

生态导电油墨及其在包装领域的应用研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.04.010

孙建明^{1,2} 申子旺^{1,2}

刘 辉¹ 王甜甜^{1,2}

1. 河南科技大学

包装工程系

河南 洛阳 471023

2. 河南省智能与防护包装

设计工程研究中心

河南 洛阳 471023

摘要: 导电油墨的制备已成为加快印刷电子发展的重要技术之一,近年来符合生态理念的导电油墨逐渐成为研究热点。通过对生态导电油墨的相关文献进行分析与梳理,综述了生态导电油墨的研究现状、导电机理和应用方向。归纳出生态导电油墨主要可分为溶剂型和能量固化型两类,总结了生态导电油墨在智能包装中的应用,如:印刷柔性电池、电子交互包装、RFID标签、薄膜开关等,此类产品为包装在智能交互、信息追踪溯源、防伪防盗等方面提供强力的技术支持。

关键词: 生态导电油墨; 印刷电子; 智能包装; 能量固化

中图分类号: TQ638; TS852

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)04-0081-09

引文格式: 孙建明, 申子旺, 刘 辉, 等. 生态导电油墨及其在包装领域的应用研究进展 [J]. 包装学报, 2023, 15(4): 81-89.

自从1999年物联网概念提出以来,网络信息技术与工业产品正在深度融合,实现万物互联。导电油墨的研发使得印刷电子技术逐渐替代了传统微电子技术。我国包装生产总量巨大,发展迅猛,但是仍存在高新技术缺乏、智能化程度不高等问题^[1]。根据《中国包装联合会发展规划(2022—2024)》,深入推进包装行业的数字化,加快工业互联网在包装行业的应用和推广是非常必要的^[2]。导电油墨为智能包装开拓了新的领域。智能包装是一种将信息、保护、防伪等多种功能集于一体的包装形式,其应用范围广泛,包括食品、药品、日化产品等各个方面。将生态导电油墨应用于智能包装中,既能减少对环境的污染,又能提高包装的功能性,有效延长商品货架期、提升商品安全性^[3-4]。本文对生态导电油墨的研究进展及其在智能包装领域的应用进行梳理与归纳,以期对相关领域的研究提供参考和借鉴。

1 生态导电油墨概述

1.1 生态导电油墨的组成

生态导电油墨是一种具有优良导电性能的环保油墨,由导电填料、溶剂、黏结料和添加剂等组成。其中导电填料是决定导电性能的关键材料,主要包括金属、碳材料、有机导电高分子和复合材料等^[5-7]。新型导电填料如导电聚合物、金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)等被广泛研究。通过表面修饰、掺杂和复合等手段可以改善导电填料的性能。一般选用水、酯类、醇类等环保物质为溶剂,以减少挥发性、毒性和污染性^[8]。黏结料是决定油墨黏度、成膜性以及印刷适应性的关键材料。常用的黏结料包括聚氨酯树脂、环氧树脂、醇酸树脂等^[9-13]。添加剂是用于改善油墨性能和加工过程中的稳定性,包括消泡剂、流平剂、稳定剂等^[14]。生态导电油墨研究的重点是导电填料和黏结料的开发,以及油墨的

收稿日期: 2023-04-12

基金项目: 河南省高等学校重点科研基金资助项目(23A460015); 河南省哲学社会科学规划基金资助项目(2022BYS014)

作者简介: 孙建明(1978-),男,山东广饶人,河南科技大学副教授,博士,硕士生导师,主要研究方向为智能包装和食品保鲜包装, E-mail: sunjianming@haust.edu.cn

成分优化。

1.2 生态导电油墨的导电机理

渗流效应、隧道效应和场致发射理论是生态导电油墨制备和性能调控的理论基础。

渗流效应是指当导电粒子的含量达到一定比例时，油墨中会出现一些连通的导电路径，使整个油墨具有导电性。该比例称为渗透阈值^[15]。通常导电粒子的体积分数为20%~30%时会出现连通路程。因此，控制导电粒子的含量和分散度，可以实现油墨导电性能的调控。

隧道效应是指在生态导电油墨中当导电粒子之间距离非常近时，电子可以通过量子隧穿的方式跨越能量壁垒实现电流流动。这种效应在导电粒子直径小于10 nm时非常明显^[16-20]，是纳米级生态导电油墨的主要导电机理。

场致发射理论是指在生态导电油墨中加上一电场强度时，导电粒子表面会产生高强度的电场，从而使得电子从导电粒子表面发射，实现电流的流动^[21-22]。这种效应在高电场下非常明显。场致发射理论表达式为

$$J = AE^n \exp\left(-\frac{B}{E}\right), \quad (1)$$

式中： J 为电流密度； A 为隧道频率； E 为电场强度； n 、 B 为复合材料的特性常数， $n \in [1, 3]$ 。

2 生态导电油墨的制备方法和工艺

从目前的研究进展来看，生态导电油墨可分为溶剂型水性/植物油性油墨、电子束/紫外光（electron beam/ultraviolet, EB/UV）能量固化型油墨。

2.1 溶剂型生态导电油墨

2.1.1 水性导电油墨

水性导电油墨是一种特殊的油墨。相比传统的导电油墨，它以水作为稀释剂和载体，具有挥发性有机化合物（volatile organic compounds, VOC）排放低、黏度低、流动性强和打印特性好等绿色印刷材料的优点。导电粒子在液体中存在着较大的比表面积，当导电粒子悬浮在水溶液中时，粒子间的表面张力会使它们相互聚集，形成更大的沉淀体。此外，水性导电油墨中存在着一定的电荷不平衡，导致导电粒子带有静电荷。带电的导电粒子之间会发生静电吸引作用进而聚集。水的分子间作用力比有机溶剂的分子间作用力更大，因此需要使用有效的分散剂和保护剂来保

持油墨与水的稳定性。合适的分散剂使导电填料均匀地分散在水中，并保持水性油墨的稳定性和流动性，从而获得良好的导电性能和印刷效果。制备水性导电油墨常用的分散剂如表1所示。

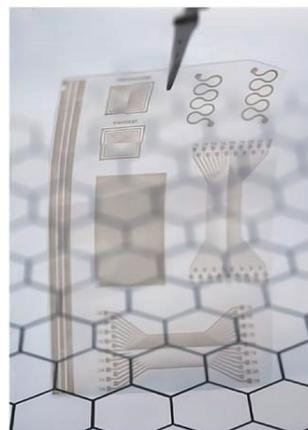
表1 制备水性导电油墨的常用分散剂

Table 1 Common dispersant for preparing water-based conductive ink

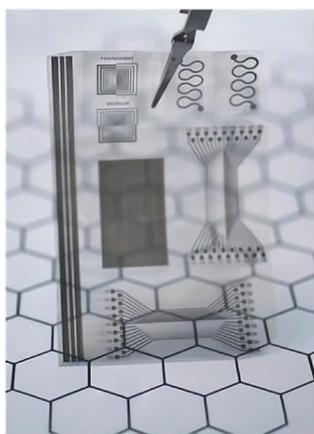
名称	作用
聚丙烯酸钠	聚丙烯酸钠是一种阴离子表面活性剂，可以形成带负电荷的分散体，对于含有阳离子的导电填料具有很好的分散作用。
聚乙烯醇	聚乙烯醇是一种水溶性高分子化合物，可以在水中形成胶束结构，对于纳米级的导电填料有很好的分散作用。
丙烯酸乳液	丙烯酸乳液是一种分散剂，可以使导电填料分散在水相中，而不会沉淀或聚集。
磷酸盐类化合物	磷酸盐类化合物具有良好的分散性和稳定性，常用的磷酸盐类包括亚磷酸盐、磷酸盐、聚磷酸盐等。
硝酸盐类化合物	常用的硝酸盐类包括硝酸钠、硝酸铜等。

水性导电油墨的溶剂为水，使用时需要选择合适的印刷基材，避免油墨渗透基材造成图文失真。为了确保涂料能够均匀地附着在基材表面并在使用环境中保持良好的导电性，基材需要具备低表面张力、高表面平整度、耐磨、抗腐蚀和耐高温等特点。

M. H. OVERGAARD等^[23]使用三氟乙酸和氢碘酸制备了水基还原氧化石墨烯油墨。如图1所示该油墨可印刷在透明柔性塑料上，而后使用三氟乙酸和氢碘酸1:1混合物对印刷电路进行还原，最终测得该油墨的表面方阻为327 Ω/sq。由于多数塑料基材在100~150 °C开始降解，因此大多数导电油墨的高温退火条件将限制印刷基材的选择^[24]。使用印后化学还原的方法可以避免高温退火，从而解决了柔性塑料基



a) 还原前



b) 还原后

图1 氧化石墨烯油墨印刷电路还原前后对比图

Fig. 1 Comparison of graphene oxide ink before and after the reduction of printed circuits

材不耐高温的问题。Li X. K. 等^[25]通过将镓和铜的合金纳米液滴 (EGaIn) 封装到海洋多糖的微凝胶中, 生产出一种生物相容性的水性油墨。EGaIn 基水性油墨在 7 d 内可以保持胶体状态和化学稳定性。它不仅具有较高的生物相容性, 而且能够通过“机械烧结”恢复 EGaIn 层的导电性。

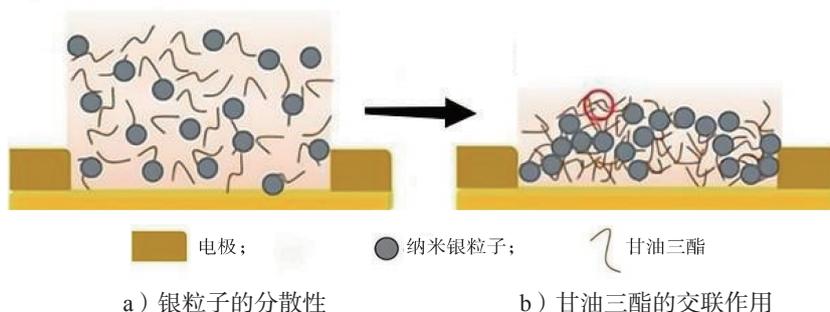
2.1.2 植物油性导电油墨

以植物油代替一般油墨中的烃类有机物作为溶剂制作导电油墨, 可降低大气中的 VOC 含量, 符合生态油墨的要求。植物油中的不饱和脂肪酸脂在印刷后易氧化结膜, 因此相较于化学性能稳定的矿物油,

植物油更具耐磨性。另外, 植物油基导电油墨的导电性能和稳定性与传统的导电油墨相当, 通常用丝网印刷或喷墨印刷等方式将其印刷在导电路路或电子元件上。

使用金属导电填料一般会用到烧结工艺, 高温使金属颗粒熔融形成导电层从而提高其导电性。纳米金属颗粒尺寸越小, 其附加压力越大、化学势越高、熔点越低, 因此多数植物油的沸点能满足纳米金属的烧结要求。

欧洲成功利用植物油中的脂肪酸与醇反应, 开发了一种新型植物油脂。该油脂的黏度和印刷性能与矿物油接近, 且能够轻松渗透纸张提高固着速度。实验结果表明, 在 150 °C 烘箱中, 该油脂与矿物油溶剂的挥发速度几乎一致。此外, 与矿物油相比, 该油脂具有更强的树脂溶解能力。尽管这种新型植物油脂作为溶剂不能完全替代矿物油, 但其可以占总溶剂质量分数的 40%~50%。因此, 植物油脂具有良好的应用前景。A. Volison-Klimentiev 等^[26]使用亚麻籽油复合银粒子, 制备了一种氧敏感可打印油墨。银粒子在印刷电路板上的油中分散均匀 (如图 2a 所示), 油墨在氧化时甘油三酯交联导致基质收缩使银颗粒聚集并渗透 (如图 2b 所示), 从而导致复合油墨导电性急剧增加。由于该复合油墨的导电性与其暴露在空气中的时间有关, 因此可以通过改变油的类型来制备不同有效期的油墨产品, 以满足不同需求。



a) 银粒子的分散性

b) 甘油三酯的交联作用

图2 复合油墨氧化微观示意图

Fig. 2 Microscopic schematic of composite oxidation ink

2.2 能量固化导电油墨

能量固化导电油墨是通过紫外线或电子辐射实现交联固化的, 由一系列化学物质组成的混合物。此类油墨不仅干燥速度快、耐磨、耐折、化学性能稳定, 而且不含挥发性有机物, 对环境无污染, 近年来逐渐受印刷厂商的青睐。

2.2.1 UV 光固化导电油墨

UV 光固化导电油墨由 UV 预聚物、单体、光引发剂、颜料等组成^[27-28]。该油墨是利用不同波长和能量的紫外光照射, 使油墨连接料中的单体聚合, 实现成膜和干燥的效果。

UV 光固化导电油墨的固化机理是光引发剂受到

光照后, 稳定态的光子能量跃迁至激发态, 形成活性自由基或阳离子。自由基或阳离子与树脂中的不饱和基团发生反应, 诱发树脂和活性稀释剂分子中的不饱和和双键发生断裂, 引起连续缩聚^[29-30]。体系中可溶性感光高分子受光作用发生歧化和偶合反应, 反应生成一定链长的不可溶性聚合物, 使得油墨固化为具有一定硬度和附着力的涂层^[31]。

油墨 UV 光固化反应过程及原理如图 3 所示。油墨未受到光照射时各粒子均匀分布 (如图 3a 所示); 受到光照射时, 光子的能量使引发剂基态分子跃迁成激发态分子而生成自由基 (如图 3b 所示), 并且自由基逐渐生长并吸引树脂大分子和助剂分子缩聚和交联 (如图 3c 所示); 油墨经过干燥后, 部分油墨渗入基底, 使导电颗粒结合更加紧密^[32-34] (如图 3d 所示)。导电油墨固化之前处于液体浆料状态, 溶剂中的导电填料分布均匀, 导电颗粒被载体包裹,

颗粒之间的距离较大, 难以形成导电通路。随着光固化的进行, 导电油墨中大分子交联缩聚, 有机载体逐渐发生分解、氧化、挥发, 导电粒子间距减小或直接接触令隧流效应出现, 因而电子可在导电网络上迁移形成导电通路^[35]。

米婷^[36]用聚氨酯丙烯酸酯为光固化树脂, 三缩丙二醇双丙烯酸酯为活性稀释剂, 纳米银为导电填料, 异丙基硫杂蒽酮为光引发剂, 制备了 UV 光固化纳米银导电油墨。当油墨中球状纳米银质量分数为 60% 时, 其导电性最佳, 电阻率可低至 $10^{-6} \Omega \cdot m$ 。并将该油墨应用于 RFID (radio frequency identification) 天线中。Zhai D. D. 等^[37]用液相化学还原法, 在混合溶液中加入硝酸银、葡萄糖、三乙胺和聚乙烯吡咯烷酮, 成功制备出粒径均匀的纳米银胶体。随后, 将水性 UV 树脂和光固化剂分子加入纳米银胶体中, 合成了一种具有环保性的 UV 型导电喷墨油墨。

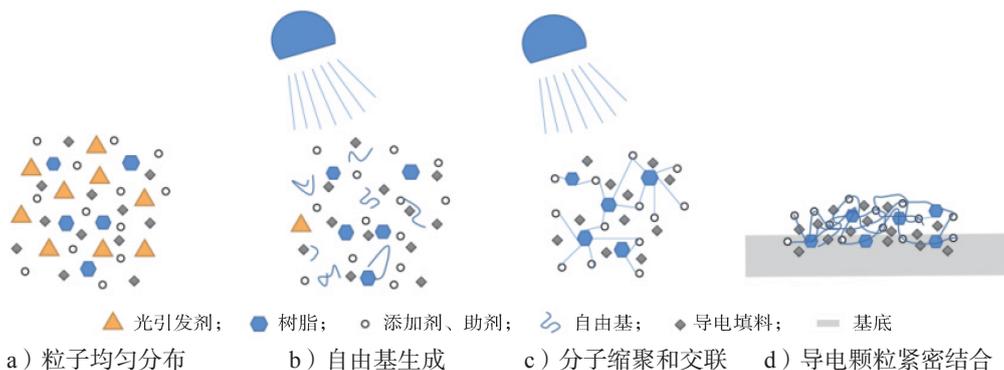


图 3 油墨 UV 光固化反应过程及原理

Fig. 3 UV curing reaction process and principle of ink

2.2.2 EB 固化导电油墨

EB 固化是一种利用电子束辐射实现固化的技术, 具有广泛的应用前景, 尤其在导电油墨制备中。该技术制备的导电油墨具有固化速度快、物理化学性能稳定、固化环境安全、导电性能优良等优点。

与 UV 光固化导电油墨相比, EB 固化导电油墨含水量低, 可确保印后纸张尺寸的稳定性; EB 固化导电油墨气味更轻, 印刷质量更高, 成本更低。在阔幅高速印刷中, EB 固化导电油墨更为适用, 特别是在以热敏性薄膜为基材的印刷中其优势更大。利用 EB 固化技术开发的生态导电油墨可应用于高清电子屏、导电薄膜等领域。

3 生态导电油墨在智能包装中的应用

生态导电油墨是一种功能印刷材料, 将其运用在

包装中可实现包装的智能化。智能包装是指能够感知包装内部状态、自我监测、提供信息服务并与用户进行互动的智能化包装。如利用印刷电子技术和柔性传感器实现的商品信息追踪与溯源^[38], 可有效实现双向信息流的传递^[39], 便于供应链中的责任界定和问题商品的召回, 降低因商品安全问题所带来的经济成本^[40-41]。

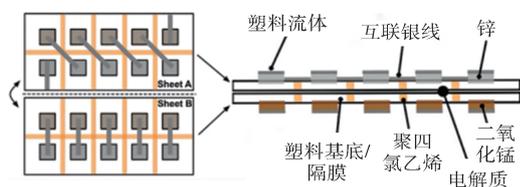
3.1 制作印刷柔性电池

柔性电池的组成包括集流体、导电网格、电极、电解质和隔膜。将油墨材料通过印刷技术精准快速地在柔性基底上沉积, 有利于降低电池制造成本^[42]。

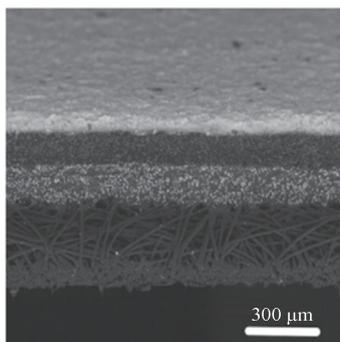
在传统的硬性电池中, 导电网格通常是采用金属材料制备而成。然而, 由于金属网格的柔韧性有限, 采用导电油墨印刷导电网格更适用于柔性电池的制备。用导电油墨印刷的导电网格取代昂贵的真空镀膜

或光刻技术制备的导电网络,既能降低成本又能提高生产效率。此外导电油墨也可以通过印刷的方式应用于柔性电池的制备。

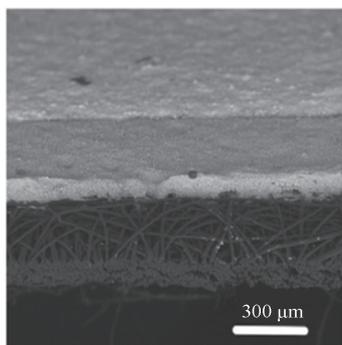
A. M. GAIKWAD 等^[43]将 Zn 和 MnO_2 印刷在电池隔膜上,再将银导电油墨印刷在活性层上形成集流体,接着在电极上印刷凝胶聚合物电解质,最后折叠塑料基底,制备出了 14 V 的柔性电池(如图 4a 所示)。在制备的柔性电池中 Zn 和 MnO_2 电极的界面接触良好(如图 4b~c 所示)。将该电池连接 100 kW 的电阻器进行放电,测得该电池容量达到了 0.8 mA·h。



a) 网板印刷 Zn-MnO₂ 电池原理图



b) MnO₂ 电极 SEM 图



c) 电极截面 SEM 图

图 4 Zn-MnO₂ 电池制备原理以及电极微观 SEM 图

Fig. 4 Preparation principle of Zn-MnO₂ battery and SEM image of electrode

3.2 制作交互式电子包装

交互式电子包装是未来包装发展的新领域。这种包装可以在感官上对消费者进行信息反馈,令包装产品的单向信息输送转变为双向反馈^[44]。

美国国际造纸公司将 PowerPaper 公司开发的超薄柔性电池印刷在消费品包装上,使产品增加了灯光、声音等特效。这种新型电池通过印刷的方式制作出来,并应用于高档贺卡和香水等商品的包装中。购买者可以在包装上录制一段声音,获赠人可通过包装回放此录音。

E-ink 公司研发了一种电子纸显示器,并将其应用于药盒上。该药盒能够显示上次服药时间并根据预设时间定时提醒患者服药,用药记录还可以通过 IC 卡无线传输至医院的健康系统,实现远距离医疗服务与云端照顾^[45]。

可口可乐公司推出的星战版可乐包装(如图 5 所示),在瓶身标签内置了柔性电池和柔性显示屏。一旦标签被挤压,就会连通一个电路,点亮标签中两个角色的光剑。此标签成本仅为几美分,属于有机电子产品,符合可持续发展理念^[46]。

电子包装的出现将成为包装业发展的新起点。电子包装的市场潜力超乎想象,关键在于印刷与包装业如何运用这项新兴技术。



图 5 星战版附柔性显示屏的可乐包装

Fig. 5 Star Wars version of Coke packaging with flexible display

3.3 制作 RFID 标签

RFID 是一种通过射频信号免接触自动识别目标对象并获取数据的技术。RFID 标签通常由天线、解读者、智能标签组成^[47]。

制备 RFID 标签时,生态导电油墨印刷工艺比传统的压箔法和腐蚀法工艺操作更加简单、时间更短、成本更低。此外,生态导电油墨印刷 RFID 标签可以避免刻蚀工艺产生的废金属和废液,并且可以实现批量化印刷,具有废品率低和性能稳定等特点。

RFID标签用于产品物流中,使物流企业能够实时、精确地掌握整个供应链上的商流、物流、信息流和资金流的流向和变化。RFID标签的使用有效提高了商品的安全性,便于商业化管理,促进市场的发展^[48]。

有源RFID标签将标签、电源、传感器等众多元件集成在一张卡片上,可以实现数据的实时采集与留存。此技术可应用于食品、药品等商品的防伪和防盗上,实现品牌的保护与鉴定。

如今已有公司将RFID标签嵌入纸箱中使用。如Georgia Pacific包装公司将RFID标签嵌入其生产的瓦楞纸箱中,并生产能重复使用RFID标签的塑料包装容器。麦德龙、沃尔玛等国际大零售商都要求供应商在商品上贴加RFID标签。美国国防部要求其4万多个供应商尽可能地在包装上使用RFID标签^[49]。

3.4 制作薄膜开关

柔性薄膜开关采用聚酯薄膜作为电路层图形载体。聚酯薄膜具有优良的耐热性、绝缘性、抗折性和弹性。生态导电油墨具有低电阻值、耐储存性和低温固化等特点,已成为薄膜开关的关键材料。

生态导电油墨可以印刷在薄膜基材上形成导电线路,也可以取代金属导体印刷在薄膜基材上,制备出很薄的电极。这两种方式都可以实现薄膜开关的导电功能。

生态导电油墨在薄膜开关上的应用提高了产品的柔性、可靠性和稳定性,避免了传统金属电极在弯曲或拉伸时产生破裂而失效的问题。此外,生态导电油墨的黏附力较强,可以很好地与薄膜基材结合,这也降低了开关失效的可能性。因此,生态导电油墨在薄膜开关上的应用被广泛关注,未来将有更多的应用场景和技术创新。

4 结语

生态导电油墨是用水或植物油代替传统的烯炔类溶剂,可减少环境污染、节约能源、降低成本并提高安全性,但其耐久性不如使用传统溶剂的。虽然能量固化技术比高温烧结技术固化效率更高更节能,但这种方法会降低油墨的导电性能。材料性能的不理想以及生产技术的不足仍然制约着生态导电油墨的发展。未来,研究方向将集中在导电材料的创新和生态导电油墨性能的优化上。

生态导电油墨在智能包装领域的应用实现了包装的智能化和个性化。用生态导电油墨制造的交互式

电子包装,将包装与物联网相结合,实现了包装的个性化定制,给消费者提供更多的信息和互动体验。智能标签的使用可以实现商品的追踪和溯源,提高物流效率和安全性。生态导电油墨在智能包装领域的应用不仅提高了包装的附加值和竞争力,还为消费者提供更多的便利和体验。此外,生态导电油墨还有望用于生物医学、能源储存、纳米技术等领域,将成为多领域互通的桥梁。

参考文献:

- [1] 李 伟,肖敦逸,吴岳忠,等.基于知识图谱的智能包装研究现状与发展趋势分析[J].包装工程,2021,42(19):243-253.
LI Yi, XIAO Dunyi, WU Yuezhong, et al. Status and Development Trend of Intelligent Packages Based on Knowledge Graph[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(19): 243-253.
- [2] 柯胜海.基于印刷电子技术的智能显窈启包装材料设计研究[D].株洲:湖南工业大学,2019.
KE Shenghai. Design and Research of Intelligent Tamper-Evident Packaging Materials Based on Printing Electronic Technology[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2019.
- [3] 中国包装联合会.中国包装联合会发展规划(2022—2024)[EB/OL].[2023-02-14].<http://www.cpf.org.cn/news/488.html>.
China Packaging Association. China Packaging Federation Development Plan (2022—2024) [EB/OL]. [2023-02-14]. <http://www.cpf.org.cn/news/488.html>.
- [4] 张正民.我国智能包装应用现状与发展趋势[J].现代商贸工业,2016,37(14):45-46.
ZHANG Zhengmin. Application Status and Development Trend of Intelligent Packaging in China[J]. Modern Business Trade Industry, 2016, 37(14): 45-46.
- [5] 曲一飞,王 琪,戴红旗.用于柔性印刷电子中的石墨烯及其复合材料油墨的研究进展[J].功能材料,2020,51(11):11031-11041.
QU Yifei, WANG Qi, DAI Hongqi. Research Progress of Graphene and Its Composite Ink Used in Flexible Printed Electronics[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(11): 11031-11041.
- [6] 王星然,王明昊,顿东星,等.聚合物/碳系填料发泡复合材料电磁屏蔽性能的研究进展[J].中国塑料,2020,34(10):110-118.
WANG Xingran, WANG Minghao, DUN Dongxing, et al. Research Progress in Electromagnetic Shielding

- Performance of Polymer/Carbon Fillers Foaming Composites[J]. *China Plastics*, 2020, 34(10): 110–118.
- [7] 贾鑫, 毕红杰, 任泽春, 等. 羧甲基纤维素对多壁碳纳米管导电墨水性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(11): 3799–3807.
- JIA Xin, BI Hongjie, REN Zechun, et al. Effect of Carboxymethyl Cellulose on the Properties of Multi-Wall Carbon Nanotube Conductive Ink[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(11): 3799–3807.
- [8] 刘维维, 王洪霞, 张宇昊, 等. 明胶基环保油墨的制备和食品应用研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(10): 265–270.
- LIU Weiwei, WANG Hongxia, ZHANG Yuhao, et al. Preparation and Food Application of Environmental-Friendly Inks Based on Gelatin[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(10): 265–270.
- [9] GUO Y Q, RUAN K P, SHI X T, et al. Factors Affecting Thermal Conductivities of the Polymers and Polymer Composites: A Review[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 193: 108134.
- [10] 于振坤, 张玉红. 导电油墨的研究进展[J]. *胶体与聚合物*, 2021, 39(2): 80–84.
- YU Zhenkun, ZHANG Yuhong. Research Progress of Conductive Ink[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2021, 39(2): 80–84.
- [11] RAMLI M R, IBRAHIM S, AHMAD Z, et al. Stretchable Conductive Ink Based on Polysiloxane-Silver Composite and Its Application as a Frequency Reconfigurable Patch Antenna for Wearable Electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(31): 28033–28042.
- [12] 施彤, 邓巧云, 王海莹, 等. 导电油墨及其印刷技术的研究进展[J]. *包装工程*, 2022, 43(9): 11–21.
- SHI Tong, DENG Qiaoyun, WANG Haiying, et al. Research Progress of Conductive Ink and Its Printing Technology[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(9): 11–21.
- [13] HSISSOU R, SEGHIRI R, BENZEKRI Z, et al. Polymer Composite Materials: A Comprehensive Review[J]. *Composite Structures*, 2021, 262: 113640.
- [14] LEE Y, CHOI J I, KIM H K, et al. Effects of a Defoamer on the Compressive Strength and Tensile Behavior of Alkali-Activated Slag-Based Cementless Composite Reinforced by Polyethylene Fiber[J]. *Composite Structures*, 2017, 172: 166–172.
- [15] DANESCU R I, ZUMBRUNNEN D A. Computational Simulation of Controllable Structure Formation Among Particle Additives in a Continuous-Flow Chaotic Mixer[J]. *Powder Technology*, 2002, 125(2/3): 251–259.
- [16] 崔宏生, 吴有智, 孟军虎. 活性稀释剂对环氧树脂固化物力学性能的影响[J]. *塑料工业*, 2015, 43(6): 57–60.
- CUI Hongsheng, WU Youzhi, MENG Junhu. Influence of the Reactive Diluent on the Mechanical Properties of the Epoxy Thermosets[J]. *China Plastics Industry*, 2015, 43(6): 57–60.
- [17] LI Y, ZHAO T B, QU X L, et al. Synthesis of Waterborne Polyurethane Modified by Nano-SiO₂ Silicane and Properties of the WPU Coated RDX[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2015, 19(2): 39–45.
- [18] 任秦博, 王景平, 杨立, 等. 用于电阻式柔性应变传感器的导电聚合物复合材料研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(1): 1080–1094.
- REN Qinbo, WANG Jingping, YANG Li, et al. Research Progress of Conductive Polymer Composites for Resistive Flexible Strain Sensors[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(1): 1080–1094.
- [19] 刘雪梅, 李俊, 尚泽巨, 等. 有机硅/环氧树脂复合改性水性聚氨酯的研究进展[J]. *现代涂料与涂装*, 2019, 22(4): 14–16, 20.
- LIU Xuemei, LI Jun, SHANG Zeju, et al. Research Progress of Waterborne Polyurethane Modified by Organosilicon/Epoxy Resin[J]. *Modern Paint & Finishing*, 2019, 22(4): 14–16, 20.
- [20] SUNG K S, KIM N. Comparative Performances of Electrically Conductive Adhesives by Incorporation of Silver, Silver-Coated Copper, and Graphene[J]. *Polymer Korea*, 2019, 43(5): 728–734.
- [21] LAI X J, LI X R, WANG L, et al. Synthesis and Characterizations of Waterborne Polyurethane Modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane[J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65(1): 45–57.
- [22] SARDON H, IRUSTA L, FERNÁNDEZ-BERRIDI M J, et al. Synthesis of Room Temperature Self-Curable Waterborne Hybrid Polyurethanes Functionalized with (3-Aminopropyl)Triethoxysilane (APTES)[J]. *Polymer*, 2010, 51(22): 5051–5057.
- [23] OVERGAARD M H, KÜHNEL M, HVIDSTEN R, et al. Highly Conductive Semitransparent Graphene Circuits Screen-Printed from Water-Based Graphene Oxide Ink[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(7): 1700011.
- [24] AN B W, KIM K, LEE H, et al. High-Resolution Printing of 3D Structures Using an Electrohydrodynamic Inkjet with Multiple Functional Inks[J]. *Advanced*

- Materials, 2015, 27(29): 4322–4328.
- [25] LI X K, LI M J, ZONG L, et al. Liquid Metal Droplets Wrapped with Polysaccharide Microgel as Biocompatible Aqueous Ink for Flexible Conductive Devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(39): 1804197.
- [26] VOLISON-KLIMENTIEV A, CULLARI L, SHACHAR-MICHAELY G, et al. Vegetable-Oil-Based Intelligent Ink for Oxygen Sensing[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(10): 3274–3280.
- [27] WANG J Q, PANG F, FU Q Q, et al. Fabrication of Anti-Counterfeiting Patterns with Angle-Dependent Colors by Silkscreen Printing and UV-Curable Photonic Crystal Inks[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(4): 1623–1631.
- [28] YANG C, YANG Z G. Synthesis of Low Viscosity, Fast UV Curing Solder Resist Based on Epoxy Resin for Ink-Jet Printing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(1): 187–192.
- [29] 江宏亮. 丙烯酸基改性有机硅流平剂的合成及在光固化油墨中的应用 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2022.
JIANG Hongliang. Synthesis of Acryloyl Modified Organosilicon Leveling Agent and Its Application in Light Curable Ink[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2022.
- [30] 徐 杨. UV 光固化导电油墨的制备与性能研究 [D]. 西安: 西安工程大学, 2021.
XU Yang. Preparation and Properties of UV Curable Conductive Ink[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2021.
- [31] 严 辉, 蔡文冉, 张永哲, 等. 导电油墨在印刷电子方面的研究进展 [J]. *北京工业大学学报*, 2017, 43(7): 1117–1122.
YAN Hui, CAI Wenran, ZHANG Yongzhe, et al. Review of Conductive Inks in Printed Electronics[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2017, 43(7): 1117–1122.
- [32] NANDA A K, WICKS D A, MADBOULY S A, et al. Nanostructured Polyurethane/POSS Hybrid Aqueous Dispersions Prepared by Homogeneous Solution Polymerization[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(20): 7037–7043.
- [33] 祝 军. 我国光固化材料产业发展现状及建议 [J]. *高科技与产业化*, 2020(9): 53–57.
ZHU Jun. Development Status and Suggestions of UV-Curable Materials Industry in China[J]. *High-Technology & Commercialization*, 2020(9): 53–57.
- [34] 李 鑫. 纳米银的合成及其在 UV 导电油墨中的应用 [D]. 北京: 北京印刷学院, 2015.
LI Xin. Synthesis of Silver Nanoparticle Colloids and the Application in UV-Curable Conductive Ink[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2015.
- [35] 李山剑, 邓双辉, 冯云龙, 等. 活性稀释剂对环氧树脂结构和性能的影响 [J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2016, 36(6): 604–613.
LI Shanjian, DENG Shuanghui, FENG Yunlong, et al. Effects of Reactive Diluents Type on Chemical Structure and Property of Epoxy Resin System[J]. *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)*, 2016, 36(6): 604–613.
- [36] 米 婷. UV 光固化纳米银导电油墨的生物制备、性能研究及其在 RFID 领域的应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
MI Ting. The Bio-Preparation and Property Study of UV-Curing Nano-Silver Conductive Ink Applied for RFID[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [37] ZHAI D D, ZHANG T Y, GUO J B, et al. Water-Based Ultraviolet Curable Conductive Inkjet Ink Containing Silver Nano-Colloids for Flexible Electronics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 424: 1–9.
- [38] ALSUDANI M Q, JABER M M, ALI M H, et al. Retraction Note: Smart Logistics with IoT-Based Enterprise Management System Using Global Manufacturing[J]. *Journal of Combinatorial Optimization*, 2023, 45(4): 1–2.
- [39] SONG Y X, YU F R, ZHOU L, et al. Applications of the Internet of Things (IoT) in Smart Logistics: A Comprehensive Survey[J]. *IEEE Internet of Things Journal*, 2021, 8(6): 4250–4274.
- [40] HOBBS J E. Information Asymmetry and the Role of Traceability Systems[J]. *Agribusiness*, 2004, 20(4): 397–415.
- [41] GOLAN E, KRISOFF B, KUCHLER F, et al. Traceability in the U.S. Food Supply: Economic Theory and Industry Studies[EB/OL]. [2023-02-14]. <https://econpapers.repec.org/paper/agsuenser/33939.htm>.
- [42] 徐志彬, 李 杨, 桑 林, 等. 印刷技术在柔性电池中的应用进展 [J]. *电源技术*, 2018, 42(8): 1245–1249.
XU Zhibin, LI Yang, SANG Lin, et al. Application Progress of Printing Technologies in Flexible Batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2018, 42(8): 1245–1249.
- [43] GAIKWAD A M, STEINGART D A, NGA NG T, et

- al. A Flexible High Potential Printed Battery for Powering Printed Electronics[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(23): 233302.
- [44] REAM Matt. 印刷电子为包装产业注入新活力 [J]. 数字印刷, 2015(7): 50-51.
REAM Matt. Printing Electronics Injects New Vitality into Packaging Industry[J]. Digital Printing, 2015(7): 50-51.
- [45] 王晓梅. 浅谈互动包装的技术及未来发展 [J]. 今日印刷, 2020(12): 22-23.
WANG Xiaomei. Discussion on the Technology and Future Development of Interactive Packaging[J]. Print Today, 2020(12): 22-23.
- [46] 李诗瑶, 司占军. 增强现实技术在饮料包装中的应用 [J]. 饮料工业, 2020, 23(1): 8-10.
LI Shiyao, SI Zhanjun. Application Status of Augmented Reality Technology in Beverage Packaging[J]. Beverage Industry, 2020, 23(1): 8-10.
- [47] SANGOI R, SMITH C G, SEYMOUR M D, et al. Printing Radio Frequency Identification (RFID) Tag Antennas Using Inks Containing Silver Dispersions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2005, 25(4): 513-521.
- [48] 吴若梅, 常子贡, 周雨松, 等. 纳米银导电油墨的制备研究与包装应用概论 [J]. 包装学报, 2019, 11(5): 60-67.
WU Ruomei, CHANG Zigong, ZHOU Yusong, et al. Preparation of Nanomaterial-Based Conductive Ink and Its Application in Packaging Field[J]. Packaging Journal, 2019, 11(5): 60-67.
- [49] CHOOSRI N, YU H N, ATKINS A S. Practical Aspects of Using Passive UHF RFID Technology for Vehicle Tracking[J]. International Journal of Agile Systems and Management, 2013, 6(1): 43-65.

(责任编辑: 邓光辉)

Research Progress on Eco-Friendly Conductive Ink and Its Application in Packaging

SUN Jianming^{1,2}, SHEN Ziwang^{1,2}, LIU Hui¹, WANG Tiantian^{1,2}

(1. Department of Packaging Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang Henan 471023, China;
2. Henan Engineering Research Center of Intelligent and Protective Packaging Design, Luoyang Henan 471023, China)

Abstract: The preparation of conductive ink has become one of the important technologies to accelerate the development of printed electronics. In recent years, conductive ink conforming to the ecological concept has gradually become a research hotspot. The research status, conductive mechanism and application direction of eco-conductive ink are summarized by analyzing and sorting the relevant literature. The eco-conductive ink can be mainly divided into two types: solvent-based ink and energy-curing ink, and the application of eco-conductive ink in smart packaging is summarized, such as printing flexible batteries, electronic interactive packaging, RFID tags, thin film switches, etc. These products provide strong technical support for intelligent interaction, information tracking and traceability, anti-counterfeiting and anti-theft in packaging.

Keywords: eco-friendly conductive ink; printed electronics; intelligent packaging; energy curing