

# 聚噻吩基导电油墨的制备及其印刷适性研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.03.009

曾 慧 张诗浩 谢 勇  
蒋海云 李曼川

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘 要:** 聚噻吩及其衍生物具有高导电性、环保性、热稳定性等优点, 将其制备成导电油墨, 在印刷电子和智能包装等领域中极具应用前景。本文以聚(3, 4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)、导电炭黑(CB)以及羧甲基纤维素钠(CMC)为主体, 采用原位聚合法制备了PEDOT-CB/CMC导电油墨。系统地研究了连接料、辅助添加剂及烧结温度等对油墨黏度、附着力、分散性和导电性能的影响; 并借助于丝网印刷技术对油墨的印刷适性进行了研究。结果表明, 导电油墨具备良好的分散性和附着力; 印品经烧结处理后, 其电阻值明显下降并随墨条长度、宽度的增加呈现规律性变化。另外, 导电油墨在纸、塑料、棉布等不同基材上均能满足丝网印刷的要求。

**关键词:** 聚噻吩; 导电油墨; 原位聚合; 印刷适性

**中图分类号:** TM242; TS801.41

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2019)03-0058-10

**引文格式:** 曾 慧, 张诗浩, 谢 勇, 等. 聚噻吩基导电油墨的制备及其印刷适性研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(3): 58-67.

## 1 研究背景

导电油墨因其具有良好的导电性、附着力和柔韧性等突出优点而成为研究热点<sup>[1]</sup>, 并在柔性显示器、太阳能电池、无线射频识别标签(radio frequency identification, RFID)、柔性电池、电子电路、生物医学装置以及防静电包装等领域得到广泛应用<sup>[2-4]</sup>, 尤其是导电油墨与RFID技术相结合应用于商品包装中<sup>[5-6]</sup>, 可实现包装防伪、货物跟踪、商品溯源等需求<sup>[7-8]</sup>。但这些技术中所使用的导电油墨大多含有金、银、铜等贵金属, 较高的生产成本及环保压力阻碍了其在普通商品包装中的应用<sup>[9-11]</sup>。因此, 开发导电

性能良好、印刷适性优异的环境友好型导电油墨成为市场急需。

高聚物系导电油墨的导电成分为导电高分子, 其导电性源于含有 $\pi$ 电子共轭体系<sup>[12-14]</sup>。在掺杂状态下, 导电高分子可具有与金属相似的电化学性质, 同时又保留了传统聚合物的机械性能和可加工性, 并具有固化温度低、使用方便、可实现分子线路与器件制造等优势。常用于制备导电油墨的高分子有聚乙炔、聚噻吩、聚对苯乙烯撑、聚吡咯和聚苯胺等<sup>[15-21]</sup>。而与聚吡咯和聚苯胺相比, 聚噻吩重要的衍生物聚(3, 4-乙撑二氧噻吩)(poly(3, 4-ethylenedioxythiophene), PEDOT), 由于其具有优异的环境稳定性和热稳定

收稿日期: 2019-03-10

基金项目: 湖南工业大学研究生创新基金资助项目(CX1803), 全国包装广告研究基地基金资助项目(17JDXMA01, 17JDXMB08), 全国大学生创新创业训练计划基金资助项目(201811535003)

作者简介: 曾 慧(1995-), 女, 湖南长沙人, 湖南工业大学研究生, 主要研究方向为功能包装材料和智能包装,  
E-mail: 1256308035@qq.com

通信作者: 蒋海云(1978-), 男, 湖南湘潭人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事功能包装材料与技术方面的教学与研究,  
E-mail: jhyun@163.com

性, 高速电子转移能力, 良好的机械强度和相对较高的光学透明度, 因而得到了广泛的关注与应用<sup>[22-24]</sup>。尽管如此, 与金属相比, PEDOT 的导电性仍然偏弱。为提高 PEDOT 的电导率, 有学者将其与良导体材料如纳米碳材料复合, 以构成复合导电油墨<sup>[25]</sup>。这类导电油墨既实现了高导电性的要求, 又保持着较低的固化温度和较高的稳定性能。近年来, 纳米级炭黑 (carbon black, CB) 也因其良好的导电性、较大的比表面积、蓬松的形态而备受关注<sup>[26]</sup>。

丝网印刷具有制版简单、灵活, 印刷幅面大, 成本低等优点, 在印刷技术高速发展的今天仍然被广泛应用到各类装潢、包装、电子等领域<sup>[27]</sup>。此外, 丝网印刷的印刷适性较强, 可以印刷于各种异性结构的基材上, 其产品墨层较厚、立体效果好、耐光性能强、色彩鲜艳。因而, 丝网印刷成为新材料科研测试及应用推广的重要印刷方式。

本研究以 PEDOT、CB、羧甲基纤维素钠 (carboxymethylcellulose sodium, CMC) 等为原料, 利用原位聚合法制备了 PEDOT-CB/CMC 复合材料, 然后以水性聚氨酯 (polyurethane dispersion, PUD) 为溶剂、CMC 为黏结剂, 添加到 PEDOT-CB/CMC 复合材料中制备成导电油墨, 并应用到丝网印刷中, 对其印刷适性进行研究。PEDOT-CB/CMC 导电油墨制备时添加纳米级导电炭黑作为掺杂剂, 在提高油墨导电性和稳定性的同时, 还作为 EDOT 聚合的载体材料, 提高 PEDOT 在水溶液中的分散性能。CMC 作为分散剂和黏结剂, 能进一步改善 PEDOT 的分散性和流变性。

## 2 实验部分

### 2.1 原料与仪器设备

#### 1) 主要原料

3, 4-乙撑二氧噻吩, 分析纯, 购于上海喜润化学工业有限公司; 导电炭黑, 平均粒径约为 18 nm, 购于杭州君一新材料科技有限公司; 过硫酸铵 (ammonium persulfate, APS), 分析纯, 购于上海维塔化学试剂有限公司; 六水合氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯, 购于广东翁江化学试剂有限公司; 羧甲基纤维素钠, 化学纯, 购于上海山浦化工有限公司; 十二烷基苯磺酸钠 (sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS), 分析纯, 购于天津大茂化学试剂厂; 水性聚氨酯, 工业级, 购于上海思盛聚合物材料有限公司。

#### 2) 主要仪器设备

超声清洗机, PS-40 型, 深圳市得康科技有限公司; 医用离心机, TGL20 型, 长沙英泰仪器有限公司; 真空干燥箱, DZF-6050B 型, 天津市工兴实验仪器有限公司; 半自动丝网印刷机, JX-2030 型, 柳州市捷信机械有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 巩义市科瑞仪器有限公司; 四探针电阻测试仪, RTS-8 型, 广州四探针科技有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Quanta-200 型, 美国 FEI 公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (fourier transform infrared, FTIR), Nicolet380 型, 美国热电尼高力仪器公司; 热重分析仪 (thermo-gravimetric analysis, TGA), Q50 型, 美国 TA 仪器; 金相显微镜, C2003A 型, 上海精密仪器仪表有限公司; 旋转式黏度计, DV-2 型, 青岛聚创时代环保技术有限公司; Agilent 数字万用表, 34401A 型, 安捷伦 (中国) 科技有限公司。

### 2.2 PEDOT-CB/CMC 的制备

1) 将 CMC 分散在适量的去离子水和酒精混合溶液中, 磁力搅拌 20 min, 待形成均匀的凝胶状溶液后, 再加入 SDBS, 超声处理 20 min, 以得到均匀的分散体系, 随后将 CB 加入分散体系中继续超声处理 20 min, 获得稳定的悬浊液;

2) 将 EDOT 单体加入悬浊液中, 超声处理 20 min, 并向溶液中通入氮气, 鼓泡 10 min, 以除去溶液中的氧气, 避免 EDOT 单体过度氧化;

3) 将一定量的 APS 溶液和  $\text{FeCl}_3$  溶液分别作为原位聚合的引发剂和氧化剂滴加到上述体系中, 并在 30 °C 的水浴中, 磁力搅拌 24 h 进行原位聚合; 该体系首先从乳白色变为透明, 反应 20 min 后逐渐变成蓝黑色, 由此表明 PEDOT 聚合成功;

4) 用去离子水和无水乙醇洗涤产物、抽滤, 反复数次, 以除去过量的 APS、 $\text{FeCl}_3$  和未反应的 EDOT 单体, 最终产物经离心后即得 PEDOT-CB/CMC 复合材料;

5) 将制得的 PEDOT-CB/CMC 复合材料分散到适量的去离子水中, 并加入适量 PUD<sup>[28]</sup> 和 CMC, 将混合体系机械搅拌 6 h, 以获得均匀的 PEDOT-CB/CMC 导电油墨。

### 2.3 性能测定与表征方法

#### 1) SEM 与 EDS 分析

对 PEDOT-CB/CMC 复合材料进行烘干、研

磨,形成粉末后,对其进行真空喷金预处理,再进行SEM表征,观察复合物的形貌结构。另外,借助于EDS分析羧甲基纤维素钠和水性聚氨酯对复合材料性能的影响。

## 2) FTIR 分析

采用溴化钾压片法,在 $3\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 波段范围内采集待测试样的FTIR谱图。

## 3) TGA 分析

利用TGA分析导电炭黑对复合材料热稳定性的影响。具体测定条件如下:在氮气保护下,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,记录熔融曲线。

## 4) 黏度测定

按照GB/T 13217.4—2008《液体油墨黏度检验方法》,用旋转黏度计对导电油墨的黏度进行测定,测试温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,每种油墨测试5次,取算术平均值作为相应油墨的黏度值。

## 5) 附着力测定

采用粘拉法对导电油墨的附着力进行测定。将印品放置于实验台上,用透明胶带粘贴在墨条上,并且施加一定的压力。放置10 min后,按照一定的角度均匀用力,观察透明胶带上是否有墨层留存、印刷表面的破损程度,从而反映油墨的附着力。

## 6) 电阻测定

使用Agilent数字式万用表对样品进行电阻测试。首先,选择100目丝网版在高光相纸基材上进行印刷,得到印刷长度为50 mm,宽度分别为1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mm的墨条;然后分别在 $60, 80, 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空环境下进行烧结处理4 h,并设置常温( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下的为对照组;最后,用万用表笔头测量一定长度待测墨条两点间的电阻值,记录数据。

## 7) 印刷适性测试

分别采用150目、200目丝网印刷版和半自动丝网印刷机对导电油墨进行图案印刷,图案为“湖南工业大学校徽”(直径为50 mm)和“湖南工业大学”字样(长度为100 mm,宽度为40 mm),通过观察不同基材上的印刷图案,判断导电油墨的显示效果和印刷适性。

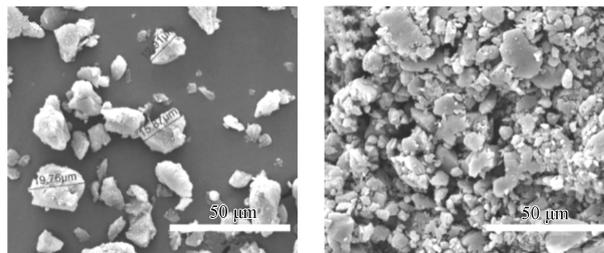
# 3 结果与分析

## 3.1 复合材料

### 3.1.1 SEM 分析

为了探究CMC和PUD对PEDOT-CB/CMC复

合材料性能的影响,本研究利用SEM对复合材料的表观形貌进行表征,结果如图1所示。



a) 无 PUD

b) 添加 PUD

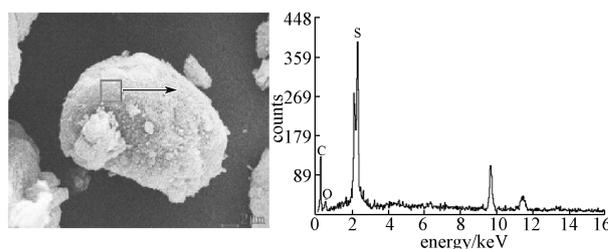
图1 PEDOT-CB/CMC 复合材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM of PEDOT-CB/CMC composites

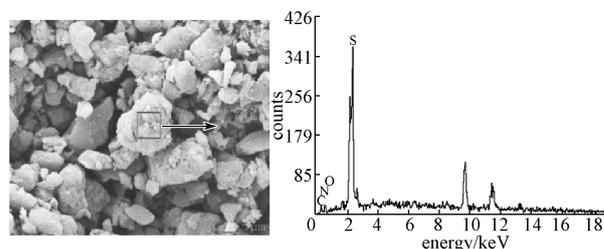
从图1中可以看出,PEDOT、CB和CMC在原位聚合的作用下形成了均匀的复合体系。如图1a所示,复合材料经过一定程度的研磨后,呈现出不规则的块状结构,直径大约在 $15\text{ }\mu\text{m}$ 左右。这是因为CMC分子中含有羟基和羧基,在复合材料中能够形成多个氢键,对复合材料中聚合物的分子构象和重排产生较大的影响;另外,PEDOT与CMC之间界面的相互作用也促进了复合材料的均匀分散。对比图1a~b可知,PUD则加强了颗粒之间的连接,块状结构结合更紧密,从而使复合材料的附着力和抗弯折能力得到提高。

### 3.1.2 EDS 分析

本研究进一步利用EDS分析CMC和PUD对PEDOT-CB/CMC复合材料性能的影响,结果如图2所示,表1相对应的元素比例数据。



a) 无 PUD 的复合材料



b) 有 PUD 的复合材料

图2 PEDOT-CB/CMC 复合材料的 EDS 分析

Fig. 2 EDS of PEDOT-CB/CMC composite analysis

表 1 PEDOT-CB/CMC 复合材料表面的元素比例

复合材料	质量分数			
	C	S	O	N
无 PUD	51.74	15.03	5.27	0
有 PUD	30.70	39.64	16.23	13.43

如表 1 所示, 相较于未添加 PUD 的复合材料, 添加 PUD 后复合材料中 C 元素的含量明显降低, 而 O 元素、S 元素含量则明显提高, N 元素则是从无到有, 这均归因于 PUD 的引入。PUD 为阴离子型脂肪族聚酯, 其化学式通式为  $[-NHCOO-]_n$ 。随着水性聚氨酯的加入, O、N 元素含量增加; PUD 主要包覆在复合材料的外部, 将裸露在 PEDOT 表面的炭黑粒子覆盖, 因而 C 元素含量下降; 复合材料中的 S 元素主要来源于 PEDOT, PUD 加强了与其他 PEDOT 聚集体的连接, 因而 S 元素含量升高。

显然, CMC 的引入改善了纳米 CB 的分散性, 形成更加稳定的聚集体; PUD 则加强了各个块状聚集体之间的连接, 使其在印刷成膜后具备优异的耐折性、遮盖性以及均匀的外观。

### 3.1.3 FTIR 分析

通过 FTIR 对本征态的 PEDOT、CB、PEDOT-CB 以及 PEDOT-CB/CMC 复合材料进行分析, 结果如图 3 所示。

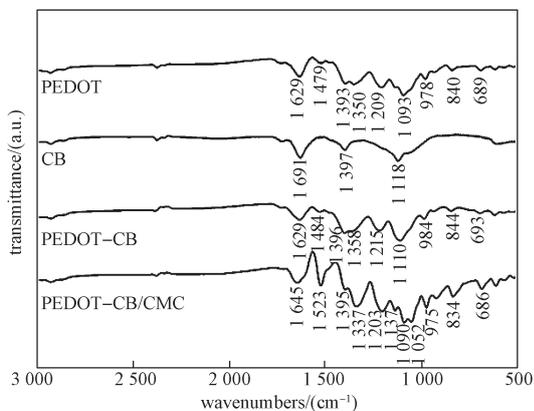


图 3 样品的 FTIR 光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of samples

由图 3 可知, 在 PEDOT-CB 的 FTIR 光谱中,  $1629\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归因于 C—OH 的弯曲振动;  $1484\text{ cm}^{-1}$  和  $1396\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为噻吩环的 C=C 和 C—C 的伸缩振动<sup>[29]</sup>;  $1215\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归因于 C—O—C 的伸缩振动; 在  $984, 844, 693\text{ cm}^{-1}$

处的特征峰归因于 C—S 的拉伸<sup>[30]</sup>。PEDOT-CB 与本征态的 PEDOT 相比, 吸收峰 (除  $1629\text{ cm}^{-1}$  处) 向更高的波数移动 (蓝移) 约  $4\sim 8\text{ cm}^{-1}$ 。这一转变表明 PEDOT 和 CB 的分子链之间存在某种界面的相互作用, 这种相互作用使复合材料振动所需的能量变得更高, 从而提高了复合材料的热稳定性。

### 3.1.4 TGA 分析

为了研究 CB 对复合材料热稳定性的影响, 本研究调整了 PEDOT 和 CB 的质量配比 ( $m_{\text{PEDOT}}:m_{\text{CB}}$ ) 即 5:1, 5:3, 5:5, 并以本征态的 PEDOT 作为对照组, 利用 TGA 分析样品的热失重情况, 结果如图 4 所示。

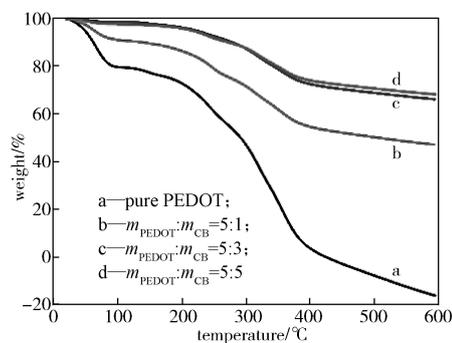


图 4 本征态 PEDOT 及复合材料的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA of pure PEDOT and composites

从图 4 可以看出, 在低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 复合材料存在轻微的质量损失, 这可归因于材料中吸附水分的蒸发; 在  $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  时, 材料出现第二次质量损失, 这是由于 PEDOT 表面上氧官能团的分解; 在  $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  时出现的轻微连续质量损失, 这可归因于残余聚合物组分的分解。此外, 随着 CB 比例的增加, 材料的质量损失逐渐减少。本征态 PEDOT 的 TGA 曲线显示, 在高于  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时, 材料的质量显著下降, 这可归因于 PEDOT 内有机聚合物组分的燃烧和分解; 当 PEDOT 与 CB 的质量配比为 5:3 时, TGA 曲线显示, 复合材料的质量在  $230\text{ }^\circ\text{C}$  左右开始下降, 但下降幅度明显低于本征态 PEDOT。由此说明, CB 的添加使复合材料的热稳定性显著提高。

## 3.2 导电油墨

### 3.2.1 稳定性分析

将配制的 PEDOT-CB/CMC 导电油墨经过研磨、超声处理后静置, 测试其分散稳定性; 并以 PEDOT-CB 导电油墨作为对照组, 两组样品放置在同一环境下, 每隔一段时间进行观察, 结果如图 5 所示。图中 A 为 PEDOT-CB/CMC, B 为 PEDOT-CB。

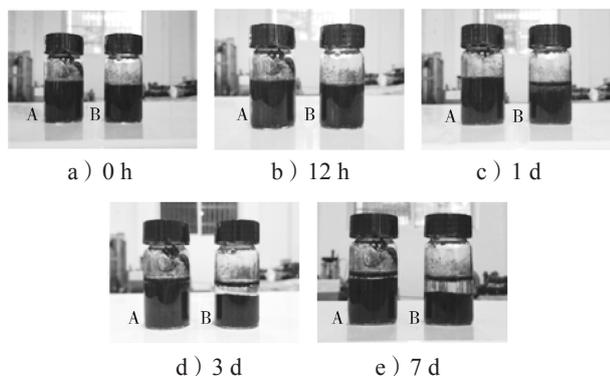


图5 导电油墨分散稳定性测试结果

Fig. 5 Conductive ink dispersion stability test results

从图5可以看出,两种导电油墨放置12 h时,均能保持稳定的悬浮状态;放置24 h时,没有添加CMC和PUD的PEDOT-CB导电油墨开始出现分层现象,部分固态颗粒物在底部出现沉积;放置3 d时,PEDOT-CB导电油墨分层明显,上层为澄清水溶液,下层为固态沉淀物,因此该油墨不能够满足正常使用要求。而添加CMC和PUD的PEDOT-CB/CMC导电油墨则表现出了较稳定的分散状态,静置7 d仍保持良好的悬浮状态。但由于实际存放条件、时间等原因,可在印刷使用前,先利用超声等方式对PEDOT-CB/CMC导电油墨进行分散预处理,以保证其良好的印刷状态。

### 3.2.2 黏度分析

#### 1) CMC含量对油墨黏度的影响

为了探究CMC对油墨黏度的影响,本研究通过调整PEDOT和CMC的质量配比( $m_{\text{PEDOT}}:m_{\text{CMC}}$ )即5:3, 5:1.5, 5:1, 利用旋转黏度计分析油墨的黏度变化,结果如图6所示。

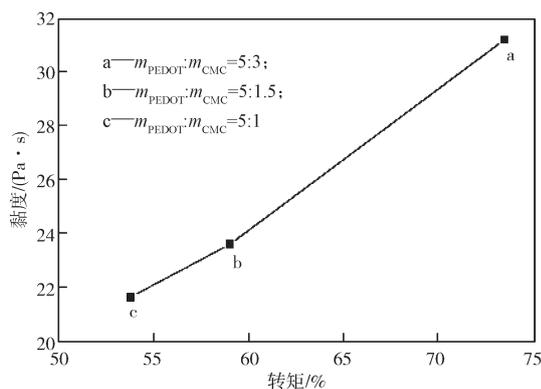


图6 CMC含量对油墨黏度的影响

Fig. 6 Effect of CMC content on ink viscosity

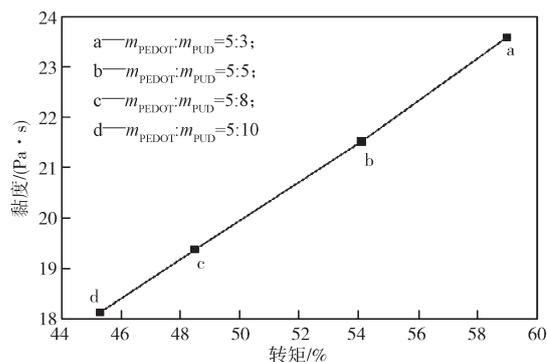
从图6可以看出,CMC的含量对油墨的黏度影响较大,随着CMC含量的增加,油墨黏度逐渐

增大,呈现线性增长的趋势。这是因为CMC溶于水后可形成一种透明的稳定胶体,炭黑粒子和PEDOT在胶体膜的保护下处于稳定状态,因而CMC对油墨体系起到乳化稳定的作用;在一定的乳化作用下,CMC凝胶还可以降低溶质与水之间的表面张力;此外,CMC的分子链中含有大量的亲水性基团( $-\text{OH}$ 、 $-\text{COONa}$ ),具有良好的亲水性和保水性,进而改善CB颗粒在油墨体系中的分散性能。

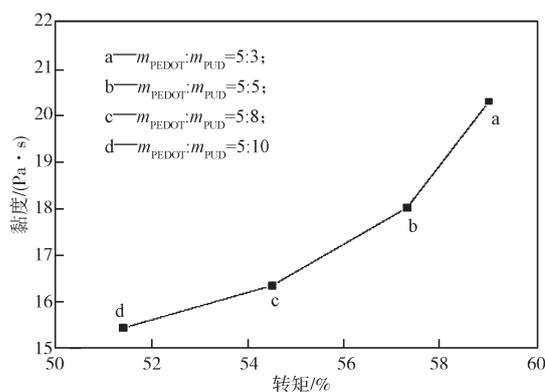
CMC作为一种无毒副作用的食品添加剂,将其作为增稠剂运用到油墨领域,也对导电油墨在包装安全性方面的发展起到了促进作用。

#### 2) PUD含量对油墨黏度的影响

尽管PUD可以提高导电油墨的附着力和耐水性,但也使油墨的黏度受到较大影响。本研究在不同转速下,测试PEDOT和PUD的质量配比( $m_{\text{PEDOT}}:m_{\text{PUD}}$ )对油墨黏度的影响,结果如图7所示。



a) 转速为3.0 r/min时



b) 转速为4.0 r/min时

图7 PUD对油墨黏度的影响

Fig. 7 Effect of PUD on ink viscosity

从图7可以看出,随着PUD含量的增加,在不同转速下油墨黏度均开始呈现明显的下降趋势。当转速为4.0 r/min,  $m_{\text{PEDOT}}:m_{\text{PUD}}=5:10$ 时,油墨的黏度下

降到 15.425 Pa·s。油墨印刷所适用黏度, 需视丝网目数、图形尺寸、印刷速度、承印面性能及印刷温度等情况适当调整, 允许其在 1~100 Pa·s 范围内变化, 因此本研究制备的导电油墨能够满足丝网印刷油墨的黏度标准。另外, 通过对比图 7a~b 中相同质量配比、不同转速下油墨黏度的变化, 可发现转速越快油墨的黏度越小, 这是因为当流体黏度大于 10 Pa·s 时, 符合非牛顿流体特性, 即黏度随剪切速度增大而减小, 亦称剪切变稀流体。

### 3.2.3 附着力分析

本研究采用粘拉法对导电油墨的附着力进行测试, 同时为了更好地区别测试前后印品的颜色差异, 并能够准确度量颜色差异, 本研究还测试了墨条颜色的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值, 其中  $L^*$  为亮度值, 其值域为 0~100 (黑-白);  $a^*$  为红绿色度, 其值域为 +127~-128 (红-绿);  $b^*$  为黄绿色度, 其值域为 +127~-128 (黄-蓝), 测试结果如图 8 所示。

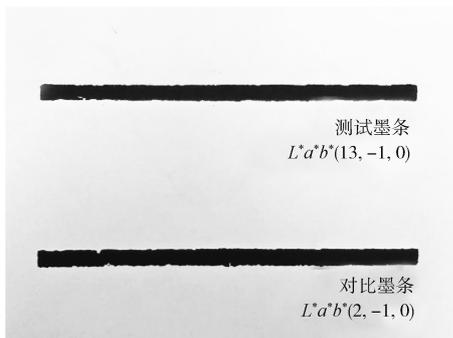


图 8 丝网印刷墨条附着力测试

Fig. 8 Screen printing ink stick adhesion test

从图 8 中可以看出, 印品经附着力测试后没有发生明显变化, 由此说明该导电油墨的附着力良好, 能够满足实际生产要求; 对比测试前后墨条颜色的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值发现, 二者仅在亮度  $L^*$  上有较小变化,  $a^*$ 、 $b^*$  值均保持不变, 进一步表明该油墨的附着力良好。

### 3.2.4 导电性能分析

#### 1) 烧结温度对导电性的影响

有机金属化合物或金属前体需要分散在有机溶剂中, 并经过热处理 (高于 250 °C) 才能使金属与有机体团聚连接。这种热处理即烧结, 是含金属粒子的油墨在印刷后去除分散剂和助剂的重要步骤。印品的烧结条件也对其品质产生较大影响。

本研究利用 Agilent 数字式万用表对不同参数下的导电油墨进行电阻测定, 结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出, 墨条的长度和宽度一定的条件

下, 印品的电阻值随着烧结温度升高而出现明显下降的趋势, 其中墨条宽度为 1.5 mm 时, 印品电阻值下降最明显, 降低了将近 30%。由于 CB 颗粒的导电机理主要是依靠其自身的链锁式导电通路和隧道效应, 而烧结处理使得 CB 颗粒之间连接更为紧密, 从而加强了 CB 颗粒间的链锁传递移动, 提高了油墨的导电性。另外, 烧结处理也增加了 CB 颗粒与聚噻吩的导电通路, 进一步提高油墨的导电性和稳定性。

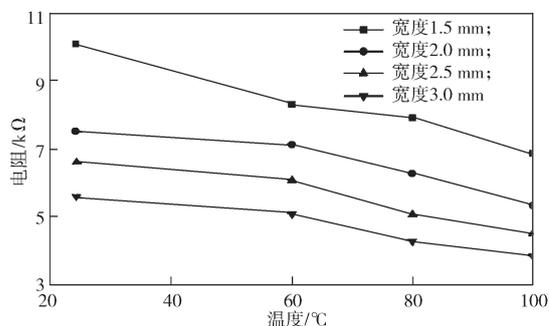


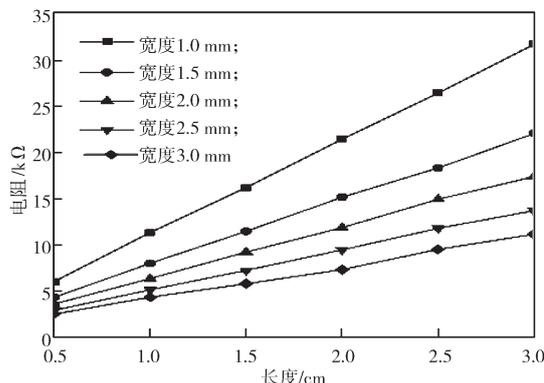
图 9 导电油墨电阻值随温度的影响

Fig. 9 Effect of conductive ink resistance value change with temperature

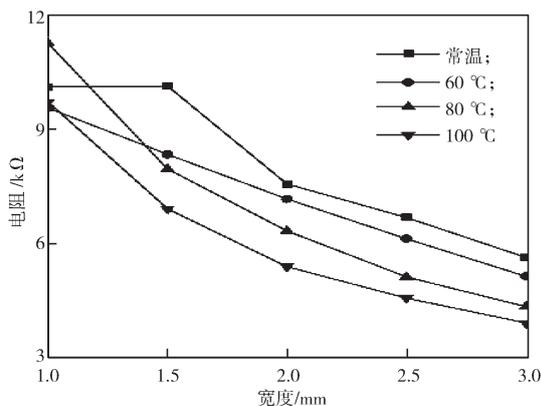
功能性油墨由于其高成本, 不稳定性和高烧结温度而成为印刷电子应用的主要障碍, 另外高烧结温度还会导致某些金属纳米结构的氧化, 致使油墨的导电性变差。该导电油墨在 60~100 °C 的低烧结温度下就能大幅度降低油墨的电阻值, 提高油墨的导电性, 因而该导电油墨具有较好的实际生产和应用价值。

#### 2) 墨条长宽度对导电性的影响

为了研究墨条的长宽度对油墨导电性的影响, 本研究选取不同长宽度的墨条, 以及在不同烧结温度下, 利用 Agilent 数字式万用表检测墨条的长宽度对印品电阻的影响, 结果如图 10 所示。



a) 墨条长宽度影响



b) 不同烧结温度下墨条宽度影响

图 10 电阻值随墨条长宽度的变化

Fig. 10 The resistance value varying with the length and width of the ink stick

从图 10a 可以看出,随着墨条长度的增加,电阻值呈现出明显的上升趋势,且电阻值与墨条长度呈现出良好的线性关系,由此说明导电油墨具有良好的流动性和均一性。另外,从图 10b 可以看出,在相同的烧结温度下,随着墨条宽度的增加,电阻值呈现出明显的下降趋势,表明墨条宽度的增加提高了同一时间经过导电通路中导电粒子的数量,从而提高了油墨的导电性。

## 4 丝网印刷适性评价

### 4.1 PUD 对油墨印刷适性的影响

为了研究水性聚氨酯对油墨印刷适性的影响,将未添加 PUD 和添加 PUD 的导电油墨分别利用丝网印刷方式在普通 A4 纸上进行图案印刷,结果如图 11 所示。

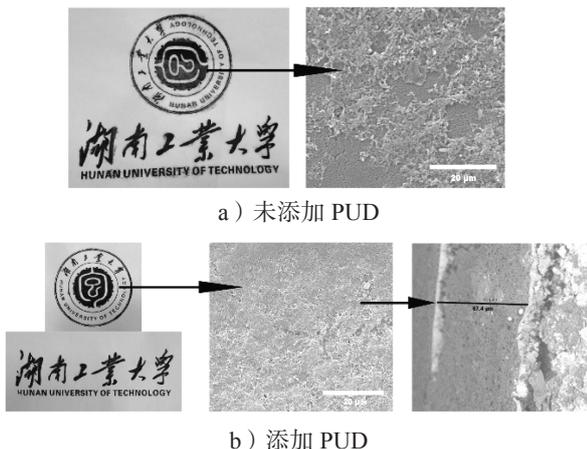


图 11 水性聚氨酯对导电油墨性能的影响

Fig. 11 Effect of polyurethane dispersion on the performance of conductive ink

从图 11a 中可以看出,在未添加 PUD 的情况下,墨层与基材的接触面之间出现了外渗情况;同时墨层还出现了一定程度的缺陷,影响了整个印刷图案的精细度。由此表明在印刷时未添加 PUD 的油墨难以附着在纸张上,大部分油墨随着刮刀被转移走,只有少量的油墨透过丝网孔沉积在基材上,从而造成印品的墨层比较薄。而当加入 PUD 后,如图 11b 所示,油墨没有出现明显的外渗,在丝网印刷时油墨很容易转移并粘附于基材上,形成的墨层较为紧密和厚实(厚度约为  $67 \mu\text{m}$ )。因此 PUD 的加入有助于提高油墨的导电性和稳定性。

由于 PEDOT-CB/CMC 导电油墨中添加了 CMC 凝胶,墨层干燥后所形成的多孔结构增加了材料的比表面积,提高了材料的储能密度,从而增强导电颗粒间的连接,这对导电油墨在印刷电子技术中的应用是十分有利的。

### 4.2 不同基材对油墨印刷适性的影响

为了探究不同基材对油墨印刷适性的影响,将添加 PUD 的导电油墨利用丝网印刷的方式分别在高光相纸、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 塑料以及棉布 3 种基材上进行了图案印刷,结果如图 12 所示。



图 12 采用丝网印刷方式在不同基材上印刷图案

Fig. 12 Screen printing on different substrates

从图 12a 可以看出,在高光相纸上进行丝网印刷,印刷图案保持了良好的精细度和完整度,没有出现明显的飞墨、图案缺失等现象。从图 12b 可以看出,在 PVC 基材上进行丝网印刷,由于 PVC 基材没有进行电晕等处理,印刷效果不如在纸基上清晰,但也获

得了一定的完整性, 经过多次抗弯折测试后, 墨层没有出现明显的断裂; 另外, 油墨在 PVC 基材上的附着性能较差, 可归因于丝网版的目数过低 (150 目), 造成墨层较厚。从图 12c 可以看出, 在棉布基材上进行丝网印刷, 同样显示出了良好的印刷效果。

CMC 和 PUD 对导电油墨的性能产生了至关重要的影响, 二者在油墨体系中形成了良好的网络骨架, 墨层在干燥过程中紧密地连接在一起, 并起到了良好的抗弯折和防水作用, 使油墨具备了良好的附着力和环境稳定性。

不同基材表面能和结构不同, 表面能的高低影响到基材上墨层的附着状况, 也决定了墨层附着后的界面能与铺展行为<sup>[29]</sup>。因而不同基材上形成的墨层接触面积和形貌也会有所不同。本研究利用金相显微镜对墨滴在基材上的铺展行为进行研究, 结果如图 13 所示。

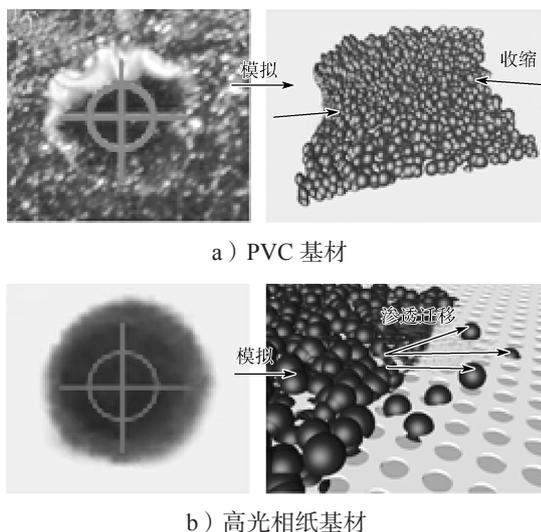


图 13 不同印刷基材墨层形貌以及墨层变化模拟图  
Fig. 13 Ink layer topography and simulation on different printed substrates

从图 13a 中可以看出, 墨层在 PVC 表面出现了一定程度的不规则收缩, 这是因为 PVC 的表面能较低, 根据润湿理论, 该基材很容易出现液面收缩的现象。从图 13b 中可以看出, 在纸基上的墨层在干燥后出现了一定程度的外渗, 这是由于尽管高光相纸表面有一定的涂层和施胶并通过压光处理, 但其表面仍存在大量的微孔, 墨层不仅往纸张内部渗透, 而且向接触面以外渗透。这种渗透在一定程度上加强了墨层的附着性能, 但对制备印刷电子, 例如 RFID 标签、太阳能电池等器件非常不利, 严重影响到材料的导电性

及稳定性。

## 5 结论

本文利用原位聚合法直接合成了 PEDOT-CB/CMC 复合材料并制备了导电油墨。探究了 CMC、PUD 以及烧结温度对油墨黏度、附着力、分散性以及导电性能的影响, 并利用丝网印刷的方式研究了导电油墨的印刷适性, 得到以下结论。

1) 随着 CMC 含量的增加, 导电油墨黏度逐渐增大, 呈线性增长的趋势; 同时, 导电油墨良好的印刷适性也有赖于 CMC 凝胶的流变特性。

2) 随着 PUD 含量的增加, 油墨黏度呈现明显的下降趋势; 另外, PUD 的加入有利于油墨转移并沉积在基材上, 从而提高油墨的印刷适性。

3) 导电油墨在 60~100 °C 的低烧结温度下就能大幅度降低其电阻值, 在 100 °C 时印品电阻值的下降幅度最大, 降幅约为 30%。

4) 导电油墨在纸基、塑料、棉布等基材上均能获得良好的印刷适性; 特别是在柔性纸基材料上表现出良好的印刷适性, 这将有利于导电油墨在智能包装领域的应用和发展。

### 参考文献:

- [1] ZHANG W J, BI E B, LI M, et al. Synthesis of Ag/RGO Composite as Effective Conductive Ink Filler for Flexible Inkjet Printing Electronics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 490: 232-240.
- [2] BALDE M, JACQUEMOUD-COLLET F, VENA A, et al. Wet Microelectronic Technologies on Paper Substrate for Flexible Electronic Applications[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2016, 240: 118-125.
- [3] STAAKE T, THIESSE F, FLEISCH E. Extending the EPC Network: The Potential of RFID in Anti-Counterfeiting[C]// Proceedings of the 2005 ACM Symposium on Applied Computing. Santa Fe: Association for Computing Machinery, 2005: 1607-1612.
- [4] BIBI F, GUILLAUME C, GONTARD N, et al. A Review: RFID Technology Having Sensing Aptitudes for Food Industry and Their Contribution to Tracking and Monitoring of Food Products[J]. Trends in Food Science and Technology, 2017, 62: 91-103.

- [5] YAN J M, GUO Z P, GAO H L, et al. Security System of CNC Machine Tools Based on Artificial Intelligence[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 271/272: 488-492.
- [6] 李路海, 莫黎昕, 冉军, 等. 导电油墨及其应用技术进展[J]. 影像科学与光化学, 2014, 32(4): 393-401.  
LI Luhai, MO Lixin, RAN Jun, et al. Conductive Ink and Its Application Technology Progress[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2014, 32(4): 393-401.
- [7] SHIRAKAWA H, IKEDA S. Infrared Spectra of Poly(acetylene)[J]. Polymer Journal, 1971, 2(2): 231-244.
- [8] 潘光华, 李云, 李彬胜, 等. 导电油墨在包装防伪印刷中的应用研究[J]. 包装工程, 2012(17): 130-132.  
PAN Guanghua, LI Yun, LI Binsheng, et al. Application Research on Electrically Conductive Ink for Anti-Counterfeit Package Printin[J]. Packaging Engineering, 2012(17): 130-132.
- [9] CHIANG C K, DRUY M A, GAU S C, et al. Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene,  $(CH)_x$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 1978, 100(3): 1013-1015.
- [10] 马秀峰, 李飞. 导电油墨技术及其研究方向[J]. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(6): 9-14.  
MA Xiufeng, LI Fei. Conductive Ink Technology and Research Direction[J]. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(6): 9-14.
- [11] 钱俊, 苏亚兰, 周奕华, 等. 纳米铜导电油墨的制备及其应用[J]. 包装学报, 2014(4): 39-43.  
QIAN Jun, SU Yalan, ZHOU Yihua, et al. Preparation and Application Research of Nano-Copper Conductive Ink[J]. Packaging Journal, 2014(4): 39-43.
- [12] 石高全, 李春, 梁映秋. 高性能导电高分子材料[J]. 大学化学, 1998, 13(1): 1-5.  
SHI Gaoquan, LI Chun, LIANG Yingqiu. High Performance Conductive Polymer Material[J]. University Chemistry, 1998, 13(1): 1-5.
- [13] SHIRAKAWA H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(14): 2574-2580.
- [14] WANG H, YIN L, PU X, et al. Facile Charge Carrier Adjustment for Improving Thermopower of Doped Polyaniline[J]. Polymer, 2013, 54(3): 1136-1140.
- [15] XU K L, GAO C Y, CHEN G M, et al. Direct Evidence for Effect of Molecular Orientation on Thermoelectric Performance of Organic Polymer Materials by Infrared Dichroism[J]. Organic Electronics, 2016, 31: 41-47.
- [16] LIU D, ZHANG L, LI M K, et al. Magnetic  $Fe_3O_4$ -PS-Polyacetylene Composite Microspheres Showing Chirality Derived from Helical Substituted Polyacetylene[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2012, 33(8): 672-677.
- [17] ZHU H F, LIU C C, SONG H J, et al. Thermoelectric Performance of Poly(3-hexylthiophene) Films Doped by Iodine Vapor with Promising High Seebeck Coefficient[J]. Electronic Materials Letters, 2014, 10(2): 427-431.
- [18] GU H B, TADAKAMALLA S, HUANG Y D, et al. Polyaniline Stabilized Magnetite Nanoparticle Reinforced Epoxy Nanocomposites[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(10): 5613-5624.
- [19] GUO J, ZHANG X, GU H B, et al. Reinforced Magnetic Epoxy Nanocomposites with Conductive Polypyrrole Nanocoating on Nanomagnetite as a Coupling Agent[J]. RSC Advances, 2014, 4(69): 36560-36572.
- [20] DANG X D, INTEL MANN C M, RAMMELT U, et al. Electrochemical Copolymerization of Pyrrole and 2, 2-Bithiophene and Semiconducting Characterization of the Resulting Copolymer Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Photoelectrochemistry[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004, 8(10): 727-734.
- [21] SALATELLI E, ANGIOLINI L, BRAZZI A, et al. Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of New Functional Polythiophenes[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(23/24): 2681-2686.
- [22] GURUNATHAN K, MURUGAN A V, MARIMUTHU R, et al. Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology in Electronics, Optoelectronics and Energy Storage Devices[J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 61(3): 173-191.
- [23] 卢小伟, 梁祐慈, 钟云飞, 等. 基于石墨烯的导电油墨配方优化设计[J]. 包装学报, 2017, 9(3): 89-94.  
LU Xiaowei, LIANG Youci, ZHONG Yunfei, et al. Optimized Formulation Design of Graphene-Based Conductive Ink[J]. Packaging Journal, 2017, 9(3): 89-94.
- [24] CINTI S, NEAGU D, CARBONE M, et al. Novel Carbon Black-Cobalt Phthalocyanine Nanocomposite as Sensing Platform to Detect Organophosphorus Pollutants at Screen-Printed Electrode[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 574-581.
- [25] 陈挺. 基于纳米聚3,4-乙撑二氧噻吩的导电复合材料制备及其在印刷电子中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.

- CHEN Ting. Preparation of Conductive Composites Based on Nano-Poly(3, 4-Ethylenedioxythiophene) and Its Application in Printed Electronics[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [26] 王正祥, 李运华, 邓 琪, 等. UV 固化水性聚氨酯基油墨的制备 [J]. 包装学报, 2016, 8(1): 20–24, 58.
- WANG Zhengxiang, LI Yunhua, DENG Qi, et al. The Preparation of Ink Based on UV-Curable Waterborne Polyurethane[J]. Packaging Journal, 2016, 8(1): 20–24, 58.
- [27] HAN Y Q, SHEN M X, WU Y, et al. Preparation and Electrochemical Performances of PEDOT/sulfonic Acid-Functionalized Graphene Composite Hydrogel[J]. Synthetic Metals, 2013, 172: 21–27.
- [28] HAN M G, FOULGER S H. Preparation of Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Coated Silica Core–Shell Particles and PEDOT Hollow Particles[J]. Chemical Communications, 2004(19): 2154–2155.
- [29] 宋继中, 贺 英, 朱 棣, 等. 柔性光电器件发光层用 ZnO 微纳阵列 / 聚合物复合材料 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1207–1213.
- SONG Jizhong, HE Ying, ZHU Di, et al. Polymer/ZnO Micro-Nano Array Composites for Light-Emitting Layer of Flexible Optoelectronic Devices[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(5): 1207–1213.
- [30] WOLFART F, HRYNIEWICZ B M, GÓES M S, et al. Conducting Polymers Revisited: Applications in Energy, Electrochromism and Molecular Recognition[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, 21(9): 2489–2515.
- (责任编辑: 李玉华)

## Preparation of Polythiophene-Based Conductive Ink and Its Printability

ZENG Hui, ZHANG Shihao, XIE Yong, JIANG Haiyun, LI Manchuan

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Polythiophene and its derivatives have the advantages in high electrical conductivity, environmental protection, and thermal stability. It can be prepared into conductive ink, which has great application prospects in the fields of printed electronics and smart packaging. PEDOT-CB/CMC conductive ink was prepared by in-situ polymerization. The effects of binders, auxiliary additives and sintering temperature on ink viscosity, adhesion, dispersibility and electrical conductivity were systematically studied. The printability of the ink was also studied by means of screen-printing technology. The results showed that the conductive ink had good dispersibility and adhesion properties. After the heat treatment of the printed product, the resistance value decreased significantly, while the resistance value would change regularly with the increase in the length and width of the printed product. In addition, the ink could meet the requirements of screen-printing on different substrates such as paper, plastic and cotton.

**Keywords:** polythiophene; conductive ink; in-situ polymerization; printability