания пустот в композите, вплоть до общего содержания пустот ~4 %, приводит к снижению межслойной прочности на сдвиг на ~7 %, независимо от смолы, типа волокна или обработки поверхности волокна. Ограничение данного метода по давлению до 0,1 МПа приводит к тому, что даже с использованием предварительных вакуумных подформовок не удается полностью провести дегазацию пакета с препрегом/семипрегом. Таким образом, после гелеобразования связующего в полимерной матрице остаются захваченные воздушные пузырьки, что приводит к потенциально неприемлемому уровню пористости (>1 %). Это объясняется невозможностью сильного сдавливания технологического пакета для достижения полного смачивания углеродного волокна связующим [14].

История развития семипрегов

Впервые в 1980-х годах Торфинсон и Бирманн при попытке разработать более эффективную по времени стратегию автоклавного отверждения обнаружили, что снижение степени пропитки препрега приводит к уменьшению содержания пустот. Указывалось, что сухие участки внутри каждого слоя препрега позволяют удалять захваченный воздух, влагу и другие летучие вещества, поэтому стали использовать волокнистые наполнители, частично пропитанные связующим [15–17]. Такие материалы впоследствии получили название семипреги, т. е. это материалы, в которых пленка полимерного связующего нанесена на наполнитель без смачивания волокна либо с определенным зонированием (пропитка одной стороны наполнителя или чередующимися участками). Таким образом сохраняются каналы для удаления воздуха, что улучшает проницаемость по толщине изделия и увеличивает надежность процесса по сравнению с соответствующими препрегами. Таким образом, технически семипреги предназначены для того, чтобы оставаться относительно вязкими на стадии вакуумных подформовок и на первой ступени отверждения, а также обеспечивать сохранение достаточного количества сухих участков волокна до тех пор, пока не произойдет удаление воздуха и других летучих компонентов. Одними из первых семипрегов и препрегов для вакуумного формования, получивших широкое распространение, были изделия компаний Hexcel и ZPPREG [18, 19].

Спустя более десяти лет после первой публикации Торфинсона и Бирманна в работе [20] была представлена технология формования препрегов в вакуумных пакетах, разработанная в компании Cytac Engineered Materials (в данное время – компания Cytac Industries). Это было первое поколение вакуумных препрегов на основе низкотемпературных эпоксидных систем торговой марки Cusom 5215 и 754. С использованием вакуумного мешка в качестве демонстрационных изготовлены две панели на основе идентичных систем смол и волокон, варьировалась только степень пропитки препрега. Применение традиционного полностью пропитанного препрега привело к образованию в пластике пустот, с содержанием, превышающим 5 %, в то время как в препреге, содержащем в середине сухие волокна, которые служат каналами для отвода воздуха, пористость составила <1 % [21, 22]. Эта технология рассмотрена в патентах концерна

Cytec Technology Corp. [23, 24], что позволяет изготавливать из таких ПКМ панели с низкой пористостью.

В настоящее время методом вакуумного формования препрегов и семипрегов перерабатываются и другие классы полимерных связующих – термопластичные [25], бензоксазиновые [26], бисмалеимидные [27–29], полиимидные и цианатэфирные.

Требования к связующим и технологии изготовления ПКМ на основе семипрегов

Для достижения необходимых характеристик семипрега связующее должно обладать определенными свойствами [30]. Во-первых, оно должно оставаться мягким и гибким, при этом предпочтительно, чтобы заготовки были бы нелипкими или с уменьшенной липкостью, а слипались только при прикладывании усилия горячим роликом. Для поддержания открытыми для вакуумирования «инженерных» каналов, связующие должны быть вязкими в температурном интервале от 20 до 60 °С на стадии вакуумных подформовок, чтобы предотвратить преждевременную пропитку волокон, что позволяет удалить воздух, газы и остатки воды. Однако вязкость связующего для семипрега должна быть такой, чтобы при комнатной температуре обеспечивать повышенную жизнеспособность при хранении и вакуумировании препрега, а также хорошую драпируемость и отсутствие стекания связующего с наполнителя. При этом при повышенной температуре вязкость должна снижаться до значений <25 Па·с, чтобы заполнить все технологические пустоты, созданные для лучшего удаления воздуха из заготовки [31]. В основном у данного типа эпоксидных связующих вязкость в интервале температур 100–120 °С снижается до 10–30 Па·с. Достижение необходимых реологических характеристик обычно достигается при использовании твердых эпоксидных смол на основе бисфенола А, новолачных и других связующих, а при достижении существенной зависимости вязкости от скорости сдвига добавляют тиксотропные добавки – например, частицы оксида кремния.

Помимо оптимальных реологических характеристик при изготовлении разнотолщинных изделий из ПКМ необходимо предварительно исследовать теплофизические характеристики полученного семипрега. В первую очередь это кинетические данные, позволяющие рассчитать оптимальный режим отверждения. Кроме того, для снижения эффекта коробления из-за разницы значений температурного коэффициента линейного расширения между полимерной матрицей и наполнителем необходимо проводить дилатометрические исследования [32–34].

При этом необходима проработка оптимального способа нанесения связующего на волокно для создания и сохранения в процессе получения материала оптимальных воздушных каналов [35].

Так, в работе [36] измерена воздухопроницаемость коммерческого семипрега производства компании Advanced Composites Group (ACG) на основе эпоксидной смолы VTM264 (40 % (по массе)) и углеродного волокна T700 фирмы Toray и эквивалентного однонаправленного препрега. Проницаемость семипрега была на три порядка больше, чем у непрерывного пленочного препрега до и во время цикла отверждения, что объясняется сетью сухих взаимосвязанных пор в технологическом пакете семипрега. Как показывают эти исследования, препреги с прерывистыми пленками смолы увеличивают способность к удалению воздуха в направлении z (поперечном) путем создания эффективных путей для его выхода. Этот эффект объясняется гораздо более короткими расстояниями для удаления воздуха в направлении z по толщине (несколько миллиметров) по сравнению с направлением в плоскости (несколько метров). Участки

волокон, не пропитанные связующим, не только повышают эффективность отвода воздуха, но и захватывают меньше воздуха между слоями.

Семипреги получают несколькими способами. Наиболее распространенный способ заключается в нанесении непрерывной пленки связующего традиционными методами:

- на валках с одной или двух сторон волокнистого наполнителя, однако само связующее при этом пропитывает волокно не до конца (без дополнительного прогревания);
- нанесение связующего на жгут и ткань с чередованием сухих зон с перекрытием слоев с использованием разделительной пленки [37];
- использование порошкового связующего, которое создаст определенную шероховатость поверхности, что позволит воздуху легко уходить при вакуумировании [38, 39];
- печать на волокне и др. [11].

У каждого из этих методов есть свои достоинства и недостатки. Однако наиболее распространенными являются семипреги с нанесенным связующим только с одной стороны наполнителя, другая сторона остается свободной для прохождения воздуха [40, 41]. Такие семипреги более технологичны, легко драпируются и нарезаются, позволяют контролировать содержание связующего.

Для улучшения удаления воздуха также можно использовать дополнительные демпинговые слои на основе волокнистых вуалей [42] или создавать специальные разрезы, отверстия или каналы в преформе, улучшающие проницаемость преформы воздухом и незначительно сказывающиеся на механических свойствах получаемого материала [43–45]).

Кроме того, тип волокон, их переплетение (саржа, сатин), плотность, схема армирования и объемный фактор влияют на пористость изделий из ПКМ. Так, в проведенном исследовании фирмы Sarah показано [14], что пластики, изготовленные из семипрегов саржевого переплетения (на волокнах 3К и 6К) на основе эпоксидного связующего PMT-F4 (фирма Patz Materials & Technology) с низкой и средней плотностью ткани, имеют пористость <1 %. В то время как пластик на волокне 12К, изготовленный из семипрега, имеет бóльшую пористость – до 12 %, потому что пучки волокон слишком толстые для проведения полной пропитки при формовании, а образец сравнения – препрег с непрерывной пропиткой связующим – обеспечил пористость до 7,1 %.

За рубежом освоено промышленное производство широкого ассортимента эпоксидных связующих подобного типа марок: ZPREG и Cycom 5320 (фирма Cytec, США), Sprint ST94 (фирма Gurit, Великобритания), Hexply M56 и M36 (фирма Hexcel, Великобритания), 2510 (фирма Toqua, Япония), UD75A (фирма Mitsubishi Rayon Co Ltd, Япония) и др.

Анализ отечественной научно-технической литературы показал, что эпоксидные связующие для вакуумного формования ПКМ из препрегов в течение последних 20 лет нашли ограниченное применение в отечественной промышленности, несмотря на активное их развитие за рубежом. Однако удалось обнаружить ряд патентов на эпоксидные композиции, заявленные изобретателями в течение последних лет, в которых описаны эпоксидные связующие для вакуумного формования [46, 47]. Это подтверждает начало использования отечественных перспективных безавтоклавных технологий для производства изделий из ПКМ [48].

Кроме того, на базе «НИЦ Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны углеродные семипреги марок ВКУ-69 и ВКУ-69/ВТКУ-2200 на основе связующего ВСЭ-68 для изготовления углепластиков методом вакуумного формования с рабочей температурой 120 °С. Характеристики полученных углепластиков по прочности и модулю упругости при растяжении будут находиться на уровне зарубежного аналога – углепластика марки

AS4/5250 фирмы Hexcel (США) и российских углепластиков марок ВКУ-29/ВТкУ-3 и ВКУ-39/ВТкУ-2.200, изготавливаемых методом автоклавного формования, что позволит снизить себестоимость изготовления конструкций на основе ПКМ за счет исключения энергозатратного и дорогостоящего автоклавного оборудования.

Заключения

В настоящее время почти во всех коммерчески поставляемых семипрегах для достижения показателей низкой пористости применяется технология «инженерных вакуумных каналов», т. е. при переработке связующего в препрег/семипрег создаются специальные сухие зоны волокнистого наполнителя. Такие семипреги могут обеспечить консолидацию и качество, эквивалентные аналогичным показателям семипрегов, полученных по автоклавной технологии. Наиболее распространенный метод – это нанесение непрерывной пленки связующего традиционными методами отверждения, в которых требуется применение только простых печей. Однако для вакуумного формования в печи семипрегов требуется более длительная отработка технологического процесса для каждого типа материала (препрега/семипрега), по сравнению с автоклавным отверждением. Качество деталей также может ухудшиться из-за неправильного обращения с семипрегами и их хранения (старение, воздействие влаги и т. д.). Но даже в идеальных условиях производство крупногабаритных деталей и деталей сложной геометрической формы без использования специализированного оборудования остается сложной задачей. Для крупных деталей остаточные и выделяющиеся газы должны перемещаться на большие расстояния, а более длинные расстояния их выхода обычно коррелируют с более высоким содержанием пустот. Эту проблему можно частично решить, используя более длительные вакуумные выдержки перед отверждением за счет дополнительного времени простоя и снижения производительности. Изготовление изделий без пустот со сложной геометрической формой или внутренними перепадами из-за толщины слоев также может быть сложной задачей, поскольку пути дегазации могут перекрываться, что приводит к увеличению количества дефектов, особенно в углах и спусках по толщине слоев семипрегов/препрегов.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. Kablov E.N. New generation Materials and technologies for their digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
2. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексашин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2. С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Centea T., Grunenfelder L.K., Nutt S.R. A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2015. Vol. 70. P. 132–154.
5. Turner T.A., Harper L.T., Warrior N.A., Rudd C.D. Low-cost carbon-fibre-based automotive body panel systems: a performance and manufacturing cost comparison // Proceeding IMechE Part D: J. Automobile Engineering. 2006. Vol. 222. P. 53–63.

6. Murray J.J., Pappa E.J., Mamalis D. et al. Characterization of carbon fibre reinforced powder epoxy composites for wind energy blades // ECCM18 – 18th European Conference on Composite Materials. 2018. P. 8.
7. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://journal.viam.ru> (дата обращения: 13.01.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
9. Edwards W.T., Martinez P., Nutt S.R. Process robustness and defect formation mechanisms in unidirectional semipreg // *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*. 2020. Vol. 6 (4). P. 198–211. DOI: <https://doi.org/10.1080/20550340>.
10. Ekuase O.A., Anjum N., Obiozo Eze V., Okoli O.I. A Review on the Out-of-Autoclave Process for Composite Manufacturing // *Journal of Composites Science*. 2022. No. 6 (6). Vol. 172. P. 1–30. DOI: 10.3390/jcs6060172.
11. Schechter S.G.K., Centea T., Nutt S.R. Polymer film dewetting for fabrication of out-of-autoclave prepreg with high throughthickness permeability // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. Vol. 114. P. 86–96. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.08.002.
12. Cender T.A., Simacek P., Davis S. et al. Gas evacuation from partially saturated woven fiber laminates // *Transport in Porous Media*. 2016. Vol. 115. P. 541–562. DOI: 10.1007/s11242-016-0784-x.
13. Schechter S.G.K., Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Design and application of discontinuous resin distribution patterns for semi-pregs // *Advanced Manufacturing: Polymer and Composites Science*. 2020. Vol. 6. P. 72–85. DOI: 10.1080/20550340.2020.1736864.
14. Irving P.E., Soutis C. *Polymer composites in the aerospace industry*. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2019. P. 536.
15. Martinez P., Jin B.C., Nutt S. Droplet Spreading on Unidirectional Fiber Beds // *Journal of Composites Science*. 2021. Vol. 5. P. 13. DOI: 10.3390/jcs5010013.
16. Tavares S.S., Michaud V., Manson J.A.E. Through thickness air permeability of prepregs during cure // *Composites Part A*. 2009. Vol. 40. P. 1587–1596. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.07.004.
17. Frost M., Solanki D., Mills A. Resin film infusion processing of carbon fibre composite automotive body panels // *SAMPE Journal*. 2003. Vol. 39 (4). P. 44–49.
18. Marsh G. Prepregs – raw material for high-performance composites // *Reinforced plastics*. 2002. Vol. 46. No. 10. P. 24–28. DOI: 10.1016/S0034-3617(02)80172-2.
19. Margueres P., Torres J.L., Perie J.N. et al. Combined approach for the characterization of composites manufactured by RFI and industrial application // *Journal of composite materials*. 2008. Vol. 42 (2). P. 189–209. DOI: 10.1177/0021998307086200.
20. Repecka L., Boyd J. Vacuum-bag-only-curable prepregs that produce void-free parts // *Proceeding SAMPE 2002 conf. Long Beach, CA: Society for the Advancement of Material and Process Engineering*, 2002. P. 13.
21. Grunenfelder L.K., Centea T., Hubert P., Nutt S.R. Effect of room-temperature out-time on tow impregnation in an out-of-autoclave prepreg // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013. Vol. 45. P. 119–126. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.10.001.
22. Grunenfelder L.K., Dills A., Centea T. et al. Effect of prepreg format on defect control in out-of-autoclave processing // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. Vol. 93. P. 88–99.
23. Resin composition, a fiber reinforced materials having a partially impregnated resin and composites made therefrom: pat. US6139942 A; appl. 06.02.97; publ. 31.10.00.
24. Manufacture of void-free laminates and use thereof: pat. US 6391436 B1; appl. 05.05.98; publ. 21.05.02.

25. Baumarda T., Menary G., De Almeida O. et al. Experimental characterization and modeling of the temperature and rate-dependent shear behaviour of powder-impregnated glass fiber/PA66 woven semipregs // *Composites Science and Technology*. 2019. Vol. 180. P. 23–32. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.05.011.
26. Curable composition for advanced processes, and products made therefrom: pat. US 7709579 B2; appl. 05.08.04; publ. 04.05.10.
27. Semipreg, prepreg, resin composite material, and production methods thereof: pat. US 20200148846 A1; appl. 22.03.18; publ. 14.05.20.
28. Thermosetting polymers with improved thermal and oxidative stability for composite and adhesive application: pat. US 6313248 B1, appl. 13.11.96; publ. 06.11.01.
29. Semi-preg material with a property-enhancing surface resin film for improved properties: pat. US6139942 A; appl. 06.02.97; publ. 31.10.00.
30. Ridgard C. Next generation out of autoclave systems // *Proc. SAMPE 2010 conf. Seattle, 2010*. P. 1–18.
31. Epoxy resin composition for fiber reinforced composite material, prepreg, and fiber reinforced composite material: pat. US 9957387 B2; appl. 11.07.11; publ. 01.05.18.
32. Bender D.B., Centea T., Nutt S. Fast cure of stable semi-pregs via VBO cure // *Advanced manufacturing: polymer & composites science*. 2020. Vol. 6. No. 4. P. 245–255. DOI: 10.1080/20550340.2020.1869891.
33. Kratz J., Hsiao K., Fernlund G., Hubert P. Thermal models for MTM45-1 and Cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resins // *Journal of Composite Materials*. 2013. Vol. 47. No. 3. P. 341–352. DOI: 10.1177/0021998312440131.
34. Schechter S.G.K., Centea T., Nutt S. Effects of resin distribution patterns on through-thickness air removal in vacuum-bag-only prepregs // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020. Vol. 130. P. 105723. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105723.
35. Takahashi N., Kageyama Y., Kawamura N. Research of multi-axial carbon fiber prepreg material for vehicle body // *SAE 2011 World congress and exhibition*. 2011. P. 6. DOI: 10.4271/2011-01-0216.
36. Tavares S.S., Michaud V., Manson J. Assessment of semi-impregnated fabrics in honeycomb sandwich structures // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010. Vol. 41. No. 1. P. 8–15. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.09.005.
37. Composite materials: pat. US 8940381 B2; appl. 04.11.11; publ. 27.01.15.
38. Prepreg for manufacturing composite materials: pat. US 10016966 B2; appl. 17.01.13; publ. 10.07.18.
39. Prepreg for manufacturing composite materials: pat. GB 2516274 A; appl. 17.07.13; publ. 21.01.15.
40. Composite materials: pat. US 10118365 B2; appl. 06.06.17; publ. 06.11.18.
41. Composite materials: pat. GB 2485453 A; appl. 07.11.11; publ. 16.05.12.
42. Structured thermoplastic in composite interleaves: US 10065393 B2, appl. 15.10.15; publ. 04.09.18.
43. Notched prepreg substrate, laminated substrate, fiber-reinforced plastic, and method for manufacturing notched prepreg substrate: pat. JP 2008207544 A; appl. 24.01.08; publ. 11.09.08.
44. Curable prepregs with surface openings: pat. US 9802358 B2; appl. 20.12.13; publ. 31.10.17.
45. Grunenfelder L.K., Fisher C., Cabbie C. et al. Defect Control in Out-of-Autoclave Manufacturing of Structural Elements // *44-th ISTC – Charleston SC*. 2012. P. 1.
46. Эпоксидные связующие пленочного типа: пат. 2565177 Рос. Федерация; заявл. 25.09.14; опубл. 20.10.15.
47. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. 2587178 Рос. Федерация; заявл. 23.03.15; опубл. 20.06.16.
48. Душин М.И., Донецкий К.И., Тимошков П.Н., Караваев Р.Ю. Исследование процесса безавтоклавного формования семипрегов на основе углеродных наполнителей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9 (69). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-21-31.

References

1. Kablov E.N. New generation Materials and technologies for their digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
2. Kablov E.N., Valueva M.I., I.V. Zelenina, Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Centea T., Grunenfelder L.K., Nutt S.R. A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, vol. 70, pp. 132–154.
5. Turner T.A., Harper L.T., Warrior N.A., Rudd C.D. Low-cost carbon-fibre-based automotive body panel systems: a performance and manufacturing cost comparison. *Proceeding IMechE Part D: J. Automobile Engineering*, 2006, vol. 222, pp. 53–63.
6. Murray J.J., Pappa E.J., Mamalis D. et al. Characterization of carbon fibre reinforced powder epoxy composites for wind energy blades. *ECCM18 – 18th European Conference on Composite Materials*, 2018, p. 8.
7. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 13, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
9. Edwards W.T., Martinez P., Nutt S.R. Process robustness and defect formation mechanisms in unidirectional semipreg. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 2020, vol. 6 (4), pp. 198–211. DOI: <https://doi.org/10.1080/20550340>.
10. Ekuase O.A., Anjum N., Obiozo Eze V., Okoli O.I. A Review on the Out-of-Autoclave Process for Composite Manufacturing. *Journal of Composites Science*, 2022, no. 6 (6), vol. 172, pp. 1–30. DOI: 10.3390/jcs6060172.
11. Schechter S.G.K., Centea T., Nutt S.R. Polymer film dewetting for fabrication of out-of-autoclave prepreg with high throughthickness permeability. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, vol. 114, pp. 86–96. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.08.002.
12. Cender T.A., Simacek P., Davis S. et al. Gas evacuation from partially saturated woven fiber laminates. *Transport in Porous Media*, 2016, vol. 115, pp. 541–562. DOI: 10.1007/s11242-016-0784-x.
13. Schechter S.G.K., Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Design and application of discontinuous resin distribution patterns for semipregs. *Advanced Manufacturing: Polymer and Composites Science*, 2020, vol. 6, pp. 72–85. DOI: 10.1080/20550340.2020.1736864.
14. Irving P.E., Soutis C. *Polymer composites in the aerospace industry*. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2019, p. 536.
15. Martinez P., Jin B.C., Nutt S. Droplet Spreading on Unidirectional Fiber Beds. *Journal of Composites Science*, 2021, vol. 5, pp. 13. DOI: 10.3390/jcs5010013.
16. Tavares S.S., Michaud V., Manson J.A.E. Through thickness air permeability of prepregs during cure. *Composites Part A*, 2009, vol. 40, pp. 1587–1596. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.07.004.
17. Frost M., Solanki D., Mills A. Resin film infusion processing of carbon fibre composite automotive body panels. *SAMPE Journal*, 2003, vol. 39 (4), pp. 44–49.
18. Marsh G. Prepregs – raw material for high-performance composites. *Reinforced plastics*, 2002, vol. 46, no. 10, pp. 24–28. DOI: 10.1016/S0034-3617(02)80172-2.

19. Margueres P., Torres J.L., Perie J.N. et al. Combined approach for the characterization of composites manufactured by RFI and industrial application. *Journal of composite materials*, 2008, vol. 42 (2), pp. 189–209. DOI: 10.1177/0021998307086200.
20. Repecka L., Boyd J. Vacuum-bag-only-curable prepregs that produce void-free parts. *Proceeding SAMPE 2002 conf.* Long Beach, CA: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2002, pp. 13.
21. Grunenfelder L.K., Centea T., Hubert P., Nutt S.R. Effect of room-temperature out-time on tow impregnation in an out-of-autoclave prepreg. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, vol. 45, pp. 119–126. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.10.001.
22. Grunenfelder L.K., Dills A., Centea T. et al. Effect of prepreg format on defect control in out-of-autoclave processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, vol. 93, pp. 88–99.
23. *Resin composition, a fiber reinforced materials having a partially impregnated resin and composites made therefrom*: pat. US6139942 A; appl. 06.02.97; publ. 31.10.00.
24. *Manufacture of void-free laminates and use thereof*: pat. US 6391436 B1; appl. 05.05.98; publ. 21.05.02.
25. Baumarda T., Menary G., De Almeida O. et al. Experimental characterization and modeling of the temperature and ratedependent shear behaviour of powder-impregnated glass fiber/PA66 woven semipregs. *Composites Science and Technology*, 2019, vol. 180, pp. 23–32. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.05.011.
26. Curable composition for advanced processes, and products made therefrom: pat. US 7709579 B2; appl. 05.08.04; publ. 04.05.10.
27. *Semipreg, prepreg, resin composite material, and production methods thereof*: pat. US 20200148846 A1; appl. 22.03.18; publ. 14.05.20.
28. *Thermosetting polymers with improved thermal and oxidative stability for composite and adhesive application*: pat. US 6313248 B1, appl. 13.11.96; publ. 06.11.01.
29. *Semipreg material with a property-enhancing surface resin film for improved properties*: pat. US6139942 A; appl. 06.02.97; publ. 31.10.00.
30. Ridgard C. Next generation out of autoclave systems. *Proc. SAMPE 2010 conf.* Seattle, 2010, pp. 1–18.
31. *Epoxy resin composition for fiber reinforced composite material, prepreg, and fiber reinforced composite material*: pat. US 9957387 B2; appl. 11.07.11; publ. 01.05.18.
32. Bender D.B., Centea T., Nutt S. Fast cure of stable semipregs via VBO cure. *Advanced manufacturing: polymer & composites science*, 2020, vol. 6, no. 4, pp. 245–255. DOI: 10.1080/20550340.2020.1869891.
33. Kratz J., Hsiao K., Fernlund G., Hubert P. Thermal models for MTM45-1 and Cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resins. *Journal of Composite Materials*, 2013, vol. 47, no. 3, pp. 341–352. DOI: 10.1177/0021998312440131.
34. Schechter S.G.K., Centea T., Nutt S. Effects of resin distribution patterns on through-thickness air removal in vacuum-bag-only prepregs. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, vol. 130, pp. 105723. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105723.
35. Takahashi N., Kageyama Y., Kawamura N. Research of multi-axial carbon fiber prepreg material for vehicle body. *SAE 2011 World congress and exhibition*, 2011, p. 6. DOI: 10.4271/2011/01/0216.
36. Tavares S.S., Michaud V., Manson J. Assessment of semi-impregnated fabrics in honeycomb sandwich structures. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, vol. 41, no. 1, pp. 8–15. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.09.005.
37. *Composite materials*: pat. US 8940381 B2; appl. 04.11.11; publ. 27.01.15.
38. *Prepreg for manufacturing composite materials*: pat. US 10016966 B2; appl. 17.01.13; publ. 10.07.18.
39. *Prepreg for manufacturing composite materials*: pat. GB 2516274 A; appl. 17.07.13; publ. 21.01.15.
40. *Composite materials*: pat. US 10118365 B2; appl. 06.06.17; publ. 06.11.18.

41. *Composite materials*: pat. GB 2485453 A; appl. 07.11.11; publ. 16.05.12.
42. *Structured thermoplastic in composite interleaves*: US 10065393 B2, appl. 15.10.15; publ. 04.09.18.
43. *Notched prepreg substrate, laminated substrate, fiber-reinforced plastic, and method for manufacturing notched prepreg substrate*: pat. JP 2008207544 A; appl. 24.01.08; publ. 11.09.08.
44. *Curable prepreps with surface openings*: pat. US 9802358 B2; appl. 20.12.13; publ. 31.10.17.
45. Grunenfelder L.K., Fisher C., Cabbie C. et al. Defect Control in Out-of-Autoclave Manufacturing of Structural Elements. *44-th ISTC – Charleston SC*. 2012, pp. 1.
46. *Epoxy binders of the film type*: pat. 2565177 Rus. Federation; appl. 25.09.14; publ. 20.10.15.
47. *Epoxy binder, prepreg based on it and a product made from it*: pat. 2587178, Rus. Federation; appl. 23.03.15; publ. 20.06.16.
48. Dushin M.I., Donetskii K.I., Timoshkov P.N., Karavaev R.Yu. Research of process of out-of-autoclave formation semipreps on the basis of carbon fillers (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 13, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-21-31.

Информация об авторах

Кузнецова Полина Андреевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ткачук Анатолий Иванович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Карavaев Роман Юрьевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Донецкий Кирилл Игоревич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Polina A. Kuznetsova, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anatoliy I. Tkachuk, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Roman Yu. Karavaev, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Kirill I. Donetskii, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.03.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.03.2023.

The article was submitted 06.03.2023; approved and accepted for publication after reviewing. 28.03.2023.