

ОБЗОРЫ
REVIEWS

УДК 678.033.2; 621.792.053
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-236-252>

Поступила в редакцию 13.01.2021
Received 13.01.2021

И. А. Латышевич¹, Е. И. Гапанькова¹, Н. Г. Козлов¹, А. В. Полховский²

¹*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
²*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

**СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПРОПИТКИ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРЕПРЕГОВ**

Аннотация. Представлен обзор научно-технической информации российских и зарубежных периодических изданий, патентов в области применения различных материалов при производстве препрегов. Приводятся данные о мировых производителях, применяемых технологиях. Препрег – это полимерный композитный материал, основой в котором выступают углеродные или стеклоткани. Технология его получения заключается в пропитывании армирующего материала специальным связующим составом, зачастую смолой, в неотвержденном или частично отвержденном состоянии. Особое внимание уделяется полимерным композиционным материалам, в частности, на основе стеклянных волокон. Связующее представляет собой раствор органических веществ, применяемый в качестве пропиточного состава. Сочетание волокнистых наполнителей и пропитывающего состава позволяет легко формировать конечный продукт. Основными областями применения препрегов являются автомобильная промышленность, строительство, транспорт, спортивный инвентарь и другие отрасли народного хозяйства. Показано, что композиционные материалы имеют ряд преимуществ, в том числе экономических. Согласно проведенному научному и патентному поиску наиболее распространенными компонентами полимерных композиционных материалов являются эпоксидная смола и отвердители различного типа.

Ключевые слова: препрег, связующее, смола, отвердитель, полимерный композиционный материал

Для цитирования. Связующие для пропитки волокнистых наполнителей при производстве препрегов / И. А. Латышевич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2021. – Т. 57, № 2. – С. 236–252. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-236-252>

I. A. Latyshevich¹, A. I. Hapankova¹, N. G. Kozlov¹, A. V. Polkhovsky²

¹*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
²*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

**BINDERS FOR IMPREGNATION OF FIBROUS FILLERS
IN THE PRODUCTION OF PREPREGS**

Abstract. The article presents a review of the scientific and technical information from Russian and foreign periodicals, patents for inventions in the field of using various materials for the production of prepregs. Data on global manufacturers and applied technologies are provided. Prepreg is a polymer composite material based on carbon or glass fabrics. The technology for its production consists in impregnating the reinforcing material with a special binder. Typically, it is the resin in an uncured or partially cured state. Particular attention to polymer composite materials based on glass fibers is paid. The binder is a solution of organic substances, which is used as an impregnating agent. The combination of fibrous fillers and impregnating composition makes it easy to shape the final product. It is showed that the main areas of prepreg applications are the automotive industry, construction, transport, sports equipment, as well as various sectors of the national economy. The composite materials are shown to have a number of advantages, including economic ones. According to the conducted scientific and patent search, the most common components of polymer composite materials are epoxy resin and various types of hardeners.

Keywords: prepreg, binder, resin, hardener, polymer composite material

For citation. Latyshevich I. A., Hapankova A. I., Kozlov N. G., Polkhovsky A. V. Binders for impregnation of fibrous fillers in the production of prepregs. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 2, pp. 236–252 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-236-252>

Введение. Современные композитные материалы обладают свойствами, превышающими по некоторым показателям свойства традиционно применяемых материалов (стали, алюминиевых и титановых сплавов, древесины), причем, чем выше удельные характеристики композита, тем легче или прочнее конструкция. Уникальность композитов также состоит в том, что можно заранее спроектировать материал таким образом, чтобы придать изделию из него свойства, необходимые для конкретной области применения. Благодаря этим свойствам, они могут применяться практически во всех отраслях промышленности.

Постоянный уровень развития техники вызывает необходимость создания новых материалов, обладающих особыми, не присущих природным материалам, свойствами. К таким новым материалам относят композитные материалы.

Композиционные материалы – многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, углеродной, керамической или другой основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. В качестве наполнителей служат или высокопрочные волокна, или частицы различной дисперсности, пропитанные связующим в неотвержденном или полутвержденном состояниях. Армирующие наполнители воспринимают основную долю нагрузки композиционных материалов. К достоинствам полимерных композиционных материалов по сравнению с традиционными материалами можно отнести: стойкость против гниения, нагрева, коррозии; высокую удельную прочность и жесткость; легкость ремонта; более дешевые (чем для металлов) пресс-формы; увеличенный срок службы. Полимерные композиционные матрицы конкурируют с металлическими изделиями и превосходят последние по такому показателю, как масса. Композиционные материалы позволяют получать изделия сложной формы со значительно более низкими затратами.

Армирующий (волоконный) наполнитель обеспечивает прочность и жесткость. Связующее придает материалу монолитность, способствует эффективному использованию механических свойств волокна и равномерному распределению усилий между волокнами, защищает волокно от химических, атмосферных и других внешних воздействий, а также воспринимает часть усилий, развивающихся в материале при работе под нагрузкой. Кроме того, связующее придает материалу способность получать изделия различных форм и размеров.

Одним из наиболее продвинутых методов изготовления композитных компонентов является использование препрегового армирования волокна, отвержденного под воздействием тепла и давления. Используя препреги, становится доступным производство деталей профессионального исполнения с высоким качеством поверхности, низким содержанием смолы и отличными структурными характеристиками. Пропитанное волокно легко обрабатывается, разрезается и точно укладывается в детализированные сложные формы. В общем препреговая технология – процесс идеальный для изготовления небольших сложных деталей, которые намного сложнее делать при использовании альтернативных процессов, например, традиционного ламинирования, вакуумной упаковки или заливки смолой.

Препрег – это полимерный композитный материал, основой в котором выступают углеродные или стеклоткани. Технология которого заключается в пропитывании армирующего материала специальным связующим составом, зачастую смолой в неотвержденном или частично отвержденном состоянии. Связующее представляет собой раствор органических веществ, применяемый в качестве пропиточного состава. Сочетание волокнистых наполнителей и пропитывающего состава позволяет легко формировать и обрабатывать материал. Применение препрега актуально при создании гибких и одновременно с тем легких конструкций, которые требуют повышенной прочности, что в свою очередь и расширяет области применения препрега: авиация (при изготовлении лопастей, корпусов самолетов) [1, 2], автомобилестроение (капоты, спойлеры) [3–5], электронике [6, 7], при протезировании, изготовлении медицинской техники и лопастей ветроэнергетических установок [8–10], спортивного инвентаря, а также для бытовых нужд [11]. Поэтому сейчас производство препрега набирает обороты, создаются новые материалы на их основе. С целью изучения разработок в данной области проведен литературный и патентный поиск,

результатом которого стал анализ рецептур эпоксидных композиций для изготовления препрегов, а также способов их получения, свойств и областей применения.

Основная часть. Связующее в полимерных композиционных материалах (ПКМ) выполняет следующие функции: 1) перераспределяет напряжения между армирующими элементами; 2) обеспечивает фиксацию формы; 3) обеспечивает условие монолитности композиционной конструкции; 4) улучшает технологические и эксплуатационные свойства.

Композиция [12] содержит, мас. ч.: 100 эпоксидной смолы (ЭС), 3–40 латентного сшивающего агента (активен при температуре <100 °С) и 10–40 сшивающего агента на основе ароматического и/или алициклического амина. Препрег получают пропиткой волокнистого армирующего материала композицией с последующим предварительным отверждением в форме.

Связующее [13] содержит, мас. ч.: 40–60 эпокситрифенольная смола, 25–35 низкомолекулярная диановая ЭС, 3–6 высокомолекулярная диановая ЭС, 5,5–7,0 дициандиаמיד, 0,05–2 бис-(N,N'-диметилкарбамид)дифенилметан, 0–90 растворитель, 1–6 двуокись кремния. Препрег изготавливают формованием с содержанием 30–42 % полученного связующего и 58–70 % волокнистого наполнителя (стеклянные, органические или углеродные нити, жгуты, ткани, ленты или их сочетание).

Изучены физико-химические свойства композиции [14] с использованием нафталин-фенил-эпоксидной смолы. Получен композиционный материал с использованием медного ламината и исследованы его механические свойства.

В предлагаемом непрерывном способе [15], обеспечивающем высокое качество ламинированной плиты и производительность, подготовленный препрег с помощью валков подают вертикально вниз. Затем на нагретый препрег с помощью подающих валков наносят металлическую фольгу, покрытую слоем липкого лака на основе бисфенольной эпоксидной смолы с молекулярной массой ≥ 10000 и бисфенольной эпоксидной смолы с эпоксидным эквивалентом ≤ 500 и отверждающего агента. Далее препрег обжимают валками, покрытыми слоем эластичного материала, и приклеивают фольгу к препрегу.

Способ получения препрега [16], включающий обработку стекловолокнистого наполнителя, содержащего замасливатель – «парафиновая эмульсия», пропитку наполнителя полимерным связующим, отличается тем, что обработку стекловолокнистого наполнителя осуществляют воздействием тлеющего разряда переменного тока частотой 50 Гц, силой 50–100 мА, при продолжительности экспозиции от 30 до 90 с, при давлении рабочего газа-воздуха от 1 до 20 Па, путем его помещения в области катодного падения. В качестве стекловолокнистого наполнителя используют стеклоткань, связующее на основе преимущественно эпоксидных, эпоксиуретановых и полиэфирных смол. Полученный препрег предназначен для переработки в стеклопластик.

Проведены исследования климатической стойкости стеклотекстолитов на основе различных эпоксидных связующих [17]: СТ-69Н(М)-14, СТ-ЭНФБ-2М-14, СТ-2227-14, СТ-КМКС 2М.120-Т-10-14 (клеевой препрег КМКС на основе пленочного клея ВК-36р). В качестве наполнителя используется стеклоткань сатинового переплетения (Т-10-14) из нитей алюмоборосиликатного стекла с замасливателем N14. С целью повышения климатической стойкости стеклотекстолитов была апробирована новая стеклоткань Т-10(ВМП)-4с на основе высокопрочного магнезиально-алюмосиликатного стекла ВМП и замасливателя N4с. Определение свойств стеклотекстолитов (прочностных характеристик, водопоглощения) и микроструктуры проводилось в исходном состоянии, после кипячения в воде в течение 2 и 7 ч (экспресс-метод определения влияния влаги на материал), выдержки в условиях повышенной влажности и температуры, а также после года натурной экспозиции на климатических станциях в Геленджике, Сочи и Москве. Показано, что наибольшей стабильностью отличаются стеклотекстолиты на основе связующего УП-2227 и клеевого препрега КМКС; использование высокопрочной стеклоткани Т-10(ВМП)-4с позволяет повысить эксплуатационные характеристики стеклотекстолитов.

Композиция [18], используемая при изготовлении микропроцессоров (для различных частот), содержит цианат, имеющий >2 цианогрупп, фенол, полифениленовый эфир и неорганический наполнитель, обработанный полисилоксаном. Лак [19] для слоистого материала или препрега состоит из термообработанной смеси, содержащей ЭС, дициандиаמיד и соединения, имеющие имидазольное кольцо, в количестве 0,001–0,03 % от ЭС.

Эпоксидная композиция [20] в виде препрега или премикса с неорганическим наполнителем, обладающая высокой технологичностью и сопротивлением возгоранию, содержит кроме ЭС, фенольный новолак и ускоритель. Наполнитель – порошок стекла или кремнезем. Препрег получают пропиткой раствором указанного состава стеклянной ткани.

В качестве связующего [21] используют композицию, включающую, мас. ч.: 100 – N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан, 44 – 4,4'-диаминодифенилсульфон, 0,01–1 – фуллерен C_{2n}, где n = 30, 0,1–1,5 – открытые углеродные нанотрубки, 0,5–10 – фуллероидный многослойный наномодификатор «Астрален», 0,02–0,5 – аминопроизводное фуллерена C₆₀, полученного взаимодействием фуллерена C₆₀ с гептиламином (ГА) брутто-формулы C₆₀(ГА)₆. Препрег содержит, мас. %: 24–50 – полимерное связующее и 50–76 – волокнистый наполнитель (углеродные, органические и/или стеклянные жгуты, ткани, ленты).

Связующее [22] включает следующее соотношение компонентов, в мас. ч.: 50,0–100,0 – полифункциональная (эпокситрифенольная или эпоксиноволачная) ЭС, 1,5–3,6 – отвердитель (комплексное соединение трехфтористого бора с бензиламином) и 30,0–50,0 – продукт взаимодействия эпоксидной диановой смолы или смеси эпоксидных диановых смол с соединением, выбранным из группы, включающей продукты поликонденсации гликолей с диметилтерефталатом, фенолформальдегидную смолу, бутадиенакрилонитрильный каучук или их сочетание. Дополнительно связующее содержит органический растворитель. Препрег включает следующее соотношение компонентов, мас. %: 30,0–50,0 – эпоксидное связующее и 50,0–70,0 – волокнистый наполнитель.

Рассмотрен опыт применения эпоксивинилэфирных смол [23] Дион 9100, Дион 9700, а также эпоксифумаровой смолы Дион 6694 для изготовления стеклопластикового оборудования на Новокуйбышевском нефтеперерабатывающем заводе. Приведены технологические показатели неотвержденных смол, а также свойства этих смол в отвержденном состоянии. Эти смолы могут быть использованы для изготовления таких материалов, как премикс и препрег для прямого прессования изделий сложной формы.

Процесс изготовления препрега [24] состоит в пропитке жгутовой ткани (крутка основы 0, крутка утка 2–3 на 1 м, ширина прядей основы и утка 3–20 мм, отношение ширины к толщине ≥ 20) полимерным связующим (фенолформальдегидная смола) и сушкой. При этом число точек пересечения волокон основы и утка равно 2000–70000 (2500–25000) на 1 м², а раствор полимера содержит ≤ 20 % растворителя. В качестве связующего может использоваться полиамид, который в виде волокон вводят в пряди основы и утка, обеспечивающий их склеивание, так как плавится при температуре ~ 140 °С. Ткань из углеродных и других волокон сушат горячим воздухом. Возможно приклеивание к жгутовой ткани нетканого материала и двухстороннего покрытия в виде отслаиваемой бумаги.

Композиция [25] содержит соединение, имеющее 1,8–3 фенольных групп, способных реагировать с эпоксидной смолой, а также более 0,8 атомов Р и эпоксидную смолу, имеющую 1,8–2,6 эпоксигрупп, отвердитель и неорганический наполнитель, у которого температура разложения >400 °С, средний диаметр частиц 0,05–5 мкм. Примерный состав, мас. ч.: 45 – продукт реакции нафталинсодержащей бифункциональной эпоксидной смолы EPICLON-HP 4032 (эпоксидный эквивалент 150) и дифенилфосфинилгидрохинона в соотношении 70:30, содержащий также 0,2 трифенилфосфина; 55 – эпоксидная смола FSX-220 (эпоксидный эквивалент 220); 70 – наполнитель FB-1 SDX (SiO₂, средний диаметр частиц 1,5, температура разложения >500 °С); 50 – Al(OH)₃ C305 (средний диаметр частиц ~ 5 , температура разложения – 270 °С), обработанный глицидоксипропилтриметоксисилоном; 42 – дициандиаמיד; 0,1 – 2-этил-4-метилимидазол; 46 – метоксипропанол и 50 – диметилформаид. Материал имеет высокую термостойкость, огнестойкость и степень поглощения УФ-излучения 70 %.

Связующее [26] для пропитки волокнистого наполнителя содержит, мас. %: 33,3–41,4 – ненасыщенная полиэфирная смола, 58,6–66,7 – триаллилцианурат или триаллилизотиоцианурат. Препрег на основе полученной композиции и волокнистого наполнителя включает, мас. %: 55–70 – волокнистого наполнителя, 30–45 – связующего.

Связующее [27] содержит, мас. ч.: 18–50 – диановая ЭС или ее смесь с диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля, 18–60 – полифункциональная ЭС или ее смесь с триглицидиловым эфиром

1,1,1,3-три(оксифенил)пропана или тетраглицидиловый эфир 3,3-дихлор-4,4-диаминодифенилметана, 18–34 – бромсодержащая ЭС или смесь диглицидилового эфира тетрабромдифенилолпропана, его димера и тримера с хлоргидриновым эфиром в соотношении (3–4):1:(0,2–08):(0,5–06), 3–6 – *бис*-N,N-(диметилкарбамидо)дифенилметан, 70–105 – спирто-ацетоновая смесь. Препрег на основе полученного связующего включает, мас. %: 30–42 – эпоксидное связующее, 58–70 – волокнистый наполнитель (стеклянные, органические, углеродные нити, жгуты, ленты, ткани).

Связующее [28] содержит, мас. ч.: 100 резольная ФФС (продукт взаимодействия фенола и параформальдегида с содержанием $H_2O \leq 10\%$ и нелетучих $\leq 86\%$), 33–100 – новолачная ФФС, 33–130 – ацетон. Препрег на основе полученного связующего включает, мас. ч.: 20–80 – связующее, 28–48 – стеклоткань.

Связующее [29] содержит, мас. %: 24,8–42,1 (21,6–49,5) – N,N'-тетраглицидил-4,4-диамино-3,3-дихлордифенилметан, 11,5–25,8 (16,1–32,4) – триглицидил-аминофенол (диглицидиловый эфир бисфенола А), 25,8–41,3 (3,5–27) – N,N-гексаметиленбисмалеимид, 17,4–22,6 (19–25,8) – 4,4-диаминодифенилсульфон. Препрег на основе полученного связующего включает, мас. %: 20–48 – связующее, 52–80 – волокнистый наполнитель (стеклоткань, углеродные жгуты).

Изучено влияние условий получения препрега на пористость и свойства при растяжении композита полиимид/стеклоткань [30]. Стеклоткань пропитывают раствором полиамидокислоты Skybond 703, разбавленным N-метилпирролидоном. Препрег сушат при 100°C в течение 2–24 ч. Получают ламинат способом наслоения. Показана зависимость пористости и свойств при растяжении конечного ламината от остаточного содержания растворителя в препреге. Оптимизированы условия получения препрега.

Волокнистый препрег [31] для изготовления износостойкого полимерного композиционного материала, выполненный в виде волокнистой основы из плавких и неплавких волокон. При этом часть плавкого волокна комплексной нити может быть заменена порошком или гранулами из плавкого материала комплексной нити, причем содержание порошка или гранул выбрано в количестве 0,11–0,92 от количества плавкой нити. Предложен также препрег отличающийся тем, что содержание полиоксидазольного волокна в его смеси с хлопчатобумажным волокном комплексной нити выбрано от 20 до 80 мас. ч. Представлен препрег, дополнительно содержащий терморепреактивное связующее в количестве 9–87 мас. ч., в качестве которого используют фенолоформальдегидную смолу в виде новолачной формы, или фенолформальдегидную смолу в виде резольной формы или полиэфирную смолу, а при использовании новолачной формы фенолформальдегидной смолы в качестве отверждающего агента дополнительно применяют гексаметилентетрамин в количестве 5–18 мас. ч. от содержания терморепреактивного связующего, а препрег выполнен в виде листа (ткани), ленты, холста, нетканого материала или резаной нити. Известна композиция, дополнительно содержащая порошковый наполнитель – оксид кремния в форме белой аморфной сажи (аэросила), или маршалита, или коллоидного кремнезема в количестве от 0,01 до 14,95 мас. ч. с размерами частиц от 3 до 10000 нм. Возможно содержание адгезива – поливинилацетата или поливинилбутираля в количестве от 0,01 до 11,85 мас. ч. или олеиновая кислота, или стеарат цинка, или стеарат кальция в количестве от 0,01 до 2,05 мас. ч.

Формовочный материал [32] содержит пучок непрерывного усиливающего волокна, форполимер полиариленсульфида, содержащий по меньшей мере 50 % циклического полиариленсульфида и имеющий среднюю молекулярную массу менее 10 000 или полиариленсульфид со средней молекулярной массой 10 000 и степенью дисперсности 2,5 и термопласт. Препрег содержит полимерную композицию, включающую форполимер полиариленсульфида, который пропитывает усиливающее волокно.

Связующее [33] включает, мас. %: 95–99 – продукт взаимодействия диангида бензофенон-3,3-4,4-тетракарбоновой кислоты и *m*-фенилендиамина, 1–5 – модифицирующая добавка [полидиметил (*j*-аминопропилэтокси) фенилсилазан]. Связующее может дополнительно содержать 2–5 % *j*-аминопропилтриэтоксисилана. Препрег на основе полученного связующего включает, мас. %: 25–40 – связующее, 60–75 – волокнистый наполнитель.

Препрег [34] содержит, мас. %: 40–60 – эпоксикаучуковое, фенолкаучуковое или эпоксисульфоновое связующее, 60–40 – арамидный наполнитель (ткани сатинового, саржевого и полотняного переплетения из волокон СВМ и Русар).

Препрег [35] антифрикционного органоэластика содержит, мас. %: 15–24 – фенольно-каучуковое связующее и 76–85 – тканый наполнитель. Связующее [36] для приготовления препрегов представляет собой продукт взаимодействия полиамидокислоты и эпоксидно-новолачного олигомера при следующем соотношении компонентов: полиамидокислоты 1–20 %, эпоксидно-новолачный олигомер остальное.

Наномодифицированное связующее [37] содержит, мас. %: 0,01 – фуллерен C_{60} , 0,1 – открытые углеродные нанотрубки НТА, 0,5 – фуллероидный многослойный наномодификатор НТС – Астрален и 0,02 – аминопроизводное фуллерена C_{60} . Композицию диспергировали в органическом разбавителе и полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке в ванне наружного излучения. Далее полученную суспензию углеродных наночастиц вводили в 100 мас. ч. эпоксисаминной смолы ЭХД (N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан), к смеси добавляли 44 мас. ч. отвердителя (4,4'-диаминодифенилсульфон), перемешивали и таким путем получали полимерное связующее. В патенте также раскрывается состав полимерного связующего, включающего мас. ч.: 100 – эпоксидный олигомер (N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан), 44 – отвердитель (4,4'-диаминодифенилсульфон), 0,01–10 – фуллерен C_{2n} , где n не менее 30, 0,1–1,5 – открытые углеродные нанотрубки и 0,5–10 – фуллероидный многослойный наномодификатор Астрален, при этом полимерное связующее дополнительно содержит 0,02–0,5 мас. ч. аминопроизводного фуллерена (продукт химического взаимодействия фуллерена C_{60} с гептиламином). Препрег содержит, мас. %: 24–50 – полимерное связующее и 50–76 – волокнистый наполнитель.

Связующее [38] получают растворением высокомолекулярной ЭС в истинном растворе твердой ЭС, затем растворяют фосфорсодержащую ЭС в кетоновом растворителе. Вводят полученный раствор фосфорсодержащей ЭС в жидкую ЭС на основе бисфенола А. Добавляют в эту смесь латентный отвердитель и ускоритель. Совмещают раствор высокомолекулярной ЭС со смесью по меньшей мере из одной жидкой ЭС, фосфорсодержащей ЭС, отвердителя и ускорителя. Изобретение обеспечивает получение связующего с улучшенными адгезионно-когезионными характеристиками и препрег с повышенной стойкостью к горению.

Препрег [39], включающий связующее – эпоксидную клеевую композицию, содержащую эпоксидиановую смолу или ее смесь с одной или несколькими эпоксидными смолами, выбранными из группы N,N-тетраглицидиловое производное 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, полиглицидилпроизводное низкомолекулярного фенолформальдегидного новолака, триглицидилпроизводное парааминофенола, отвердитель – дициандиамида и полиарилсульфон и волокнистый углеродный наполнитель при соотношении компонентов, мас. %: клеевая композиция 30–60, наполнитель 40–70, отличающийся тем, что в качестве волокнистого углеродного наполнителя он содержит обработанный эпоксидным аппретом наполнитель на основе углеродных жгутов, имеющих не более 2 круток на метр, линейную плотность 100–72000 текс и состоящих из элементарных волокон с прочностью 3000–4500 МПа. Наполнитель на основе углеродных жгутов выполнен в виде ленты с редким утком из органических или неорганических волокон.

Предложена полимерная композиция [40], которую можно использовать для формирования препрега, имеющего достаточную гибкость для предупреждения растрескивания. Композиция содержит первый терморезактивный цианатный полимер, второй терморезактивный цианатный полимер с более низкой молекулярной массой, чем первый, эпоксидную смолу арилалкильного типа, абсорбция влаги которой ниже, чем у обоих полимеров. Препрег изготавливают пропиткой основного листового материала полимерной композицией, а слоистый материал укладкой металлической фольги на препрег и формованием при нагреве и давлении.

Связующее [41] содержит, г: 24–55 – эпоксиноволачная смола, 27–32 – азотсодержащая ЭС, 30–32 – 4,4'-диаминодифенилсульфон, 5–10 – диглицидиловый эфир диэтиленгликоля, 2–5 – продукт конденсации гликолей с диметилтерефталатом. Эпоксидное связующее может дополнительно содержать органический растворитель (ацетон) в количестве 70–100 ч. Препрег на основе полученного связующего включает, мас. %: 30–50 – эпоксидное связующее, 50–70 – волокнистый наполнитель (углеродные жгуты, ленты, ткани).

Композиция [42] содержит, мас. %: 42,8–45,5 – N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана, 18,3–19,5 – полифункциональная новолачная ЭС, 18,8–23 – 4,4'-диами-

нодифенилсульфон и 15,3–16,2 – N,N'-гексаметиленбисмалеимид. Препрег содержит, мас. %: 17–51,4 – связующее и 48,6–83 – наполнитель.

Способ изготовления препрега [43] включает пропитку тканого наполнителя 65–75 %-ным раствором фенолформальдегидной смолы, отжим через вращающиеся отжимные валки, сушку радиационным методом при 130–160 °С. Затем наносят слой полимерного связующего с концентрацией 81–88 % на внешнюю сторону препрега при избыточном давлении и термообработывают препрег при 160–180 °С. Способ позволяет изготавливать препреги с асимметричным наносом полимерного связующего на основе тканей из углеродных, стеклянных, органических волокон или их сочетаний, с высокими прочностными характеристиками получаемых изделий.

Связующее [44] содержит, мас. ч.: 10–20 – низкомолекулярная эпоксидиановая смола, 3–6 – высокомолекулярная ЭС, 3–5 – бис(N,N'-диметилкарбамид) дифенилметана, 15–25 – ЭС, 16–24 – ЭС на основе тетрабромдиана, 0–50 – растворитель (смесь алифатического спирта и ацетона в соотношении 1:2).

Эпоксидное связующее [45] для полимерных композиционных материалов содержит, мас. ч.: 85–100 – эпоксиноволачная смола, 85–100 – азотсодержащая ЭС, 85–90 – отвердитель, представляющий собой продукт взаимодействия 4,4'-диаминодифенилсульфона с карбоксилированными нанотрубками при их соотношении 100:(1–10), 5–20 – продукт конденсации гликолей с диметилтерефталатом. Препрег содержит, мас. %: 30–50 – эпоксидное связующее, 50–70 – волокнистый наполнитель (углеродные жгуты, ленты, ткани).

Связующее [46] содержит, мас. ч.: 100 – смесь ЭС, 30–40 – отвердитель, 5–30 – функционализированный полиэфирсульфон. В состав смеси ЭС входят, мас. ч.: 40–60 – бифункциональная диановая смола, 10–20 – эпоксиноволачная смола, 30–40 – тетрафункциональная смола.

Жидкая терморезистивная композиция [47], предназначенная для изготовления препрегов, содержит соединение бифенилтетракарбоновой кислоты (низшие алифатические алкиловые эфиры 2,3,3',4'-бифенилтетракарбоновой кислоты и/или 2,2',3,3'-бифенилтетракарбоновой кислоты), ароматический диамин, низший алифатический алкиловый эфир 4-(2-фенилэтинил)фталевой кислоты и органический растворитель (низший алифатический спирт).

Полимерная композиция [48] для изготовления препрегов содержит, мас. ч.: 100 – ЭС, 41–80 – гранулированный термопласт, 20–50 (в пересчете на диаминодифенилсульфон) – микрокапсулированный диаминодифенилсульфон. Гранулированный термопласт содержит частицы диаметром 1–50 и 2–100 мкм в соотношении 3:1–1:3. Соотношение средних диаметров крупных и мелких частиц термопласта составляет > 2.

Авторами [49] установлено, что введение в смесь ЭС на основе бисфенола А и полиэпоксидной новолачной смолы с отвердителем малых количеств наноалмазной шихты (0,025–0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. связующего) приводит к улучшению прочностных свойств, таких как предел прочности при растяжении, предел прочности при изгибе, а также к снижению равновесного водопоглощения.

Состав термопластического связующего для препрега [50] и сотовой панели на его основе содержит эпоксиноволачную смолу F, эпоксидную смолу на основе тетрабромдиана, высокомолекулярную эпоксидную смолу, дициандиамида, бис(N,N'-диметилкарбамид) дифенилметан и полисульфон. Способ получения связующего для препрегов включает смешение компонентов с предварительным диспергированием дициандиамида, бис(N,N'-диметилкарбамида) в части низкомолекулярной эпоксидной смолы, при этом высокомолекулярную эпоксидную смолу и полисульфон сплавляют с оставшейся частью низкомолекулярной смолы, эпоксиноволачной смолой, смолой на основе тетрабромдиана при температуре 135–155 °С, а затем при температуре 55–65 °С совмещают с полученной дисперсией.

Представлены свойства композиции [51], которую можно применять в качестве пленочного клея и связующего для стеклопластиков. Композиция разработана на основе бромированных эпоксидных смол и является самозатухающей. Показано, что применение клеев и связующих на основе бромированных эпоксидных смол позволяет получать стеклопластики с высокими характеристиками, приближающимися к свойствам конструкционных горючих материалов.

Эпоксидное связующее [52] включает, мас. %: 10,0–50,0 – эпоксидная полифункциональная смола, 10,0–50,0 – диглицидиловый эфир резорцина с гидроксильными группами, 0,1–3,5 – полиизоцианат, 17,0–30,0 – отвердитель типа 4,4'-диаминодифенилсульфон, 5,0–30,0 – полиарисульфид. Препрег содержит, мас. %: 30,0–50,0 – эпоксидное связующее и 50,0–70,0 – волокнистый наполнитель.

Показана возможность изготовления препрега [53] на основе термопластичных полимеров и стеклянных тканей по расплавной технологии. Для получения препрега в качестве термопластичного связующего использовали полипропилен Adstif HA5029 с показателем текучести расплава 40 г/10 мин и вторичный полиэтилентерефталат. В качестве армирующего наполнителя – стеклоткань.

Полимерное связующее для композиционных материалов [54] содержит, мас. ч.: 100 – тетраэтилтетракарбонной кислоты, 2–10 – термопласт полиэфиримидный, 2–6 – аминный отвердитель. Предложен препрег, включающий предлагаемое полимерное связующее и волокнистый наполнитель при следующем соотношении компонентов, мас. %: 30,0–40,0 – полимерное связующее, 60,0–70,0 – волокнистый наполнитель.

Композиция эпоксидной смолы [55], содержащая в качестве компонентов эпоксидную смолу [A], отверждающий агент на основе амина [B] и блок-сополимер [C], где эпоксидная смола [A] содержит следующие компоненты [Aa] и [Ab], компонент [Ab] состоит из компонентов [Ab1'], [Ab2] и [Ab3], компонент [B] представляет собой дициандиамида, и блок-сополимер [C], представляющий собой следующий блоксополимер: [Aa] эпоксидная смола бифенильного типа, имеющая бифенильную структуру; [Ab1'] производное диглицидиланилина; [Ab2] жидкая эпоксидная смола бисфенольного типа; [Ab3] твердая эпоксидная смола бисфенольного типа; [C] по меньшей мере один блок-сополимер, выбранный из группы, состоящей из S-B-M, B-M и M-B-M; где упомянутые выше соответствующие блоки соединены ковалентной связью или промежуточной молекулой, соединенной с одним блоком одной ковалентной связью и с другим блоком другой ковалентной связью; блок M представляет собой блок, состоящий из полиметилметакрилатного гомополимера, или сополимер, содержащий по меньшей мере 50 мас. % метилметакрилата; блок B представляет собой блок, несмешивающийся с блоком M, и имеет температуру стеклования 20 °C или ниже; и блок S представляет собой блок, несмешивающийся с блоками B и M, и имеет температуру стеклования выше, чем температура стеклования блока B. Представлена композиция эпоксидной смолы, где в качестве компонента [Ab1'] применяется диглицидиланилин или диглицидилтолуидин. Показана композиция эпоксидной смолы, где средний эпоксидный эквивалент всех эпоксидных смол компонента [A] составляет от 200 до 400. Представлена композиция эпоксидной смолы, где компонент [A] состоит из 100 мас. % компонента [A] от 20 до 50 мас. % компонента [Aa] и от 5 до 20 мас. % компонента [Ab1'], содержит компонент [Ab2] – сумма компонентов [Ab1'] и [Ab2] составляет от 20 до 40 мас. %; содержит компонент [Ab3] – сумма компонентов [Aa] и [Ab3] составляет от 60 до 80 мас. %; компонент [C] составляет от 1 до 10 мас. ч. на 100 мас. ч. компонента [A]. Представлена композиция эпоксидной смолы, где блок B компонента [C] состоит из полимера, выбранного из поли-1,4-бутадиена, поли(бутилакрилата) и поли(2-этилгексил-акрилата). Представлена композиция эпоксидной смолы, где компонент [C] показан как блок-сополимер, состоящий из M-B-M, и блок M в качестве сомономера содержит мономер со значением SP выше, чем значение SP метилметакрилата.

Предложена полимерная композиция [56] на основе цианового эфира для полимерных композиционных материалов, содержащая модификатор (полисульфон, полиэфирсульфон, полиарилсульфон или их смеси) и отверждающий агент (аминный катализатор).

Полимерная композиция на основе цианового эфира [57] содержит эпоксидную смолу, которая является модификатором и выбирается из группы: эпоксидиановая смола, эпоксиноволачная смола, азотсодержащая эпоксидная смола или их смеси, причем соотношение компонентов в композиции, следующее, мас. %: 55–95 – циановый эфир, 5–45 – эпоксидная смола. Композиция может дополнительно содержать растворитель, выбранный из группы: ацетон, этилацетат, изопропиловый спирт или их смеси. Препрег включает описанную выше полимерную композицию и волокнистый наполнитель, причем соотношение компонентов в препреге, мас. %: 30–50 – полимерная композиция, 70–50 – волокнистый наполнитель.

Термоотверждаемое связующее [58] содержит следующие компоненты, мас. %: 46–66 – бисмалеимид, 18–40 – 4,4'-(пропан-2,2-диил)бис(2-аллилфенол), 2–15 – 4'-(пропан-2,2-диил)бис(аллилокси)бензол) и/или бис-(4-(аллилокси)фенил)дифенилметан, 5–25 – полиимид на основе ароматических диаминов и диангидридов ароматических тетракарбонатов.

Препреги [59] выполнены из (А) по меньшей мере одного типа армирующих волокон и (В) одной порошкообразной полиуретановой композиции в качестве матричного материала. Компонент (В) содержит по меньшей мере один содержащий уретидионовые группы отвердитель на основе продуктов полиприсоединения алифатических, (цикло)алифатических или циклоалифатических полиизоцианатов с уретидионовыми группами и соединений с гидроксильными группами, который при температуре ниже 40 °С находится в твердой форме, а при температуре выше 125 °С – в жидкой форме и содержит менее 5 мас. % свободных NCO-групп и от 3 до 25 мас. % уретидионовых групп; по меньшей мере один полимер с гидроксильными группами, который при температуре ниже 40 °С находится в твердой форме, а при температуре выше 125 °С – в жидкой форме и обладает гидроксильным числом от 20 до 200 мг КОН/г. Компоненты (А) и (В) используются в таком соотношении, что на каждую гидроксильную группу компонента (В) приходится от 0,3 до 0,7 уретидионовой группы компонента (А).

Композиция [60] термопластической смолы, армированной углеродным волокном, в соответствии с которой композиция представляет собой 1,5-диазабицикло [4,3,0]-5-нонен или его соль, или 1,8-диазабицикло [5,4,0]-7-ундецен или его соль.

Эпоксидное связующее [61] включает, мас. %: 5,0–36,0 – эпоксидная полифункциональная смола; 45,0–75,0 – эпоксидная нефункциональная смола; 4,0–15,0 – полиарилсульфон; 10,1–13,5 – отвердитель (4,4'-диаминодифенилсульфон); 1,1–3,5 – латентный отверждающий агент (дициандиаמיד). Препрег содержит, мас. %: 30,0–50,0 – эпоксидное связующее и 70,0–50,0 – волокнистый наполнитель.

Эпоксидное связующее [62] включает, мас. %: 5,0–40,0 – ЭС на основе бисфенола А; 0,5–10,0 – полиарилсульфон; 2,0–6,0 – латентный отверждающий агент дициандиаמיד; 0,5–8,0 – отвердитель (4,4'-диаминодифенилсульфон); 0,3–1,2 – ускоритель (несимметрично дизамещенная мочеви́на); 43,2–83,3 – эпоксиоксазолидоновая смола. Для получения эпоксиоксазолидоновой смолы используют, мас. %: 82,6–97,0 – ЭС на основе бисфенола А; 2,9–16,5 – полиизоцианат; 0,01–0,4 – катализатор; 0,11–0,5 – активный разбавитель. Предложен препрег, включающий указанное эпоксидное связующее, волокнистый наполнитель при следующем соотношении, мас. %: 30,0–50,0 – эпоксидное связующее, 70,0–50,0 – волокнистый наполнитель.

Изобретение [63] относится к импрегнированным материалам, таким как препреги и декоративным импрегнированным материалам или декоративным покрывным материалам. Препрег, используемый для получения декоративной бумаги или декоративного покрывного материала, получен импрегнированием декоративной бумаги-основы раствором импрегнирующей смолы. Раствор импрегнирующей смолы содержит по меньшей мере один сополимер стирола с алкил-акрилатом и гидроксиэтилметакрилатом (где алкил – метил, этил, пропил, бутил) и, как минимум, один водорастворимый полимер (крахмал, декстрин). Препрег отличается улучшенной стойкостью к отделению, а также лучшей адгезией и плоскостностью.

Эпоксивинилэфирное связующее [64] включает, мас. %: 23,0–37,0 – ненасыщенный олигомер эпоксивинилэфирного типа, 2,0–6,5 – раствор отвердителя, 0,005–0,1 – раствор ингибитора, 0,2–5,5 – раствор термопласта, 0,2–2,995 – смесь ПАВ, 23,0–43,5 – гидроксид алюминия, 1,0–3,5 – оксид магния, 0,5–3,0 – полиизоцианат, 15,0–30,0 – неорганический минеральный наполнитель. Дополнительно связующее может содержать стеарат цинка в количестве 0,5–2,5 мас. %. SMC-препрег включает, мас. %: 70,0–85,0 – эпоксивинилэфирное связующее, 30,0–15,0 – рубленый волокнистый наполнитель.

Эпоксидное связующее [65] включает, мас. %: 38,0–55,0 – эпоксидная полифункциональная смола, 1,0–4,0 – латентный отверждающий агент, 18,5–27,8 – отвердитель (4,4'-диаминодифенилсульфон), 21,0–40,0 – эпоксидная диановая смола или смесь смол. Дополнительно связующее может содержать неорганический наполнитель в количестве 0,5–5,0 мас. %. Предложен препрег, включающий указанное эпоксидное связующее, волокнистый наполнитель при следующем соотношении, мас. %: 30,0–50,0 – эпоксидное связующее, 70,0–50,0 – волокнистый наполнитель.

Представлены результаты исследования [66] по разработке высокопрочного и негорючего пленочного клея на основе бромированных эпоксидных смол и трехоксида сурьмы. Из разработанных композиций были изготовлены пленочный клей и препрег. Изучены прочность клеевых соединений, прочностные свойства стеклопластика на основе опытного связующего и клеювого препрега.

Изобретение [67] относится к композициям на основе эпоксидных смол, которые используются для изготовления композитов, содержащих армирующие волокна. Предложена композиция, состоящая из эпоксидной смолы, молекулы которой содержат оксазолидоновые циклы; дифункциональной эпоксидной смолы бисфенольного типа со среднечисловой молекулярной массой 600–1300, молекулы которой не содержат оксазолидоновые циклы; триблок-сополимера состава полиметилметакрилат–полибутилакрилат–полиметилметакрилат или полистирол–полибутадиен–полиметилметакрилат; отверждающий агент. Предложены также пленка, изготавливаемая из композиции на основе эпоксидных смол, препрег и армированный волокнами полимер. Технический результат – предложенная композиция обеспечивает возможность переработки препрега при комнатной температуре, получение композита, не содержащего пустот и имеющего превосходные свойства, в частности, вязкость при разрушении и устойчивость к высоким температурам.

Изобретение [68] относится к получению и применению препрегов, к композитным материалам на основе препрегов и их применению, а также к отверждаемой эпоксидной смоле. Препрег содержит армирующее волокно, отверждаемую смолу и электропроводящий дисперсный наполнитель (графит) в количестве от 0,5 до 10 мас.% в перерасчете на смолу. Композит, используемый, например, для изготовления деталей воздушного судна, получают на основе препрега, содержащего армирующее волокно, отверждаемую эпоксидную смолу и электропроводящий дисперсный наполнитель (графит). Отверждаемая эпоксидная смола содержит полиамид и графит. Изобретение обеспечивает получение препрегов и композитов на основе препрегов с улучшенными свойствами, в частности, с повышенной электропроводностью и повышенными механическими свойствами.

Перспективной в настоящее время является модификация одних синтетических смол другими с получением новых соединений [69]. Например, эпоксидно-фенольные смолы обладают повышенной термостойкостью по сравнению с эпоксидными, а эпоксидно-полиэфирные – повышенной стойкостью к ударным нагрузкам. Посредством модифицирующих соединений или введения отвердителей из термопластичных связующих могут быть получены терморезистивные (полиакрилатные, полиамидные) смолы, а из терморезистивных связующих – термопластичные, например термопластичные полиуретаны. Другим перспективным направлением развития технологии получения полимерных композиционных материалов является комбинирование нескольких связующих с получением так называемых полиматричных композиционных материалов. Однако основным способом модификации остается применение различного рода наполнителей.

Изобретение [70] относится к стеклопластикам, фенолформальдегидным связующим и композиционным материалам на их основе, предназначенным для изготовления пожаробезопасных изделий. Стеклопластик включает препрег, в составе которого используется стеклоткань и фенолформальдегидное связующее, которое содержит резольную фенолформальдегидную смолу, в качестве которой используют высококонцентрированный продукт конденсации фенола и параформальдегида, органический растворитель, в качестве которого используется ацетон, и новолачную фенолформальдегидную смолу. Кроме того, связующее дополнительно содержит пирогенный кремнезем и полициклический амин, в качестве которого используется уротропин.

Связующее [71] включает эпоксидную смолу на основе бисфенола А и полиэпоксидную новолачную смолу, ангидридный отвердитель, наномодификатор и катализатор. При этом в качестве катализатора используют фосфониевую соль, бутилтрифенилфосфоний бромида, а в качестве наномодификатора – оксид графена.

Стеклопрепреги на основе отечественного связующего РС-Н [72], относящегося к быстроотверждаемым связующим для препреговой технологии формования на основе фенолформальдегидных смол, нашли применение в авиационной отрасли. Дальнейшая модификация связующего РС-Н привела к разработке быстроотверждаемого фенолформальдегидного связующего марки ВСФ-16М для получения изделий из трехслойных сотовых панелей по технологии *crush core*.

Для разработки эпоксидного связующего с регулируемыми реологическими характеристиками для SMC-технологии [73] изучали влияние введения полиизоцианатов на реологические характеристики создаваемых эпоксидных композиций. Для выполнения работы были приготовлены композиции с различным содержанием полиизоцианата (3–7 %). С увеличением количества вводимого полиизоцианата возрастает скорость нарастания вязкости эпоксидного связующего во времени и конечное значение вязкости прямо пропорционально содержанию полиизоцианата в композиции. Перспективным для использования для SMC-технологии выступает эпоксидное связующее, содержащее, мас. %: 5 – полиизоцианат, 56 – ЭС (с массовой долей эпоксидных групп 23–25 %), 27 – новолачная смола, 9,5 – аминный отвердитель, 2,5 – глицерин. Применение эпоксидного связывающего обеспечивает компромисс между длительностью производственного цикла при создании изделий и показателями их рабочей температуры.

Заключение. Как видно из обзора, известен широкий ассортимент композиционных материалов различного назначения. Установлено, что препреги содержат не менее 20 % армирующего наполнителя (стекло- и углеткани), связующее – остальное. В ходе анализа научной литературы сделан акцент на изучении связующих на основе эпоксидных смол различной молекулярной массы. Ассортимент отвердителей представлен органическими соединениями с функциональными группами различного типа: амины, изоцианаты, конденсированные смолы, ангидриды дикарбоновых кислот. Наряду с основными компонентами в рецептуру связующего вводят ряд целевых добавок – модификаторы, растворители, пластификаторы, ускорители полимеризации, смачиватели, наноапполнители и т. д. В зависимости от применяемых эпоксидных смол, отвердителей и целевых добавок можно получить полимерные композиционные материалы с широким диапазоном физико-механических свойств.

Список использованных источников

1. Aircraft construction: Moulds made of prepreg materials / T. Nageli [et al.] // *Kunststoffe – Plast Europe*. – 2001. – Vol. 19, N 10. – P. 131.
2. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffbauteilen aus einem Prepreg-Halbzeug und einem trockenen Textil-Halbzeug: Application DE10156123 / T. Lorenz, F. Stadler, S. Utecht. – Publ. date: 28.05.2003.
3. Horsting, K. Qualitätssicherung für Class A / K. Horsting, K. Recktenwald // *Kunststoffe*. – 2001. – Vol. 91, N 3. – P. 41–43.
4. Trends bei Automobil-Scheinwerfern / J. Queisser [et al.] // *Kunststoffe*. – 2002. – Vol. 92, N 3. – P. 90–97.
5. Verfahren zur Herstellung Bauteile: Application DE 10025119 / N. Aldersley. – Publ. date: 22.11.2001.
6. Laminate base material, method of preparing the same, prepreg and laminate: pat. US 6261414 / Kato Yoshihisa, Adachi Takekazu, Murata Mamoru. – Publ. date: 17.07.2001.
7. Prepreg, metal-clad laminate and printed circuit board using same: Application JP 1731554 / Takeuchi Kazumasa, Yanagida Makoto, Yamaguchi Masaki, Masuda Katsuyuki. – Publ. date: 13.12.2006.
8. Новый препрег: пат. RU 2207107 / П. Валлитту, А. Или-Урпо, И. Кангасниemi. – Оpubл. 27.06.2003.
9. Prepreg and its use: pat. US 7435764 / Stick Tech Oy, Vallittu Pekka, Yli-Urpo Antti, Lassila Lippo, Narhi Timo, Waltimo Tuomas. – Publ. date: 14.10.2008.
10. Армированные волокном композитные материалы и способ их получения: пат. RU 2449772 / Л. Лассила, П. Валлитту, С. Гароуши, К. Айрoла. – Оpubл. 10.05.2012.
11. Новые решения в технологии изготовления препрегов для панелей интерьера / С. В. Стрельников [и др.] // *Изв. Самар. науч. центра Рос. акад. наук*. – 2011. – Т. 13, № 4–2. – С. 498–507.
12. Epoxy resin composition and prepreg made with the epoxy resin composition: pat. US 6838176 / Goto Kazuya, Havashi Shigetugu, Saito Tadayoshi, Kaneko Takashi, Mitani Kazutami, Wakabayashi Koki, Takagi Yasuo. – Publ. date: 04.01.2005.
13. Способ получения препрега: пат. RU2003137704A / Н. Н. Трофимов, А. А. Кузнецов, Т. Е. Шацкая, А. И. Драчев, А. Б. Гильман, Ю. Н. Смирнов. – Оpubл. 10.06.2005.
14. Duann, Yeh-Fang. Mechanical properties of copper-clad laminate using composite naphthalene-phenyl-based epoxy as prepreg / Duann Yeh-Fang, Chen Bor-Lin, Tsai Teh-Hua // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2005. – N 95(6). – P. 1485–1492. <https://doi.org/10.1002/app.21399>

15. Method for manufacturing a laminated board: Application EPV 1555121 / Iida Takahisa. – Publ. date: 20.07.2005.
16. Связующее для препрегов, препрегиизделие, выполненное из него: пат. RU 2263690 / Ю. О. Попов, Л. С. Беспалова, Т. В. Колокольцева. – Оубл. 10.11.2005.
17. Исследование климатической стойкости эпоксидных стеклотекстолитов, применяемых в сотовых и монолитных конструкциях самолетов / В. П. Ракитина [и др.] // 6-я науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2006», Геленджик, 6–10 сент., 2006: тез.докл. – М.: ЦАГИ, 2006. – С. 46–47.
18. Resin composition with excellent dielectric characteristics, process for producing resin composition, varnish prepared from the same, process for producing the same, prepreg made with these, and metal-clad laminate: pat. US 7157506 / Mizuno Yasuyuki, Fujimoto Daisuke, Tomioka Kenichi, Takano Nozomu. – Publ. date 02.01.2007.
19. Varnish for laminate or prepreg, laminate or prepreg obtained with this varnish, and printed circuit board made with this laminate or prepreg: pat. US 7041399 / Hirai Yasuyuki, Abe Norihiro, Takeda Yoshiyuki. – Publ. date: 09.05.2006.
20. Resin composition for printed wiring board, prepreg, and laminate obtained with the same: Application JP 1637554 / Motobe Hidetsugu, Hibino Akinori, Ito Katsuhiko. – Publ. date: 22.03.2006.
21. Препрег и изделие, выполненное из него: пат. RU 2278028 / Е. Н. Каблов, Г. М. Гуняев, С. И. Ильченко, О. А. Комарова, В. В. Кривонос, В. М. Алексахин, А. Н. Пономарев, И. А. Ермолаев. – Оубл. 20.06.2006.
22. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из препрега: пат. RU 2307136 / Е. Е. Муханова, Е. Н. Каблов, Е. М. Пониткова, Р. Р. Мухаметов, А. Ф. Румянцев, Н. П. Кувшинов. – Оубл. 27.09.2007.
23. Макаров, В. Г. Химически стойкие стеклопластики на эпоксивинилэфирных смолах / В. Г. Макаров, А. П. Александров, Р. М. Синельникова // Пластические массы. – 2007. – № 9. – С. 45–47.
24. Cloth prepreg and wet process for manufacturing the same: pat. US 7220453 / Nishimura Akira, Homma Kiyoshi, Horibe Ikuo. – Publ. date: 22.05.2007.
25. Epoxy resin composition for prepreg, and multilayered printed wiring board: Application US 1818350 / Motobe Hidetsugu, Nakamura Yoshihiko, Koizumi Takeshi, Takahashi Ryuji. – Publ. date: 15.08.2007.
26. Состав связующего для пропитки волокнистого наполнителя, препрег на его основе, способ получения препрега, способ изготовления теплостойких изделий из композиционного материала на основе препрега и способ изготовления теплостойких изделий из композиционного материала на основе волокнистого наполнителя: пат. RU 2304591 / В. П. Ларичева, Б. А. Ковалев, Н. В. Выморков, И. П. Никулина, В. В. Викулин, Н. В. Мухин. – Оубл. 20.08.2007.
27. Эпоксидное связующее для препрегов, препрег на его основе и изделие: пат. RU 2335515 / Е. Н. Каблов, И. Н. Лямина, О. А. Комарова, В. П. Ракитина, Т. Э. Топунова, Л. В. Чурсова. – Оубл. 10.10.2008.
28. Фенолоформальдегидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2333922 / Н. И. Швец, О. Б. Застрогина, Е. А. Серкова, Л. В. Чурсова, В. И. Петухов, К. В. Макрушин, В. И. Постнов, В. П. Ракитина. – Оубл. 20.09.2008.
29. Состав эпоксибисмаленимидного связующего для препрегов (варианты), способ получения эпоксибисмаленимидного связующего (варианты), препрег и изделие: пат. RU 2335514 / С. А. Долматов, О. В. Томчани, С. В. Ворвиль, А. М. Котухова, А. В. Хабенко, Г. С. Шуль, Н. В. Мухин, Н. В. Выморков, С. А. Петроковский, А. Г. Бахтин. – Оубл. 10.10.2008.
30. Influence of prepreg conditions on the void occurrence and tensile properties of woveng lass fiber-reinforced polyimide composites / Naganuma Tamaki [et al.] // Compos. Sci. and Technol. – 2009. – N 69(14). – P. 2428–2433. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.06.012>
31. Волокнистый препрег для изготовления износостойкого полимерного композиционного материала (варианты): пат. RU 2347791 / П. А. Чукаловский, В. В. Муратов, Д. И. Буяев, А. И. Буря. – Оубл. 27.02.2009.
32. Moldin gmaterial, prepreg and fiber-reinforced composite material, and method for producing fiber-reinforced mold-ing substrate: pat.US 7824770 / Honma Masato, Honda Shiro, Horiuchi Shunsuke, Yamauchi Koji. – Publ. date: 02.11.2010.
33. Полиимидное связующее для армированных пластиков, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2394857 / И. Ф. Давыдова, Е. Н. Каблов. – Оубл. 20.07.2010.
34. Препрег герметичного органопластика и изделие, выполненное из него: пат. RU 2395535 / Г. Ф. Железина, Н. А. Соловьева, И. В. Зеленина, А. Е. Раскутин. – Оубл. 27.07.2010.
35. Препрег антифрикционного органопластика и изделие, выполненное из него: пат. RU 2404202 / В. М. Фадеева, Г. Ф. Железина, Н. А. Егорова. – Оубл. 20.11.2010.
36. Связующее, способ его приготовления и препрег: пат. RU 2415891 / М. Ю. Яблокова, А. Ю. Алентьев, Ю. В. Костина, А. Е. Чалых, В. В. Авдеев, А. Н. Селезнев, И. А. Годунов. – Оубл. 10.04.2011.
37. Способ получения наномодифицированного связующего, связующее и препрег на его основе: пат. RU 2415884 / М. Ю. Яблокова, В. В. Сербин, В. В. Авдеев, А. Н. Селезнев, И. А. Годунов. – Оубл. 10.04.2011.
38. Способ получения связующего для препрега (варианты), связующее для препрега (варианты), препрег и изделие: пат. RU 2420547 / А. Е. Ушаков, Ю. Г. Кленин, Т. Г. Сорина, А. П. Коробко, Т. В. Пенская. – Оубл. 10.06.2011.
39. Препрег и изделие, выполненное из него: пат. RU 2427594 / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенко, Л. В. Чурсова, Л. А. Дементьева, Н. Ф. Лукина, А. Е. Раскутин, А. А. Сереженков, Р. Х. Хайретдинов, Л. И. Бочарова, Л. С. Барзова, Д. И. Коган, А. А. Свиридов, Е. П. Маянов. – Оубл. 27.08.2011.
40. Resincomposition, prepreg, laminate, andsemiconductorpackage: pat. US 7368497 / HosomiTakeshi, YamashitaMasako, BabaTakayuki, Yabuki Kentaro. – Publ. date: 06.05.2008.

41. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2424259 / Р. Р. Мухаметов, К. Р. Ахмадиева, Л. В. Чурсова, Е. Н. Каблов. – Оpubл.: 20.07.2011.
42. Состав эпоксисбисмалеимидного связующего для препрегов, препрег и изделие: пат. RU 2427598 / С. А. Долматов, О. В. Томчани, Г. С. Шуль, М. А. Сидоренко, В. Н. Мосиук, Н. В. Мухин, В. В. Викулин. – Оpubл. 27.08.2011.
43. Способ изготовления препрега: пат. RU 2447097 / В. И. Постнов, В. И. Петухов, С. В. Стрельников, Е. А. Вешкин. – Оpubл. 10.04.2012.
44. Состав и способ изготовления связующего, препрега и сотовой панели: пат. RU 2460745 / Г. И. Шокин, П. В. Шершак, И. С. Карпейкин, В. В. Плихунов, Р. Р. Ямаев, Д. Ю. Рябовол, А. Ф. Филипенко, В. А. Соловьев, А. З. Двейрин. – Оpubл. 10.09.2012.
45. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2471829 / Р. В. Акатенков, К. Р. Ахмадиева, В. А. Богатов, С. В. Кондрашов, П. С. Мараховский, А. С. Фокин. – Оpubл. 10.01.2013.
46. Состав модифицированного связующего на основе эпоксидных смол, способ его получения и препрег на его основе: пат. RU 2479606 / А. В. Кепман, М. Ю. Яблокова, А. В. Солопченко, В. В. Авдеев, В. Ю. Зубарев, А. В. Ткачев, А. В. Лисицын. – Оpubл. 20.04.2013.
47. Thermosetting solution composition and prepreg: pat. US8277605 / Yamaguchi Hiroaki, Aoki Fumio. – Publ. date: 02.10.2012.
48. Resin composition, and prepreg: pat. US 8211537 / Yokoe Yasuyuki, Kaneko Toru, Numata Hiroshi, Shimada Takeshi. – Publ. date: 03.07.2012.
49. Наномодифицированное связующее, способ его получения и препрег на его основе: пат. RU 2489460 / А. Н. Озерин, Е. П. Тикунова, М. Ю. Яблокова, В. В. Авдеев, А. В. Кепман. – Оpubл. 10.08.2013.
50. Термоплавное связующее, способ получения его, препрег и сотовая панель, выполненные на его основе: пат. RU 2486217 / Г. И. Шокин, И. С. Карпейкин, Д. Ю. Рыбовол, А. В. Вересов, П. В. Шершак, А. Ф. Филипенко, В. И. Мишин. – Оpubл. 27.06.2013.
51. Негорючий пленочный клей и клеевой препрег на его основе / Л. И. Аниховская [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 6. – С. 2–5.
52. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2513916 / Е. Н. Каблов, Л. В. Чурсова, А. В. Хрульков, А. Н. Бабин, Д. И. Коган, Н. Н. Панина, Я. М. Гуревич, М. А. Ким. – Оpubл. 20.04.2014.
53. Карпович, О. И. Композиционные материалы на основетермопластичных полимеров и стеклянных тканей / О. И. Карпович, А. Л. Наркевич, А. В. Дубина // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 71–73.
54. Полимерное связующее и препрег на его основе: пат. RU 2510408 / И. Н. Гуляев, В. Г. Железняк, И. В. Зеленина, Р. Р. Мухаметов, Л. В. Чурсова. – Оpubл. 27.03.2014.
55. Композиция эпоксидной смолы, препрег и армированный волокнами композиционный материал: пат. RU 2513626 / Мизуки Маки, Томиока Нобуюки, Имаока Такаюки, Хонда Сиро, Хирано Нориюки, Мисуми Дзун, Наримацу Каори. – Оpubл. 20.04.2014.
56. Полимерная композиция на основе цианового эфира, модифицированная термопластом, препрег на ее основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2535488 / А. Н. Бабин, В. Г. Железняк, Е. Н. Каблов, Д. И. Коган, Р. Р. Мухаметов, А. Е. Раскутин, И. И. Соколов, Л. В. Чурсова. – Оpubл. 10.12.2014.
57. Полициануратная композиция, препрег на ее основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2535494 / Е. Н. Каблов, К. Р. Ахмадиева, В. Г. Железняк, Н. С. Кавун, Д. И. Коган, Р. Р. Мухаметов, Л. В. Чурсова. – Оpubл. 10.12.2014.
58. Связующее, способ его изготовления и препрег на его основе: пат. RU 2532514 / А. В. Бабкин, Э. М. Эрдни-Горяев, А. В. Кепман, А. П. Малахо, И. А. Годунов, В. В. Авдеев. – Оpubл. 10.11.2014.
59. Препреги и получаемые из них при пониженной температуре формованные изделия: пат. RU 2545066 / Шмидт Фридрих-Георг, Спиру Эммануил, Гренда Вернер, Де Нардо Зебастиан, Планигц-Пенно Сибилле. – Оpubл. 27.03.2015.
60. Carbon fiber-reinforced thermoplastic resin composition, molding material, prepreg, and methods for producing same: pat. US 9249295 / Nakayama Yoshifumi, Kamae Toshiya, Kobayashi Daigo, Endo Makoto. – Publ. date: 02.02.2016.
61. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2601486 / Е. Н. Каблов, Л. В. Чурсова, А. Н. Бабин, Д. И. Коган, М. М. Григорьев, Н. Н. Панина, Я. М. Гуревич. – Оpubл. 10.11.2016.
62. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2587178 / Е. Н. Каблов, Л. В. Чурсова, А. Н. Бабин, Д. И. Коган, М. М. Григорьев, Н. Н. Панина, Я. М. Гуревич, Т. А. Гребенева, А. Н. Кудрявцева. – Оpubл. 20.06.2016.
63. Препрег: пат. RU 2607582 / Мартина Вихер. – Оpubл. 10.01.2017.
64. Эпоксивинилэфирное связующее, препрег и изделие из него: пат. RU 2615374 / Е. Н. Каблов, Л. В. Чурсова, И. И. Соколов, А. Н. Бабин, Н. Н. Панина, А. И. Лукина, Т. А. Гребенева, А. И. Цыбин, Я. М. Гуревич, В. А. Никифоров, К. О. Тундайкин, А. А. Герасименко, А. Э. Рыбак. – Оpubл. 04.04.2017.
65. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. RU 2585638 / Е. Н. Каблов, Л. В. Чурсова, А. Н. Бабин, В. И. Постнов, С. В. Стрельников, Н. Н. Панина, Я. М. Гуревич, Т. А. Гребенева, Е. А. Вешкин. – Оpubл. 27.05.2016.

66. Негорючий (самозатухающий) пленочный клей и препрег на его основе / Батизат Д. В. [и др.] // Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии: тез. докл. междунар. науч.-технич. конф., Дзержинск, 13–15 сент., 2016: сб. трудов. – Н. Новгород, 2016. – С. 79–81.
67. Композиция на основе эпоксидных смол и пленка, препрег и армированный волокнами пластик, полученные с использованием такой композиции: пат. RU 2605424 / Исimoto Томоко, Канеко Манабу, Ватанабе Кенити, Фукухара Ясухиро, Кита Санае. – Опубл. 20.12.2016.
68. Улучшения композитных материалов: пат. RU 2632454 / Симмонс Мартин, Блэр Дана, Тилбрук Дэвид. – Опубл. 04.10.2017.
69. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов / М. К. Сокольская [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10-2. – С. 290–295.
70. Фенолформальдегидное связующее и стеклопластик на его основе: пат. RU 2633717 / Е. Н. Каблов, О. Б. Застрогина, Е. А. Серкова, В. И. Постнов, Е. А. Вешкин, С. В. Стрельников, К. В. Макрушин, Р. А. Сатдинов. – Опубл. 17.10.2017.
71. Связующее для пропитки волокнистого наполнителя, способ получения, препрег на его основе и изделие из него: пат. RU 2655353 / О. Л. Хамидуллин, Л. Р. Амирова, И. И. Гадыева, А. М. Димиев, Л. М. Амирова. – Опубл. 25.05.2018.
72. Мишкин, С. И. Быстроотверждаемые связующие и препреги: получение, свойства и области применения (обзор) / С. И. Мишкин, С. С. Малаховский // Труды ВИАМ. Композиционные материалы. – 2019. – № 5(77). – С. 32–40.
73. Эпоксидное связующее с регулируемыми реологическими характеристиками / И. О. Кузнецова [и др.] // Научные горизонты. – 2019. – № 5(21). – С. 104–112.

References

- Nageli T., Krause R., Sprenger K. H., Musch G. Aircraft construction: Moulds made of prepreg materials. *Kunststoff-Plast Europe*, 2001, vol. 91, no. 10, pp. 131.
- Lorenz T., Stadler F., Utecht S. *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffbauteilen aus einem Prepreg-Halbzeug und einem trockenen Textil-Halbzeug*. Deutsches Patent DE10156123. Publ. date: 28.05.2003 (in German).
- Horsting K., Recktenwald K. (2001) Qualitätssicherung für Class A. *Kunststoffe*, 2001, vol. 91, no. 3, pp. 41–43 (in German).
- Queisser J., Gepräegs M., Bluhm R., Ickes G. Trends bei Automobil-Scheinwerfern. *Kunststoffe*, 2002, vol. 92, no. 3, pp. 90–97 (in German).
- Aldersley N. *Verfahren zur Herstellung Bauteile*. Deutsches Patent DE10025119A1. Publ. date: 22.11.2001 (in German).
- Kato Yoshihisa, Adachi Takekazu, Murata Mamoru. *Laminate base material, method of preparing the same, prepreg and laminate*. Patent US6261414B1. Publ. date: 17.07.2001.
- Takeuchi Kazumasa, Yanagida Makoto, Yamaguchi Masaki, Masuda Katsuyuki. *Prepreg, metal-clad laminate and printed circuit board using same*. Patent JP 1731554. Publ. date: 13.12.2006.
- Vallittu P., Ili-Urpo A., Kangasniemi I. *New prepreg*. Patent RF, no. 2207107, 2003 (in Russian).
- Vallittu P., Yli-Urpo A., Lassila L., Narhi T., Waltimo T. *Prepreg and its use*. Patent US7435764B2. Publ. date: 14.10.2008.
- Лассила Л. В. Й., Валлитту П., Гароуши С., Айрола К. *Fiber reinforced composite materials and method of making them*. Patent RF, no. 2449772. Publ. date: 10.05.2012 (in Russian).
- Strelnikov S. V., Petukhov V. I., Postnov V. I., Shvets N. I. New solutions in the technology of manufacturing prepregs for interior panels // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk = Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2011, vol. 13, no. 4–2, pp. 498–507 (in Russian).
- Goto Kazuya, Havashi Shigetsugu, Saito Tadayoshi, Kaneko Takashi, Mitani Kazutami, Wakabayashi Koki, Takagi Yasuo. *Epoxy resin composition and prepreg made with the epoxy resin composition*. Patent US 6838176. Publ. date: 04.01.2005.
- Trofimov N. N., Kuznetsov A. A., Shatskaya T. E., Drachev A. I., Gil'man A. B., Smirnov Yu. N. *Method for preparing prepreg*. Patent RU2003137704A, 2005 (in Russian).
- Duann Yeh-Fang, Chen Bor-Lin, Tsai Teh-Hua. Mechanical properties of copper-clad laminate using composite naphthalene-phenyl-based epoxy as prepreg. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 95, no. 6, pp. 1485–1492. <https://doi.org/10.1002/app.21399>
- Iida Takahisa. *Method for manufacturing a laminated board*. Patent EP1555121A1. Publ. date: 20.07.2005.
- Popov Yu. O., Bepalova L. S., Kolokol'tseva T. V. *Binder for prepregs, prepregs and products made from them*. Patent RU2263690C1, 2005 (in Russian).
- Rakitina V. P., Kavun N. S., Kirillov V. N., Deyev I. S., Topunova T. E., Yefimov V. A. Investigation of the climatic resistance of epoxy glass fiber laminates used in honeycomb and monolithic aircraft structures. *6-ya nauch. konf. po gidroaviatsii «Gidroaviasalon-2006», Gelendzhik, 6–10 sent., 2006 : tez. dokl.* [Reports of the 6th Scientific conf. on Hydroaviation “Gidroaviasalon-2006”, Gelendzhik, 6–10 sept., 2006: abstracts]. *Gelendzhik*, 2006, pp. 46–47 (in Russian).
- Mizuno Yasuyuki, Fujimoto Daisuke, Tomioka Kenichi, Takano Nozomu. *Resin composition with excellent dielectric characteristics, process for producing resin composition, varnish prepared from the same, process for producing the same, prepreg made with these, and metal-clad laminate*. Patent US7157506B2. Publ. date: 02.01.2007.

19. Hirai Yasuyuki, Abe Norihiro, Takeda Yoshiyuki. *Varnish for laminate or prepreg, laminate or prepreg obtained with this varnish, and printed circuit board made with this laminate or prepreg*. Patent US 7041399. Publ. date: 09.05.2006.
20. Motobe Hidetsugu, Hibino Akinori, Ito Katsuhiko. *Resin composition for printed wiring board, prepreg, and laminate obtained with the same*. Patent JP 1637554. Publ. date: 22.03.2006.
21. Kablov E. N., Gunyaev G. M., Il'chenko S. I., Komarova O. A., Krivonos V. V., Aleksashin V. M., Ponomarev A. N., Ermolaev I. A. *Prepreg and a product made from it*. Patent RU2278028C1, 2006 (in Russian).
22. Muhanova E. *Epoxy binder, prepreg based on it and a product made of prepreg*. Patent RU2307136C1, 2007 (in Russian).
23. Makarov V. G., Aleksandrov A. P., Sinelnikova R. M. Chemically resistant fiberglass plastics based on epoxy vinyl ester resins. *Plasticheskie massy*, 2007, no. 9, pp. 45–47 (in Russian).
24. Nishimura Akira, Homma Kiyoshi, Horibe Ikuo. *Cloth prepreg and wet process for manufacturing the same*. Patent US7220453B2. Publ. date: 22.05.2007.
25. Motobe Hidetsugu, Nakamura Yoshihiko, Koizumi Takeshi, Takahashi Ryuji. *Epoxy resin composition for prepreg, and multilayered printed wiring board*. Patent US20090008127A1. Publ. date: 08.01.2009.
26. Laricheva V. P., Kovalev B. A., Vymorkov N. V., Nikulina I. P., Vikulin V. V., Mukhin N. V. *Composition of a binder for impregnating a fibrous filler, prepreg based on it, a method for preparing a prepreg, a method for manufacturing heat-resistant products from a composite material based on a prepreg and a method for manufacturing heat-resistant products from a composite material based on a fibrous filler*. Patent RU2304591C1, 2007 (in Russian).
27. Kablov E. N., Lyamina I. N., Komarova O. A., Rakitina V. P., Topunova T. E., Chursova L. V. *Epoxy binder for prepreg, prepreg based on it and product*. Patent RU2335515C1, 2008 (in Russian).
28. Shvets N. I., Zastrogina O. B., Serkova E. A., Chursova L. V., Petukhov V. I., Makrushin K. V., Postnov V. I., Rakitina V. P. *Phenolformaldehyde binder, prepreg based on it and a product made from it*. Patent RU2333922C1, 2008 (in Russian).
29. Dolmatov S. A., Tomchani O. V., Vorvul' S. V., Kotukhova A. M., Khabenko A. V., Shul' G. S., Mukhin N. V., Vymorkov N. V., Petrokovskii S. A., Bakhtin A. G. *Composition of epoxy-bismaleimide binder for prepreps (options), method of producing epoxy-bismaleimide binder (options), prepreg and product*. Patent RU2335514C1, 2008 (in Russian).
30. Tamaki Naganuma, Kimiyoshi Naito, Junro Kyono, Yutaka Kagawa. Influence of prepreg conditions on the void occurrence and tensile properties of woven glass fiber-reinforced polyimide composites. *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69, no. 14, pp. 2428–2433. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.06.012>
31. Chukalovskii P. A., Muratov V. V., Buyaev D. I., Burya A. I. *Fibrous prepreg for the manufacture of wear-resistant polymer composite material (options)*. Patent RU2347791C1, 2009 (in Russian).
32. Honma Masato, Honda Shiro, Horiuchi Shunsuke, Yamauchi Koji. *Molding material, prepreg and fiber-reinforced composite material, and method for producing fiber-reinforced molding substrate*. Patent US7824770B2. Publ. date: 02.11.2010.
33. Davydova I. F., Kablov E. N. *Polyimide binder for reinforced plastics, prepreg based on it and products made of it*. Patent RU2394857C1, 2010 (in Russian).
34. Zhelezina G. F., Solov'eva N. A., Zelenina I. V., Raskutin A. E. *Hermetically sealed organoplastic prepreg and a product made from it*. Patent RU2395535C1, 2010 (in Russian).
35. Fadeeva V. M., Zhelezina G. F., Egorova N. A. *Antifriction organoplastic prepreg and a product made from it*. Patent RU2404202C1, 2010 (in Russian).
36. Yablokova M. Yu., Alent'ev A. Yu., Kostina Yu. V., Chalykh A. E., Avdeev V. V., Seleznev A. N., Godunov I. A. *Binder, method of its preparation and prepreg*. Patent RU2415891C2, 2011 (in Russian).
37. Yablokova M. Yu., Serbin V. V., Avdeev V. V., Seleznev A. N., Godunov I. A. *A method for preparation of nano-modified binder, binder and prepreg based on it*. Patent RU2415884C2, 2011 (in Russian).
38. Ushakov A. E., Klenin Yu. G., Sorina T. G., Korobko A. P., Penskaya T. V. *Method method for preparation of the binder for prepreg (options), binder for prepreg (options), prepreg and product*. RU2420547C2, 2011 (in Russian).
39. Kablov E. N., Grashchenkov D. V., Chursova L. V., Dement'eva L. A., Lukina N. F., Raskutin A. E., Serezhenkov A. A., Khairtdinov R. Kh., Bocharova L. I., Barzova L. S., Kogan D. I., Sviridov A. A., Mayanov E. P. *Prepreg and a product made from it*. Patent RU2427594C1, 2011 (in Russian).
40. Hosomi Takeshi, Yamashita Masako, Baba Takayuki, Yabuki Kentaro. *Resin composition, prepreg, laminate, and semiconductor package*. Patent US7368497B2. Publ. date: 06.05.2008.
41. Mukhametov R. R., Akhmadieva K. R., Chursova L. V., Kablov E. N. *Epoxy binder, prepreg based on it and a product made from it*. Patent RU2424259C1, 2011 (in Russian).
42. Dolmatov S. A., Tomchani O. V., Shul' G. S., Sidorenko M. A., Mosiyuk V. N., Mukhin N. V., Vikulin V. V. *Composition of epoxy-bismaleimide binder for prepreps, prepreg and product*. Patent RU2427598C2, 2011 (in Russian).
43. Postnov V. I., Petukhov V. I., Strel'nikov S. V., Veshkin E. A. *A method of making prepreg*. Patent RU2447097C1, 2012 (in Russian).
44. Shokin G. I., Shershak P. V., Karpeikin I. S., Plikhunov V. V., Yamaev R. R., Ryabovol D. Yu., Filipenok A. F., Solov'ev V. A., Dveirin A. Z. *Composition and method of preparation of a binder, prepreg and honeycomb panel*. Patent RU2460745C2, 2012 (in Russian).
45. Akatenkov R. V., Akhmadieva K. R., Bogatov V. A., Kondrashov S. V., Marakhovskii P. S., Fokin A. S. *Epoxy binder, prepreg based on it and the product made of it*. Patent RU2471829C1, 2013 (in Russian).
46. Kepman A. V., Yablokova M. Yu., Solopchenko A. V., Avdeev V. V., Zubarev V. Yu., Tkachev A. V., Lisitsyn A. V. *The composition of the modified binder based on epoxy resins, the method of its production and prepreg based on it*. Patent RU2479606C1, 2013 (in Russian).

47. Yamaguchi Hiroaki, Aoki Fumio. *Thermosetting solution composition and prepreg*. Patent US8277605B2. Publ. date: 02.10.2012.
48. Yokoe Yasuyuki, Kaneko Toru, Numata Hiroshi, Shimada Takeshi. *Resin composition, and prepreg*. Patent US8211537B2. Publ. date: 03.07.2012.
49. Ozerin A. N., Tikunova E. P., Yablokova M. Yu., Avdeev V. V., Kepman A. V. *Nanomodified binder, method for its production and prepreg based on it*. Patent RU2489460C1, 2013 (in Russian).
50. Shokin G. I., Karpeikin I. S., Rybovol D. Yu., Veresov A. V., Shershak P. V., Filipenok A. F., Mishin V. I. *Nanomodified binder, method for its production and prepreg based on it*. Patent RU2486217C1, 2013 (in Russian).
51. Anikhovskaya L. I., Batizat D. V., Baturina E. I., Leshchun E. V., Sakharov A. M. *Non-combustible film adhesive and adhesive prepreg based on it*. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2013, no. 6, pp. 2–5 (in Russian).
52. Kablov E. N., Chursova L. V., Khrul'kov A. V., Babin A. N., Kogan D. I., Panina N. N., Gurevich Ya. M., Kim M. A. *Epoxy binder, prepreg based on it and a product made from it*. Patent RU2513916C1, 2014 (in Russian).
53. Karpovich O. I., Narkevich A. L., Dubina A. V. *Composite materials based on thermoplastic polymers and glass fabrics*. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya = Proceedings of BSTU. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology*, 2014, no. 4, pp. 71–73 (in Russian).
54. Gulyaev I. N., Zheleznyak V. G., Zelenina I. V., Mukhametov R. R., Chursova L. V. *Polymer binder and prepreg based on it*. Patent RU2510408C1, 2014 (in Russian).
55. Mizuki Maki, Tomioka Nobuyuki, Imaoka Takayuki, Khonda Siro, Khirano Noriyuki, Misumi Dzun, Narimatsu Kaori. *Epoxy resin composition, prepreg and fiber-reinforced composite material*. Patent RU2513626C2, 2014 (in Russian).
56. Babin A. N., Zheleznyak V. G., Kablov E. N., Kogan D. I., Mukhametov R. R., Raskutin A. E., Sokolov I. I., Chursova L. V. *Polymer composition based on cyan ether modified with thermoplastic, prepreg based on it and product made of it*. Patent RU2535488C1, 2014 (in Russian).
57. Kablov E. N., Akhmadieva K. R., Zheleznyak V. G., Kavun N. S., Kogan D. I., Mukhametov R. R., Chursova L. V. *Polycyanurate composition, prepreg on its basis and a product made of it*. Patent RU2535494C1, 2014 (in Russian).
58. Babkin A. V., Erdni-Goryaev E. M., Kepman A. V., Malakho A. P., Godunov I. A., Avdeev V. V. *Binder, method of its manufacture and prepreg based on it*. Patent RU2532514C1, 2014 (in Russian).
59. Shmidt F.-G., Spiru E., Grenda V., De Nardo Z., Planitts-Penno S. *Prepregs and molded products obtained from them at low temperatures*. Patent RU2545066C9, 2015 (in Russian).
60. Nakayama Yoshifumi, Kamae Toshiya, Kobayashi Daigo, Endo Makoto. *Carbon fiber-reinforced thermoplastic resin composition, molding material, prepreg, and methods for producing same*. Patent US9249295B2. Publ. date: 02.02.2016.
61. Kablov E. N., Chursova L. V., Babin A. N., Kogan D. I., Grigor'ev M. M., Panina N. N., Gurevich Ya. M. *Epoxy binder, prepreg based on it and a product made from it*. Patent RU2601486C1, 2016 (in Russian).
62. Kablov E. N., Chursova L. V., Babin A. N., Kogan D. I., Grigor'ev M. M., Panina N. N., Gurevich Ya. M., Grebeneva T. A., Kudryavtseva A. N. *Epoxy binder, prepreg based on it and a product made from it*. Patent RU2587178C1, 2016 (in Russian).
63. Vikher M. *Prepreg*. Patent RU2607582C2, 2017 (in Russian).
64. Kablov E. N., Chursova L. V., Sokolov I. I., Babin A. N., Panina N. N., Lukina A. I., Grebeneva, Tsybin A. I., Gurevich Ya. M., Nikiforov V. A., Tundaikin K. O., Gerasimenko A. A., Rybak A. E. *Epoxy-vinyl-ester binder, prepreg and a product made of it*. Patent RU2615374C1, 2017 (in Russian).
65. Kablov E. N., Chursova L. V., Babin A. N., Postnov V. I., Strel'nikov S. V., Panina N. N., Gurevich Ya. M., Grebeneva T. A., Veshkin E. A. *Epoxy binder, prepreg based on it and a product made of it*. Patent RU2585638C1, 2016 (in Russian).
66. Anikhovskaya L. I., Batizat D. V., Baturina E. I., Leshchun E. V., Sakharov A. M. *Non-flammable (self-extinguishing) film adhesive and prepreg based on it*. *Sovremennyye dostizheniya v oblasti kleev i germetikov. Materialy, syr'e, tekhnologii: tez. dokl. mezhdunar. nauch.-tekhnich. konf., Dzerzhinsk, 13–15 sent., 2016: sb. trudov* [Modern achievements in the field of adhesives and sealants. Materials, rawmaterials, technologies. Proc. of the Int. scientific and technical conf. Dzerzhinsk, 13–15 sept., 2016]. Dzerzhinsk, 2016, pp. 79–81 (in Russian).
67. Isimoto Tomoko, Kaneko Manabu, Vatanabe Keniti, Fukukhara Yasukhiro, Kita Sanae. *Epoxy resin composition and film, prepreg and fiber-reinforced plastic obtained using such composition*. Patent RU2605424C2, 2016 (in Russian).
68. Simmons Martin, Bler Dana, Tilbruk Devid. *Composites Improvements*. Patent RU2632454C2, 2017 (in Russian).
69. Sokolskaya M. K., Kolosova A. S., Vitkalova I. A., Torlova A. S., Pikalov Ye. S. *Binders to obtain the modern polymer composite materials*. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research*, 2017, no. 10–2, pp. 290–295 (in Russian).
70. Kablov E. N., Zastrogina O. B., Serkova E. A., Postnov V. I., Veshkin E. A., Strel'nikov S. V., Makrushin K. V., Satdinov R. A. *Phenol-formaldehyde binder and fiberglass based on it*. Patent RU2633717C1, 2017 (in Russian).
71. Khamidullin O. L., Amirova L. R., Gadyeva I. I., Dimiev A. M., Amirova L. M. *Binder for impregnation of fibrous filler, method of production, prepreg on its basis and product from it*. Patent RU2655353C1, 2018 (in Russian).
72. Mishkin S. I., Malakhovskii S. S. *Fast-curing binders and prepregs: production, properties and applications (review)*. *Trudy VIAM. Kompozitsionnye materialy* [Proc. of VIAM. Composite materials], 2019, no. 5(77), pp. 32–40 (in Russian).
73. Kuznetsova I. O., Grebeneva T. A., Batorova J. A., Vasilenko O. A., Savelyev A. V. *Epoxy binder with adjustable rheology*. *Nauchnye gorizonty* [Scientific horizons], 2019, no. 5(21), pp. 104–112 (in Russian).

Информация об авторах

Латышев Ири́на Алекса́ндровна – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Гапанькова Елена Игоревна – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: elenagapankova@gmail.com

Козлов Николай Гельевич – д-р хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

Полховский Антон Викторович – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: antopolx1@mail.ru

Information about the authors

Iryna A. Latyshevich – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Alena I. Hapankova – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenagapankova@gmail.com

Nikolay G. Kozlov – D. Sc. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

Anton V. Polkhovsky – Graduate Student. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: antopolx1@mail.ru