

Toxicity Reduction of Acrylic Resin by Eliminating Residual Free-Monomers for the Development of Silver Conductive Ink with Enhanced Stability

Sahar Abdollahi Baghban

Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765- 654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 31-07-2025

Accepted: 09-11-2025

Available online: 03-12-2025

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI:10.30509/jcst.2025.167617.1268

Keywords:

Silver Conductive Ink

Toxicity from Residual Monomers

Hydroxylated-Carboxylated Acrylic Resin

Conductivity

Printed Electronic Circuits

ABSTRACT

This study aimed to design a low-toxicity acrylic resin to develop a silver conductive ink for printing conductive circuits. A carboxylated-hydroxylated acrylic resin based on (meth)acrylate monomers was synthesized via a solution-free radical polymerization. The resin properties, a Tg: 40 °C, acid value: 8.2, and hydroxyl value: 56.6 mg KOH/g, were confirmed using DSC, FTIR, and titration analyses. Furthermore, gas chromatography, FTIR, and solid-content tests confirmed the absence of residual monomers to assess toxicity. Conductive inks containing 52-74 % silver nanoparticles (50-10 nm) were produced using the synthesized resin and applied via the screen method. The Ag-59 % ink, containing 59 % silver in the dry state, exhibiting a resistivity of 0.7 Ω .cm, excellent stability (no separation over 60 days), 5B crosscut adhesion, optimal viscosity, and a particle size of <10 μ m, was selected as the optimized ink. SEM-EDX results confirmed the uniform distribution of silver nanoparticles within the dried ink. This acrylic resin can serve as an effective matrix for producing low-toxicity, stable, conductive ink with desirable electrical performance for tin-replacement applications.

کاهش سمیت رزین آکرلیک با حذف مونومرهای آزاد باقی مانده جهت توسعه جوهر رسانای نقره با پایداری بهبودیافته

سحر عبدالهی باغبان

استادیار، گروه محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

چکیده

هدف این مطالعه، طراحی رزین آکرلیک کم سمیت برای ساخت جوهر رسانای نقره مورد استفاده در چاپ مدارهای رسانا است. رزین آکرلیک کربوکسیله-هیدروکسیله بر پایه مونومرهای متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات، آکرلیک اسید و ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات از طریق بسپارش رادیکالی آزاد به صورت محلول سنتز شد. خصوصیات رزین نظیر دمای گذار شیشه‌ای (T_g) 40°C ، عدد اسیدی 1.2 ، عدد هیدروکسیلی (mgKOH/g) $56/6$ ، با استفاده از آزمون FTIR ، DSC و تیتراسیون تأیید گردید. همچنین عدم سمیت ناشی از حضور مونومر آزاد توسط آزمون‌های کروماتوگرافی گازی، FTIR و درصد جامد اثبات گردید. جوهرهای رسانا محتوی $52-74$ درصد نانوذرات نقره ($50-100$ نانومتر)، با رزین به دست آمده تولید و با روش اسکرین چاپ شدند. جوهر $59\% \text{ Ag}$ محتوی 59 درصد نقره در حالت خشک با داشتن مقاومت الکتریکی ($0.7 \Omega \cdot \text{cm}$)، پایداری عالی (بدون جدایش طی 60 روز)، چسبندگی 5 B ، گرانیوی بهینه و دانه بندی زیر 10 میکرون، به عنوان جوهر بهینه انتخاب شد. نتایج SEM-EDX توزیع یکنواخت نانوذرات نقره در جوهر را تأیید کرد. این رزین آکرلیک می تواند پایه ای مؤثر برای تولید جوهر رسانای پایدار و کم سمیت با عملکرد الکتریکی مطلوب جهت جایگزینی قلع باشد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۰۹
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۱۸
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۹/۱۲
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI:10.30509/jcst.2025.167617.1268

واژه های کلیدی:

جوهر رسانای نقره
سمیت حاصل از مونومر آزاد
رزین آکرلیک هیدروکسیله-کربوکسیله
رسانایی
مدارهای چاپی الکترونیکی

۱- مقدمه

در دهه گذشته، علاقه به قطعات الکترونیکی چاپی^۱ به‌ویژه در کاربرد فناوری چاپ برای تولید مدارها و دستگاه‌های الکترونیکی افزایش یافته است. این امر به دلایلی مانند کاهش هزینه، کاهش ضایعات، تولید انبوه و استفاده از روش‌های چاپ سازگار با محیط‌زیست است (۱). عمدتاً قطعات الکترونیکی از طریق روش‌هایی مانند فوتولیتوگرافی^۲، لایه‌نشانی در خلا^۳ و فرایندهای آبکاری بدون جریان^۴ تولید می‌شوند (۲، ۳). با این حال، تمامی این روش‌ها معمولاً شامل مراحل متعددی، تجهیزات پرهزینه و استفاده از مواد شیمیایی نامطلوب زیست‌محیطی هستند که اغلب منجر به تولید حجم زیادی از ضایعات می‌شوند (۳-۱). با این حال، پیشرفت‌های اخیر در فناوری چاپ، دامنه کاربردهای بالقوه الکترونیک چاپی رسانا را به حوزه‌هایی مانند حسگرها^۵ (۴)، ترانزیستورها^۶ (۵)، باتری‌ها (۶)، شناسایی از طریق امواج رادیویی^۷ (۷) و سلول‌های فوتوولتایی^۸ (۸)، بسته‌بندی هوشمند^۹، نمایشگرهای انعطاف‌پذیر^{۱۰}، منسوجات هوشمند^{۱۱} و غیره گسترش داده است (۳). امروزه قطعات الکترونیکی چاپی می‌توانند به‌صورت منعطف و سبک تولید شوند که این امر منجر به تولید سامانه‌های پوشیدنی خواهد شد (۹). در میان اجزای مهم قطعات الکترونیکی چاپی، هادی‌ها از اجزای اساسی هستند که حضور آنها برای ایجاد اتصال بین اجزای مختلف دستگاه ضروری است. بنابراین، توسعه جوهرهای رسانای منعطف برای اعمال روی بسترهای انعطاف‌پذیر، امری ضروری است (۱۰، ۹). جوهر رسانا، جوهری است که با ایجاد اتصالات الکتریکی بر روی زیرلایه‌های مختلف، از جمله کاغذ، پارچه، پلاستیک و غیره امکان هدایت الکتریسیته را بدون نیاز به قطعات سخت و حجیم فراهم می‌کند (۱۱). این جوهرها از یک ماده رسانا (نقره (Ag)، مس (Cu) و یا کربن) تشکیل شده، که در یک محمل پلیمری، پراکنده شده‌اند (۱۳-۱۱). جوهرهای نقره به دلیل رسانایی بالا، مقاومت در برابر اکسایش و پایداری کافی در دمای محیط، در کاربردهای الکتریکی با عملکرد بالا استفاده می‌شوند؛ اما نسبت به جوهرهای رسانای دیگر، گران‌تر هستند (۱۴، ۱۰). در مورد جوهرهای برپایه نقره، محدودیت‌ها و چالش‌هایی مربوط به پایداری جوهر و محتوای جامد بالا وجود دارد. در واقع، ضخامت مسیرهای چاپ‌شده با جوهرهای با محتوای جامد کم، پایین

است که این امر منجر به افزایش مقاومت و کاهش رسانایی می‌شود. به همین دلیل، از پایدارکننده‌ها و سامانه‌های پلیمری برای بهبود پایداری جوهرهای رسانای با محتوای جامد بالا استفاده می‌شود (۱۴). تولید جوهر رسانا شامل پراکندگی و توزیع ذرات رسانا به طور یکنواخت در یک محمل است؛ زیرا چسبیدن ذرات می‌تواند بر رسانایی جوهر تأثیر بگذارد. از این رو جوهر پس از اختلاط، یک فرایند پایداری را طی می‌کند تا از رسوب ذرات رسانا جلوگیری شود. چالش‌های جوهرهای رسانا شامل موارد زیر است:

۱- پایداری در مقابل تنش‌های فیزیکی: مدارهای چاپی ممکن است مستعد سایش و پارگی باشند، به خصوص زمانی که روی زیرآیندهای انعطاف‌پذیر چاپ می‌شوند.

۲- پایداری کلوییدی: جهت دستیابی به رسانایی بالا در جوهرها، باید از تماس کافی بین ذرات نقره اطمینان حاصل کرد.

به طور کلی، محتوای بالای نقره رسانایی بهتری را ارائه می‌دهد، در حالی که مقادیر کمتر منجر به تماس کمتر فلز جامد پس از چاپ می‌شود (۶). با این حال، ذرات نقره پراکنده در جوهر می‌توانند به دلیل جاذبه بالای وان‌دروالس بین ذره‌ای و در اثر گرانش وارد بر نانوذرات به راحتی تجمع یافته و ته‌نشین شوند. همچنین این امر می‌تواند منجر به مسدود شدن نازل در حین چاپ و ایجاد نوارهای چاپ شده غیر یکنواخت شود. از طرفی، اگر ذرات نقره به صورت یکنواخت در ماتریس توزیع نشده باشند، ممکن است نقاطی وجود داشته باشد که رسانایی کمتری دارند و این باعث کاهش عملکرد کلی خمیر می‌شود. همگن بودن فازی و عنصری می‌تواند بر خواص مکانیکی خمیر نیز تأثیر بگذارد. بنابراین در فرایند تولید خمیر رسانای الکتریکی نقره، روش‌هایی نظیر همگن‌سازی، اختلاط و استفاده از مواد افزودنی برای کاهش یا غلبه بر تجمع ذرات نقره در جوهر نقره با سازوکار دافعه الکتروستاتیک و یا ممانعت فضایی می‌تواند به رسیدن به همگنی بهتر کمک کند (۱۶، ۱۵، ۱۰). از طرفی اعمال افزودنی‌های پراکنه‌کننده می‌تواند منجر به افزایش مقاومت و کاهش رسانایی الگوهای چاپ‌شده شود. از این رو، معمولاً نیاز به رسیدن به یک تعادل مناسب بین مقدار نانوذرات، پایداری جوهر نقره و رسانایی الگوی چاپ‌شده با کیفیت بالا وجود دارد (۱۴). ۳- رسانایی: دستیابی به رسانایی بالا در حالی که انعطاف‌پذیری

حفظ شود، یک چالش است. از طرفی شکل و ابعاد، توزیع اندازه و تخلخل ذرات نقره نیز بر خواص الکتریکی جوهر تأثیر می‌گذارد. ذرات نقره با ابعاد نانو معمولاً سطح بیشتری را ارائه می‌دهند که می‌تواند به افزایش رسانایی کمک کند. همچنین، شکل ذرات (مانند کروی، میله‌ای یا ورقه‌ای) می‌تواند بر نحوه تعامل آن‌ها با یکدیگر و با زمینه تأثیر بگذارد (۱۷، ۱۴).

۴- هزینه: هزینه بالای مواد، به ویژه در جوهرهای مبتنی بر نقره، محدودیت است. تحقیقات مستمر در زمینه مواد جایگزین و

1. Printed electronics
2. Photolithography
3. Vacuum deposition
4. Electroless plating processes
5. Sensors
6. Transistors
7. Radio frequency
8. Photovoltaics
9. Smart packaging
10. Flexible display
11. Smart textiles

است (۲۵). به این ترتیب انتخاب نوع حلال به نرخ تبخیر، عامل حلالیت، ساختار شیمیایی، خورندگی و سازگاری آن با دیگر اجزای سامانه و شاخص‌های محیط زیستی بستگی دارد و همچنین باید با فناوری چاپ مورد نظر سازگار باشد (۲۶، ۲۵). به علاوه حلال نباید به زیرآیند آسیب برساند. گاهی اوقات، حلال‌های کمکی نیز ممکن است اضافه شوند تا عملکردهای خاصی مانند تنظیم کشش سطحی جوهر و یا سایر عملکردها را انجام دهند (۲۵). با این حال، به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی و مسائل مرتبط با سلامت، جوهرهای نقره پایه آب (۲۸، ۲۷)، تابش‌پذیر (۳۱، ۲۹) و سامانه‌های پودری (۳۲) به عنوان جایگزین‌های بالقوه برای سامانه‌های پایه‌حلالی پیشنهاد شده‌اند. نیتروسولوز و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) به دلیل دوام، قیمت، چسبندگی و توانایی پراکنش مناسب به طور گسترده به عنوان محمل چاپ استفاده می‌شوند (۳۴، ۳۳، ۲۵). امروزه مهم‌ترین نوع رزین مورد استفاده در ساخت جوهرهای رسانا، رزین‌های آکریلیک است که خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی آن قابل تنظیم است و می‌توان کشش سطحی، پایداری، خواص انتقال دمایی و رسانایی، استحکام کششی و فشاری، مقاومت به خوردگی، مقاومت به اکسایش جوهر نهایی را با آن کنترل کرد (۳۴، ۲۵، ۳). یکی از مشکلات رزین‌های آکریلیک اعم از حلالی و پایه آب، گرمانرم یا گرماسخت و غیره احتمال حضور مونومر آزاد (متاکریلاتی باقی مانده در ساختار رزین است. این مونومرهای آزاد اثرات منفی روی پایداری کلوییدی رزین دارند و همچنین سبب کاهش رسانایی جوهر نهایی خشک می‌شوند (۱۵). به علاوه در مواردی که خمیر نقره در محصولات الکترونیکی پزشکی استفاده می‌شود و یا در تماس مستقیم با بدن افراد است مثل بسته‌بندی‌های بهداشتی و الکترونیکی هوشمند، حسگرهای چاپی، پوست الکترونیکی (e-skin)، فناوری صفحه لمسی، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری رزین اهمیت بیشتری دارد (۳۷-۳۵). از این رو حذف مونومرهای آزاد در ساختار جوهرهای رسانا می‌تواند هم به بهبود خواص پایداری-رسانایی سامانه کمک کند و هم سبب تولید محصول با سمیت کمتر و زیست‌سازگاری بالاتر شود. به این ترتیب هدف از این مقاله، طراحی و تولید رزین آکریلیک پایه حلال گرمانرم برای تولید جوهرهای رسانای الکتریکی برپایه نانوذرات نقره جهت قطعات و بردهای الکترونیکی چاپی است. با این محصول، سمیت ناشی از چاپ قطعات با استفاده از قلع حذف شده و همچنین طراحی فرمول‌بندی رزین به گونه‌ای انجام خواهد شد که خواص فیزیکی-مکانیکی-پایداری جوهر حفظ شود. ساختار این رزین باید به گونه‌ای باشد که منجر به کاهش رسانایی جوهر نشود، چسبندگی بالایی به سطح زیرآیند منعطف (معمولاً پلی‌وینیل کلرید (PVC) و یا پلی‌اتیلن و غیره) و مقاومت حرارتی مناسبی داشته باشد و همچنین بتواند اجزای رسانا مثل پودر نقره را به منظور بهبود مسیرهای انتقال الکتریسیته و افزایش رسانایی، به خوبی درون خود

فرایندهای تولید مقرون به صرفه ضروری است. نانوذرات نقره می‌توانند به طور کلی به سه روش فیزیکی (رویکرد بالا به پایین^۱ و پایین به بالا^۲)، شیمیایی و زیستی^۳ سنتز شوند (۳). برخی از پیش‌سازهای نقره دیگر جهت تولید نانوذرات نقره شامل نقره اگزالات^۴، استات نقره^۵، سیترات نقره^۶، تارترات نقره^۷، نیترات نقره^۸ و اکسید نقره^۹ هستند (۲۰-۱۸).

یکی دیگر از چالش‌های مهم در فناوری چاپ نقره، انتخاب مناسب روش تفجوشی^{۱۰} برای تثبیت مسیرهای چاپی است، زیرا انتخاب نامناسب این روش می‌تواند منجر به افزایش مقاومت و تداخل در مسیرها و اتصالات بین ذرات فلزی شود (۱۹، ۱۸).

به طور کلی، جوهرهای رسانا حداقل حاوی یک رزین پلیمری پراکنش‌یار^{۱۱} یا عامل روپوشانی^{۱۲}، یک حلال حامل^{۱۳}، مواد افزودنی مانند کاهنده‌های گرانونری و نانوذرات فلز رسانا^{۱۴} هستند (۲۱). پلیمرها اغلب به عنوان محمل و پراکنش‌یار در جوهرهای نقره اعمال می‌شوند تا از تجمع نانوذرات نقره جلوگیری کنند. اگرچه نقره دارای نرخ اکسایش کندی است، پلیمرها می‌توانند به عنوان عامل پوشش‌دهنده عمل کرده و ذرات فلزی را در برابر اکسایش محافظت کنند. علاوه بر این، چسبندگی مناسب بین الگوی چاپ‌شده جوهر نقره و زیرآیند تسهیل می‌شود (۲۲، ۲۱، ۳). از انواع پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت می‌توان جهت تولید جوهر رسانا استفاده کرد. از این رو در هنگام پخت و تشکیل فیلم در جوهرها، ممکن است تبخیر حلال از داخل فیلم رخ دهد و مسیر چاپ‌شده به صورت تبخیر حلالی خشک شود و یا اینکه تشکیل فیلم بر اساس انجام واکنش‌های بسپارش در طول فرایند پخت و ایجاد شبکه پلیمری اتفاق بیفتند (۲۴، ۲۳). بسترهای پلیمری برای جوهرهای نقره براساس نوع روش چاپ انتخاب می‌شوند. وظیفه حلال‌های مورد استفاده در فرمول‌بندی جوهرهای نقره مانند اسید فرمیک^{۱۵}، اتانل، اتیل استات، متیل اتیل کتون (MEK) عمدتاً حل کردن پلیمر بدون تخریب نانوذرات رسانا و کاهش و تنظیم گرانونری-روان‌پذیری سامانه

1. Top-down
2. Bottom-up
3. Biological
4. silver oxalate
5. silver acetate
6. silver citrate
7. silver tartrate
8. silver nitrate
9. silver oxide
10. Sintering
11. Dispersant polymer resin
12. Capping agent
13. Carrier solvent
14. Conductive metal nanoparticle
15. Formic acid

مواد افزودنی عامل پخش کننده^۴ (BYK-163، BYK-Chemie GmbH)، عامل ترکننده^۵ (BYK-3455، BYK-Chemie GmbH)، عامل هم‌تراز کننده^۶ (BYK-3550، BYK-Chemie GmbH) و بهبود دهنده چسبندگی^۷ (BYK-4515، BYK-Chemie GmbH)، دی اتیلن گلاکول بوتیل اتر (DGBE) (مرک)، تریپیلنول (لامرک) نیز در ساخت جوهر رسانی نقره استفاده شد. نانوقره با اندازه ذرات ۵۰-۱۰ نانومتر و با توزیع اندازه ذرات یکنواخت، از شرکت نانوفناور پلیمر رسان تهیه شد.

1. Methyl methacrylate
2. Butyl acrylate
3. Acrylic acid
4. (Hydroxyethyl)methacrylate
5. Azobisisobutyronitrile
6. 2-Mercaptoethanol
7. Methyl ethyl ketone
8. Isopropyl alcohol
9. Methanol
10. Acetone
11. Dimethylformamide
12. Xylene
13. Titrator
14. Dispersing agent
15. Wetting agent
16. Leveling agent
17. Adhesion promotor
18. Terpinol

پخش کند. گرانروی مناسب و پایداری انبارداری جوهر نهایی نیز شاخص‌های مهمی هستند. به علاوه، مونومر آزاد در فرمول‌بندی رزین آکریلیک با هدف کاهش سمیت و ارتقا زیست‌سازگاری، کاهش می‌یابد.

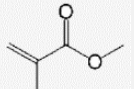
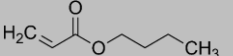
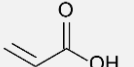
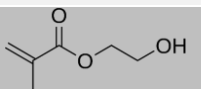
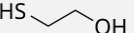
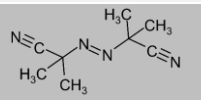
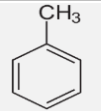
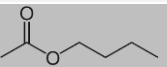
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مونومرهای (مت)اکریلاتی شامل متیل متاکریلات^۱ (MMA)، بوتیل اکریلات^۲ (BA)، اسید آکریلیک^۳ (AA)، ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات^۴ (HEMA)، آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتیل^۵ (AIBN)، حلال‌های تولوئن و بوتیل استات و عامل انتقال دهنده زنجیر مرکاپتواتانول^۶ (MCA) جهت سنتز رزین آکریلیک استفاده شد. مشخصات این مواد در جدول ۱ گزارش شده است. جهت حصول اطمینان از خلوص بالای مواد اولیه، تمامی این مواد از شرکت مرک تهیه شدند. متیل اتیل کتون^۷ (MEK)، تولوئن، ایزوپروپانول^۸ و متانول^۹ استن^۱، دی متیل فرم آمید^{۱۱} (DMF) و زایلن^{۱۲} با خلوص بیشتر از ۹۰ درصد تهیه شدند و جهت انجام آزمون‌های مختلف و شستشو راکتور و تجهیزات دیگر مورد استفاده قرار گرفتند. تیتراول^{۱۳} (محلول پتاسیم هیدروکسید ۰/۱ مولار) جهت اندازه‌گیری عدد اسیدی از شرکت مرک خریداری و مصرف شد. از

جدول ۱: مواد اولیه به کار رفته در سنتز رزین آکریلیک.

Table 1: Raw materials used for acrylic synthesis.

Component	Chemical structure	Purity (%)	Molecular weight (g/mol)	Boiling point °C
Methyl methacrylate		≥ 99.8	100.12	101
Butyl acrylate		≥ 99.8	128.17	145
Acrylic acid		≥ 99.9	72.06	141
(Hydroxyethyl)methacrylate		≥ 99.9	130.14	213
Mercaptoethanol		≥ 99.0	78.13	157
Azobisisobutyronitrile		≥ 99.0	164.21	—
Toluene		≥ 99.0	92.13	110
Butyl acetate		≥ 99.0	161.16	127

۲-۲- ساخت رزین آکریلیک

۲-۲-۱- محاسبه فرمول بندی رزین آکریلیک

فرمول بندی رزین آکریلیک و مقادیر وزنی مونومرها براساس مقدار T_g مورد نظر (سامانه منعطف) و رابطه فلوری-فاکس^۱ (رابطه ۱)، محاسبه شد. همچنین با توجه به نیازمندی های کلیدی جوهر نهایی (چسبندگی عالی به زیرآیندهای قطبی و غیرقطبی، توانایی پراکنه سازی و پایداری بهینه نانوذرات)، حضور گروه های عاملی خاص مانند گروه های هیدروکسیلی و اسیدی در زنجیر رزین آکریلیک الزامی بود. بر این اساس، عدد اسیدی در حدود (mg KOH/g) ۸ و عدد هیدروکسیلی در حدود (mg KOH/g) ۵۶ به عنوان اهداف ثانویه تعیین گردید. مقادیر وزنی و مولی هر مونومر به همراه مقدار آغازگر، انتقال دهنده زنجیر و حلال جهت حصول به رزین آکریلیک با درصد جامد ۵۰ درصد، در جدول ۲ گزارش شد.

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{x_i}{T_{gi}} \quad (1)$$

۲-۲-۲- مراحل تجربی ساخت رزین آکریلیک

بسپارش رادیکال آزاد یک روش متداول برای سنتز رزین های آکریلیک است. سنتز به صورت حلالی در یک بالن پنج دهانه مجهز به چگالنده، همزن مکانیکی و کنترل دمایی انجام شد (۳۸). مراحل تولید رزین شامل مخلوط کردن مونومرها در نسبت های تعیین شده، افزودن آغازگر (AIBN) و کنترل کننده وزن مولکولی به حلال و افزودن مخلوط حلال به راکتور، گرم کردن تدریجی مخلوط حلال تا $70-80^\circ\text{C}$ تحت نیتروژن به مدت ۴-۶ ساعت، افزودن تدریجی مخلوط مونومرها به راکتور، ادامه واکنش تا رسیدن به درصد جامد ۵۰، خنک کردن و فیلتر کردن محصول نهایی پس از رسیدن درصد جامد به ۵۰ است (۳۹). این رویکرد مبتنی بر این اصل پایه در

بسپارش رادیکالی است که با افزایش زمان واکنش و اطمینان از مصرف کامل آغازگر، احتمال وجود مونومرهای واکنش نداده که عامل اصلی سمیت در رزین های آکریلیک هستند، به شدت کاهش می یابد. بنابراین، ادامه واکنش تا درصد جامد ۵۰ درصد و رسیدن به درصد تبدیل نزدیک ۱۰۰ به عنوان یک شاخص عملیاتی برای تحقق هدف کلیدی پژوهش، یعنی سنتز رزینی با سمیت کاهش یافته، در نظر گرفته شد.

۳-۲- ارزیابی رزین آکریلیک

طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با استفاده از دستگاه (Bomem MB 102) در محدوده عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ برای مشخص نمودن گروه های عاملی و تایید سنتز انجام شد.

مقادیر T_g با استفاده از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) (مدل Module DSC 822e، شرکت سازنده: Mettler-Toledo GmbH) و طبق استاندارد ASTM D 3418-15 اندازه گیری شد. نمونه ها همگی تحت اتمسفر نیتروژن و با برنامه حرارتی گرمایش به صورت زیر تحت آزمون قرار گرفتند: دمای شروع 25°C ، گرمایش از 25°C تا 100°C (10°C/min)، سرمایش از 100°C تا 25°C (-10°C/min)، گرمایش مجدد از 25°C تا 100°C (10°C/min).

آزمون عدد اسیدی (AV) به روش تیتراسیون مطابق استاندارد ASTM D4274 روی محصولات نهایی انجام شد. همچنین نتیجه به صورت میلی گرم KOH مورد نیاز برای خنثی کردن یک گرم رزین با واحد (mg KOH/g) گزارش شد.

1. Flory-Fox equation
2. Free radical polymerization

جدول ۲: فرمول بندی سنتز رزین آکریلیک.

Table 2: Formulation of acrylic resin synthesis.

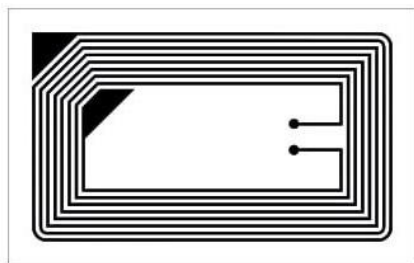
Component	T_g ($^\circ\text{C}$)	Amount (g)	Amount (mol)
Acrylic acid	105	10	0.138773
Butyl acrylate	-54	30	0.234064
Methyl methacrylate	115	50	0.499401
(Hydroxyethyl)methacrylate	83	10	0.07684
Mercaptoethanol	—	0.5	—
Azobisisobutyronitrile	—	0.5	—
Toluene	—	50	—
Butyl acetate	—	50	—

(LOD/LOQ)^۴ حد تشخیص (LOD) و حد کمی‌شوندگی (LOQ) محاسبه شدند و مقادیر LOD برای مونومرهای مختلف در محدوده ۵-۱ ppm و مقادیر LOQ در محدوده ۱۵-۳ ppm به دست آمد. همچنین نتایج آزمون FTIR و درصد جامد وزنی نیز جهت تعیین میزان مونومرهای آزاد در ساختار رزین به کار گرفته شد.

۲-۵- فرمول‌بندی و مراحل تهیه جوهر رسانا

ابتدا فاز آلی (محمل) جوهر مطابق فرمول‌بندی موجود در جدول ۳ تهیه شد. تمامی اجزا با یکدیگر مخلوط شدند و مخلوط حاصل در ۶۰ درجه سانتی‌گراد تا شفاف شدن کامل مخلوط شد. مخلوط نانوذرات نقره به مقدار (۱) ۳۰ گرم، (۲) ۴۰ گرم، (۳) ۵۰ گرم، (۴) ۶۰ گرم، (۵) ۷ گرم و (۶) ۸۰ گرم به مخلوط محمل آلی (۱۰۰ گرم) افزوده شدند و در دمای ۵۰ الی ۸۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شدند و نمونه‌های ۱ تا ۶ حاصل شد. این جوهرها بر حسب مقدار نانونقره در ساختار جوهر خشک نام‌گذاری شدند. به این ترتیب جوهرهایی با نام‌های %Ag-71، %Ag-68، %Ag-64، %Ag-59، %Ag-52، %Ag-74، به ترتیب با درصد نقره ۷۴، ۷۱/۵، ۶۸، ۶۴، ۵۹، ۵۲ درصد نانونقره در بخش جامد جوهر است و یا به عبارتی درصد نقره در جوهر چاپ و خشک شده است.

در این پژوهش از زیر آیندهای شیشه‌ای و PVC جهت چاپ جوهر حاصل استفاده شد. سطح شیشه با مواد شوینده و آب شسته و با استن چربی‌گیری شد و سپس جوهر روی آنها اعمال گردید. صفحات PVC نیازی به اصلاح و آماده‌سازی سطح نداشتند. جهت دستیابی به جوهر، محمل حاصل به همراه نانوذرات نقره با درصدهای مختلف مخلوط شدند و به روش اسکرین (توری) روی سطح با استفاده از طرح الگو نشان داده شده در شکل ۱ با مش ۲۰۰ (مش بر اینچ، با قطر تقریبی منافذ معادل ۵۰ میکرون) اعمال شدند.



شکل ۱: الگوی چاپی جهت چاپ جوهر رسانا روی زیرآیندهای شیشه‌ای و PVC

Figure 1: Printing stencil for printing conductive ink on glass and PVC substrate.

گرانروی رزین‌های حاصل با استفاده از لوله گاردنر مطابق استاندارد ASTM D1725 اندازه‌گیری شد و برحسب استوک گزارش گردید. همچنین درصد جامد رزین حاصل مطابق استاندارد ASTM D5201-97 اندازه‌گیری شد و برحسب درصد گزارش گردید. برای اندازه‌گیری جرم مولکولی رزین آکریلیک از دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی^۱ KNAUER ساخت کشور آلمان استفاده شد. این آزمون با حلال تترا هیدرو فوران انجام شده است.

۲-۴- تعیین نوع و مقدار مونومر آزاد در رزین آکریلیک

برای اندازه‌گیری دقیق مونومر آزاد باقی‌مانده در ساختار رزین آکریلیک پایه حلالی از روش کروماتوگرافی گازی (GC)، مطابق استاندارد ASTM D2121 استفاده شد. ابتدا محلول‌های استاندارد جداگانه‌ای از هر یک از مونومرهای خالص AA، BA، MMA و HEMA در مخلوط حلالی مشابه محیط رزین (تولون و بوتیل استات ۵۰:۵۰) با غلظت‌های دقیق در محدوده ۱۰ تا ۱۰,۰۰۰ ppm (۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ ppm) تهیه شدند. این محلول‌های استاندارد در شرایط دقیقاً یکسان با نمونه رزین، توسط دستگاه GC مورد آزمایش قرار گرفتند و یک منحنی کالیبراسیون برای هر مونومر (براساس مساحت قله در زمان ماند خاص مونومر-غلظت) تهیه شد. سپس نمونه رزین سنتز شده، بدون هیچ گونه تغییر و اصلاح در غلظت و مقدار حلال، توسط GC مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت غلظت مونومرهای آزاد در نمونه رزین با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون و از طریق درون‌یابی و متناسب با سطح قله GC در زمان موردنظر به دست آمده و به صورت کمی برحسب ppm گزارش شد.

برای انجام هر آزمون، تمامی نمونه‌ها با نسبت وزنی ۱:۱۰ با حلال تترا هیدرو فوران (THF) رقیق شدند. این محلول از یک صافی سرنگی ۰/۴۵ میکرونی از جنس PTFE عبور داده شد تا هرگونه ذره معلق حذف گردد. تزریق نمونه به میزان یک میکرولیتر ۳ بار به صورت متوالی انجام شد (تزریق کننده: Split/Splitless (تزریق با تقسیم جریان/ تزریق بدون تقسیم جریان) با نسبت ۱:۱۰، غلاف شیشه‌ای غیرفعال شده با حجم ۹۰۰ میکرولیتر، فاز ثابت ستون شامل ۵ درصد فیل و ۹۵ درصد دی متیل سیلوکسان، ابعاد ستون ۳۰ μm × ۰.۳۲ mm × ۱، آشکارساز از نوع FID، دمای آشکارساز برابر ۲۵۰-۳۰۰ °C، گاز حامل آن هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و دبی جریان ۱ mL/min، دمای تزریق ۲۲۰-۲۵۰ °C، شروع برنامه دمایی ستون از ۴۰ °C (ماند به مدت ۲ دقیقه)، افزایش دما از ۴۰ تا ۲۵۰ °C با نرخ ۱۰ °C/min، ماند نهایی به مدت ۵ دقیقه، دمای آشکارساز ۲۸۰ °C). حد تشخیص و حد کمی‌شوندگی

1. Gel Permeation Chromatography
2. Gas chromatography
3. Deactivated Glass Liner

4. Limit of Detection/ Limit of Quantification

غلظت آنها روی سطح، محل حضور ذرات نقره را مشخص کرد که این امر با تصاویر نقشه برداری پرتو ایکس محقق شد.

به منظور ارزیابی کمی ریخت شناسی و پراکندگی نانوذرات نقره در فیلم رسانای چاپ شده، آزمون تصویر روی میکروگراف های SEM با وضوح بالا با استفاده از نرم افزار ImageJ نسخه ۱/۵۳ انجام شد. مراحل کار به شرح زیر است:

۱. پیش پردازش تصویر: تصویر SEM اصلی به فرمت ۸-بیت (مقیاس خاکستری) تبدیل شد. کنتراست تصویر برای بهینه سازی تمایز بین نانوذرات و زمینه پلیمری تنظیم گردید.

۲. آستانه گذاری و تشخیص ذرات: از یک آستانه گذاری مناسب برای ایجاد یک تصویر (سیاه و سفید) استفاده شد، که در آن نانوذرات به صورت واضح از زمینه جدا شدند.

۳. آنالیز اندازه ذرات: از گزینه Analyze Particles در نرم افزار برای اندازه گیری خودکار عوامل هر ذره تشخیص داده شده استفاده شد. محدوده اندازه (برحسب پیکسل) برای حذف نویز و کلوخه های بسیار بزرگ تعیین گردید. داده های خروجی شامل مساحت^۷، محیط^۸ و محدوده مورد نظر^۹ برای هر ذره بود. قطر معادل (Deq) برای هر ذره از روی مساحت مطابق رابطه ۲ محاسبه شد:

$$Deq = 2 \times \sqrt{\frac{Area}{\pi}} \quad (2)$$

بافت نگاشت^{۱۰} توزیع اندازه ذرات از روی مقادیر قطر معادل تمام ذرات اندازه گیری شده ($n > 200$) رسم گردید.

۴. آنالیز فاصله نزدیکترین همسایه^{۱۱} (NND): مختصات مرکز جرم^{۱۲} هر ذره از خروجی مرحله قبل استخراج شد. فاصله نزدیکترین همسایه برای هر ذره، به عنوان کوتاه ترین فاصله بین مرکز آن ذره تا مرکز هر ذره دیگر در تصویر، با استفاده از پلاگین Nearest Neighbor Distance در ImageJ محاسبه گردید. بافت نگاشت توزیع فاصله نزدیکترین همسایه از روی این داده ها رسم شد. میانگین و انحراف معیار برای هر دو پارامتر قطر معادل و فاصله نزدیکترین همسایه گزارش شد.

درصد جامد جوهرهای حاصل در حالت تر مطابق استاندارد ASTM D2369-20 اندازه گیری شد و برحسب درصد گزارش گردید. دانه بندی جوهر مطابق با استاندارد ASTM D1210 اندازه گیری شد. جهت اندازه گیری رسانایی جوهرهای اعمال شده روی سطح PVC، مقاومت آنها در حالت تر و خشک مطابق شکل ۲ بررسی شد.

پس از انجام فرایند چاپ، نمونه ها به منظور حذف کامل حلال ها و تشکیل فیلم، در یک آون قرار گرفتند و در دمای °C ۸۰ به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. این شرایط دمایی به دلیل T_g رزین و نقطه تبخیر مخلوط حلال های مورد استفاده در ساختار رزین انتخاب شد که شرایط به گونه ای باشد که دمای فرایند خشک کردن از T_g رزین بالاتر باشد تا زنجیرهای پلیمری تحرک کافی برای جریان پذیری و تشکیل یک فیلم یکپارچه را داشته باشند و فرایند تبخیر حلال به طور کارآمد و بدون ایجاد حباب یا ترک رخ دهد؛ درحالی که از تجزیه حرارتی رزین و نانوذرات نقره جلوگیری شود.

حضور DGBE و تریپنول در فرمول بندی، براساس عملکردهای چندگانه آن در یک سامانه جوهر رسانای پایه حلالی ضروری است. به این ترتیب نقش این حلال به این ترتیب توجیه می شود. DGBE با فشار بخار پایین و نرخ تبخیر بسیار کند، به عنوان یک حلال کند عمل می کند. این ویژگی برای فرایند چاپ اسکرین و تشکیل فیلم ضروری است، زیرا از خشک شدن سریع جوهر روی الگو و مسدود شدن منافذ آن جلوگیری می کند و همچنین به جوهر زمان کافی می دهد تا پس از عبور از الگو، قبل از تثبیت نهایی، به طور کامل هم تراز شود و یک سطح صاف ایجاد کند که برای رسانایی یکنواخت حیاتی است.

DGBE به کنترل خواص رئولوژیکی و جلوگیری از ایجاد ساختارهای شبکه ای تیکسوتروپ^۱ ناخواسته کمک می نماید. این ماده عامل ترکننده و نفوذکننده^۲ قوی است. به عبارتی به دلیل کشش سطحی نسبتا پایین، به عنوان یک عامل ترکننده قوی عمل کرده و چسبندگی اولیه جوهر را به زیرآیندهای پلیمری مانند PVC بهبود می بخشد. در این سامانه DGBE می تواند نقش یک نرم کننده^۳ موقت را هم ایفا کند. این ماده با کاهش موقت T_g سامانه در حین تشکیل فیلم، به زنجیرهای پلیمری اجازه می دهد در حین خشک شدن تحرک بیشتری داشته باشند و با ایجاد نفوذ بیشتر زنجیرهای پلیمری، فیلم یکپارچه تری تشکیل دهد و تماس بین ذرات نقره را بهبود بخشد.

۲-۶- ارزیابی جوهر رسانای نقره تولید شده

برای بررسی توزیع عناصر موجود در سطح جوهر چاپ شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی-پراش انرژی پرتو ایکس^۴ SEM-EDX مدل Quanta Inspect F SEM (شرکت سازنده Thermo fisher scientific) مجهز به تنفک انتشار میدان^۵ دارای وضوح ۱/۲ نانومتر و ولتاژ ۵ kV استفاده شد. بنابراین می توان با یافتن نوع عناصر و توزیع و

6. Threshold

7. Area

8. Perimeter

9. Bounding Rectangle

10. Equivalent Diameter

11. Histogram

12. Nearest Neighbor Distance (NND) distribution

13. Centroid Coordinates

1. Thixotropy

2. Wetting/Penetrating Agent

3. Plasticizer

4. Scanning electron microscopy coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer

5. Field emission gun (FEG)

آلمان و از کمپانی FMC می‌باشد. تمامی آزمون‌ها در شرایط محیطی با رطوبت نسبی کنترل شده (در محدوده ۵۰-۴۰ درصد) انجام پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی و بررسی ساختار رزین آکریلیک سنتز شده

برای طراحی فرمول‌بندی و تنظیم T_g رزین، از یک نمونه کد تجاری جوهر رسانا، آزمون DSC گرفته شد. نتایج آزمون DSC جوهر تجاری در شکل ۳ گزارش شده است. براساس شکل ۳، T_g محمل جوهر نمونه ۱ در حدود $44-45^\circ\text{C}$ است. با توجه به اینکه حضور نانوذرات در بستر پلیمری، عموماً سبب افزایش T_g جوهر یا پوشش حاصل از مخلوط نانوذره-پلیمر در مقایسه با پلیمر خالص می‌شود، طراحی فرمول‌بندی محمل رزین آکریلیک مطابق بخش ۲-۳ و رابطه (۲-۱)، روی 40°C صورت گرفت و سنتز آن انجام شد. نتایج آزمون DSC رزین آکریلیک سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است.

نتایج آزمون DSC در شکل ۴ نشان می‌دهد که T_g رزین آکریلیک سنتز شده در حدود $39-40^\circ\text{C}$ که با تخمین‌ها و محاسبات اولیه مطابق رابطه ۱، کاملاً تطابق دارد. در ساخت این رزین از مونومر آکریلیک اسید و هیدروکسی اتیل متاکریلات جهت ایجاد گروه‌های کربوکسیلیک اسید و هیدروکسیل روی زنجیر رزین استفاده شد. این گروه‌ها چسبندگی محمل را به نانوذرات نقره و زیرآیندهای مختلف ارتقا می‌دهند.

نتایج آزمون محاسبه جرم مولکولی در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج آزمون عدد اسیدی، عدد هیدروکسیلی، درصد جامد، گرانی و جرم مولکولی برای رزین آکریلیک سنتز شده در جدول ۴ نشان داده شده است. مطابق با نتایج مندرج در جدول ۴، عدد اسیدی، عدد هیدروکسیلی و درصد جامد نمونه رزین آکریلیک تولید شده مطابق پیش‌بینی‌ها و محاسبات بود. جرم مولکولی عددی و جرم مولکولی وزنی رزین آکریلیک به ترتیب در حدود 57642 (g/mol) و 119743 بود که در محدوده جرم مولکولی مورد نیاز جوهرهای رسانا است (محدوده جرم مولکولی عددی: $40000-60000\text{ (g/mol)}$ و محدوده جرم مولکولی وزنی: $80000-120000\text{ (g/mol)}$). همان‌طور که مشخص است، گرانی و رزین آکریلیک به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیلی و گروه‌های کربوکسیلیک اسید با احتمال ایجاد پیوند هیدروژنی بالا و همچنین چرخش سخت زنجیر به دلیل حضور مونومرهای سخت مانند آکریلیک اسید، تقریباً بالاست (۸۵ استوک در درصد جامد ۵۰ درصد) که گرانی بالا، به پایداری بیشتر جوهر در حالت تر در حین انبارداری کمک می‌کند. طیف FTIR رزین آکریلیک تولید شده در شکل ۶ نشان داده شده است.

قله‌های قابل مشاهده در طیف FTIR رزین آکریلیک سنتز شده در جدول ۵ به صورت خلاصه گزارش شده‌اند.



شکل ۲: نحوه اندازه‌گیری مقاومت ویژه جوهر چاپ شده به صورت دو نقطه.

Figure 2: Measurement of the resistivity of printed ink by two-point probe.

لازم به ذکر است که مقاومت با رسانایی مواد ارتباط معکوس دارد. مقاومت ویژه الکتریکی مسیره‌های چاپ شده با استفاده از الگو با ابعاد مشخص ($2\text{ cm} \times 2\text{ mm} \times 5\text{ mm}$)، با استفاده از روش دوپروبی^۲ اندازه‌گیری شد. در این روش، مقاومت کل (R_{total}) نمونه که شامل مقاومت ذاتی مسیر چاپ شده، مقاومت‌های تماس حسگر و مقاومت سیم‌هاست، مستقیماً اندازه‌گیری گردید. اندازه‌گیری‌ها توسط مولتی‌متر دیجیتال (Keysight 34465A) کالیبره شده انجام پذیرفت. برای هر نمونه، اندازه‌گیری دست‌کم روی سه بخش مجزا از نمونه تکرار شد و مقادیر به صورت میانگین و انحراف معیار گزارش گردید. با توجه به اینکه مقدار اندازه‌گیری شده R_{total} به معنای مقاومت کل است، این مقدار به مقاومت ویژه حجمی (ρ) تبدیل گردید. این محاسبه با استفاده از رابطه ۳ صورت گرفت.

$$\rho = R_{\text{total}} \times A/L \quad (3)$$

که در این رابطه A سطح مقطع مسیر است که از حاصل ضرب عرض مسیر (5 mm) (W) و ضخامت لایه خشک (2 mm) (t) به دست می‌آید. همچنین طول مسیر چاپی (L) 2 cm بود. به این ترتیب مقاومت ویژه جوهرها با واحد ($\Omega\cdot\text{cm}$) گزارش شد.

در مقایسه با چگالی حلال‌ها و رزین‌ها، نانو ذرات نقره دارای چگالی بالاتری در حدود $10/49\text{ (g/cm}^3\text{)}$ هستند و تمایل به تجمع در جوهرهای رسانا دارند. جوهر رسانای نقره ممکن است پس از نگهداری طولانی مدت، درجات مختلفی از لایه‌لایه شدن را تجربه کند. بنابراین، نقره پس از پراکندگی یکنواخت در جوهر رسانا باید از پایداری نگهداری خاصی برخوردار باشد. برای بررسی پایداری نگهداری جوهر رسانای نقره تهیه شده، نمونه‌های جوهر رسانای نقره با فرمول‌بندی مختلف در دمای اتاق 25°C به مدت ۶۰ روز نگهداری شدند و پدیده لایه‌لایه شدن با گرفتن عکس، مشاهده و ثبت شد.

برای بررسی میزان چسبندگی جوهرهای چاپ شده از آزمون چسبندگی خطوط متقاطع^۳ طبق استاندارد ASTM D3359 استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه Cross Hatch Cutter FMC 240 ساخت

1. Resistivity
2. Two-Point Probe
3. Crosshatch

جدول ۴: عدد اسیدی، عدد هیدروکسیلی، درصد جامد، گرانیوی، جرم مولکولی عددی، جرم مولکولی وزنی و توزیع وزن مولکولی رزین آکریلیک سنتز شده.

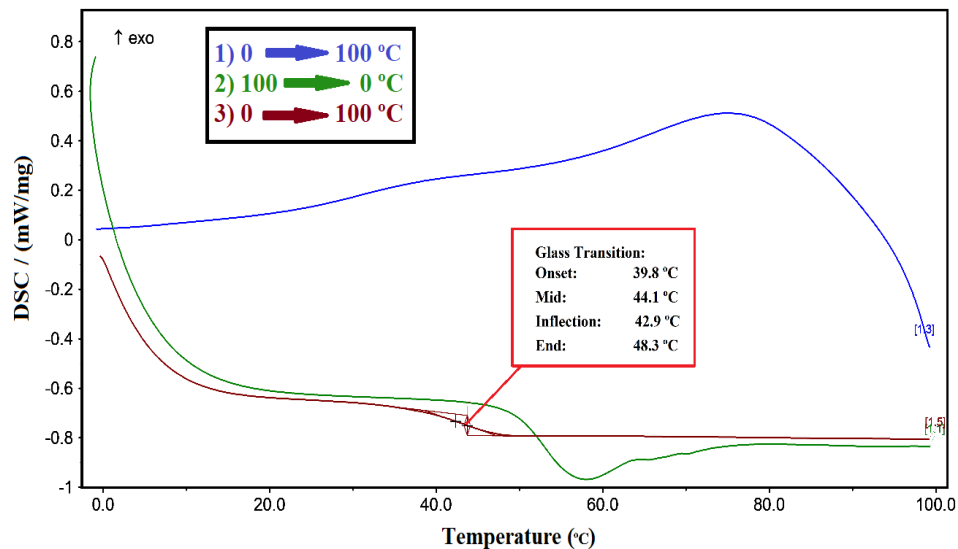
Table 4: Acid value, hydroxyl value, solid content, viscosity, Mn, Mw, and PDI of synthesized acrylic resin.

PDI	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Viscosity (St) °C	Solid content (%)	Hydroxyl value (mgKOH/g)	Acid value (mgKOH/g)
2.077	119743	57642	85	50.5	56.6	8.2

جدول ۵: قله‌های حاصل از طیف FTIR رزین آکریلیک سنتز شده.

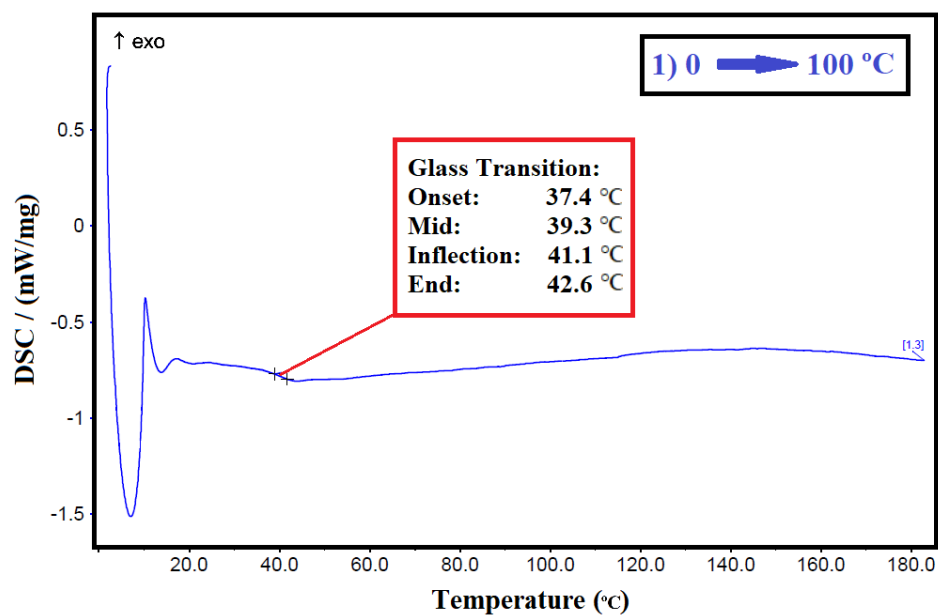
Table 5: Peaks of the FTIR spectrum for the synthesized acrylic resin.

Functional groups	Wave number (cm ⁻¹)
O-H	3400-3500
COOH	2945
-CH ₂	2900
C=O	1720
-CH	1379 & 1465
Arom. Ester	1100 & 1270
C-O-C	1106
-(CH ₂) _n	719



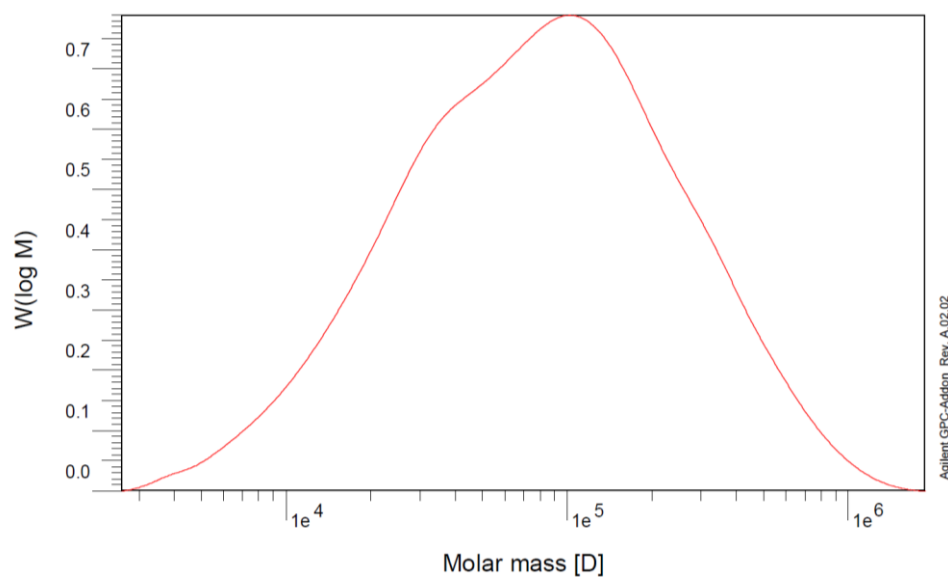
شکل ۳: نتایج آزمون DSC برای نمونه کد تجاری جوهر رسانای نقره.

Figure 3: DSC for a commercial code sample of silver conductive ink.



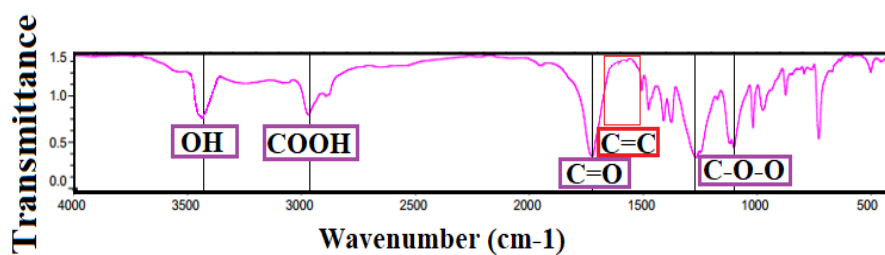
شکل ۴: نتایج آزمون DSC رزین آکریلیک سنتز شده.

Figure 4: DSC for synthesized acrylic resin.



شکل ۵: نتایج آزمون GPC رزین آکریلیک سنتز شده.

Figure 5: GPC for synthesized acrylic resin.



شکل ۶: طیف FTIR رزین آکریلیک سنتز شده.

Figure 5: FTIR for the synthesized acrylic resin.

همچنین زمان بازداری^۱ مونومرها و ترکیبات مورد استفاده در ساختار رزین آکریلیک شامل در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج آزمون کروماتوگرافی گازی رزین آکریلیک سنتز شده به همراه پیک‌های مواد کوچک مولکول در آن در شکل ۸ نشان داده شده است.

مساحت قله مونومرها در نتایج GC رزین سنتز شده برای هر مونومر در این معادلات قرار داده شد و غلظت واقعی آنها در نمونه رزین محاسبه گردید. نتایج کمی آنالیز مونومرهای آزاد در رزین آکریلیک سنتز شده به روش GC در جدول ۶ گزارش شده است.

عبارت تشخیص داده نشده^۲ به این معنی است که سیگنال مونومر در نمونه، پایین‌تر از حد تشخیص (LOD) روش بود. حداقل غلظتی است که فرایند می‌توان آن را تشخیص دهد، که این کمیت معمولاً ۳ برابر نویز پایه در نظر گرفته می‌شود. LOQ حداقل غلظتی که می‌توان با دقت کمی کرد که این کمیت معمولاً ۱۰ برابر نویز پایه است. این مقادیر برای هر مونومر در جدول ۶ گزارش شده است. همان‌طور که مشخص است، مساحت پیک نمونه رزین سنتز شده در شکل ۸ برای تمامی مونومرها کمتر از LOD بوده است،

براساس قله‌های به دست آمده از طیف FTIR، سنتز و ساخت رزین آکریلیک قابل تایید است، زیرا که قله‌های مربوط به مونومر آزاد و گروه‌های C=C در محدوده $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ در آن یافت نشد. همچنین حضور گروه‌های اسید کربوکسیلیک در 2945 و گروه‌های هیدروکسیل در $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده اتصال و حضور مونومرهای اسید آکریلیک و هیدروکسی اتیل متاکریلات در داخل ساختار رزین است (۴۰). این نتایج با نتایج حاصل از آزمون عدد اسیدی و عدد هیدروکسیلی تطابق دارند. همچنین حضور گروه‌های کربونیل در 1720 cm^{-1} نمایانگر حضور گروه‌های اکریلاتی در ساختار رزین آکریلیک است.

۳-۲- بررسی مقدار مونومر آزاد در رزین آکریلیک

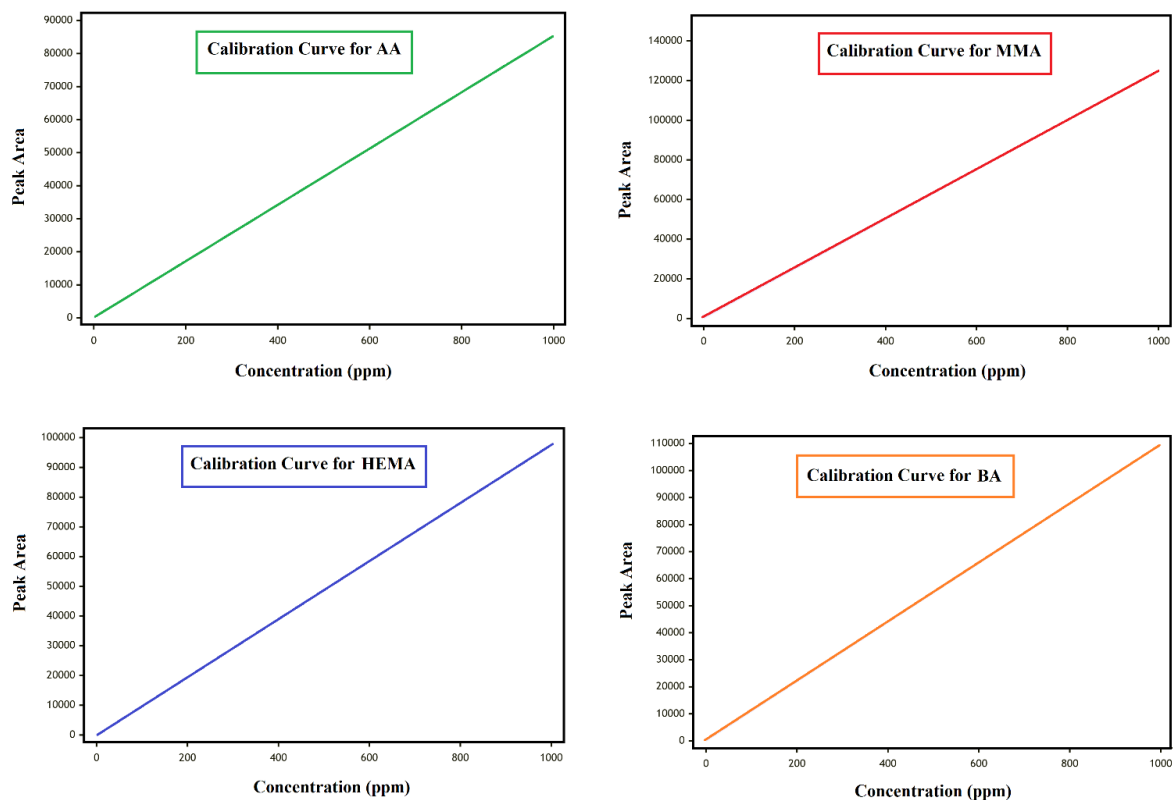
نتایج منحنی‌های کالیبراسیون طیف GC تمامی مونومرهای AA، BA، MMA و HEMA در شکل ۷ گزارش شد. معادلات کالیبراسیون مربوط به تمامی مونومرها به همراه ضریب تعیین (R^2) آنها در جدول ۶ گزارش شده است. همان‌طور که R^2 برای تمام مونومرها نزدیک به ۱ است و رابطه بین غلظت و مساحت قله در این محدوده کاملاً خطی است، این معادلات نشان می‌دهند که با افزایش غلظت، ارتفاع پیک و مساحت زیر پیک به طور قابل پیش‌بینی افزایش می‌یابد.

1. Retention time
2. Not Detected

جدول ۶: نتایج کمی آزمون مونومرهای آزاد در رزین آکریلیک سنتز شده به روش GC

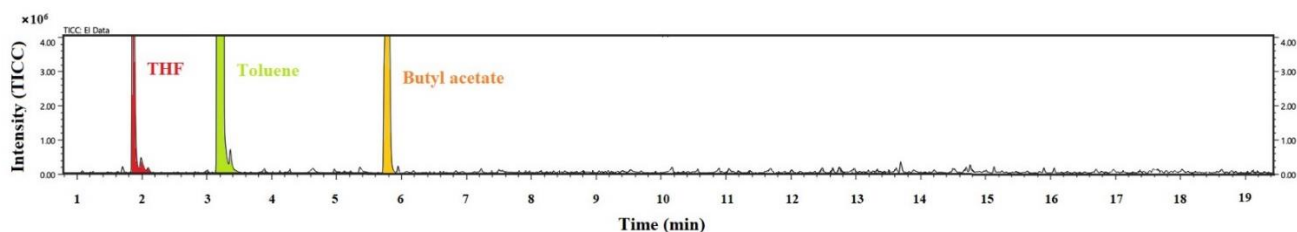
Table 6: Quantitative results of the free monomer analysis in the synthesized acrylic resin by GC method.

Monomer	Retention time (min)	Equation	LOD (ppm)	LOQ (ppm)	Measured Concentration (ppm)
Methyl methacrylate	4.5	$Y = 50 + 125 \times X$	0.5	1.5	Not Detected
Butyl acrylate	7.1	$Y = 25 + 109.5 \times X$	0.8	2.5	Not Detected
Acrylic acid	9.5	$Y = 85.3 \times X - 20$	1.0	3.0	Not Detected
(Hydroxyethyl)methacrylate	12.6	$Y = 97.5 \times X - 50$	2.0	6.0	Not Detected
Mercaptoethanol	8.3	-	-	-	-
Azobisisobutyronitrile	14.2	-	-	-	-
Toluene	3.2	-	-	-	-
Butyl acetate	5.8	-	-	-	-



شکل ۷: منحنی‌های کالیبراسیون محلول‌های استاندارد مونومرهای خالص AA، BA، MMA و HEMA در مخلوط حلالی تولوئن و بوتیل استات ۵۰:۵۰ با غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ ppm.

Figure 7: Calibration curves of standard solutions of pure monomers AA, BA, MMA, and HEMA in a 50:50 toluene and butyl acetate solvent mixture at 10, 50, 100, 500, and 1000 ppm concentrations.



شکل ۸: نتایج آزمون کروماتوگرافی گازی رزین آکریلیک سنتز شده.

Figure 8: Gas chromatography diagram of the synthesized acrylic resin.

است. به این ترتیب نتایج آزمون کروماتوگرافی گازی، FTIR و درصد جامد عدم حضور مونومر آزاد را در ساختار رزین آکریلیک را اثبات می‌کند.

۳-۳- ارزیابی جوهرهای نانوقره-رزین آکریلیک ساخته شده
محتوای نانوقره در حالت خشک (به صورت نظری) و درصد جامد و دانه‌بندی جوهرها در حالت تر- مایع با مقادیر مختلف نانوذرات پس از انجام آزمایش‌ها مطابق با استاندارد ذکر شده در بخش تجربی در جدول ۷ گزارش شده است.

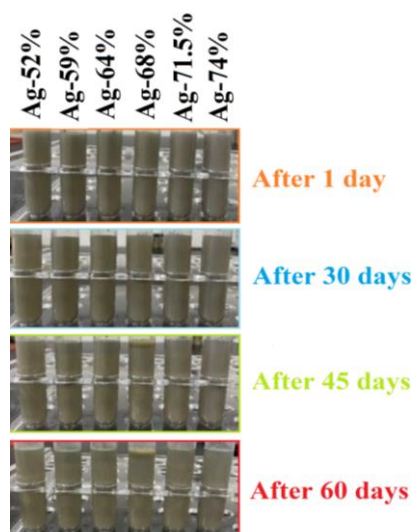
از این رو غلظت تمامی مونومرهای تشخیص داده شده با عنوان تشخیص داده نشده گزارش شده است. به این ترتیب بر اساس قله‌های موجود در طیف کروماتوگرافی گازی رزین آکریلیک سنتز شده و نتایج مندرج در جدول ۶، تنها قله‌های مربوط به حلال تتراهیدروفوران، تولوئن و بوتیل استات مشخص است که این موارد مربوط به حلال‌های اصلی رزین و حلال رقیق کننده نمونه است.

به عبارت دیگر، همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است، به غیر از قله‌های در محدوده ۵/۸، ۳/۲ و ۲/۲-۱/۸ قله دیگری وجود ندارد. این نتایج نشان‌دهنده عدم حضور مونومر آزادی در ساختار رزین

جدول ۷: محتوای نانونقره در جوهر خشک و درصد جامد و دانه بندی جوهرها در حالت تر با مقادیر مختلف نانوذرات.

Table 7: Nanosilver content in dry ink and Solid content, and grinding of wet inks with different nanoparticle contents.

Code	Ag-52 %	Ag-59 %	Ag-64 %	Ag-68 %	Ag-71.5 %	Ag-74 %
Nanosilver content in dry ink (%)	52.03	59.12	64.39	68.45	71.68	74.31
Solid content (%)	44.36 ± 0.50	48.32 ± 0.50	51.76 ± 0.50	54.78 ± 0.50	57.44 ± 0.50	59.80 ± 0.50
Grinding	10 (μm) >	10 (μm) >	10 (μm) >	10 (μm) >	10 (μm) >	10 (μm) >



شکل ۹: نتایج آزمون پایداری و انبارداری جوهرهای رسانای نقره با درصدهای مخلف نقره (a) بعد از یک روز، (b) بعد از ۳۰ روز، (c) بعد از ۴۵ روز و (d) بعد از ۶۰ روز.

Figure 9: Stability of the silver conductive inks with different silver contents (a) after one day, (b) after 30 days, (c) after 45 days, and (d) after 60 days.



شکل ۱۰: نمایی از آزمون اندازه گیری مقاومت جوهرهای چاپ شده با ضخامت مختلف روی سطح PVC.

Figure 10: Resistivity test of inks printed with different thicknesses on a PVC surface.

واضح است که با افزایش مقدار نانونقره مورد استفاده در فرمول بندی جوهرها، درصد جامد و محتوای نانونقره در حالت خشک آنها افزایش می یابد که این امر در نتایج مندرج در جدول ۷ قابل مشاهده است. همچنین دانه بندی تمامی جوهرها زیر ۵۰ میکرون به دست آمد که حاکی از عملکرد مناسب افزودنی پخش کننده، ساختار مناسب رزین آکرلیک و مراحل پراکنه سازی در ساختار جوهر است. نتایج آزمون پایداری دیداری جوهرها در حالت مایع داخل لوله های آزمایش در شکل ۹ گزارش شده است.

نتایج نشان دادند که پس از یک و ۳۰ روز نگهداری، تمامی جوهرهای نقره پایدار باقی ماندند و لایه لایه نشدند. با این حال، پس از ۴۵ روز نگهداری، برخی از فرمول بندی ها مانند Ag-74 % و Ag-71.5 % لایه لایه شدن جزئی از خود نشان دادند و شدت جدایی فازی با افزایش محتوای نقره افزایش یافت. همچنین نتایج نشان دادند که جوهرهای Ag-52 % و Ag-59 % حتی پس از ۶۰ روز نیز دچار جدایش فازی نشدند. این امر به این دلیل است که این جوهرها مقدار بیشتری رزین آکرلیک به عنوان محمل پلیمری داشتند که از تجمع نانو ذرات نقره جلوگیری می کرد. به تبع آن این جوهر مقدار کمتری نانونقره دارد که احتمال رسوب را نیز می کاهد. در کل، در تمامی نمونه ها مشخص است که پس از ۶۰ روز نگهداری، جوهر رسانا با محتوای بالای نقره تنها به مقدار کمی لایه لایه ای شدند. لازم به ذکر است که تمامی نمونه ها می توانستند پس از اختلاط مجدد قبل از استفاده، به طور معمول مورد استفاده قرار گیرند و مشکلی در دانه بندی نداشتند (دانه بندی تمامی فرمول ها بعد از اختلاط مجدد پس از ۶۰ روز ماندن در حالت سکون $> 50 \mu m$) است. جهت اندازه گیری مقاومت ویژه جوهرهای حاصل، جوهرها روی سطح PVC مطابق شکل ۱۰ با ضخامت های مختلف اعمال شدند و مقادیر مقاومت اهمی آنها پس از خشک شدن کامل در جدول ۸ گزارش شد.

جدول ۸: مقاومت ویژه جوهرهای ساخته شده با رزین آکرلیک و مقادیر مختلف نانوذرات نقره.

Table 8: Resistivity of inks made with acrylic resin and silver nanoparticles in different contents.

Code	Ag-52 %	Ag-59 %	Ag-64 %	Ag-68 %	Ag-71.5 %	Ag-74 %
Resistivity ($\Omega.cm$)	1.60 ± 0.05	0.70 ± 0.05	0.40 ± 0.05	0.10 ± 0.05	0.05 ± 0.05	0.01 ± 0.05

۱- کارایی الکتریکی (مقاومت ویژه)

۲- پایداری و عدم رسوب‌گذاری طی زمان

۳- هزینه

از آنجایی که نانوذرات نقره گران‌ترین جزء فرمول‌بندی هستند، درصد وزنی نقره در جوهر خشک به‌عنوان شاخص مستقیمی از هزینه مواد اولیه در نظر گرفته شد. هرچه این درصد بالاتر باشد، هزینه تولید جوهر نیز بیشتر است.

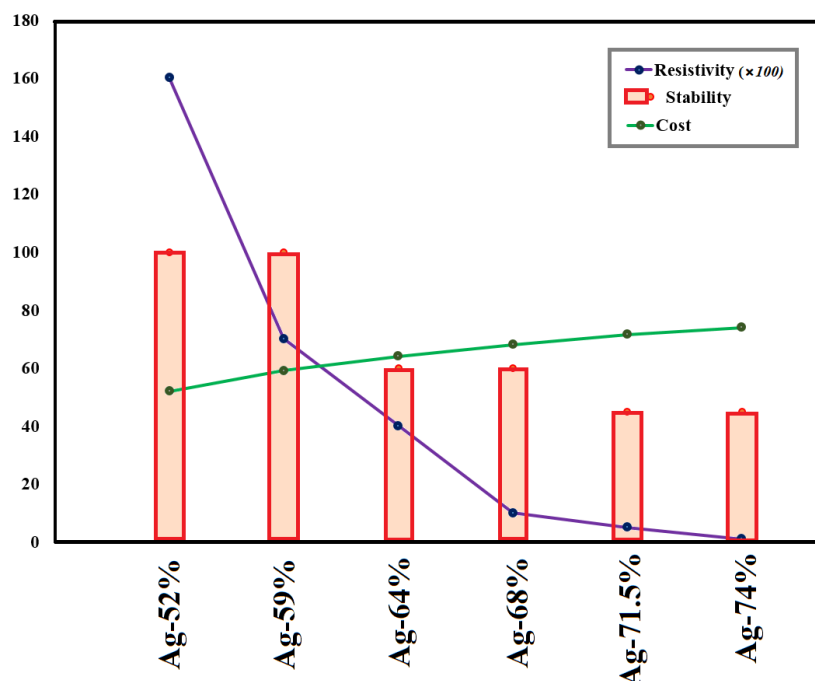
لازم به ذکر است که چسبندگی تمامی این جوهرها روی سطح PVC از درجه ۵ B بوده و نیازی به درج آن در این نمودار نبود. کارایی الکتریکی با کمیت مقاومت ویژه حجمی (ρ) نمایش داده شده است که هرچه کمتر باشد، نشانگر کارایی بالاتر است. این نمودار در شکل ۱۱ به تصویر کشیده شده است.

همان‌طور که مشخص است نمونه‌های سمت راست نمودار % Ag-71.5 و % Ag-74 دارای بالاترین هزینه (بیشترین درصد نقره) و پایین‌ترین پایداری هستند. اگرچه مقاومت ویژه این نمونه‌ها بسیار کم است، اما پایداری ناکافی برای بسیاری از کاربردهای عملی، یک مانع بزرگ محسوب می‌شود. نمونه % Ag-52 اگرچه دارای پایین‌ترین هزینه و بالاترین پایداری است، اما مقاومت ویژه آن به اندازه‌ای بالا است که ممکن است برای کاربردهای نیازمند رسانایی بالا مناسب نباشد.

براساس نتایج موجود در جدول ۸، با افزایش مقدار نانونقره در جوهر، میزان مقاومت کاهش و رسانایی جوهرها افزایش یافت. مقادیر مقاومت موجود در جدول ۸ حاکی از آن است که رزین به خوبی توانسته به عنوان محمل جوهر عمل کند و تاثیر چشمگیری روی افزایش مقاومت و نارسا کردن سامانه نداشته است. این مقادیر مقاومت برای یک جوهر رسانا قابل قبول است و هر کدام می‌توانند برای کاربرد خاصی استفاده شوند. کد % Ag-59 با ارائه مقاومت مطلوب ($0.7 \Omega \cdot \text{cm}$) و پایداری مناسب ۶۰ روزه، با داشتن کمترین مقدار نانوذرات نقره، خواص بهینه‌ای از خود نشان داد و مقرون‌به‌صرفه بود. لازم به ذکر است که مقاومت ویژه جوهرهای رسانای نقره بر پایه محمل‌های پلیمری در مقالات در محدوده ۰/۱ تا $10 \Omega \cdot \text{cm}$ گزارش شده است (۱، ۲).

چسبندگی تمامی نمونه‌ها روی سطح PVC بررسی شد و نتایج نشان داد که چسبندگی آنها روی زیرآیند شیشه و PVC از درجه ۵ B بوده است. علت این چسبندگی مناسب به سطح زیرآیند PVC می‌تواند به حضور گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید موجود در ساختار رزین آکریلیک مربوط باشد.

به منظور ارائه تحلیلی کمی جهت انتخاب فرمول‌بندی نهایی، یک ارزیابی کارایی-هزینه بر مبنای سه عامل کلیدی انجام شد:



شکل ۱۱: نمودار کارایی-هزینه، رابطه مقاومت ویژه حجمی (عملکرد الکتریکی)، پایداری ذخیره و هزینه برحسب درصد نقره موجود در فرمول‌بندی‌های مختلف جوهر.

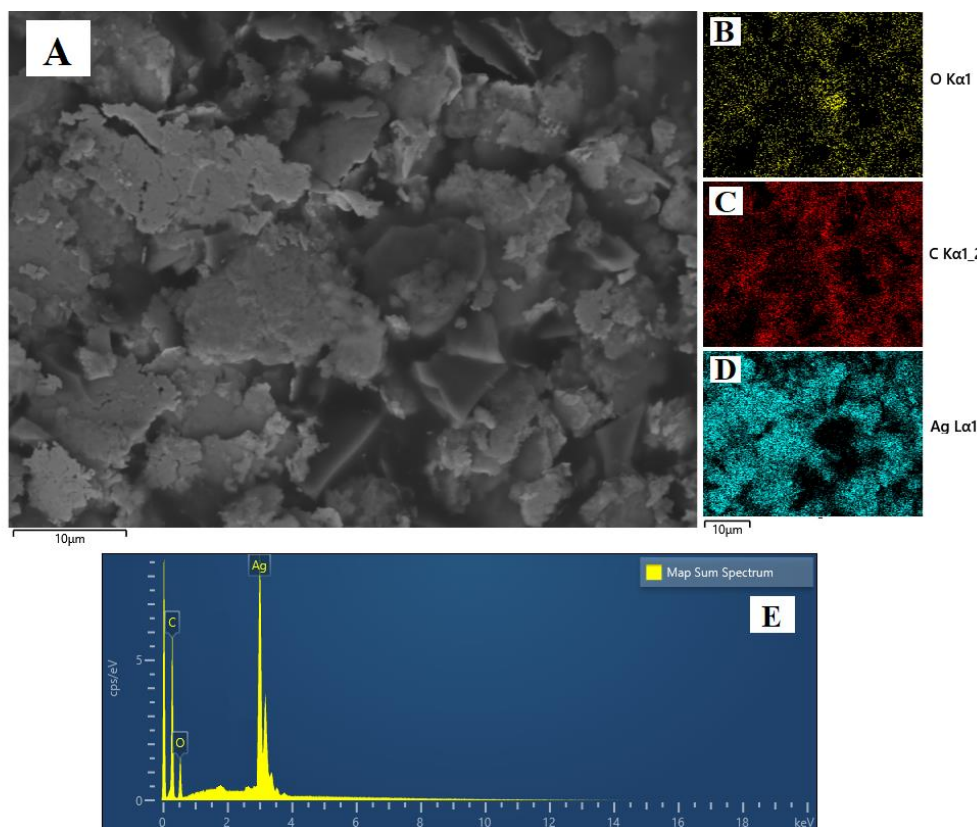
Figure 11: Performance-cost analysis, the relationship between volume resistivity (electrical performance), storage stability, and relative cost as indicated by silver content for the different ink formulations.

نمونه % Ag-59 چاپ شده روی سطح PVC در شکل ۱۲ و جدول ۹ نشان داده شده است.

تصاویر SEM ارائه شده در شکل ۱۲ که نمونه بهینه % Ag-59 را پس از خشک شدن در 80°C به مدت ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد، تشکیل یک شبکه به هم پیوسته از ذرات نقره را تایید می‌کند. این ریزساختار برای دستیابی به مسیرهای هدایت الکتریکی ضروری است. انتخاب دمای پخت بالاتر از T_g رزین به بستر پلیمری اجازه داد تا به طور مؤثر جریان یابد و ذرات نقره مجاور را در تماس نزدیک با یکدیگر قرار دهد، بدون آنکه باعث تخریب یا اکسایش شود. این امر دستیابی به مقاومت ویژه مطلوب $0.7 (\Omega\cdot\text{cm})$ را ممکن ساخت. همچنین مطابق با تصاویر موجود در شکل ۱۲ مشخص است که نانوذرات نقره به خوبی داخل جوهر چاپ‌شده، پخش شدند. به عبارتی نگاشت عنصری نقره در شکل ۱۲ d نشان می‌دهد که سیگنال عنصر نقره به طور یکنواخت در سراسر ناحیه انتخاب شده توزیع شده است و هیچ نقطه یا ناحیه فاقد نقره یا کلوخه‌های غنی از نقره مشاهده نمی‌شود. این یکنواختی کیفی در نگاشت، اولین نشانه قوی از پراکندگی مناسب است. درصد نانونقره موجود در این نمونه بر اساس داده‌های موجود در جدول ۹، ۵۶/۱۲ درصد گزارش شد که بسیار به ۵۹ درصد محاسباتی نزدیک است.

نمونه % Ag-59 دقیقاً در نقطه‌ای قرار دارد که یک توازن ایده‌آل بین این سه عامل برقرار می‌کند. این فرمول‌بندی، یک کارایی الکتریکی بسیار مطلوب $(0.7 \Omega\cdot\text{cm})$ را ارائه می‌دهد، از پایداری عالی در بلندمدت (۶۰ روز) برخوردار است و هزینه مواد اولیه آن به دلیل محتوای نقره متوسط، به طور قابل توجهی از نمونه‌های با درصد نقره بالاتر (۶۸ تا ۷۴ درصد) کمتر است. بنابراین، بر پایه این تحلیل چندمعیاره، % Ag-59 نه به دلیل برتری در یک خاصیت منفرد، بلکه به دلیل دستیابی به بهترین ترکیب از کارایی، پایداری و مقرون‌به‌صرفه بودن به عنوان گزینه بهینه انتخاب شد. این جوهر قادر است نیازهای الکتریکی را برآورده کند، در طول انبارداری پایدار بماند و از توجیه اقتصادی مناسبی برای تولید در مقیاس بزرگ برخوردار باشد.

برای بررسی پخش مناسب نانوذرات در داخل جوهر رسانای چاپ شده و محاسبه درصد عناصر موجود در جوهر، آزمون SEM-EDX نیز از نمونه % Ag-59 گرفته شد. علت انتخاب این کد این بود که با حداقل مقدار نانوذرات نقره، مقاومت مطلوب توسط آن فراهم شد. همچنین، پایداری و انبارداری مطلوبی طی ۶۰ روز از خود نشان داد و چسبندگی به سطح PVC مناسب و دانه‌بندی مطلوب برای چاپ روی سطح داشت. نتایج آزمون SEM-EDX از سطح نمونه جوهر



شکل ۱۲: (a): تصویر میکروگراف SEM-EDX و آزمون عنصری سطح با (b): عنصر اکسیژن، (c): عنصر کربن، (d): عنصر نقره و (e): تفکیک و مقادیر عنصری سطح نمونه % Ag-59 اعمال و چاپ شده روی سطح PVC.

Figure 12: A: SEM-EDX micrograph and surface elemental analysis with B: oxygen element, C: carbon element, D: silver element, and E: analysis and surface elemental values of Ag-59% ink applied and printed on PVC surface.

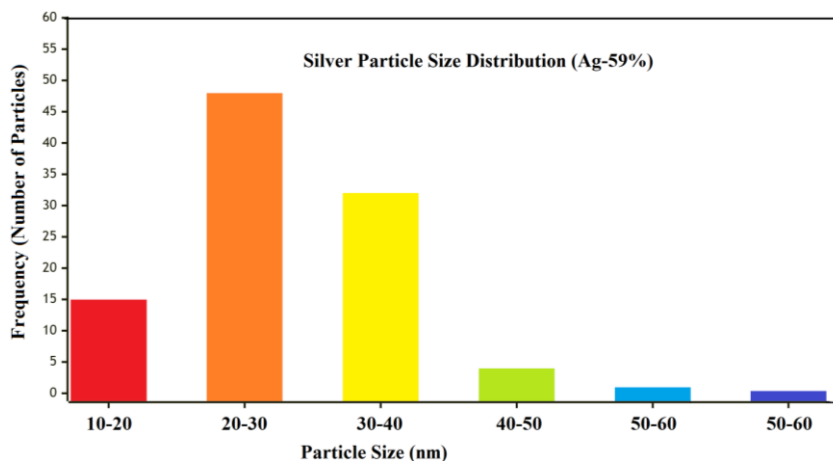
جدول ۹: تفکیک و مقادیر عنصری سطح نمونه % Ag-59 اعمال و چاپ شده روی سطح PVC.

Table 9: Surface separation and elemental values of the Ag-59 % ink applied and printed on the PVC surface.

Element	Line Type	Weight %	Atomic %
C	K series	28.64	61.58
O	K series	15.24	21.48
Ag	L series	56.12	10.99
Total		100	100

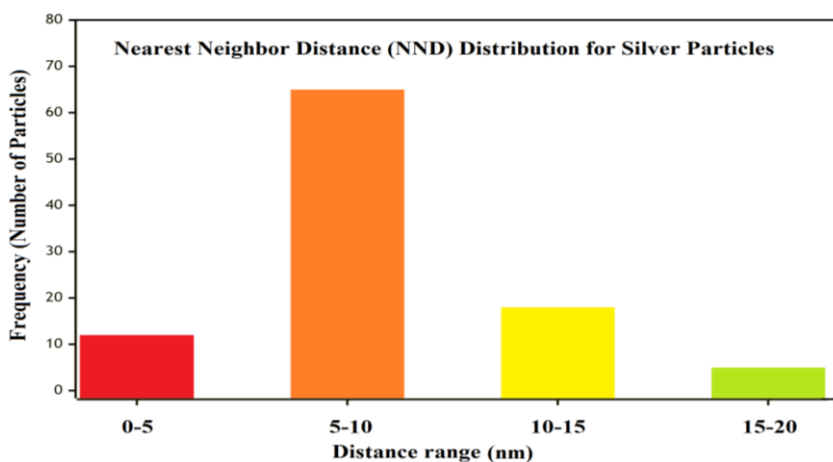
شکل ۱۴ توزیع فاصله نزدیک‌ترین همسایه و به عبارتی فاصله بین ذرات را نمایش می‌دهد. میانگین فاصله بین ذره‌ای 6 ± 2 نانومتر با انحراف معیار کم است که نشان‌دهنده یکنواختی قابل‌توجه در پراکندگی ذرات در بستر پلیمری است. این یکنواختی ساختاری شرط لازم برای ایجاد مسیرهای هدایت الکتریکی پیوسته و در نتیجه دستیابی به مقاومت ویژه کم است.

برای کمی‌سازی ادعای توزیع یکنواخت نانوذرات نقره، آزمون آماری روی تصویر SEM نمونه % Ag-59 انجام شد. بافت‌نگاشت توزیع اندازه ذرات و بافت‌نگاشت فاصله نزدیک‌ترین همسایه (NND) (فاصله بین ذرات نانو نقره) به ترتیب در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده‌اند. مطابق با شکل ۱۳، بافت‌نگاشت توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهد که میانگین قطر معادل نانوذرات نقره معادل 47 ± 5 نانومتر است.



شکل ۱۳: بافت‌نگاشت توزیع اندازه ذرات نانو نقره در جوهر اعمال و چاپ شده روی سطح PVC.

Figure 13: Particle Size Distribution Histogram of Silver Nanoparticles in the Ink Applied and Printed on the PVC Surface.



شکل ۱۴: بافت‌نگاشت فاصله بین ذرات نانو نقره در جوهر اعمال و چاپ شده روی سطح PVC.

Figure 14: Inter-Particle Distance Histogram of Silver Nanoparticles in the Ink Applied and Printed on the PVC Surface.

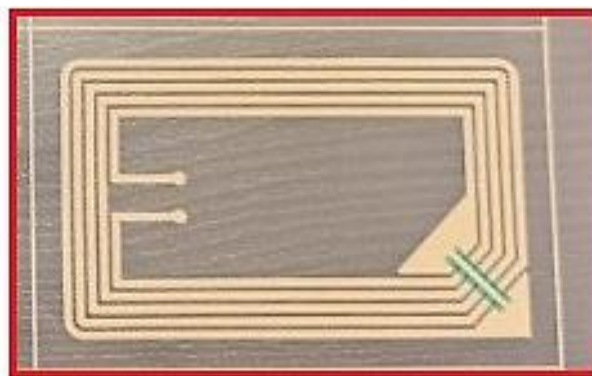
رزین تولید شده، قابلیت پذیرش نانوذرات نقره و پخش کردن آنها از ۵۲ تا ۷۴ درصد وزنی را داشتند و جوهرهای مختلفی با این مقادیر نانوذره ساخته شد. نتایج آزمون دانه‌بندی نشان داد که دانه‌بندی جوهرها زیر ۵۰ میکرون بود و همگی قابلیت چاپ اسکرین را داشتند. نتایج آزمون‌ها نشان دادند که تمامی نمونه‌ها بخصوص Ag-52 % و 59 % Ag با مقدار نانوذرات ۵۲ و ۵۹ درصد، بالاترین پایداری انبارداری را داشتند، به طوری که بعد از ۶۰ روز هیچ اثری از لایه لایه شدن و دوفازی شدن در آنها دیده نشد. مابقی نمونه‌ها تا ۴۵ روز پایداری کامل داشتند. چسبندگی تمامی نمونه‌ها به علت حضور گروه‌های هیدروکسیلی و کربوکسیلیک اسید در ساختار رزین و اعمال بهبوددهنده چسبندگی، روی سطح شیشه و PVC از درجه ۵B بود. نتایج آزمون اندازه‌گیری مقاومت جوهر چاپ‌شده روی سطح PVC نشان داد که با افزایش مقدار نانوذرات نقره، مقاومت به شدت کاهش پیدا کرد. جوهر 59 % Ag به عنوان جوهر مقرون به صرفه و بهینه از نظر میزان مقاومت ($0.7 \Omega \cdot \text{cm}$)، چسبندگی (۵B)، گرانیروی و پایداری (۶۰ روز) گزارش شد. رزین آکرلیک طراحی و سنتز شده می‌تواند جهت تولید جوهر رسانای نقره با محتوی ۵۹ درصد نانوذرات نقره در حالت خشک با مقاومت در حدود $0.7 \Omega \cdot \text{cm}$ و چسبندگی عالی به زیرآیندهای مختلف شیشه‌ای و پلیمری، برای چاپ قطعات الکترونیکی مورد استفاده قرار بگیرد. به این ترتیب جوهر رسانای دوست‌دار محیط زیست بر اساس نانوذرات نقره و رزین آکرلیک طراحی شد که می‌تواند جایگزین مواد سمی موجود در بازار باشد. برای کاربردهای صنعتی خاص، انجام آزمون‌های تخصصی‌تر از جمله بررسی رفتار رئولوژی پیشرفته، پایداری در برابر تکانه-گرانش و پایداری حرارتی، سنجش پایداری الکتریکی-مکانیکی تحت چرخه‌های خمش-کشش-سایش و ارزیابی مقاومت شیمیایی به عنوان مسیرهای تحقیقاتی آینده پیشنهاد می‌گردد.

تشکر و قدردانی

از شرکت نانو فناوری پلیمر رسان برای حمایت این پژوهش قدردانی می‌گردد.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.



شکل ۱۵: اعمال و چاپ جوهر 59 % Ag بهینه روی سطح PVC با استفاده از الگو.

Figure 15: Applying and printing the optimized Ag-59 % ink on the PVC surface using a stencil.

در نهایت جوهر نمونه 59 % Ag روی سطح شیشه اعمال و چاپ شده و پس از خشک شدن در دمای محیط، به مدت ۳۰ دقیقه در کوره با دمای 80°C قرار گرفت. نمایی از چاپ نهایی جوهر 59 % Ag روی سطح PVC با استفاده از الگو در شکل ۱۵ نشان داده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف حذف و کاهش سمیت مدارهای چاپی رسانا، با بهره‌گیری از جوهرهای رسانا بر پایه نقره و محمل پلیمری انجام شد. به عبارتی هدف اصلی، طراحی و تهیه محمل رزینی قابل استفاده در جوهرهای رسانای نقره بود. برای تولید محمل جوهر، طراحی رزین آکرلیک پایه‌حلالی بر پایه مونومرهای MMA، BA، AA، HEMA، آغازگر AIBN، عامل انتقال دهنده زنجیر MCA، حلال‌های تولوئن و بوتیل استات طوری صورت گرفت که درصد جامد، T_g ، عدد اسیدی و عدد هیدروکسیلی رزین به ترتیب در حدود ۵۰ درصد، 40°C ، (mg KOH/g) ۱۰ و ۵۵ (mg KOH/g) حاصل شود. سنتز رزین آکرلیک با محتوای جامد ۵۰ درصد، عدد اسیدی (mg KOH/g) ۸/۲، عدد هیدروکسیلی (mg KOH/g) ۵۶/۵، گرانیروی ۸۵ استوک و T_g در حدود 40°C که از طریق پلیمر شدن رادیکالی آزاد به صورت محلولی انجام شده بود، توسط آزمون‌های FTIR، DSC، عدد اسیدی، عدد هیدروکسیلی، گرانیروی و درصد جامد تایید شد. عدم حضور مونومر آزاد در ساختار رزین آکرلیک توسط روش‌های کروماتوگرافی گازی، FTIR و درصد جامد تایید شد. نتایج نشان دادند که محمل

۵- مراجع

1. Mou Y Y, Cheng H, Wang H, Sun Q, Liu J, Peng Y, et al. Facile preparation of stable reactive silver ink for highly conductive and flexible electrodes. Appl Surf Sci. 2019;475:75e82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.261>.
2. Argento CW, Flynn TM. Photolithography applications for evaporative, plated, and printed wafer bumping interconnect technologies. Int J Microcircuits Electron. Packag. 1999; 22:152e156.

3. Li J, Zhang X, Liu X, Liang Q, Liao G, Tang Z, Shi ZT. Conductivity and foldability enhancement of Ag patterns formed by PVAc modified Ag complex inks with low-temperature and rapid sintering. *Mater Des.* 2020;185:108255. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108255>.
4. Dankoco MD, Tesfay GY, Benevent E, Bendahan M. Temperature sensor realized by inkjet printing process on flexible substrate. *Mater Sci Eng B.* 2016;205:1e5. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.11.003>.
5. Kwon HJ, Chung S, Jang J, Grigoropoulos CP. Laser direct writing and inkjet printing for a sub-2 mm channel length MoS₂ transistor with high-resolution electrodes. *Nanotechnol.* 2016;27(40):405301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/40/405301>.
6. Benatto GADR, Roth B, Corazza M, Søndergaard RR, Gevorgyan SA, Jørgensen M, et al. Roll-to-roll printed silver nanowires for increased stability of flexible ITO-free organic solar cell modules. *Nanoscale.* 2016;8(1): 318e326. <https://doi.org/10.1039/c5nr07426f>.
7. Gao Y, Liu R, Wang X, Liu J, Fang Q. Flexible RFID tag inductor printed by liquid metal ink printer and its characterization. *J. Electron. Packag.* 2016; 138 (3): 031007. <https://doi.org/10.1115/1.4034062>.
8. Wittbrodt B, Pearce JM. 3-D Printing Solar Photovoltaic Racking in Developing World. *Energy Sustain. Dev.* 2017;36:1-5. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2016.08.001>.
9. Tolvanen J, Hannu J, Jantunen H. Stretchable and washable strain sensor based on cracking structure for human motion monitoring. *Sci Rep.* 2018;8 (1):1-10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31628-7>.
10. Kumar KS, Chen PY, Ren H, A review of printable flexible and stretchable tactile sensors, *Research* (2019) 3018568, <https://doi.org/10.34133/2019/3018568>.
11. Du T, Tang C, Xing B, Lu Y, Huang F, Zuo C. Conductive ink prepared by microwave method: effect of silver content on the pattern conductivity. *J Electron Mater.* 2019;48(1):231-237. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6740-5>.
12. Zope KR, Cormier D, Williams SA. Reactive silver oxalate ink composition with enhanced curing conditions for flexible substrates. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(4):3830-3837. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19161>.
13. Rosen Y, Marrach R, Gutkin V, Magdassi S. Thin copper flakes for conductive inks prepared by decomposition of copper formate and ultrafine wet milling. *Adv Mater Technol.* 2019;4(1):1800426. <https://doi.org/10.1002/admt.201800426>.
14. Lai CY, Cheong CF, Mandeep JS, Abdullah HB, Amin N, Lai KW. Synthesis and characterization of silver nanoparticles and silver inks: review on the past and recent technology roadmaps. *J Mater Eng Perform.* 2014;23(10):3541-3550. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1166-6>.
15. Sadat Fazayel A, Abdollahi Baghban S, Khorasani M. Insight into the rheological performance of plasticized-cement paste containing a tailored comb-shaped polycarboxylate superplasticizer: molecular architecture and functionalizing. *J Dispers Sci Technol.* 2025;47:1-17. <https://doi.org/10.1080/01932691.2025.2452593>.
16. Abdollahi Baghban S, Khorasani M. High Durable Latex-Modified-Concretes: The Effect of Minimum Film Formation Temperature of Acrylic-Styrene Latex. *Prog Color Color Coat.* 2023;16(2):181-195. <https://doi.org/10.30509/pccc.2022.16699.6.1174>.
17. Cano-Raya C, Denchev ZZ, Cruz SF, Viana JC. Chemistry of solid metal-based inks and pastes for printed electronics: A review. *Appl Mater Today.* 2019; 15:416-430. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.02.012>.
18. Walker SB, Lewis JA. Reactive silver inks for patterning high-conductivity features at mild temperatures. *J Am Chem Soc.* 2012;134(3):1419-1421. <https://doi.org/10.1021/ja209267c>.
19. Yang W, Wang C, Arrighi CV. Silver oxalate ink with low sintering temperature and good electrical property. *J Electron Mater.* 2018;47(5):2824-2835. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6149-1>.
20. Jahn SF, Blaudeck T, Baumann RR, Jakob A, Ecorchard P, Rüffer T, Lang H, Schmidt P. Inkjet printing of conductive silver patterns by using the first aqueous particle-free MOD ink without additional stabilizing ligands. *Chem Mater.* 2010;22(10):3067-3071. <https://doi.org/10.1021/cm9036428>.
21. Cao L, Bai X, Lin Z, Zhang P, Deng S, Du X, Li W. The preparation of Ag nanoparticle and ink used for inkjet printing of paper based conductive patterns. *Mater.* 2017;10(9):1004. <https://doi.org/10.3390/ma10091004>.
22. Ashayer-Soltani R, Hunt C, Thomas O. Fabrication of highly conductive stretchable textile with silver nano-particles. *Textil Res J.* 2016;86(10):1041-1049. <https://doi.org/10.1177/0040517515603813>.
23. Abdollahi Baghban S, Ebrahimi M, Khorasani M. A Facile Method to Synthesis of a Highly Acrylated Epoxidized Soybean Oil with Low Viscosity: Combined Experimental and Computational Approach. *Polym Test.* 2022;115:107727. <https://doi.org/10.1016/j.polymtest.2022.107727>.
24. Abdollahi Baghban S. A Theoretical and Practical Study of the Influence of (Met)acrylation on the Solubility Behavior of Radiation Curing Oligomers for Environmentally Friendly Coatings. *Adv Mater New Coat.* 2024;12(48):333-349. <https://doi.org/10.22034/amnc.2024.485131.1275>.
25. Dong Y, Li X, Liu S, Zhu Q, Zhang M, Li JG, Sun X. Optimizing formulations of silver organic decomposition ink for producing highly-conductive features on flexible substrates: the case study of amines. *Thin Solid Film.* 2016;616:635-642. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.024>.
26. Abdollahi Baghban S, Ebrahimi M, Khorasani M, Bagheri-Khoulenjani S. Selfstratifying Behavior of a Novel Light-Curable Coating with Gradient Hydro-phobic Properties: Computational and Experimental Study. *Prog Org Coat.* 2021; 159:106435. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106435>.
27. Shabanov N, Chiolerio A, Isaev A, Amirov A, Rabadanov K, Akhmedov A, Asvarov A. A water-soluble ink based on diamine silver (I) carbonate, ammonium formate, and polyols for inkjet printing of conductive patterns. *Eur J Inorg Chem.* 2019;2:178-182. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801045>.
28. Wang DY, Chang Y, Wang YX, Zhang Q, Yang Z G, Green water-based silver nanoplate conductive ink for flexible printed circuit. *Mater. Technol.* 2016;31(1):32-37. <https://doi.org/10.1179/1753555715Y.0000000023>.
29. Abdollahi Baghban S, Ebrahimi M, Khorasani M, Bagheri-Khoulenjani S. Tailoring a variety of self-stratifying patterns in a light-curable coating on the substrates with different surface free energies. *Prog Org Coat.* 2022;171:107023. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107023>.
30. Abdollahi Baghban S, A Review on the Renewable Oligomers and Monomers for Preparation of the Radiation Coatings. *J. Stud. Color World.* 2019;8(4):51-57. <https://doi.org/10.122517278.1397.8.4.6.9>.
31. Abdollahi Baghban S, Ebrahimi M, Khorasani M, Bagheri-Khoulenjani S. Design of different self-stratifying patterns in a VOC-free light-curable coating containing bio-renewable materials: Study on formulation and processing conditions. *Prog Org Coat.* 2021;161:106519. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106519>.

- .porgcoat.2021.10 6519.
32. Abdollahi Baghban S, Rad R. The Developed Trends in Powder Coatings Technology. Iran J Polym Sci Technol. 2023; 36(1):23-46. <https://doi.org/10.22063/jipst.2023.3331>. 2212.
 33. Yadav VD, Jain R, Dandekar P. Influence of sodium hydroxide in enhancing the surface plasmon resonance of silver nanoparticles. Mater Res Express. 2017;4 (8): 085015. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8088>.
 34. Choi JH, Lee SW, Jeong JH, Choi DG, Lee JH, Lee ES. Direct imprinted conductive patterns using nanosilver colloid applied UV curable resist. Jpn J Appl Phys. 2009;48(6S):06FH02. <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.06FH02>.
 35. Rosati G, Ravarotto M, Scaramuzza M, Toni AD, Paccagnella A. Silver nanoparticles inkjet-printed flexible biosensor for rapid label-free antibiotic detection in milk, Sensor. Actuator B Chem. 2019; 280: 280-289. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.084>.
 36. Zou Zh, Zhu Ch, Li Y, Lei X, Zhang W. Rehealable, fully recyclable, and malleable electronic skin enabled by dynamic covalent thermoset nano-composite. Sci adv. 2018;4(2):eaq0508. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aag0508>.
 37. Roy, Bulut O, Some S, Mandal AK, Yilmaz MD. Green synthesis of silver nanoparticles: biomolecule-nanoparticle organizations targeting antimicrobial activity. RSC Adv. 2019; 9 (5): 2673e2702. <https://doi.org/10.1039/c8ra08982e>.
 38. Abdollahi Baghban S. A Large-Scale Study Toward a Hybrid Treatment Approach for High-Strength Polyester Wastewater: A Computational and Experimental Study. J Appl Polym Sci. e57565. <https://doi.org/10.1002/app.57565>
 39. Sadat Fazayel A, Abdollahi Baghban S, Khorasani M, Eivaz Mohammadloo H. Tailoring polycarboxylate copolymers as high-performance green corrosion inhibitors: The synergistic interplay of functional groups, composition, and counterions. Colloids Surf. A: Physico-chem. Eng Asp. 2026;728(2):138683. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.138683>.
 40. Abdollahi Baghban S, Khorasani M, Mir Mohamad Sadeghi G. Soundproofing Flexible Polyurethane Foams: The Impact of Polyester Chemical Structure on the Microphase Separation and Acoustic Damping. J Appl Polym Sci. 2018;135 (46): 46744. <https://doi.org/10.1002/app.46744>.

How to cite this article:

Abdollahi Baghban S. Toxicity Reduction of Acrylic Resin by Eliminating Residual Free-Monomers for the Development of Silver Conductive Ink with Enhanced Stability. J Color Sci Tech. 2025;19(2):193-212. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167617.1268>. [In Persian].