

УДК 51-72:519.688

EDN: PRYMJX

© С. В. Мякин, Н. А. Бубис, Л. М. Кузнецов, А. Ю. Шмыков, 2026

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА ИХ СТРУКТУРЫ

Особенности микроструктуры композитов на основе олигомерного диизоцианата с различным содержанием субмикронных частиц сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария (BaTiO_3) изучены посредством расчета фрактальных характеристик по данным анализа электронных микрофотографий. Установлена критическая концентрация наполнителя около 30 об.%, при превышении которой происходит резкое снижение фрактальной размерности и рост лакунарности структуры композитов в результате агломерации частиц наполнителя, что соответствует резкому снижению диэлектрической проницаемости и росту диэлектрических потерь композитов. Дальнейшее увеличение содержания BaTiO_3 приводит к росту фрактальной размерности вследствие упорядочения взаимного расположения образующихся ассоциатов.

Ключевые слова: композиты, микроструктура, диизоцианат, титанат бария, диэлектрическая проницаемость, фрактальная размерность, лакунарность, электрохроматография

ВВЕДЕНИЕ

Разработка композиционных материалов с заданными диэлектрическими свойствами необходима для изготовления защитных диэлектрических слоев в различных электронных устройствах, включая суперконденсаторы, дисплеи, а также функциональных слоев сорбентов в капиллярных колонках и микрофлюидных чипах, обеспечивающих эффективное разделение компонентов в электромигационных методах анализа [1–3].

Для управления электрическими свойствами композитов необходима оптимизация как их состава, так и структуры, характеризующейся взаимным расположением компонентов, т.е. особенностями распределения частиц наполнителя в матрице. Как правило, наилучшие целевые свойства композитов достигаются при наиболее равномерном или упорядоченном распределении наполнителя. Это обусловлено особенностями микроструктуры рассматриваемых композитов, включающих последовательно или параллельно соединенные друг с другом компоненты, резко различающиеся по своим электрическим свойствам, вследствие чего диэлектрические свойства материала могут подчиняться как аддитивным, так и обратно пропорциональным зависимостям и определяются не только количественным соотношением между компонентами, но и характером межфазных границ и контактов между ними. Подобные зависимости ранее [4–7] наблюдались для композитов

на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта с титанатом бария BaTiO_3 , модифицируемым различными микродобавками (дисперсными оксидами, фуллеренолом, графеном, нанотрубками), способствующими усилению межфазных взаимодействий между компонентами. При этом экстремальный рост диэлектрической проницаемости коррелировал с содержанием специфических поверхностных центров на поверхности наполнителя, способных к взаимодействию с полимерной матрицей, предотвращающему агрегирование частиц наполнителя и обеспечивающему повышение однородности материала.

В связи с этим важной задачей является исследование микроструктуры композитов, необходимым методом для которого является электронная микроскопия, а также сравнительный анализ полученных данных с сопоставлением расположения компонентов. Параметрами, количественно определяющими распределение наполнителя в матрице, являются фрактальные характеристики, такие как фрактальная размерность, отражающая степень самоподобия структуры и плотность упаковки, и лакунарность, характеризующая неоднородность структуры.

В данной работе была изучена микроструктура композитов на основе олигомерного диизоцианата, применяемых в качестве модельных неподвижных фаз (сорбентов) в электрохроматографических капиллярных колонках и микрофлюидных чипах благодаря повышенной способности

к селективному разделению анализируемых компонентов и регулированию скорости электроосмотического потока, высокой стабильности в широком диапазоне условий эксплуатации, высокоразвитой поверхности и возможности регулирования химического состава поверхности в широких пределах [8, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серию исследуемых композитов получали диспергированием субмикронных (500 ± 20 нм) частиц BaTiO_3 (US Research Nanomaterials, Inc. Houston, TX, USA, диэлектрическая проницаемость ε около 4000) в матрице олигомерного диизоцианата (Crosslinker CX-100, Cytec, USA, молекулярная масса $M_n \sim 1500$, содержание изоцианатных групп 5.6%) в количестве 10, 20, 30, 40 и 50 об.% относительно объема изоцианата в реакционной смеси. Полученные композиции наносили на подложки из полидиметилсилоксана (ПДМС) (Sylgard-184, Dow Corning) размером 10×10 мм и толщиной 4 мм через фильеру с последующей сушкой при температуре 50°C в течение 60 мин.

Затем на слои композита толщиной 0.2–0.25 мкм наносили электроды из контактола серебряного (токопроводящий клей), после чего измеряли емкость (C) и тангенс диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) полученных образцов с помощью измерителя иммитанса E7-20 (МНИПИ, Минск, Беларусь) при частоте 1 кГц. Диэлектрическую проницаемость рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S},$$

где C — измеренная емкость конденсатора, d и S — соответственно толщина слоя композита и площадь поверхности электрода, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная. Погрешности определения величин ε и $\text{tg}\delta$ по усредненным данным измерений для 3–5 электродов, нанесенных на поверхность каждого из исследуемых образцов, не превышают соответственно 15 и 10%.

Микроструктуру полученных композитов исследовали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа Leica TCS SP5 (Leica Microsystems). Полученные микрофотографии использовали для расчета фрактальных характеристик методом разбиения на квадратные сегменты с подсчетом числа частиц наполнителей в каждой из них (box counting) [6] с использованием программы ImageJ с приложением FracLac по следующему алгоритму.

1. Разбиение исходной микрофотографии (500×500 мкм) на 25 квадратных ячеек размером 100×100 мкм с последующей бинаризацией изображения и подсчетом числа центров масс частиц в каждой ячейке.

2. Расчет среднего числа центров масс частиц наполнителя $\bar{x}$ в анализируемых ячейках

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i)}{n}, \quad (1)$$

где x_i — число центров масс частиц в каждой из ячеек, n — число ячеек.

3. Расчет стандартного квадратичного отклонения в рассматриваемом массиве относительно данного среднего значения

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (2)$$

4. Расчет лакуарности Δ — параметра, характеризующего неоднородность распределения частиц наполнителя в полимерной матрице

$$\Delta = \left(\frac{\sigma}{\bar{x}} \right)^2. \quad (3)$$

Снижение величины данного параметра соответствует повышению однородности распределения наполнителя в матрице.

5. Разбиение исходной микрофотографии на квадратные ячейки с последовательным уменьшением их размера ε с заданным шагом.

6. Построение зависимостей числа ячеек N , в которые попадает хотя бы один центр масс анализируемых частиц титаната бария, от размера ячеек ε в двойных логарифмических координатах, т.е. $\lg N = f(\lg \varepsilon)$, что позволяет линеаризовать рассматриваемую зависимость, приводя ее к виду

$$\lg(N) = -D \lg \varepsilon + k, \quad (4)$$

где k — коэффициент.

На основе (4) можно рассчитать фрактальную размерность D как модуль углового коэффициента, определяемого методом линейной аппроксимации. Фрактальная размерность характеризует плотность упаковки частиц, приближаясь к 2 по мере ее повышения на плоскости или к 3 в трехмерном пространстве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости диэлектрических свойств композитов от содержания титаната бария приведены на рис. 1. Полученные результаты показывают

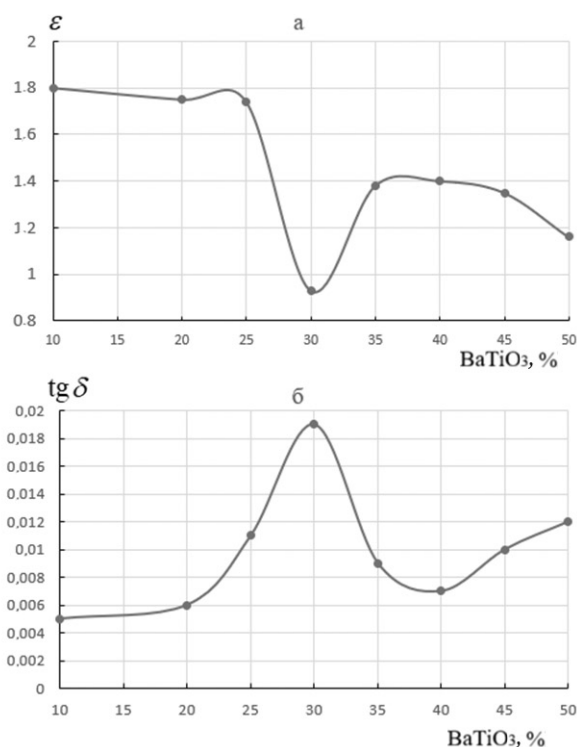


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) композитов от содержания титаната бария

а

б

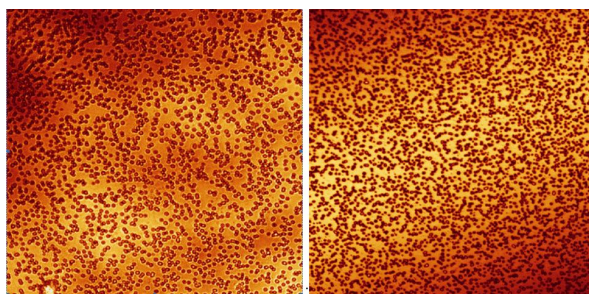


Рис. 2. Микрофотографии образцов композитов на основе полимерной матрицы диизоцианата с содержанием BaTiO₃: 10 (а), 20 (б) об.%

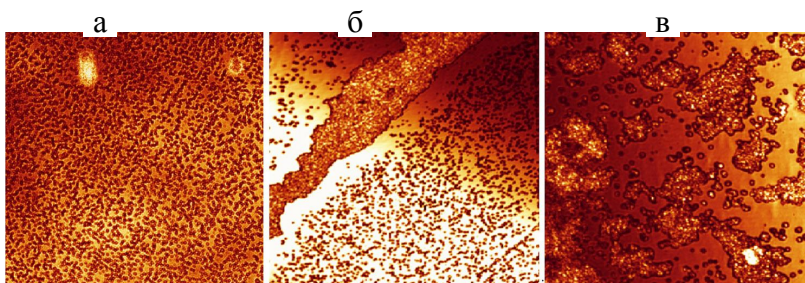


Рис. 3. Микрофотографии образцов композитов на основе полимерной матрицы диизоцианата с содержанием BaTiO₃: 30 (а), 40 (б), 50 (в) об.%

взаимно противоположный осциллирующий характер изменения диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь с отчетливым минимумом ϵ и максимумом $\text{tg} \delta$ при содержании BaTiO₃ 30% масс. Микрофотографии образцов слоев полученных композитов приведены на рис. 2, 3. Размер кадров 500×500 мкм.

Сопоставление полученных результатов показывает рост однородности композитов до 20 об.% с последующим ее снижением вследствие агрегирования частиц наполнителя. При содержании титаната бария 30 об.% наблюдается образование цепочечных структур различной протяженности и разветвленности, а при 40 об.% начинается формирование крупных ассоциатов.

Результаты расчета фрактальных характеристик композитов (рис. 4) показывают, что при превышении критической концентрации титаната бария, составляющей 30 об.%, происходит резкое снижение фрактальной размерности вплоть до минимума при 40 об.% в сочетании с ростом лакуарности структуры композитов.

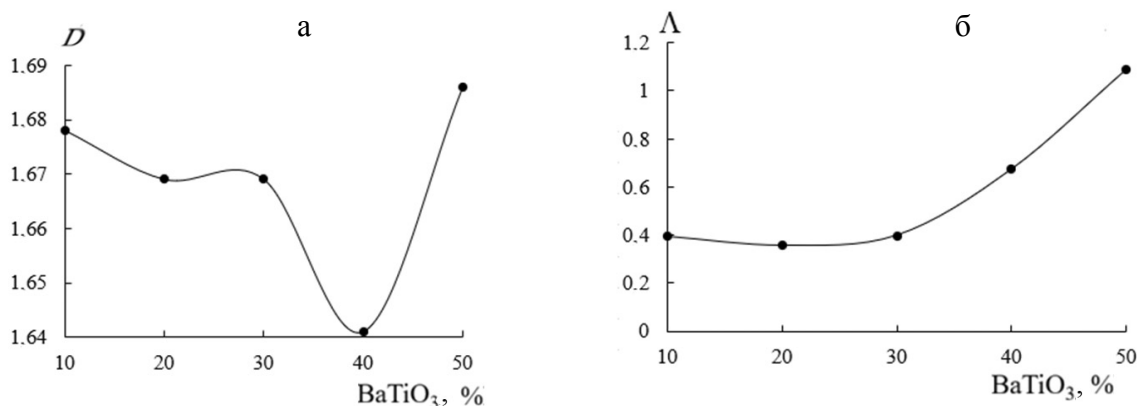


Рис. 4. Зависимость фрактальной размерности D (а) и лакуарности Λ (б) композитов от содержания BaTiO_3

Это отражает снижение однородности распределения наполнителя в полимерной матрице вследствие начала агломерации его частиц с образованием неоднородных по размерам ассоциатов, в частности цепочечных структур. При дальнейшем увеличении содержания BaTiO_3 до 50 об.% фрактальная размерность снова возрастает вследствие формирования более упорядоченной структуры из относительно равномерно расположенных ассоциатов близкого размера. Полученные результаты коррелируют с рассмотренными выше резким снижением диэлектрической проницаемости и ростом диэлектрических потерь композитов при достижении содержания BaTiO_3 30 об.%, обусловленными разупорядочением микроstructures, и перспективны для прогнозирования целевых характеристик различных композиционных материалов.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволили проанализировать взаимосвязь между фрактальными характеристиками микроstructures исследуемых композитов, агрегированием частиц наполнителя в их составе и их целевыми диэлектрическими свойствами, подтверждающую представления о необходимости повышения однородности распределения наполнителя в полимерной матрице для повышения диэлектрической проницаемости и снижения диэлектрических потерь.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания № 075-00444-25-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Chandarana C., Joshi A., Lehene S. Capillary electrophoresis: a versatile tool for biochemical analysis //

International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2020. Vol. 63, no. 2. P. 195–201. URL: <https://globalresearchonline.net/journalcontents/v63-2/31.pdf>

2. Shmykov A.Y., Bulyanitsa A.L., Kurochkin V.E., Timrbaev A.R. Separation technique based on electrophoresis, chromatography and magnetism phenomena: the migration time and peak broadening // Mendeleev Communications. 2019. Vol. 29. P. 595–596. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.040
3. Kitte S.A., Fereja T.H., Halawa M.I., Lou B., Li H., Xu G. Recent advances in nanomaterial-based capillary electrophoresis // Electrophoresis. 2019. Vol. 40. P. 2050–2057. DOI: 10.1002/elps.201800534
4. Sychoy M., Nakanishi Y., Vasina E., Eruzin A., Mjakin S., Khamova T., Shilova O., Mimura H. Core-shell approach to control acid-base properties of dielectric and permittivity of its composite // Chemistry Letters. 2015. Vol. 44, no. 2. P. 197–199. DOI: 10.1246/cl.140926
5. Мякин С.В., Гарипова В.А., Сычев М.М. Влияние декорирования сегнетоэлектрического наполнителя микродобавкой фуллеренола на диэлектрические свойства полимерно-неорганических композитов // Известия СПбГТИ(ТУ). 2019. Т. 50, № 76. С. 68–71. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41109002>
6. Чекурязев А.Г., Сычев М.М., Мякин С.В. Анализ структуры композиционных систем с использованием фрактальных характеристик на примере системы BaTiO_3 -фуллеренол-ЦЭПС // Физика твердого тела. 2021. Т. 63, вып. 6. С. 740–746. DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50932.002
7. Sychoy M., Guan X., Mjakin S., Boridko L., Khristyuk N., Gravit M., Diachenko S. Effect of BaTiO_3 Filler Modification with Multiwalled Carbon Nanotubes on Electric Properties of Polymer Nanocomposites // Nanomaterials. 2024. Vol. 14. Id. 1232. DOI: 10.3390/nano14141232
8. Бубис Н.А., Буляница А.Л., Есикова Н.А., Красовский А.Н., Кузнецов Л.М., Курочкин В.Е., Шмыков А.Ю. Электромиграционные свойства полых капиллярных колонок с модифицированной внутренней поверхностью // Журнал прикладной химии. 2016.

Т. 89, вып. 12. С. 1564–1571.

URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42781215>

9. Курочкин В.Е., Мякин С.В., Шмыков А.Ю. Синтез сло-ев диизоцианат-сульфополистирола на поверхности кварцевого стекла для изготовления кварцевых капиллярных колонок // Научное приборостроение. 2012. Т. 22, № 4. С. 46–49.
URL: <http://iairas.ru/mag/2012/full4/Art6.pdf>
10. Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Осмоловская Н.А., Мякин С.В., Курочкин В.Е. ИК-спектры и структура поверхности покрытий полистирола и полистирол-сульфокислоты на плавленном кварцевом стекле // Научное приборостроение. 2014. Т. 24, № 2. С. 5–15.
URL: <http://iairas.ru/mag/2014/full2/Art1.pdf>

**Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург**

Контакты: Мякин Сергей Владимирович,
sergey_mjakin@mail.ru

Материал поступил в редакцию 24.06.2026

OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF POLYMER-INORGANIC COMPOSITES FOR ELECTROMIGRATION ANALYSIS METHODS ON THE BASIS OF FRACTAL ANALYSIS OF THEIR STRUCTURE

S. V. Mjakin, N. A. Bubis, L. M. Kuznetsov, A. Y. Shmykov

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

Microstructural features of composites based on oligomeric diisocyanate with various contents of submicron particles of barium titanium oxide (BaTiO_3) ferroelectric filler were studied by calculating fractal characteristics based on electron micrograph analysis. A critical filler concentration of approximately 30 vol.% was established, above it, a sharp decrease in fractal dimension and an increase in the lacunarity of the composite structure occur as a result of filler particle agglomeration. This corresponds to a drastic decrease in permittivity and an increase in dielectric loss of the composites. A further increase in BaTiO_3 content leads to an increase in fractal dimension due to ordering of the mutual arrangement of the resulting associates.

Keywords: composites, microstructure, diisocyanate, barium titanate, dielectric permittivity, fractal dimension, lacunarity, electrochromatography

REFERENCES

1. Chandarana C., Joshi A., Lehen S. Capillary electrochromatography: a versatile tool for biochemical analysis. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 2020, vol. 63, no. 2, pp. 195–201. URL: <https://globalresearchonline.net/journalcontents/v63-2/31.pdf>
2. Shmykov A.Y., Bulyanitsa A.L., Kurochkin V.E., Timerbaev A.R. Separation technique based on electrophoresis, chromatography and magnetism phenomena: the migration time and peak broadening. *Mendeleev Communications*, 2019, vol. 2, pp. 595–596. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.040
3. Kitte S.A., Fereja T.H., Halawa M.I., Lou B., Li H., Xu G. Recent advances in nanomaterial-based capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 2019, vol. 40, pp. 2050–2057. DOI: 10.1002/elps.201800534
4. Sychoy M., Nakanishi Y., Vasina E., Eruzin A., Mjakin S., Khamova T., Shilova O., Mimura H. Core-shell approach to control acid-base properties of dielectric and permittivity of its composite. *Chemistry Letters*, 2015, vol. 44, no. 2, pp. 197–199. DOI: 10.1246/cl.140926
5. Mjakin S.V., Garipova V.A., Sychev M.M. [Effect of ferroelectric filler modification with fullereneol microadditive upon dielectric properties of polymer-inorganic composites], *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Izvestia SPbGTI (TU)], 2019, vol. 50, no. 76, pp. 68–71. (In Russ.). URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41109002>
6. Chekuryaev A.G., Sychev M.M., Mjakin S.V. [Analysis of the structure of composite systems using fractal characteristics using the example of the BaTiO_3 -fullereneol-CEPS system]. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics], 2021, vol. 63, iss. 6, pp. 740–746. (In Russ.). DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50932.002
7. Sychoy M., Guan X., Mjakin S., Boridko L., Khris-tyuk N., Gravit M., Diachenko S. Effect of BaTiO_3 Filler Modification with Multiwalled Carbon Nanotubes on Electric Properties of Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials*, 2024, vol. 14, id. 1232. DOI: 10.3390/nano14141232
8. Bubis N.A., Bulyaniza A.L., Esikova N.A., Krasovskiy A.N., Kuznezov L.M., Kurochkin V.E., Shmykov A.Yu. [Electromigration properties of hollow capillary columns with modified inner surface]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2016, vol. 89, iss. 12, pp. 1564–1571. (In Russ.). URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42781215>
9. Kurochkin V.E., Myakin S.V., Shmykov A.Yu. [Synthesis of diisocyanate-sulfopolystyrene layers on the surface of quartz glass for the manufacture of quartz capillary columns]. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific instrument making], 2012, vol. 22, no. 4, pp. 46–49. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/mag/2012/full4/Art6.pdf>
10. Krasovskiy A.N., Shmykov A.Yu., Osmolovskaya N.A., Myakin S.V., Kurochkin V.E. [IR spectra and surface structure of polystyrene and polystyrene sulfonic acid coatings on fused silica glass]. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific instrument making], 2014, vol. 24, no. 2, pp. 5–15. URL: <http://iairas.ru/mag/2014/full2/Art1.pdf> (In Russ.).

INTRODUCTION

The development of composite materials with tailored dielectric properties is necessary for the fabrication of protective dielectric layers in various electronic devices, including supercapacitors and displays, as well as functional sorbent layers in capillary columns and microfluidic chips, which ensure efficient separation of components in electromigration analysis methods [1–3].

Controlling the electrical properties of composites requires optimization of both their composition and structure, the latter is characterized by the mutual arrangement of components, i.e., the distribution of filler particles within the matrix. As a rule, the best target properties of composites are reached due to the most uniform or ordered filler distribution. This is due to the microstructural features of the composites under consideration, which include components connected in series or parallel to each other and differing significantly in their electrical properties. Consequently, the dielectric properties of the material can obey both additive and inversely proportional relationships and are determined not only by the quantitative ratio between the components but also by the nature of the interphase boundaries and contacts between them. Similar relationships have previously [4–7] been observed for composites based on polyvinyl alcohol cyanoethyl ether with barium titanate BaTiO₃, modified with various microadditives (dispersed oxides, fullerenol, graphene, nanotubes), which contribute to the enhancement of interphase interactions between the components. Moreover, the extreme increase in permittivity correlated with the content of specific surface centers, located on the filler surface and capable of interacting with the polymer matrix to prevent filler particle aggregation and ensure increased material homogeneity.

In this regard, an important task is the study of the microstructure of composites, for which electron microscopy, as well as a comparative analysis of the obtained data with a comparison of the arrangement of components, are necessary methods. The parameters that quantitatively determine the distribution of the filler in the matrix are fractal characteristics, such as fractal dimension, reflecting the degree of self-similarity of the structure and the packing density, and lacunarity, characterizing the heterogeneity of the structure.

In this work, the microstructure of oligomeric diisocyanate-based composites used as model stationary phases (sorbents) in electrochromatographic capillary columns and microfluidic chips was studied due to their increased ability to selectively separate analyzed components and regulate the electroosmotic flow rate, high stability over a wide range of operating conditions, a highly developed surface, and the ability

to regulate the chemical composition of the surface over a wide range [8, 9].

EXPERIMENTAL SECTION

A series of studied composites were obtained by dispersing submicron (500 ± 20 nm) BaTiO₃ particles (US Research Nanomaterials, Inc. Houston, TX, USA, permittivity ε is about 4000) in a matrix of oligomeric diisocyanate (Crosslinker CX-100, Cytec, USA, molecular weight $M_n \sim 1500$, isocyanate group content 5.6%) in amounts of 10, 20, 30, 40, and 50 vol.% relative to the volume of isocyanate in the reaction mixture. The resulting composites were applied to polydimethylsiloxane (PDMS) substrates (Sylgard-184, Dow Corning) measuring 10×10 mm and 4 mm thick through a spinneret, followed by drying at 50 °C for 60 min.

Silver contact electrodes (conductive adhesive) were then applied to 0.2–0.25 μm -thick composite layers. The capacitance (C) and dielectric loss tangent ($\tan\delta$) of the resulting samples were measured using an E7-20 immittance meter (MNIPI, Minsk, Belarus) at a frequency of 1 kHz. The permittivity was calculated using the formula:

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S},$$

where C is the measured capacitor capacitance, d and S are the composite layer thickness and electrode surface area, respectively, and $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m is the vacuum permittivity. The errors in determining ε and $\tan\delta$ based on averaged measurement data for 3–5 electrodes applied to the surface of each of the studied samples do not exceed 15% and 10%, respectively.

The microstructure of the resulting composites was examined using confocal laser scanning microscopy using a Leica TCS SP5 confocal laser scanning microscope (Leica Microsystems). The resulting micrographs were used to calculate fractal characteristics by dividing them into square segments and counting the number of filler particles in each segment (box counting) [6] using ImageJ and the FracLac application according to the following algorithm.

1. Dividing the original micrograph ($500 \times 500 \mu\text{m}$) into 25 square cells measuring $100 \times 100 \mu\text{m}$, followed by image binarization and counting the number of particle centers of mass in each cell.

2. Calculating the average number of filler particle centers of mass in the analyzed cells

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i)}{n}, \quad (1)$$

where x_i is the number of particle centers of mass in each cell, and n is the number of cells.

3. Calculating the standard deviation in the dataset under consideration relative to a given mean value

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

4. Calculating the lacunarity Δ — a parameter characterizing the heterogeneity of the filler particle distribution in the polymer matrix

$$\Delta = \left(\frac{\sigma}{\bar{x}} \right)^2 \quad (3)$$

A decrease in this parameter corresponds to an increase in the homogeneity of the filler distribution in the matrix.

5. Dividing the original micrograph into square cells with a sequential decrease in their size ε by a given step.

6. Plotting the dependences of the number of cells N , containing at least one center of mass of the analyzed barium titanate particles, on the cell size ε in double logarithmic coordinates, i.e., $\lg N = f(\lg \varepsilon)$ to linearize the dependence under consideration, reducing it to the form

$$\lg(N) = -D \lg \varepsilon + k, \quad (4)$$

where k is the coefficient.

Based on (4), we can calculate the fractal dimension D as the modulus of the angular coefficient determined by the linear approximation method. The fractal dimension characterizes the particle packing density, approaching 2 as it increases on a plane or 3 in three-dimensional space.

RESULTS AND DISCUSSION

The dependences of the dielectric properties of the composites on the barium titanate content are shown in Fig. 1.

Fig. 1. Dependences of the dielectric permittivity (a) and dielectric loss tangent (б) of composites on the content of barium titanate

The obtained results demonstrate a mutually opposite oscillatory pattern of changes in permittivity and dielectric loss tangent, with a distinct minimum in ε and maximum in $\tan \delta$ at a BaTiO₃ content of 30% by weight. Micrographs of sample layers of the resulting composites are shown in Figs. 2 and 3. Image size: 500 × 500 μm.

Fig. 2. Micrographs of composite samples based on a diisocyanate polymer matrix with BaTiO₃: content of 10 (a), 20 (б) vol.%

Fig. 3. Micrographs of composite samples based on a polymer matrix of diisocyanate with BaTiO₃: content: 30 (a), 40 (б), 50 (B) vol.%

A comparison of the obtained results reveals an increase in composite homogeneity up to 20 vol.% followed by a decrease due to filler particle aggregation. At a barium titanate content of 30 vol.%, chain structures of varying length and branching are observed, while at 40 vol.%, large associates begin to form.

The results of calculating the fractal characteristics of the composites (Fig. 4) show that when the critical concentration of barium titanium oxide, which is 30 vol.%, is exceeded, a sharp decrease in the fractal dimension occurs down to a minimum at 40 vol.%, combined with an increase in the lacunarity of the composite structure.

Fig. 4. Dependence of fractal dimension D (a) and lacunarity Λ (б) of composites on the BaTiO₃ content

This reflects a decrease in the uniformity of the filler distribution in the polymer matrix due to the onset of agglomeration of its particles and formation of heterogeneous-sized associates, particularly chain structures. With a further increase in the BaTiO₃ content to 50 vol.%, the fractal dimension again increases due to the formation of a more ordered structure of relatively uniformly distributed associates of similar sizes. The obtained results correlate with the discussed above sharp decrease in permittivity and the increase in dielectric loss of the composites upon reaching a BaTiO₃ content of 30 vol.%, caused by microstructural disordering, and hold promise for predicting the target characteristics of various composite materials.

CONCLUSIONS

The obtained results allowed us to analyze the relationship between the fractal characteristics of the microstructure of the studied composites, the aggregation of filler particles within them, and their target dielectric properties. This confirms the need to improve the uniformity of filler distribution in the polymer matrix to increase permittivity and reduce dielectric loss.