



HAL
open science

SYNTACTIC FOAMS AS COMPOSITE MATERIALS FOR HIGH-TECH INDUSTRIES

.G. Gusakova, V.V. Trachevskiy, D. . Shulzhenko, Daniel Grande, . . Fainleib

► **To cite this version:**

.G. Gusakova, V.V. Trachevskiy, D. . Shulzhenko, Daniel Grande, . . Fainleib. SYNTACTIC FOAMS AS COMPOSITE MATERIALS FOR HIGH-TECH INDUSTRIES. *Polymer journal*, 2023, 45 (3), pp.181-194. 10.15407/polymerj.45.03.181 . hal-04298527

HAL Id: hal-04298527

<https://hal.science/hal-04298527>

Submitted on 21 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.181>
УДК 541.64:678.02

К.Г. ГУСАКОВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: polymernano@ukr.net
ORCID: 0000-0002-0827-7042

В.В. ТРАЧЕВСЬКИЙ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: meches49@ukr.net
ORCID: 0000-0002-3916-9116

Д.М. ШУЛЬЖЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: shulzhenko_d@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0002-5406-5235

D. GRANDE,

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne, 2, rue
Henri Dunant, 94320 Thiais, France,
e-mail: grande@icmpe.cnrs.fr
ORCID: 0000-0002-9987-9961

О.М. ФАЙНЛЕЙБ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: fainleib@i.ua
ORCID: 0000-0001-8658-4219

СИНТАКТНІ ПІНИ ЯК КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВИСОКОТЕХНОЛОГІЧНИХ ГАЛУЗЕЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Проаналізовано та узагальнено сучасні уявлення про один із найновіших типів полімерних композиційних матеріалів – полімерних синтактних пінь, які на сьогодні надзвичайно широко використовуються як багатofункціональні матеріали з унікальними властивостями в різноматнітних, у тому числі високотехнологічних, галузях промисловості. Наведено основні класифікації, способи отримання та характеристики різних типів полімерних пінь. При цьому особливу увагу зосереджено на полімерних синтактних піноматеріалах, їхніх структурних особливостях і властивостях. Подано основні типи полімерних матриць і наповнювачів, що використовуються для синтезу термостійких синтактних пінь, визначено вплив складу вихідних композицій, вмісту компонентів і методів формування на морфологічні особливості та фізико-хімічні властивості й області використання композиційних полімерних матеріалів на їх основі для передових високотехнологічних галузей промисловості, зокрема морської та підводної, аерокосмічної, оборонної та транспортної. Огляд охоплює також результати аналізу світових ринків, тенденцій і прогнозування розвитку виробництва та сфер застосування синтактних пінь, особливо на основі термостійких і термореактивних полімерів, їхніх переваг і недоліків. Показано способи модифікування існуючих видів полімерних синтактних пінь з отриманням мультифункціональних матеріалів з поліпшеними характеристиками та окреслено перспективи і напрями подальших досліджень у цій області.

Ключові слова: полімерні піни, синтактні піни, термостійкі полімери, пустотілі скляні мікросфери, зола вилону, алюмосилікатні мікросфери.

Цитування: Гусакова К.Г., Трачевський В.В., Шутьженко Д.М., Grande D., Файнлейб О.М. Синтактні піни як композиційні матеріали для високотехнологічних галузей промисловості. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 3. С. 181—194. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.181>

Вступ

Інтенсивний розвиток науки і техніки сьогодні зумовлює необхідність створення нових багатофункціональних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) із певним заданим комплексом фізико-хімічних і механічних характеристик, які можна контролювано регулювати залежно від потреб кінцевого споживача. Для високотехнологічних галузей промисловості, зокрема аерокосмічної індустрії, мікроелектроніки та електротехніки, приладо- та суднобудування, цінними є насамперед такі властивості ПКМ як високі структурно-механічні характеристики, термо- та теплостійкість, адгезія до різноманітних поверхонь, стійкість до дії агресивних речовин, низьке волого- і водопоглинання при збереженні стабільних експлуатаційних властивостей в широкому діапазоні температур. При цьому надважливою характеристикою залишається вага кінцевих конструкцій з ПКМ [1–3].

Станом на 2020 р. обсяг світового ринку синтактичних пін усіх видів становив 12,56 кт і, за прогнозами, досягне 15,84 кт до 2025 р. при зведеному річному темпі збільшення на 4,8 %. При цьому зростаючий попит очікується саме з боку високотехнологічних галузей промисловості як кінцевого споживача, зокрема морської та підводної, аерокосмічної, оборонної та транспортної [4].

Відомо, що використання ПКМ, наприклад при створенні конструкційних елементів космічної та авіаційної техніки нового покоління, дає змогу зекономити від 5 до 30 % ваги літального апарата. Цього досягають шляхом заміни металевих конструкцій фюзеляжу, крил, хвоста, дверей, салону легшими ПКМ на основі термореактивних і термопластичних полімерних матриць або сумішей на їх основі, наповнених вугле- або скловолокном, а також використання пористих ПКМ, зокрема полімерних пін. При цьому не лише істотно підвищується паливна ефективність, а й збільшується коефіцієнт корисної дії окремих елементів, агрегатів і машин загалом. Хоча металеві та керамічні піни – міцніші, довговічніші та стабільніші за розмірами під дією різних зовнішніх факторів (температура, тиск, навантаження тощо), полімерні піни залишаються найбільш розповсюдженими че-

рез значно меншу вагу та вартість кінцевих конструкцій, невпинне зростання обсягів виробництва полімерів, різноманіття полімерних матриць і комплексів їхніх властивостей, які залежать від хімічної природи складових, структурних особливостей отриманих пін тощо [6].

Основні класифікації полімерних пін

Для систематизації знань і сучасних уявлень про відомі типи та види полімерних пін використовується ряд класифікаційних ознак, зокрема за природою полімерної матриці, способом отримання, формою та розміром пор, анізотропністю структури, ступенем пружності, призначенням тощо [7].

У найбільш загальному вигляді *залежно від матриці, що використовується*, полімерні піни розподіляють на термопластичні і термореактивні. До перших належать піни на основі поліетилену, поліпропілену, полістиролу тощо [8–14]. Такі піни широко використовуються у будівництві і транспортному машинобудуванні, при виробництві пакувальних матеріалів і взуття, товарів широкого вжитку тощо. Проте використання таких матриць у високотехнологічних галузях промисловості дуже обмежене, оскільки полімерна матриця розм'якшується і виріб втрачає форму за порівняно низьких температур [6].

Тому основні зусилля науковців і промислових компаній, що працюють у цьому напрямі, зосереджені на використанні матриць на основі термореактивних полімерів, таких як епоксидні та фенольні смоли, ненасичені поліестери, ціанатні естери [1, 6, 15–17]. Термореактивні смоли характеризуються низькою в'язкістю, контрольованим часом гелеутворення, незначними екзотермічними ефектами в процесі тверднення та низькою усадкою, відмінними адгезією та гідрофобністю, високими термічною та механічною стійкістю, а також стабільністю розмірів полімерних сіток, що формуються при їх полімеризації, в широкому діапазоні температур [15–19]. Крім того, термореактивні полімери менш чутливі до дії розчинників та інших агресивних середовищ, а тому широко використовуються як високіміцні термостійкі елементи різноманітних конструкцій [15–19].

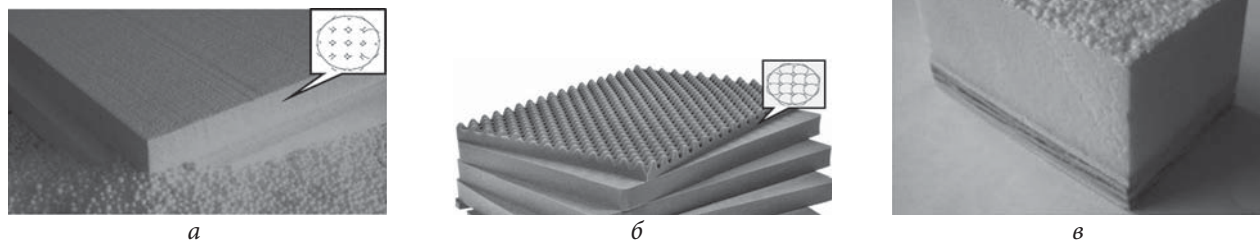


Рис. 1. Приклади промислових зразків полімерних пін з відкритою (а), закритою (б) та змішаною (в) пористою структурою [21–23]

За способом отримання всі полімерні піни умовно поділяють на фізичні та хімічні: в першому випадку піноутворення відбувається внаслідок фізичного наповнення газом в'язкої полімерної матриці з подальшим твердненням останньої за заданих умов (за певної температури, тиску тощо), а в другому – формування структури піни відбувається в результаті хімічних взаємодій між двома та більше компонентами реакційної суміші з виділенням певного газоподібного продукту, який і утворює бульбашкову фазу [19, 20].

На сьогодні найбільш відомий і розповсюджений поділ полімерних пін за характером пористої структури на поро- та пінопласти, тобто піни з відкритими сполученими та закритими ізольованими порами (рис. 1а, б) [19]. Зазвичай останні щільніші та міцніші порівняно з їх аналогами з відкритими порами, мають стабільніші розміри, покращені теплоізоляційні властивості і плавучість, нижчі коефіцієнти вологопоглинання та ін. [7, 15, 19], проте, якщо обидві структури формуються одночасно, утворюються полімерні піни зі змішаною структурою (рис. 1в) [20].

Технологічна простота, комерційна перспективність і поліфункціональність кінцевих виробів зумовили інтенсивний розвиток досліджень із синтезу та властивостей полімерних синтактних пін з 1950-х років, що згодом дало змогу виділити останні в окремий класифікаційний тип полімерних пін. Крім цього виділяють також капілярні (волокнисті) пластики, сітчасті полімерні піни, інтегральні (одно- та багатокомпонентні), полімерні піни зі змішаним типом газоструктурних елементів тощо [7].

Полімерні синтактні піни

Полімерні синтактні піни (ПСП), також відомі як синтактичні (від грецького *syntaktikos*, що означає впорядковану систему) піни або сферопласти, являють собою ПКМ, що складаються з наповнювача (порожністі сфери), диспергованого у полімерній матриці (з'язуючому) (рис. 2) [24–28]. ПСП – це газонаповнені полімери, наповнені частинками полімерні композити, трифазні композити, пінокомпозити та армовані пластики, оскільки порожністі мікросфери можна розглядати як армуючий компонент полімерної матриці, а оболонку мікросфер всередині матриці – третьою фазою [18, 19, 25–28]. Тобто ПСП не відповідають класичному визначенню піни, однак саме під такою назвою вони набули поширення в різних галузях промисловості в усьому світі. Такі композити характеризуються значно меншою вагою і низькою густиною у поєднанні з високими значеннями міцності на розрив та модуля пружності, стійкістю до пошкоджень, покращеними шумо- та теплоізоляцією, плавучістю, розсіюванням енергії та ін. у порівнянні з неспіненими аналогами з того ж матеріалу [6].

Властивості полімерних синтактних піни можна контролювати та задавати в широкому діапазоні, змінюючи їхню структуру (морфологію), а також варіюючи тип і природу наповнювача і полімерної матриці. Незалежне варіювання цих параметрів дає можливість розробляти багатофункціональні ПСП і адаптувати їхні властивості для широкого спектра застосування: від пакувальних матеріалів до складових композиційних елементів типу «сендвіч» у різноманітних елементах

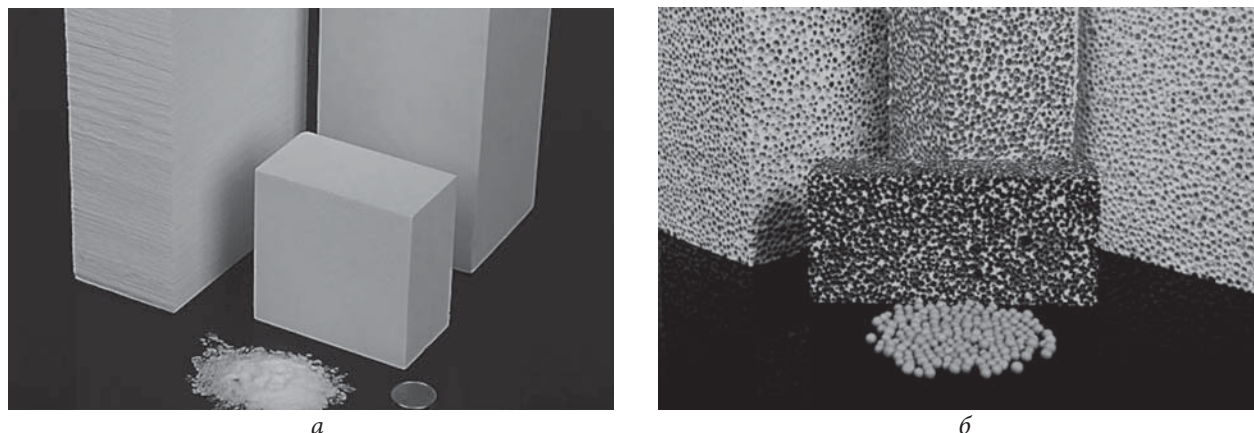


Рис. 2. Зовнішній вигляд ПСП, отриманих з використанням мікросфер (а) та макросфер (б) [21, 22]

аерокосмічних, морських, автомобільних, будівельних та інших конструкцій [1, 5, 6, 15–19].

Проведений літературний пошук лише в електронній базі даних ScienceDirect за словосполученням у назві роботи “polymer(ic) syntactic foam(s)” показав понад 100 публікацій, з яких майже 77 % опубліковані за останні 10 років. Крім того, згідно з даними аналітиків світового лідера – компанії MarketsandMarkets, сукупний середньорічний темп зростання виробництва синтактичних піни і виробів з них становить 5,2 % і в 2025 р. сягатиме 169 млн. дол. США, що зумовлено поширенням застосування синтактичних піни саме у високотехнологічних галузях промисловості, зокрема в модулях плавучості різного обладнання та підводних апаратів для підводних і глибоководних робіт морської галузі, в аерокосмічній, оборонній, автомобільній та транспортній галузях промисловості [4].

Структурні особливості ПСП

Як зазначалося вище, «класичні» ПСП являють собою трикомпонентні системи, які складаються з полімерної матриці, сфер і газу, що міститься всередині мікросфер (рис. 3) [17].

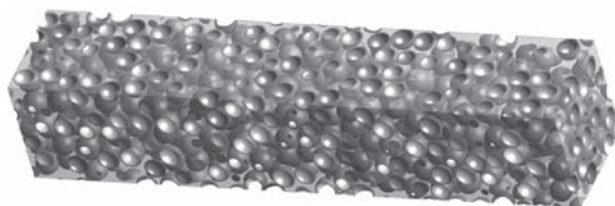


Рис. 3. Тривимірний модель синтактичної піни [17]

Основна технологічна перевага введення сферичних наповнювачів у ПСП пов'язана з невисокими значеннями густини і геометрією сфер. По-перше, є можливість значно знизити загальну густину, а як результат, і вагу виробу з композиційного матеріалу, а по-друге – сферична форма зумовлює появу певних властивостей, відмінних від характеристик інших наповнювачів, а саме: незначний вплив на в'язкість, можливість досягнення високих рівнів наповнення, рівномірний розподіл напружень навколо сферичних включень, відсутність орієнтаційних ефектів. Крім того, порожні сфери характеризуються достатньо високою гідростатичною міцністю і при введенні в матеріал формують регулярну високопористу структуру [6].

При отриманні композиційних матеріалів, у тому числі ПСП, дуже важливо рівномірно розподілити мікросфери в матриці, що визначає кінцеві властивості готових виробів, та максимально наповнити полімерну матрицю мікросферами: чим більше мікросфер у в'язучому, тим легші і дешевші вироби з ПСП.

Згідно з класичними уявленнями про найбільш щільну упаковку сфер у просторі, при максимальному заповненні полімерної матриці сферами однакового розміру можуть утворюватися два типи структур: кубічна та гексагональна (рис. 4).

При цьому у щільноупакованій двофазній синтактичній піні складу «полімер–мікросфера» (рис. 5а), максимальна об'ємна фракція мікросфер у першому випадку не перевищуватиме 0,52, а у другому – 0,74. Такі піни характеризуються відмінними механічними

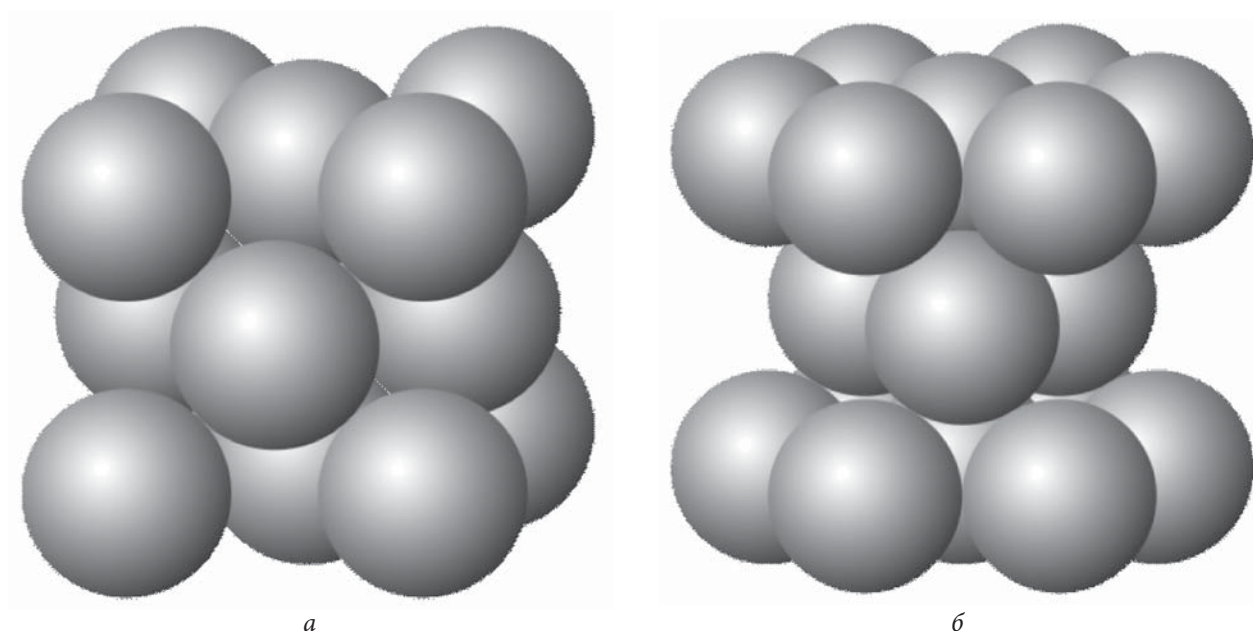


Рис. 4. Кубічна (а) та гексагональна (б) структури упаковки сфер [29]

властивостями, низькими коефіцієнтами волого- та водопоглинання тощо [6, 31].

Цілком зрозуміло, що в реальних системах структура піни набагато менш впорядкована, оскільки залежить не лише від абсолютних розмірів сфер, а й від хімічної природи компонентів, складу композиції, умов синтезу, ступеня диспергування наповнювача в матриці тощо. Так, наприклад, при використанні зразків мікросфер з високим ступенем неоднорідності коефіцієнт пакування може сягати 0,9 [6, 30]. Крім того, при синтезі ПСП найчастіше не-

минуче захоплення повітря, що призводить до формування трифазних систем «полімер–мікросфера–повітря», з утворенням додаткових пустот (дефектів) (рис. 5б), у результаті чого погіршуються механічні властивості синтезованих ПСП. Іноді такі дефекти створюють навісню для зменшення щільності структури, додаткового зниження діелектричної константи та коефіцієнта діелектричних втрат [6, 15, 26].

При цьому сфери в ПСП, зокрема для високотехнологічних галузей промисловості,

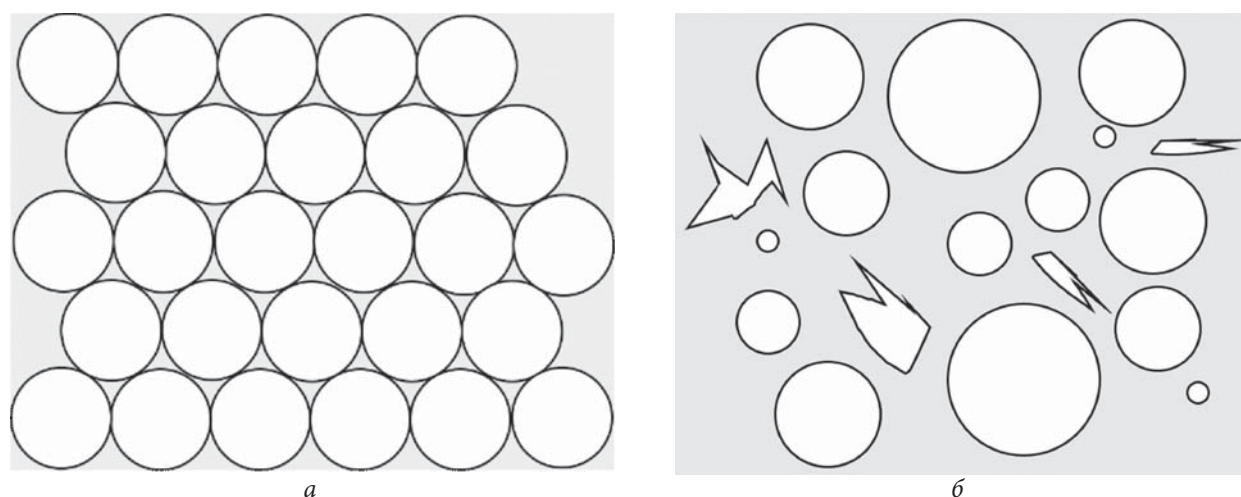


Рис. 5. Схематичне зображення структури щільноупакованої двофазної синтактної піни (а) та реальних ПСП (б) [26]

мають задовольняти ряд додаткових вимог, а саме: міцність, бездефектність, сипучість, вологостійкість, монодисперсність, хімічна інертність, гідролітична стабільність, можливість зміни гранулометричного складу та коефіцієнта заповнення об'єму, в результаті чого формуються легкі міцні гідрофобні теплостійкі ПСП з низькими значеннями діелектричних втрат [17, 20, 24, 30, 31].

Сфери для синтезу ПСП

ПСП можна виготовляти з використанням мікро- та макросфер (рис. 2). Мікросфери (іноді також називаються мікрокапсулами або мікрокульками) являють собою монокомірчасті порожнисті сфери діаметром від 10 до 500 мкм, товщиною стінок 1–4 мкм та насипною густиною 0,07–0,50 г/см³. (рис. 2а). Порожнисті макросфери (рис. 2б), діаметром 1–100 мм і насипною густиною 0,22–0,50 г/см³ ідеально підходять як наповнювачі синтактичних пластиків для виготовлення великих за розмірами та нестандартних легких структур підвищеної плавучості, проте питома міцність ПСП на їх основі значно нижча у порівнянні з міцністю виробів, що виготовляються з використанням мікророзмірних сфер [4, 30, 31]. Густина синтактичних піноматеріалів можна регулювати, змінюючи об'ємну частку або товщину стінок мікросфер, що значно збільшує співвідношення міцності і ваги. Зазвичай, міцність на стискання та модуль пружності синтактичних пінопластів зростають зі зменшенням внутрішнього радіуса сфер [30, 31]. Тому на сьогодні домінуючим типом для створення синтактичних пінів є мікросфери (близько 60 % світового ринку синтактичних пінів), а макросфери «посідають» друге місце [4].

Якщо фізичні властивості порожнистих мікросфер визначаються переважно товщиною стінок і розмірами сфер, а також природою газу, що міститься всередині (повітря, фреон, азот і т.д.), то стійкість до дії хімічних реагентів і температури, ступінь гідрофільності, реакційна здатність та інші хімічні властивості зумовлюються природою матеріалу, з якого вони сформовані [20, 30, 31].

За *хімічною природою мікросфери* поділяють на органічні (полімерні) та неорганічні

(скляні, вуглецеві, алюмосилікатні, керамічні, металеві) [32].

Різноманіття видів полімерних мікросфер, зазвичай, отримують шляхом розпилення розчинів і розтопів олігомерів або полімерів (поліетилену, поліпропілену, полістиролу, поліметилметакрилатів, поліамідів, поліуретанів, поліімідів, ненасичених полієфірних та епоксидних смол тощо) або мікрокапсулюванням [32–34]. Полімерні мікрокульки можуть бути прозорими і непрозорими, кольоровими і флуоресцентними, фосфоресцентними або парамагнітними, що зумовлює спектри можливого використання ПСП. Серед переваг полімерних наповнювачів виділяють також легкість функціоналізації їхньої поверхні, введення барвників або інших добавок, які водночас зі зниженням густини надають специфічні властивості кінцевим виробам із ПСП. Так, наприклад, мікросфери з терморезистивних сечовиноформальдегідних смол порівняно інертні і стійкі до дії води та інших розчинників, а полістирольні мікросфери типу Ділайт відрізняються підвищеною стійкістю до грибкової плісняви, але нестабільні під дією розчинників. Однак низька механічна міцність полімерних сфер (у порівнянні з іншими типами мікросфер), технологічна складність отримання та наразі достатньо висока вартість промислового виробництва зумовлюють обмеженість використання таких сфер для матеріалів і конструкцій з ПСП [32–34].

Мікросфери з металів, які характеризуються високою густиною, непрозорістю, високою тепло- і електропровідністю, монодисперсністю, стійкістю до корозії, часто застосовуються в ПСП як провідні прокладки в лініях з'єднання, в легких підшипниках, гвинтах, напрямних лінійного руху, деталях приладостроювання, хімічній промисловості, металургії [32]. Однак через високу густина металевих мікросфер на сьогодні, особливо у високотехнологічних галузях промисловості, активно використовуються металізовані порожнисті мікросфери, а саме скляні, керамічні або полімерні, вкриті сріблом, нікелем або золотом. Така технологія дає змогу зберегти високі електро- і теплопровідність, каталітичну та електрокаталітичну активність, феромагнетизм та інші важливі характеристики металів з

Таблиця. Хімічний склад мікросфер

Скросфери, % мас.		Ценосфери, % мас.	
SiO ₂	60–80	SiO ₂	55,0–61,0
Na ₂ O	5–16	Al ₂ O ₃	26,0–30,0
CaO	5–25	Fe ₂ O ₃	4,0–10,0
K ₂ O+Li ₂ O	5–16	CaO	2,0–6,0
MgO	0–15	MgO	1,0–2,0
MnO ₂	0–10	Na ₂ O, K ₂ O	0,5–4,0
B ₂ O ₃	0–20	C	< 2,0

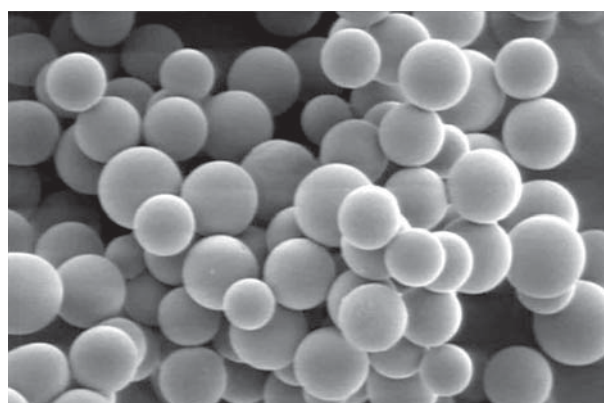
одночасним зменшенням ваги кінцевих конструкцій та елементів [32].

Сферичні керамічні мікросфери, що демонструють довговічність і хімічну інертність у поєднанні з відмінними термічними, механічними та електричними властивостями, використовуються в ПСП переважно для зниження ваги пластиків, резин, смол, цементів, бетонів та ізоляційних покривельних покриттів [32].

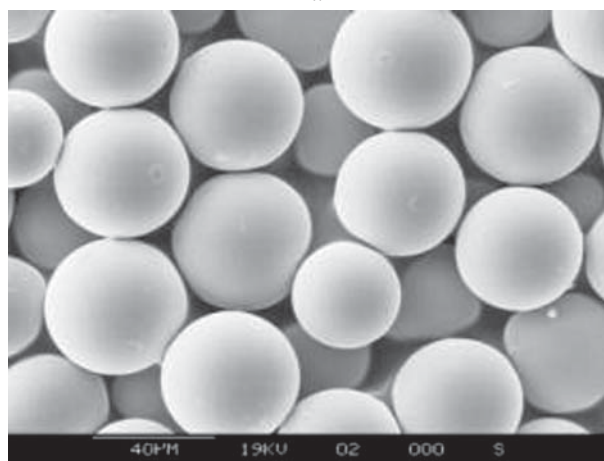
Надлегкі *вуглецеві (графітизовані) мікрокульки* – результат процесу карбонізації з подальшою графітацією порожнистих сфер із фенольних смол за екстремальної температури 2000 °С. Цей тип мікросфер був спеціально розроблений як функціональний наповнювач міцних і стабільних синтактних піл низької густини з високим рівнем термозахисту та ізоляції для авіаційної, морської, автомобільної галузей, а також будівництва, виробництва конструкційних матеріалів з пластиків і пластмас [35]. Останнім часом з'являються і нові підходи до синтезу порожнистих вуглецевих мікросфер, наприклад, шляхом електролітичного перетворення CO₂ у CaCO₃-вмісному розплаві за температури 450 °С, проте це питання залишається малодослідженим на сьогодні [36].

Найбільшого розповсюдження та застосування для формування ПСП набули скляні мікросфери, що мають численні переваги: вони хімічно інертні, оптично прозорі, міцні, стійкі, довговічні, вогнестійкі, стабільні за розмірами навіть за високих температур і «жорстких» умов експлуатації. На сьогодні існує понад 30 типів порожнистих скляних мікросфер, переважна більшість із яких виготовляється з суміші натрій-борсилікатного скла, технологія процесу та джерела сировини – добре відомі в

багатьох країнах світу і давно застосовуються для виготовлення склосфер у крупних промислових масштабах [24, 28, 30, 31]. У поєднанні основних властивостей склосфер із ідеальною сферичністю, відносно низькою густиною, високими показниками міцності при стисканні, стійкістю до корозії навіть за підвищених температур і при екстремальних навантаженнях порожнисті мікрокульки знайшли застосування в багатьох галузях промисловості, зокрема аерокосмічній та оборонній, транспорті, будівництві, біомедицині, виробництві товарів широкого вжитку тощо [37]. За даними Global Market Insights Inc., очікується, що до 2026 р. ринкова вартість порожнистих скляних мікросфер досягне майже 2418,8 млн. дол США, при сукупному середньорічному темпі зростання виробництва на 4,4 % (2020–2026 pp.) [38].



а



б

Рис. 6. Мікрофотографії скляних мікросфер виробництва компанії 3М (а) [40] і ценосфер золи виносу (б) [41]

Завдяки простоті технології отримання та низькій вартості останнім часом набувають поширення також *алюмосилікатні порожнисті мікросфери (ценосфери)*, що отримують при високотемпературному факельному спалюванні вугілля і використовують як наповнювачі композиційних матеріалів у будівництві, зокрема при виготовленні вогнестійких, абразивних високопористих та ізоляційних матеріалів, цементів, полегшених бетонів тощо. Газова фаза, законсервована всередині таких мікросфер, складається в основному з азоту і діоксиду вуглецю. За значень насипної густини 0,35–0,45 г/см³ міцність стиснення ценосфер у 3–10 разів перевищує міцність скляних сфер [39].

Типовий хімічний склад скляних та алюмосилікатних порожнистих мікросфер наведено в таблиці, а на рис. 6 – їхні морфологічні особливості [24].

Значна різниця пружних властивостей скла та полімерів, можливості введення значної кількості наповнювача в матрицю дають змогу змінювати властивості збільшуючи число потенційних областей застосування ПСП зі скляними наповнювачами [30]. Крім того, доступність і наявність на ринку високоякісних кульок різного діаметра з ідеальною сферичністю і монодисперсністю, а також їх вартість зумовлюють широке використання саме порожнистих склосфер для отримання ПСП, у тому числі на основі термореактивних полімерних матриць.

Ще однією важливою особливістю при формуванні синтактичних пін є сумісність порожнистих скляних мікросфер (ПСМ) і полімерної матриці. Синтактна система – це композиція наповненого полімеру з усіма його особливостями, наявністю граничного шару полімеру, впливом поверхні наповнювача на структуру матриці, адгезійними явищами на межі полімер–наповнювач. У дослідженні, що виконувалося в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України [42], для активації поверхні ПСМ було використано фізичне модифікування, а саме обробка мікросфер у газовому розряді. Встановлено, що обробка в низькотемпературній плазмі газового розряду зумовлює зростання поверхневої енергії та формування вільних радикалів у поверхневих шарах, що, в свою чергу, дає змогу

досягнути високого ступеня сумісності поверхні наповнювача з полімером і знизити величину напруження на межі поділу полімер–наповнювач. Існують також інші фізичні способи активації поверхні ПСМ, зокрема застосування різних видів електричних зарядів, проте використання таких способів для синтезу ПСП залишається обмеженим.

Натомість більшого розповсюдження набула хімічна функціоналізація, що полягає в обробці поверхні склосфер органічними сполуками, в результаті чого проявляється спорідненість та/або реакційна здатність наповнювача та полімерної матриці [43–45]. При дослідженні поліетиленової матриці, наповненої борсилікатними мікросферами авторами [46, 47] було виявлено можливість покращення сумісності та міжфазної адгезії між мікросферами та матрицею за рахунок використання компатибілізатора, поліетилену з прищепленим малеїновим ангідридом (PE-g-МАН), у результаті використання якого спостерігалось значне поліпшення експлуатаційних характеристик ПСП.

Тобто модифікація поверхні склосфер покращує міжфазну адгезію за рахунок формування міцного міжфазного зв'язку між полімерною матрицею та мікросферами, сприяючи передаванню навантаження на межі поділу компонентів ПСП. Це – одна з ключових вимог при застосуванні склосфер як наповнювачів у полімерах для отримання синтактичних пін з покращеними механічними та іншими вище згаданими властивостями отримуваних композитів.

Полімерні матриці для синтезу ПСП

Як зазначалося вище, полімерні матеріали, що використовуються як матриці синтактичних пін, можуть бути як термопластичними, так і термореактивними [1, 6, 10, 15, 16, 31, 30].

При створенні синтактичних пін на основі полімерів використовуються три основні методи:

- формування з розчину (для розчинних в органічних розчинниках полімерів);
- формування з розтопу (частіше для термопластичних полімерів);
- *in situ* полімеризація.

При формуванні з розчину ПСМ і полімер змішують у розчиннику, композит ПСМ/полімер формується шляхом осадження або

випарювання розчинника. Добре відомо, диспергування мікросфер у розчиннику простим змішуванням малоефективне, тому формування дисперсії ПСМ часто проводять за допомогою обробки ультразвуком. Для подолання сили зв'язків після змочування порошку необхідні ефективні способи деагломерації та диспергування. Ультразвукова дезінтеграція агломерату в суспензіях дає змогу повністю використовувати потенціал ПСМ. Дослідження на різних дисперсіях агломератів ПСМ за різного вмісту твердої частини продемонстрували значні переваги ультразвуку в порівнянні з іншими технологіями, такими як роторні мішалки, поршневі гомогенізатори, кульові та колоїдні млини.

Формування з розтопу – досить простий метод, який особливо часто використовується для термопластичних полімерних матриць, за якого ПСМ механічно диспергують у полімерній матриці за допомогою змішувача з великою силою зсуву за високої температури. Цей підхід простий та сумісний з існуючими промисловими технологіями. Недоліком цього способу є те, що ступінь диспергування ПСМ у полімерній матриці значно нижчий в порівнянні з попереднім.

У високотехнологічних галузях промисловості, при експлуатації за підвищених температур, тиску, вологості, в агресивних середовищах тощо найчастіше застосовують полімерні матриці на основі реактопластів [17–19]. Оскільки більшість термореактивних полімерів хімічно інертні, нерозчинні у воді та органічних розчинниках, то формування ПСП на їх основі, зазвичай, здійснюється шляхом *in situ* полімеризації, що полягає у диспергуванні ПСП у мономері (олігомері, смолі) з подальшою полімеризацією останнього.

Термореактивні полімери як елементи ПКМ для високотехнологічних галузей промисловості мають значні переваги перед термопластами: ПСП на основі реактопластів часто віддають перевагу зокрема в авіа-, судно-, автомобілебудуванні та інших секторах, де критичним параметром є співвідношення міцності і ваги у поєднанні з хімічною та термічною стійкістю, відмінними механічними властивостями та стабільністю розмірів у широкому діапазоні температур.

Зазвичай, істинна густина мікросфер, що

використовуються в термореактивних ПСП, становить 0,15–0,80 г/см³, тоді як густина матриці становить 1,0–1,3 г/см³. Полегшення конструкцій шляхом введення значної кількості наповнювача низької густини в термореактивну матрицю дає змогу зменшити вагу апарата і, в свою чергу, покращити маневреність, збільшити дальність польоту, вантажопідйомність, підвищити швидкість літака, морського судна, наземного транспорту.

Термореактопласти мають значні переваги перед термопластами і з погляду умов отримання ПСП, які дають змогу уникнути руйнування мікросфер у процесі синтезу, а саме «м'якого» змішування з термореактивними прекурсорами завдяки низькій в'язкості останніх [24]. Зазначені переваги зумовлюють зростання попиту на такі ПСП у світі протягом останніх років, прогнозується також істотне підвищення вартості полімерних синтактичних піни на основі термореактивних полімерів, що підтверджує нагальність і зацікавленість у дослідженнях у цьому напрямі вчених і промислових компаній світу [4].

Найбільш розповсюдженими термореактивними полімерами, що використовуються для отримання ПСП, є епоксидні смоли, полімери на основі фенолів, бензоксазінів, ціанатних естерів тощо, а наповнювачами найчастіше бувають скляні порожнисті мікросфери та ценосфери золи виносу. Наприклад для ПКМ глибоководних суден як полімерну матрицю використовують переважно епоксидні смоли, а для мілководних – дешевші поліетерні та фенолформальдегідні смоли [6, 17].

На епоксидні смоли на основі дигліцидилового естеру бісфенолу А припадає близько 85 % світового виробництва конструкційних елементів. Бісфенольні, новолачні та інші конструкційні епоксидні смоли мають високі міцність і жорсткість, термічну стабільність, опір повзучості, водостійкість і незначну усадку [15–19]. Залежно від типу використаної епоксидної смоли та обраного режиму тверднення температура склування епоксидної синтактичної піни може змінюватися від 80 до 200 °С. Синтактичні піни з епоксидною полімерною матрицею застосовуються в глибоководних і космічних апаратах, літаках, дистанційно керованих транспортних засобах, снігових лижах, футбольних м'ячах, теплоізоляційних матеріалах

підводних трубопроводів тощо [6, 16–19, 47]. Обмежує використання епоксидних матриць недостатньо висока стабільність за підвищених температур (> 175 °C). За високих температур використовуються високоефективні термореактивні бісмалеїміди, ціанатні смоли та ін. [15]

Поліімідні синтактні піни з кремнеземними мікрокульками проявляють хороші електричні і механічні властивості та використовуються для герметизації електричних пристроїв [48]. Вони надзвичайно механічно стійкі за підвищених температур. Обмеження застосування таких ПСП полягають у тому, що усадка в процесі тверднення сягає 20 %, а процес тверднення довготривалий та супроводжується виділенням токсичних і легкозаймистих газів (оцтова кислота, оцтовий ангідрид тощо) [15].

Полібензімідазолні піни з фенольними або скляними мікросферами характеризуються високою термостійкістю, механічною стабільністю (до $T=350$ °C), негорючістю (початок втрати ваги відбувається за $T\sim 600$ °C). Такі полімерні матриці мають низьку теплопровідність, високий показник співвідношення міцності і ваги та відмінні абляційні характеристики. Цей матеріал можна інтегрувати в різні структури за допомогою відносно простих технологій виробництва. Крім того, полібензімідазоли мають потенціал для використання в теплозахисних матеріалах, а низька діелектрична проникність, мала вага та стабільні теплові характеристики ідеально підходять для їх застосування в обтічниках. Проте наявність пористої структури та, як наслідок, можливої вологи вносять певні обмеження у використання таких ПСП [15].

Термореактивні смоли на основі фенолів використовуються у вогнестійких синтактних пінах. У разі пожежі ця піна генерує невелику кількість полум'я, диму та не виділяє токсичних газів. Протягом останніх років фенольні ПСП широко застосовуються також у морській та нафтогазовій промисловості як високо вогнестійкі, теплоізоляційні покриття і конструкції. Вони мають низьку теплопровідність і високий коксовий залишок, які необхідні для хорошої абляції [50]. Фенольні ПСП використовуються для теплового захисту вікидів, що повертаються в атмосферу, і для захисту конструкцій від екстремального теплового

потоків вихлопних газів ракет. Небажану крихкість фенольних пін можна помітно поліпшити введенням порожнистих мікросфер [51].

Ще одним не менш перспективним і важливим представником термореактивних полімерних матриць мультифункціональних ПСП для високотехнологічних галузей промисловості є ціанатні естери. Високі температура склування 250–300 °C, міцність на руйнування, механічна, термічна і хімічна стійкість у широкому діапазоні температур, волого- та вогнестійкість, висока адгезія до різних поверхонь зі збереженням низьких тепло- та електропровідності й стабільності розмірів – ключові переваги ціанатної смоли при застосуванні, зокрема в аерокосмічній галузі, а в поєднанні з низькою щільністю синтактних пін – це одні з кращих матеріалів для створення міцних структур низької щільності [15–18].

На сьогодні існує лише декілька публікацій із синтезу та дослідження поліціануратних ПСП, перша з яких опублікована лише в 2005 р. [52]. Пізніше John зі співавторами опублікували серію робіт з дослідження синтактних пін на основі ціанатних естерів і впливу різних параметрів на структуру та механічні властивості отриманих матеріалів [53–57]. Було виявлено, що введення скляних порожнистих мікросфер у цілому зумовлює істотне зниження густини кінцевого матеріалу, покращення механічних властивостей та термостійкості кінцевих матеріалів. Проте морфологічні дослідження (СЕМ) показали, що під час змішування олігомеру з мікросферами внаслідок захоплення повітря утворюються додаткові пустоти, а при отриманні зразків на стадії пресування відбувається руйнування деяких мікрокульок, що негативно позначається на міцності синтезованих зразків піни [53–55].

Висновки та майбутні перспективи

Проведений огляд сучасних досягнень в області синтезу та дослідження полімерних синтактних піни показав перспективність й необхідність подальших досліджень і розробок у цьому напрямі. Виявлено, що переважна більшість відомих видів полімерних синтактних піни формується з використанням порожнистих склосфер, що зумовлено перевагами їхньої геометричної форми. Встановлено, що

властивості полімерних синтактних пін можна контролювано регулювати в широких межах, змінюючи типи (термопластична, терморективна або комбінація обох за різних співвідношень) і хімічну природу полімерної матриці та/або мікросфер (модифіковані або немодифіковані; металічні, керамічні, полімерні або скляні сфери різних розмірів і густини), що використовуються, спосіб отримання, склад вихідної композиції тощо. Варіювання цих параметрів уможливує розробку мультифункціональних полімерних синтактних пін і адаптування їхніх властивостей для конкретних цілей.

Адаптивність – одна з найбільших переваг матеріалів із синтактних пін [6]. Часто одна синтактна піна сама по собі виконує більше однієї функції, таким чином, ведучи себе як мультифункціональний матеріал, необхідний для багатьох структурних, теплових та електромагнітних застосувань, починаючи від побутових до високотехнологічних електронних, аерокосмічних і оборонних. Нові інженерні концепції, зокрема легке самовідновлення,

дають можливість для розширеного застосування цих систем [6, 15, 58].

Одним із додаткових способів поліпшення експлуатаційних характеристик полімерних синтактних пін є використання модифікованих скляних порожнистих мікросфер, багатофункціональне армування пін наповнювачами (одностінними та багатостінними вуглецевими нанотрубками, монтморилонітом, нановолокнами), введенням різноманітних добавок, пластифікаторів, зміцнювачів, формуванням синтактних пін з сумішею полімерів і т.д. [57–61].

Маючи низьку насипну щільність, синтактні піни на основі термостійких і терморективних полімерів можуть проявляти значну міцність (понад 2 МПа) та чудову термічну стійкість до температури 600 °С, що робить їх привабливими для застосування у високотехнологічних галузях промисловості як надлегких термо-, тепло-, волого- і вогнестійких полімерних композитів, здатних до тривалої експлуатації за екстремально «жорстких» умов.

REFERENCES

1. Dzhura Ye.O. Polimerni kompozytsiyni materialy v raketno-kosmichniy technitsi. Kyiv: Vyscha osvita, 2003: 399.
2. Zhang X., Ya B., Huang B., Zhou B., Pei L., Jia F. Study on preparation and properties of carbon nanotubes/hollow glass microspheres/epoxy syntactic foam. *J. Polym. Eng.*, 2017, **37**, no. 1: 93–98. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0001>.
3. Li H., Wang N., Han X., Fan B.; Feng Z.; Guo S. Simulation of thermal behavior of glass fiber/phenolic composites exposed to heat flux on one side. *Materials*, 2020, **13**, no. 2: 421. <https://doi.org/10.3390/ma13020421>.
4. Syntactic foam market [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/syntactic-foam-market-49852579.html?gclid=CjwKCAiA0JKfBhBIEiwAPhZXD_F12ILSMMdRC2QUaA0BCEyGd4PmrUNW53mB1x3UOB4W-2y0Pu6KnhoC00cQAvD_BwE#, 2023.
5. Kiva D.S. Etapy stanovleniya i nachala razvyornutoho primeneniya polimernykh kompozitsionnykh materialov v konstruktivnykh passazhirskikh i transportnykh samolyotov (1970–1995 gg) Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnolohiya, 2014, **6**: 5–16. Rezhim dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/aktit_2014_6_3.
6. Sankaran S., Ravishankar B., Sekhar K., Dasgupta, S., Jagdish Kumar M.N. Syntactic foams for multifunctional applications. In book: *Composite Materials*. K. Kar (Ed.), Berlin: Springer, 2007:282–310. ISBN 978-3-662-49512-4. https://doi.org/10.1007/978-3-662-49514-8_9.
7. Fainleib A., Purikova O., Grigoryeva O., Bardash L., Bismark A. O sovremennoy klassifikatsiyi i sposobah polucheniya polimernykh pen. *Polimerizovannyye vysokokontsentrirrovannyye emulsii*. *Polimernyi zhurnal*, 2012, **34**, no. 4: 315–328.
8. Pat 3558532 USA. IC7 C08J9/0095 Method for making ethylene polymer foams. D. J. Sundquist, N. W. Howell. Publ. 26.01.1971.
9. Knotek V., Ďurovič M., Kučerová I. The effect of synthetic polymer foams on cellulosic material degradation. *Materials*, 2023, **16**: 1210. <https://doi.org/10.3390/ma16031210>.
10. Klempner D., Sendjarevic V. *Polimeric foams and foam technology / 2nd edition*. Hanser Verlag Munich, 2004: 603. ISBN 978-1569903360.
11. Rätzsch M., Bucka H., Panzer U. Polypropylene foams. In book: *Polypropylene. Polymer Science and Technology/ J. Karger-Kocsis (Ed)*, Dordrecht: Springer, 1999: 635–642. ISBN 978-94-010-5899-5. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_86.
12. De Sousa Pais M., Velasco J.I. Foamed polypropylene for industrial applications. In book: *Polypropylene: synthesis, applications and environmental concerns/ Ed.: Nova Science Publishers: New York, USA, 2013: 285–319*. ISBN978-1-62417-142-0.

13. Schüler F., Schamel D., Salonen A., Drenckhan W., Gilchrist M.D., Stubenrauch C. Synthesis of macroporous polystyrene by the polymerization of foamed emulsions *Angew. Chem. Ed.*, 2012, **51**, no. 9: 2213–2217. <https://doi.org/10.1002/anie.201107806>.
14. Pat WO №2006077395A1 IC7 C08J9/122 Polyamide foams, process to make them and applications thereof. P. Jacobs, N. Witten. Publ. 27.07.2006.
15. Handbook of thermoset plastics (3rd Ed) / Ed Hanna Dodiuk. Sidney H. Goodman, Elsevier, 2014: 768. ISBN: 9781455731077. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-09694-1>. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-09694-1>.
16. Afolabi L.O., Ariff Z.M., Hashim S.F.S., Alomayri T., Mahzana S., Kamarudin K.-A., Muhammad I.D. Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, 2020; **9**, no. 5:10698–10718. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.074>.
17. Salleh Z. Characterization of syntactic foams for marine applications: diss. doctor of philosophy. / University of Southern Queensland, Toowoomba, 2017: 230.
18. Structural health monitoring of aerospace composites/ Ed V.Giurgiutiu, Elsevier, 2015: 457. ISBN978-0-12-409605-9. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-07213-4>.
19. Belarbi A., Dawood M., Acun B. Sustainability of fiber-reinforced polymers (FRPs) as a construction material, Chapter 20. In book: Sustainability of construction materials (2nd Ed) J. M. Khatib (Ed.) Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Elsevier, 2016: 521–538. ISBN: 9780081009956. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100370-1.00020-2>.
20. Berlin A.A., Shutov F.A. *Chimiya i tekhnologiya hazonapolnennykh vysokopolimerov*. Moskva: Nauka, 1980: 540.
21. *Kompaniya «Alta-Profil Ukraina»* [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://alta-profil.ua/poleznoe/energy/penoplast-kak-uteplitel/>.
22. *Kompaniya «Pelican Products Inc.»* [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://pelishop.com.ua/1731-komplekt-zapasnyh-prokladok-iz-vspenennogo-materiala-5-sht>.
23. Skilky sokhne montazhna pina - vid choho zalezhyt zastyhannia. [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://jak.koshachek.com/articles/skilki-sohne-montazhna-pina-vid-chogo-zalezhit.html>.
24. Hollow glass microspheres for plastics, elastomers, and adhesives compounds / B. Yalcin, S.E. Amos (Ed.). – Oxford: Elsevier, 2015: 234. ISBN 978145572.
25. Koopman M., Chawla K.K., Carlisle K.B., Gladysz G.M. Microstructural failure modes in three-phase glass syntactic foams. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**: 4009–4014. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7601-9>.
26. Gladysz G., Perry B., Mceachen G., Lula J. Three-phase syntactic foams: structure-property relationships. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**: 4085–4092. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7646-9>.
27. Wouterson E., Boey F.Y.C., Hu X., Wong S.-C. Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: effect of foam microstructures. *Compos. Sci. Tech.*, 2005, **65**, no. 11: 1840–1850. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.03.012>.
28. Yung K.C., Zhu B.L., Yue T.M., Xie C.S. Preparation and properties of hollow glass microsphere-filled epoxy-matrix composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, **69**: 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.014>.
29. *Difference Between FCC and HCP*. [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://www.differencebetween.com/difference-between-fcc-and-hcp/>.
30. Shutov F.A. Syntactic polymer foams. *Chromatography/Foams/Copolymers. Advances in Polymer Science*, 1986, **73/74**: 63–123. https://doi.org/10.1007/3-540-15786-7_7.
31. Berlin A.A., Shutov F.A. *Uprochnennyye hazonapolnennyye plastmassy*. Khimiia, 1980: 222.
32. *Cospheric LLC*. [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://microspheres.us/materials-for-microspheres/>.
33. Duraikkannu S. L., Castro-Muñoz R., Figoli A. A review on phase-inversion technique-based polymer microsphere fabrication. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 2021, **40**: 100329. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100329>.
34. Pinkl S., Herwijnen H. W. G., Veigel S., Gindl-Altmutter W., Riegler M. Urea-formaldehyde microspheres as a potential additive to wood adhesive. *J. Wood Sci.*, 2018, **64**: 390–397. <https://doi.org/10.1007/s10086-018-1717-9>.
35. *Kompaniya «SGL Carbon»*. [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigratherm-graphitized-microballoons/>.
36. Deng B., Mao X., Xiao W., Wang D. Microbubble effect-assisted electrolytic synthesis of hollow carbon spheres from CO₂. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**: 12822–12827. <https://doi.org/10.1039/C7TA03606J>.
37. *Zhengzhou hollowlite materials co., ltd.* [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://en.hollowlite.com/products/Hollow-Glass-Sphere.html>, 2022.
38. *Kompaniya «Global Market Insights»* [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://www.asdreports.com/market-research-report-603958/hollow-glass-microspheres-market-size>, Hollow Glass Microspheres Market Size, 2020.
39. Myroniuk I.F., Tatarchuk T.R., Vasylieva H.V., Yaremyi I.P., Mykytyn I.M. *Morfologiya, fazovi sklad ta radiolohichni vlastyvoli zoly vynosu Burshtynskoi teplovoi elektrostantsii. Fizyka i khimiia tverdoho tila*, 2018, **19**, no. 2: 171–178.

- Rezhim dostupu: <http://hdl.handle.net/123456789/593>. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.171-178>.
40. *Kompaniya «Geocoon Products»* [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://www.indiamart.com/proddetail/hollow-glass-microspheres-k-15-12723014448.html>.
 41. *Kompaniya «Bariteworld»* [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <https://bariteworld.com/industrial-minerals-products/cenospheres/>.
 42. *Mamunya E. P., Davidenko V. V., Lebedev E. V., Budakova F. H., Donskoy A. A.* Mekhanicheskiye svoystva vysokonapolnennykh sintaktnykh kompozitsiy, soderzhashchikh napolnitel', aktivirovanny v vysokochastotnom razryade. *Kompozitsionnyye polimernyye materialy*, 1988, **36**: 26–29. <https://doi.org/10.3406/igram.1988.2066>.
 43. *Arslan G., Gunduz M. O. B., Zhang X. L., Ersoz M.* Surface modification of glass beads with aminosilane monolayer. *Turk. J. Chem.*, 2006, **30**, no. 2: 203–210. Available at: <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol30/iss2/8>.
 44. *Mutua F. N., Lin P., Koech J. K., Wang Y.* Surface modification of hollow glass microspheres. *Materials Sciences and Applications*, 2012, **3**, no. 12: 856–860. <https://doi.org/10.4236/msa.2012.312125>.
 45. *Kutelova Z., Mainka H., Mader K., Hintz W., Tomas J.* Glass spheres: functionalization, surface modification and mechanical properties. *Surface Effects in Solid Mechanics. Advanced Structured Materials*, 2013; **30**: 95–104. https://doi.org/10.1007/978-3-642-35783-1_8.
 46. *Ashton-Patton M.M., Hall M.M., Shelby J.E.* Formation of low density polyethylene/hollow glass microspheres composites. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**, no. 6-7: 615–619. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.058>.
 47. *Patankar S.N., Kranov Y.A.* Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability. *Mater. Sci. Eng., A*, 2010, **527**, no. 6: 1361–1366. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.019>.
 48. *Gupta N., Zeltmann S.E., Shunmugasamy V.C., Pinisetty D.* Applications of polymer matrix syntactic foams. *JOM*, 2014, **66**, no. 2: 245–254. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0796-8>.
 49. *Calahorra A., Gara O., Kenig S.* Thin film parylene coating of three-phase syntactic foams. *J Cell Plast.*, 1987, **23**, no. 4:383–398. <https://doi.org/10.1177/0021955X8702300402>.
 50. *John B., Nair C. P. R., Ninan K. N.* Low-density phenolic syntactic foams: processing and properties. *Cell Polym.*, 2007; **26**, no. 4:229–244. <https://doi.org/10.1177/026248930702600401>.
 51. *Okuno K., Woodhams R. T.* Mechanical properties and characterization of phenolic resin syntactic foams. *J Cell Plast.*, 1974, **10**, no. 5: 237–244. <https://doi.org/10.1177/0021955X7401000506>.
 52. *Sankaran S., Ravishankar B.N., Ravisekhar K., Kumar M.N.J* In: Proceedings of ISAMPE national conference on composites, INCOM-4. Amrita Vishwa Vidyapeetham, Coimbatore, India, Dec.2005.
 53. *John B., Nair C. P. R., Devi K. A., Ninan K. N.* Effect of low-density filler on mechanical properties of syntactic foams of cyanate ester. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**:5398–5405. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0778-0>.
 54. *John B., Nair C. P. R., Ninan K.N.* Tensile and flexural properties of glass-fibre-reinforced cyanate ester syntactic foams. *Polym. Polym. Compos.*, 2008, **16**, no. 7: 431–438. <https://doi.org/10.1177/096739110801600704>.
 55. *John B., Nair C. P. R., Mathew D., Ninan K. N.* Foam sandwich composites with cyanate ester based syntactic foam as core and carbon-cyanate ester as skin: Processing and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**: 1366–1374. <https://doi.org/10.1002/app.28658>.
 56. *Wang J., Liang G., He S., Yang L.* Curing behavior and mechanical properties of hollow glass microsphere/bisphenol A dicyanate ester composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **118**, no. 3: 1252–1256. <https://doi.org/10.1002/app.32446>.
 57. *John B., Nair C.P.R., Ninan K.N.* Effect of nanoclay on the mechanical, dynamic mechanical and thermal properties of cyanate ester syntactic foams. *Mater. Sci. Eng., A*, 2010, **527**: 5435–5443. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.016>.
 58. *Afolabi O., Ariff Z.M., Hashim S.F.S., Alomayri T., Mahzan S., Kamarudin K.-A., Muhammad I.D.* Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, **9**, no. 5: 10698–10718. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.074>.
 59. *Guzman M. E., Rodriguez A. J., Minaie B., Violette M.* Processing and properties of syntactic foams reinforced with carbon nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **124**: 2383–2394. <https://doi.org/10.1002/app.35283>.
 60. Pat 8288454B2 USA IC7 C08K7/26. Polymeric compositions containing microspheres. T.M. Keller, M. Laskoski, . M.K. Kolel-Veetil. Publ.16.10.2012.
 61. *Yuan L., Huang S., Gu A., Liang G., Chen F., Hub Y., Nutt S.* A cyanate ester/microcapsule system with low cure temperature and self-healing capacity. *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **87**, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.08.005>.

Received 05.06.2023

K.G. Gusakova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

e-mail: polymernano@ukr.net

V.V. Trachevskyi,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

e-mail: meches49@ukr.net

D.M. Shulzhenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

e-mail: shulzhenko_d@nas.gov.ua

D. Grande,

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

e-mail: grande@icmpe.cnrs.fr

O.M. Fainleib,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

e-mail: fainleib@i.ua

SYNTACTIC FOAMS AS COMPOSITE MATERIALS FOR HIGH-TECH INDUSTRIES

The present review introduces the analysis and gathering modern ideas about the novel polymer composites, namely polymer syntactic foams, known as extremely widely used multifunctional materials with unique properties that meet the requirements of advanced high-tech industries. The main classifications, methods of synthesis and characterization of various types of polymer foams were summarized. Special attention has been paid to structural features and properties of polymer syntactic foams. The main types of polymer matrices and fillers used for synthesis of thermosetting syntactic foams were characterized in details. The influence of initial composition and fabrication techniques applied on morphology, physical-chemical properties and application of composite materials comprising polymer syntactic foams in high-tech industries such as marine and underwater, aerospace, defense and transport has been also established. The review also highlights the analysis of world markets, trends and forecasting the further development of syntactic foams, especially high-performanced ones, disclosing their advantages and disadvantages. Presumable ways of modification of the existing types of polymer syntactic foams as well as perspectiveness of further progress in this research area to obtain the improved high-performance materials are also outlined.

Key words: polymer foams, syntactic foams, thermosets, hollow glass microspheres, fly ash, aluminosilicate microspheres.