



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00506

(22) Data de depozit: 21/08/2019

(41) Data publicării cererii:  
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,  
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,  
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:  
• SAVIN MIHAELA, STR.EROILOR, NR.14A,  
PANTELIMON, IF, RO;

• MIHAILESCU CARMEN MARINELA,  
STR.ARMASUL MARCU NR.11, BL.24,  
SC.1, ET.7, AP.48, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• MOLDOVAN CARMEN AURA,  
BD. ION MIHALACHE NR.166, BL.2, SC.B,  
AP.35, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ION MARIAN, STR.DOBRUN, NR.2,  
BL.M58, SC.1, AP.38, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE CERNEALĂ CONDUCTIVĂ  
PANI - PSS/CH<sub>3</sub>COOH PRINTABILĂ CU AJUTORUL  
IMPRIMANTEI INKJET**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei cernele conductive printabilă cu imprimanta Inkjet utilizată în aplicații electrice, electronice, pentru fabricarea de membrane și straturi conductive pentru senzori. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de preparare a unei soluții 1 prin dizolvarea a 1mM anilină în 40 M acid acetic, prepararea soluției 2 din dizolvarea cu ultrasunete a polistirenului sulfonat de sodiu (PSS) în apă, prepararea soluției 3 prin amestecarea în fracții mici, a soluției 1 și 2, treptat, cu agitare mecanică, timp de 20 min...1 h la temperatura de 25°C, rezultând un

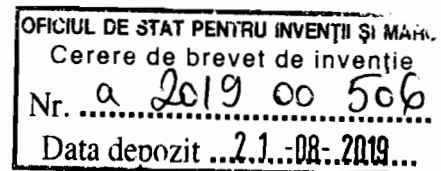
complex polianilină, polistirensulfonat, prepararea unei soluții 4 prin dizolvarea persulfatului de amoniu în acid acetic, adăugarea acesteia peste soluția 3, rezultând un amestec final care polimerizează complet timp de 24 h la 25°C, filtrare și adăugarea de 10% etilen glicol, rezultând cerneala conductivă printabilă având dimensiuni ale nanoparticulelor < 100 nm.

Revendicări: 1  
Figuri: 11



## PROCEDEU DE OBTINERE CERNEALA CONDUCTIVA PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH PRINTABILA CU AJUTORUL IMPRIMANTEI INKJET

### DESCRIEREA INVENTIEI



Inventia se refera la procedeul de obtinere a unei cerneli conductive de polianilina - polistiren sulfonat de sodiu in prezenta de acid acetic (PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH) printabila cu ajutorul unei imprimante inkjet. Obtinerea unei cerneli PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH in care nanoparticulele sa aiba dimensiuni < 100 nm este caracteristica cea mai importanta a unei solutii ca ea sa poata fi folosita ca cerneala pentru imprimanta Inkjet. Cerneala PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH poate fi folosita in aplicatii electrice, electronice, pentru productia de membrane si straturi conducive pentru senzori.

Polianilina (PANI) este un polimer conductiv intrinsec (PCI) care datoreaza conductivitatea electrica prezentei unei conjugari electronice de tip  $\pi$  in structura ei [1]. PANI prezinta o valoare relativ mica a conductivitatii comparativ cu alti PCI cum ar fi poliacetilena dopata sau politiofenilena dopata dar are avantajul unei stabilitati inalte si unor posibilitati multiple de procesare [2]. PANI ofera numeroase posibilitati pentru aplicarea in dispozitive electronice si optice, asa incat acest polimer a devenit unul dintre cei mai studiatii polimeri din ultimii 20 de ani [3,4]. In prezent pentru printarea cu cerneala PANI nu se gasesc forme comerciale, standardizate. Totul este la nivel de cercetare si de prezentare in literatura stiintifica a rezultatelor obtinute pentru diferiti senzori bazati pe PANI, cum ar fi: senzor de umiditate [5], senzor pentru detectia de amoniac [6].

Solubilitatea slaba a PANI se datoreaza imposibilitatii solventilor de a dizolva atat partea organica hidrofoba a polimerului cat si partea dopantului hidrofil. Solubilitatea complexului PANI in Acid acetic (in apa) este determinata pe de o parte de raportul Apa/Reactanti (Apa/Anilina + Acid acetic) iar pe de alta parte de raportul Anilina/Acid acetic. Doparea PANI cu CH<sub>3</sub>-COOH in prezenta de PSS (polielectrolit de schimb cationic) imbunatateste nu numai solubilitatea ci conduce si la un randament bun pentru PANI, mentinand nanoparticulele PANI dispersate in solutie [7].

Dispersiile obtinute au fost gasite omogene si la 6 luni de la sinteza cernelii. Rolul PSS-ului de cosolvent si polielectrolit dopant este prezentat de Phongphut si colaboratorii in realizarea unei solutii nanocompozite inkjet cu Au/PEDOT-PSS pe electrozi de carbon. PSS-ul a fost prezentat ca a ajutat la imbunatatirea solubilitatii EDOT in mediul apos [8]. In 2009, Yoo si colaboratorii au utilizat PSS in doparea PANI pentru a imbunatatii anumite proprietati, adica stabilitatea termica, conductivitatea si gradul de degradare al polimerului [9]. Intr-un alt studiul publicat in 2009, PSS a fost folosit ca metoda necovalenta de functionalizare a nanotuburilor de carbon (NTC) iar functionalizarea a fost urmata de polimerizarea cu EDOT (3,4-etilendioxitiofen). Rolul PSS-ului a fost de a solubiliza si dispersa NTC in solutie apoasa dar si pentru legarea monomerului 3,4-etilendioxitiofen (EDOT) de suprafata nanotuburilor de carbon, facilitand realizarea unei acoperiri uniforme cu poli (3,4-etilendioxitiofen (PEDOT) [10].



Polimerizarea anilinei se realizeaza in prezenta unui agent oxidant puternic, persulfatul de amoniu (PSA) [7]. De-a lungul timpului PANI a fost sintetizata sub diferite forme: filme nanoporoase, nanofibre, nanofire si nanoparticule sferice [11,12,13,14]. Forma nano este cea care a demonstrat imbunatatirea performantelor polimerului.

Intr-un studiu din 2014 s-a demonstrat ca PANI poate fi folosita pentru sinteza cernelurilor functionale utilizate pentru tiparirea digitala si pentru depunerea de straturi subtiri polimerice pe suporturi flexibile [15]. Printarea cu inkjet ofera un control superior asupra geometriei modelului si a locatiei acestuia.

Printarea cu inkjet reprezinta o alternativa pentru fotolitografia conventionala in producerea de dispozitive micro/nanoelectronice versatile pentru ca are avantajul unui cost mic, viteza mare de modelare (depunere) si aplicabilitate la diverse substraturi [16]. Echipamentul Dimatix Materials Printer (DMP) folosit la printarea cernelii PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH este un instrument de laborator care permite utilizarea tehnologiei inkjet in elaborarea de noi procese analitice si integreaza un sistem de depunere „inkjet”, cu alinierea optica a structurilor pe substrat, monitorizarea picaturilor, localizarea spotului si are rezolutie variabila de printare; cartuse reincarcabile bazate pe sistem piezoelectric; modul de fluid cu incarcare prin seringă de unica folosinta; 16 duze cu 254 μm spatiere; operare controlata prin PC, incluzand monitorizarea vizuala a jetului de cerneala precum si inspectia desenului printat. Inainte de printarea cernelii pe senzor de Au interdigitat pe strat de SiO<sub>2</sub> s-au verificat proprietatile electrice ale cernelii iar dupa printare s-a masurat rezistenta electrica a straturilor depuse.

**Avantajele utilizarii cernelii PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH prin tehnica depunerii cu inkjet pentru realizarea unor senzori chimici consta in faptul ca depunerea straturilor este de mare precizie, depunerea este bine controlata in ce priveste volumul, diametrul picaturilor, distanta dintre picaturile depuse precum si dimensiunea suprafetei pe care se face depunerea (poate sa fie chiar < de 1 mm x 1 mm) astfel incat sa fie acoperita suprafata dorita a senzorului.**

**Problema tehnica** pe care o rezolva inventia de fata consta in aceea ca cerneala inkjet PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH este conductiva, formata din particule nanometrice care poate fi printata cu imprimanta inkjet pentru realizarea unor substraturi chimice sensibile in vederea realizarii unor senzori specifici.

Cerneala conductiva PANI obtinuta prin acest procedeu indeplineste proprietatile si conditiile unei cerneli inkjet cerute de producatorii imprimantei Dimatix DMP 2800 si anume:

Vascozitate de 10-12 cP la temperatura de imprimare; Tensiunea de Suprafata de 28-33 dyn/cm la temperatura de imprimare; Volatilitate – preferabil punct de fierbere > 100° C; Densitate supraunitara; Aciditate sau Alcalinitate 4 < pH < 9. Cerneala conductiva obtinuta poate fi utilizata in scopuri comerciale datorita stabilitatii electrice timp de 6 luni si posibilitatii de a fi depusa controlat pe suprafete foarte mici (dimensiuni < 1000 μm). Aceasta poate fi utilizata spre exemplificare, pentru dezvoltarea unui senzor electric cu electrozi interdigitati cu grosimi ale digitilor si distante de ordinul micronilor. Structura de traductor cu electrozi interdigitati depusi pe strat de SiO<sub>2</sub> are initial o rezistenta infinita (in orice caz o valoare foarte mare), rezistenta masurata la nivelul celor doua pad-uri cu un multimetru indicand o valoare foarte mare. In urma depunerii succesive de straturi PANI-PSS, prin metoda inkjet-printing, la nivelul ariei interdigitate se creeaza o cale de trecere a curentului, prin urmare aceasta arie devenind astfel conductiva iar daca aceasta este formata din particule de dimensiuni nano stabilitatea electrica si proprietatile de printare se pastreaza timp de 6 luni.

Cerneala obtinuta prezinta caracteristici electrice: conductivitate electrica de  $4.98 \text{ mS/cm}^{-1}$ , rezistenta electrica  $\sim 200,8 \Omega \cdot \text{cm}$ , stabilitatea electrica este mentinuta chiar si la 6 luni de la preparare. Cerneala inkjet este gata de folosit pentru printare dupa adaugarea 10% etilenglicol (EG). Cerneala obtinuta are o valoare aproape constanta si uniforma a rezistivitatii electrice. Conductivitatea in volum a cernelii PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH obtinute este influentata de dimensiunea particulelor, mai precis de contactul dintre particule si interactia moleculara. Concentratia scazuta de monomer (anilina) in cerneala PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH a insemnat un grad mic de asociere a centrilor activi ceea ce a dus la formarea de particule mici de PANI, particule situate in domeniul nano.

**Sinteza cernelii PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH** presupune urmatoarele etape:

Solutia 1: Dizolvarea a 1 mM anilina adaugata treptat in 40 mL CH<sub>3</sub>COOH 1M sub agitare magnetica la 300 rpm timp de 1h la 25°C.

Solutia 2: S-au dizolvat 0.7 g de PSS in 40 mL H<sub>2</sub>O, initial dizolvarea s-a facut cu ultrasunete timp de 10 min si apoi cu agitator magnetic 400 rpm, timp de 1 h la 25°C.

Solutia 3 este obtinuta prin adaugarea treptata a Solutiei 2 peste Solutia 1 pe parcursul a 20 min iar apoi se continua agitarea magnetica la 400 rpm timp de 1h la 25°C. Prin interactiunea electrostatica a solutiilor 1 si 2 a rezultat complexul polianilina – PSS.

Solutia 4: Oxidantul a fost preparat prin dizolvarea a 17 mM persulfat de amoniu (PSA) in 40 mL CH<sub>3</sub>COOH 1 M. Dupa dizolvare, solutia 4 s-a adaugat peste solutia 3. Amestecul final format din solutiile 3 si 4 a fost lasat sa polimerizeze complet timp de 24 h la 25°C si la intuneric. In timpul polimerizarii, monomerii anilina sunt atasati la lanturile PSS relativ lungi, datorita interactiunilor electrostatice dintre acidul sulfonic ionizat negativ si ionii anilini ionizati pozitiv formand lanturi de polianilina de tip sare de emeraldina. Aceste lanturi de polimer se imbina formand astfel nanoparticule.

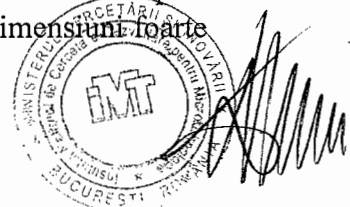
**Solutia rezultata este** solutia conductiva PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH, ultrasonicata timp de 1 h (pentru formarea unei solutii omogene) si filtrata cu filtrul de celuloza Whatman de 0.2  $\mu\text{m}$ .

**Cerneala pentru printare**, formata din solutia conductiva PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH

la care se adauga 10% EG, are culoarea verde inchis (culoare caracteristica pentru emeraldina sare), pH = 4, vascozitate de  $\sim 10 \text{ cP}$ , conductivitatea electrica a cernelii este de  $4.98 \text{ mS/cm}$ , tensiune de suprafata de  $28 \text{ dyn/cm}$  si unghiul de contact de  $130^\circ$ . Unghiul de contact a fost determinat intre cerneala si suprafata senzorului interdigitat de Au pe SiO<sub>2</sub> prin depunerea unei picaturi de  $1 \mu\text{L}$ . Dispersia initiala buna a polimerilor in solutie apoasa ramane la fel de buna chiar si la 6 luni de la sinteza cernelii.

**Pentru aplicatie**, 1.5 mL de cerneala pentru printare este incarcată in cartusul de printare al imprimantei Inkjet Dimatix DMP 2800, cartusul se lasa 30 min cu capul in jos in suport pentru ca bulele de O<sub>2</sub> sa disperseze de la nivelul orificiilor de printare, dupa care se trece la efectuarea de teste de printare pentru a obtine rezultate optime aplicatiei. Dupa calibrarea echipamentului prin setarea parametrilor de printare optimi, se trece la depunerea primului strat de cerneala pe senzorul electric cu electrozi interdigitati configurati pe o placheta de Si de tip p (100).

**Avantajele cernelii sintetizate** este ca aceasta nanoformula conductiva poate fi utilizata in imprimante inkjet. Spre deosebire de solutiile depuse prin electrochimie sau prin imersie aceasta poate fi printata pe senzori ale caror suprafete senzitive au dimensiuni foarte



mici, chiar  $< 1$  mm iar controlarea volumului picaturii, a distantei dintre picaturi precum si a numarului de straturi face ca proprietatile straturilor obtinute sa fie cele mai performante.

Se da, in continuare exemplul de procedeu de obtinerea unei cerneli PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH conductiva printabila cu ajutorul unei imprimante inkjet in legatura cu figurile care reprezinta:

**Fig. 1(A, B).** Cerneala PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH pentru printare: are culoarea verde inchis (culoare caracteristica pentru emeraldina sare) si pH = 4.

**Fig. 2.** Spectrul UV-VIS al cernelii PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH, pH 4, prezinta un maxim de absorbtie la 340 nm, atribuit tranzitiei  $\pi - \pi^*$  din inelele chinoide din PANI, un varf mai mic la 420 nm care poate fi atribuit polaronilor localizati care sunt caracteristicile polianilinei protonate si varful ascutit reprezentat de picul de absorbtie de la 780 nm atribuit fazei conductive de emeraldina sare a polimerului.

**Fig. 3.** Spectrul FT-IR obtinut pentru cerneala PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH. S-au identificat urmatoarele benzi specifice PANI asa cum s-au identificat si in datele din literatura: la 3218 cm<sup>-1</sup> vibratia legaturii N-H a aminei aromatice secundare in PANI [17]. Picurile din domeniul 3300 – 3100 cm<sup>-1</sup> corespund vibratiilor legaturilor C-H aromatice, picul larg 3000 - 2800 cm<sup>-1</sup> corespunde intinderii legaturilor C-H ale lantului alifatic. Banda de la 1543 cm<sup>-1</sup> corespunde vibratiilor de intindere ale legaturii C-N din forma chinoida. Picurile de la 1288 – 1100 cm<sup>-1</sup> sunt corespunzatoare vibratiilor simetrice si asimetrice ale gruparii -SO<sub>3</sub>. Picurile din domeniul 1100 – 1028 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite indoirii in plan a legaturii C-H a nucleului aromatic din structura PANI.

**Fig. 4A.** Profilul de distributie in functie de marimea nanoparticulelor PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH au fost determinat folosind tehnica „Dinamic Light Scattering” cu instrumentul Delsa Nano de la Beckman Coulter. Datele obtinute dupa sinteza au indicat o dimensiune medie a nanoparticulelor de PANI-PSS de  $\sim 40$  nm, marea populatie de nanoparticule situandu-se la dimensiuni  $< 40$  nm, cu un indice de polidispersie de 0,350.

**Fig. 4B.** Profilul de distributie in functie de marimea nanoparticulelor PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH au fost determinate folosind tehnica „Dinamic Light Scattering” cu instrumentul Delsa Nano de la Beckman Coulter. Datele obtinute dupa 6 luni de la sinteza au indicat o dimensiune medie a nanoparticulelor de PANI-PSS de  $\sim 51$  nm, cu un indice de polidispersie de 0,577.

**Fig. 5.** Imagine senzor interdigitat de Au pe SiO<sub>2</sub> cu lungimea unui interdigit de 4400  $\mu\text{m}$  (a), latimea zonei interdigitate 4020  $\mu\text{m}$  (b), format din 53 de perechi de electrozi interdigitati de Au (c), distanta dintre doi interdigiti este de 20  $\mu\text{m}$ . Structura de traductor cu electrozi interdigitati depusi pe strat de SiO<sub>2</sub> are initial o rezistenta infinita (in orice caz o valoare foarte mare), rezistenta masurata la nivelul celor doua pad-uri cu un multimetru indicand o valoare foarte mare. In urma depunerii succesive de straturi PANI-PSS, prin metoda inkjet-printing, la nivelul ariei interdigitate se creeaza o cale de trecere a curentului, iar pentru cinci straturi de PANI-PSS depuse, rezistenta initiala masurata a coborat la valoarea de 8 k $\Omega$ . Aceasta a confirmat caracterul conductiv al solutiei Inkjet sintetizate.

**Fig. 6.** Grafic vascozitate determinata cu Vascozimetru digital Brookfield DV2T la 25°C, tensiune de suprafata de 28 dyn/cm si unghiul de contact de 130°.

**Fig.7.** Imagine cu echipamentul Inkjet Printer Dimatix DMP 2800 cu care s-a facut depunerea cernelii conductive sintetizate pe senzorul electric interdigitat de aur. Capul de printare in care este prins cartusul DMP Model Fluid 2.

**Fig.8.** Imagine cu testarea duzelor.

**Fig. 9A.** Imagine cu printarea cernelii PANI–PSS/CH<sub>3</sub>COOH proaspat sintetizate pe senzor de Au interdigitat/SiO<sub>2</sub> folosind imprimanta inkjet Dimatix DMP 2800. Printarea s-a facut pe o suprafata selectata din aria activa cu dimensiunea de 504 x 506 μm si s-a depus un singur strat de cerneala.

**Fig. 9B.** Imagine cu printarea cernelii PANI–PSS/CH<sub>3</sub>COOH pe senzor de Au interdigitat/SiO<sub>2</sub> folosind imprimanta inkjet Dimatix DMP 2800. Printarea s-a facut pe o suprafata selectata din aria activa cu dimensiunea de 954 x 911 μm si s-au depus 5 straturi.

**Fig. 10.** Imagine cu printarea cernelii PANI–PSS/CH<sub>3</sub>COOH pe senzor de Au interdigitat/SiO<sub>2</sub> folosind imprimanta Inkjet Dimatix DMP 2800. Printarea s-a facut pe suprafata selectata si s-a depus 1 strat la 6 luni de la sinteza.

**Fig. 11.** Graficul V-I pentru senzorul interdigitat electric printat cu cerneala ink-jet PANI-PSS/CH<sub>3</sub>COOH. Din grafic, 1/b reprezinta valoarea rezistentei exprimat in Ohmi (Ω) obtinuta dupa printarea Inkjet a 5 straturi de cerneala PANI-PSS/CH<sub>3</sub>COOH pe toata aria activa a senzorului, urmata de uscarea la vid timp de 3h. Valoarea rezistentei determinata cu aparatul Keithley a fost de 8.28 kΩ.

### **Exemplul 1: Sinteza cernelii printabile de polianilina conform prezentei inventii**

**Sinteza de cerneala PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH** conductiva si printabila cu aparat inkjet s-a facut prin prepararea a urmatoarelor solutii:

solutia 1 se prepara in pahar Erlenmeyer de 200 mL prin solubilizarea a 1mM anilina 1 care se adauga treptat in 40 mL de CH<sub>3</sub>COOH 1M cu agitare magnetica continua 300 rpm, pentru 1h la 25°C;

solutiei 2 se prepara separat in pahar Erlenmeyer de 100 mL prin dizolvarea a 0.7 g PSS in 40 mL H<sub>2</sub>O, solutia este ultrasonicata 10 min si apoi agitata electromagnetice la 400 rpm timp de 1 h la 25°C;

solutia 2 a fost adaugata treptat, timp de 20 minute peste solutia 1 sub agitare magnetica la 400 rpm timp de 1 h la 25°C rezultand solutia 3.

solutia 4 s-a preparat in pahar Erlenmeyer de 100 mL prin adaugarea a 17 mM persulfat de amoniu in 40 mL CH<sub>3</sub>COOH 1 M;

solutia conductiva PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH s-a format prin amestecarea solutiei 4 cu solutia 3 si s-a lasat la polimerizat timp de 24 ore la 25°C si la intuneric;

ultrasonizarea timp de 1 h si filtrarea cu filtru Whatman de 0.2 μm;

adaugare 10% EG peste solutia conductiva PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH rezultand cerneala inkjet PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH;



determinare pH, verificare culoare si aspect solutie conductiva PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH;  
verificare conductivitate electrica a solutiei conductive PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH;  
caracterizare prin spectrometrie UV-VIS a solutiei conductive PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH;  
caracterizare prin spectrometrie FTIR-ATR a solutiei conductive PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH;  
caracterizarea dimensiunii si distributiei particulelor in solutia conductive PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH proaspat sintetizata si dupa 6 luni de la sinteza;  
verificare vascozitate, unghi contact, tensiune superficiala pentru cerneala inkjet conductiva.

## **Exemplul 2. Printare cerneala inkjet conductiva cu imprimanta Inkjet Dimatix DMP 2800**

utilizare sensor electric cu interdigiti de aur;  
fixare, verificare planeitate si aliniere pe suportul echipamentului Dimatix DMP 2800  
verificare vascozitate cerneala inkjet , tensiune de suprafata, unghi de contact;  
introducere a 1.5 mL cerneala inkjet PANI-PSS/CH<sub>3</sub>COOH proaspat sintetizata in cartusul specific (DMP Model Fluid 2);  
se lasa cartusul incarcat in imprimanta sa stationeze cu capul in jos timp de 30 minute inainte de printare;  
teste de printare pentru verificarea fluiditatii cernelii a modului de dispersie pe substrat si a capacitatii de printare;  
setarea parametrilor de printare: puls optim de operare de 9.344  $\mu$ s, frecventa de impuls: 5 kHz; temperatura: 30°C; tensiunea duzelor piezoelectrice: 28V; spatierea picaturilor: 20  $\mu$ m, numar de cicluri de printare: 5;  
printarea a 5 cicluri cerneala inkjet PANI-PSS/CH<sub>3</sub>COOH cu imprimanta Dimatix DMP 2800  
vizualizarea si analiza postprintarii pe senzor (cu ajutorul microscopului incorporat in echipamentul Dimatix DMP 2800) pentru cerneala inkjet proaspat sintetizata;  
verificare rezistentei electrice a celor 5 stauri depuse inkjet dupa uscarea la vid timp de 3 h;  
repetarea printarii dupa 6 luni de la sinteza cernelii inkjet PANI-PSS/CH<sub>3</sub>COOH;  
vizualizarea si analiza postprintarii pe senzor (cu ajutorul microscopului incorporat in echipamentul Dimatix DMP 2800) pentru cerneala inkjet dupa 6 luni de la sinteza.



## REVENDICARI

1. Revendicarea se refera la procedeul de obtinere cerneala conductiva PANI – PSS/CH<sub>3</sub>COOH printabila cu ajutorul imprimantei Inkjet **procedeu caracterizat prin aceea ca: solutia 1** s-a obtinut prin adaugarea treptata, de anilina 1 mM in CH<sub>3</sub>COOH 1M sub agitare magnetica pentru 1 h la 25°C **apoi** peste solutia 1 se adauga treptat, *pe parcursul a 20 minute*, solutia 2 preparata din 0.7 g PSS dizolvat in 40 mL H<sub>2</sub>O, ultrasonicata 10 min si agitata intens timp de 1 h la 25°C rezultand solutia 3 **apoi** se formeaza solutia 4 din PSA 17 mM in 40 mL CH<sub>3</sub>COOH 1 M, **dupa care** amestecul final este obtinut din amestecarea solutiilor 3 si 4 care se lasa sa polimerizeze timp de 24 h la 25°C, la intuneric apoi **urmeaza** formarea solutiei conductive PANI-PSS/CH<sub>3</sub>-COOH prin ultrasonizarea 1 h, filtrarea cu filtru de 0.2 μm **dupa care aceasta** a fost caracterizata fizico-chimic cu urmatoarele caracteristici, culoare verde, cu pH = 4 **urmata** de determinarea dimensiunii medii a particulelor in solutie cu o valoare de 40 nm, prin tehnica DLS si **apoi** determinarea conductivitatii electrice a solutiei cu o valoare de 4.98 mS/cm la un pH=4 si cu o rezistenta electrica de ~200,8 Ω, **urmata de** caracterizari structurale ale solutiei, prin UV-VIS cu picul de absorbtie de la 780 nm atribuit fazei conductive de emeraldina sare a polimerului iar cel de la 420 nm atribuit polaronilor localizati caracteristic PANI protonate si respectiv prin FT-IR ATR cu picul de la 3218 cm<sup>-1</sup> atribuit vibratiei legaturii N-H a aminei aromatice secundare in PANI, picurile din domeniul 3300 – 3100 cm<sup>-1</sup> corespund vibratiilor legaturilor C-H aromatice, picul larg 3000 - 2800 cm<sup>-1</sup> corespunde intinderii legaturilor C-H ale lantului alifatic, picul de la 1543 cm<sup>-1</sup> corespunde vibratiilor de intindere ale legaturii C-N din forma chinoida, picurile de la 1288 – 1100 cm<sup>-1</sup> sunt corespunzatoare vibratiilor simetrice si asimetrice ale gruparii -SO<sub>3</sub> iar picurile din domeniul 1100 – 1028 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite indoirii in plan a legaturii C-H a nucleului aromatic din structura PANI **apoi** solutia obtinuta a fost compatibila pentru printare cu imprimanta ink jet Dimatix DMP 2800 dupa adaugarea a 10% EG si apoi i s-a determinat vascozitatea de 10cP **dupa care** 1.5 mL de cerneala s-a introdus intr-un cartus dedicat imprimantei Dimatix Inkjet, cartus care se lasa timp de 30 min cu capul de printare in jos si apoi a urmat **introducerea si alinierea unui senzor** format din 53 de perechi de electrozi interdigitati de Au pe SiO<sub>2</sub>, lungime interdigit 4400 μm, latime interdigit 20 μm, distanta intre doi interdigiti de 20 μm caruia i s-a determinat rezistenta inainte de printare cu ajutorul multimetrului cu obtinerea unei valori nedectabile „over load” (foarte mare) **dupa care** setarea parametrilor de printare optimi pentru cerneala obtinuta, pulsul optim de operare de 9.344 μs, frecventa de impuls de 5 kHz, temperatura de 30°C, tensiunea duzelor piezoelectrice de 28V, spatierea picaturilor de 20 μm **a urmat** printarea cernelii conductive pe lungimea digitilor de aur si verificarea imaginilor preluate cu ajutorul microscopului din Dimatix **si apoi** determinarea rezistentei electrice de 8 kΩxcm din graficul V-I **dupa care** solutia a fost pastrata la 25°C, la intuneric timp de 6 luni si apoi s-a repetat procesul de printare cu cerneala conductiva verificand daca aceasta a pastrat parametrii optimi de printare initiali si apoi s-a urmarit cu microscopul morfologia picaturilor depuse, acestea pastrandu-si caracteristicile obtinute dupa printarea initiala.



DESENE EXPLICATIVE

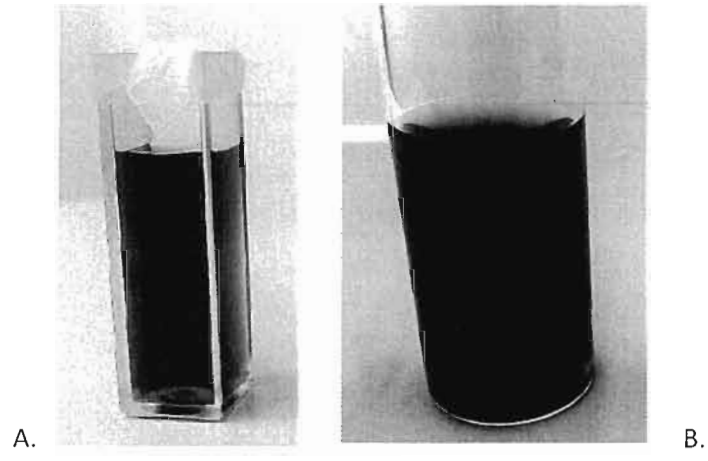


Fig. 1 (A, B).

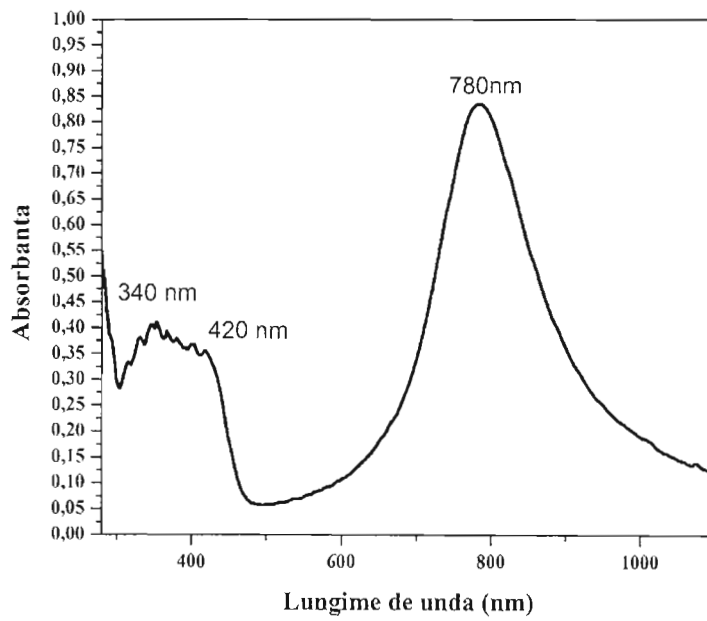


Fig. 2



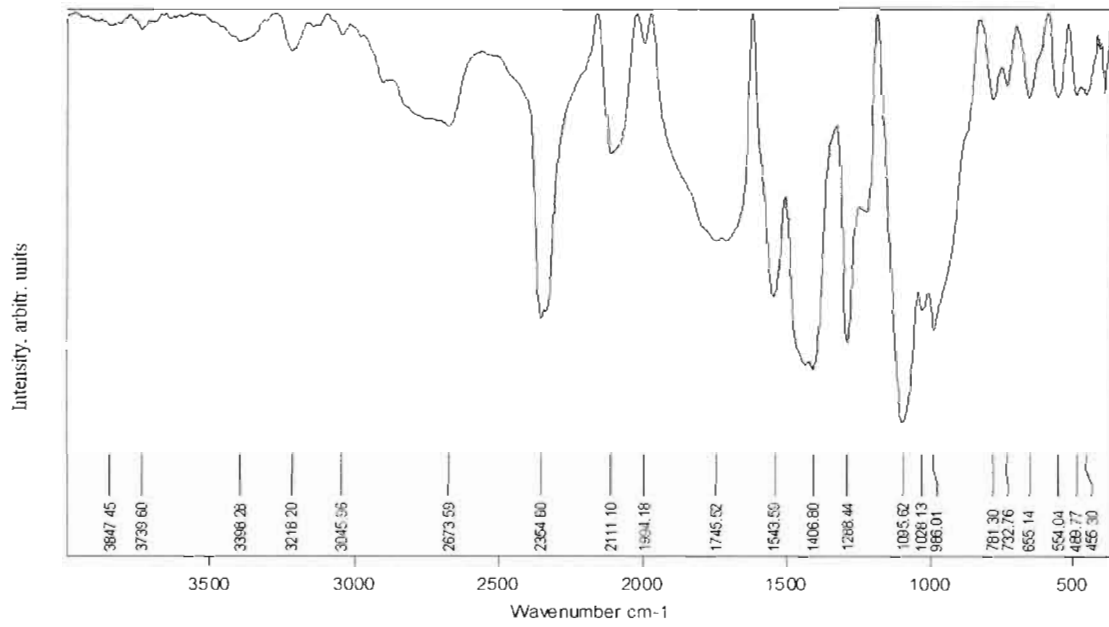
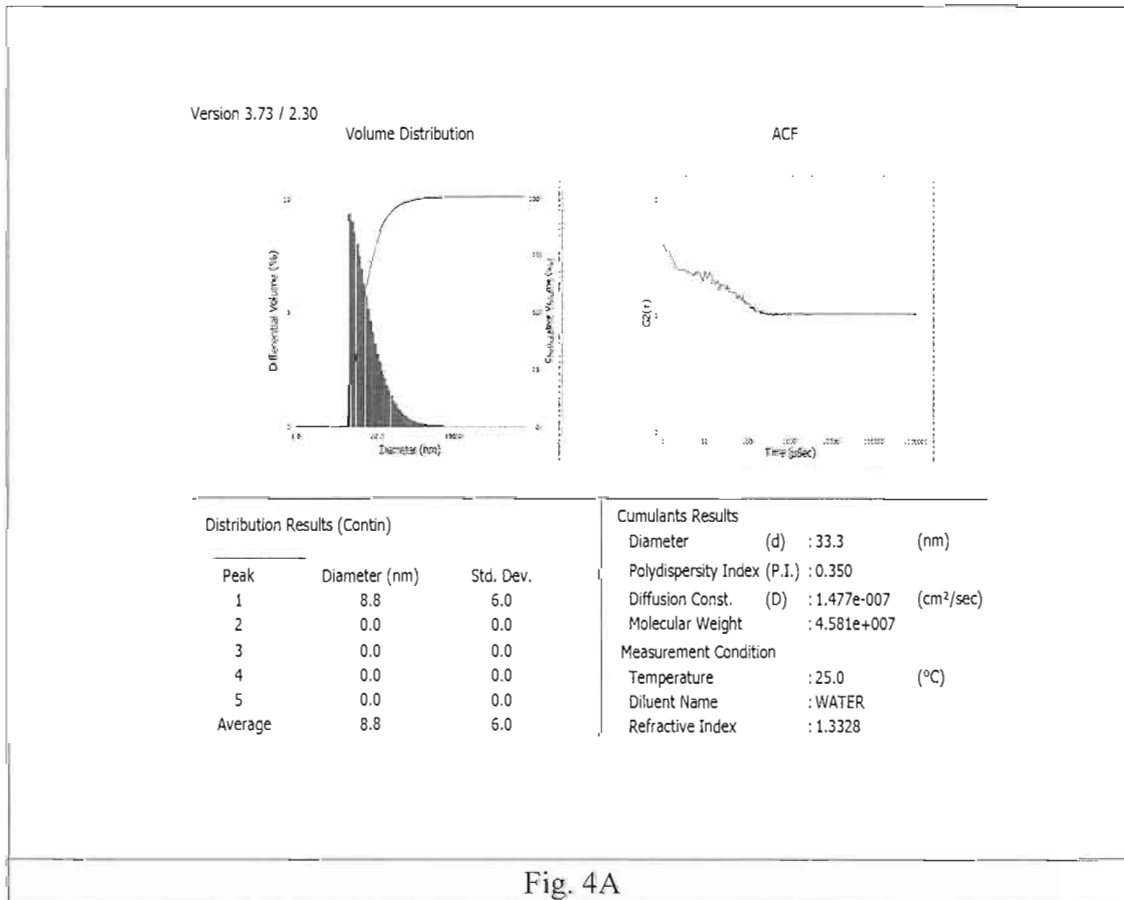


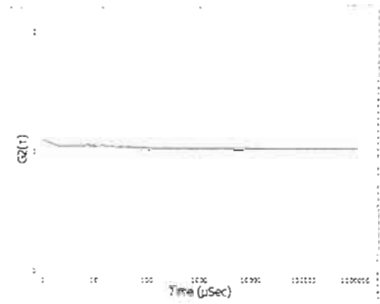
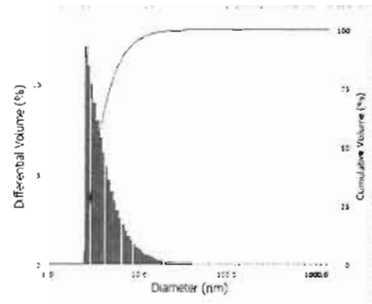
Fig. 3



Version 3.73 / 2.30

Volume Distribution

ACF



Distribution Results (Contin)

Peak	Diameter (nm)	Std. Dev.
1	4.6	3.4
2	0.0	0.0
3	0.0	0.0
4	0.0	0.0
5	0.0	0.0
Average	4.6	3.4

Cumulants Results

Diameter (d)	: 47.8	(nm)
Polydispersity Index (P.I.)	: 0.577	
Diffusion Const. (D)	: 1.029e-007	(cm <sup>2</sup> /sec)
Molecular Weight	: 9.444e+007	
Measurement Condition		
Temperature	: 25.0	(°C)
Diluent Name	: WATER	
Refractive Index	: 1.3328	

Fig. 4B

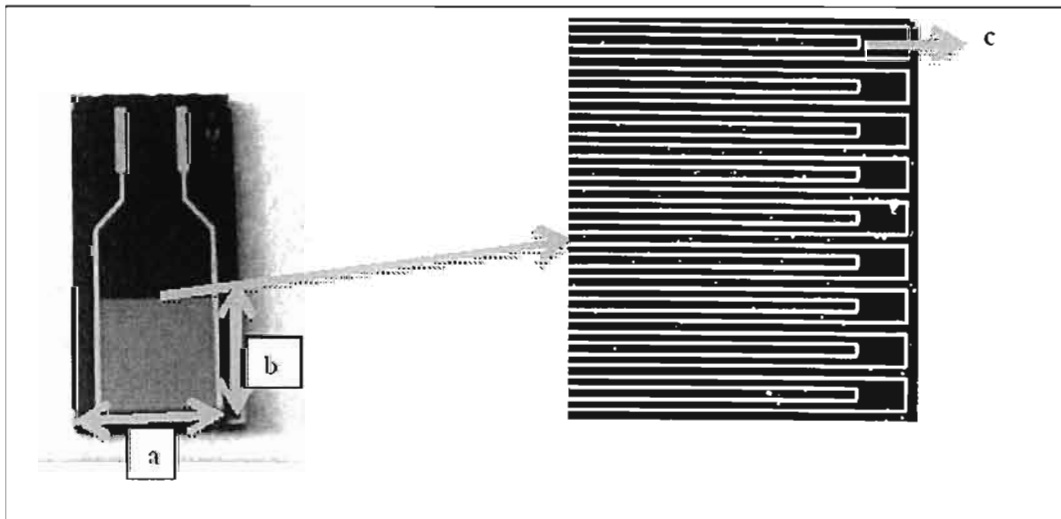


Fig. 5



Data Graph:

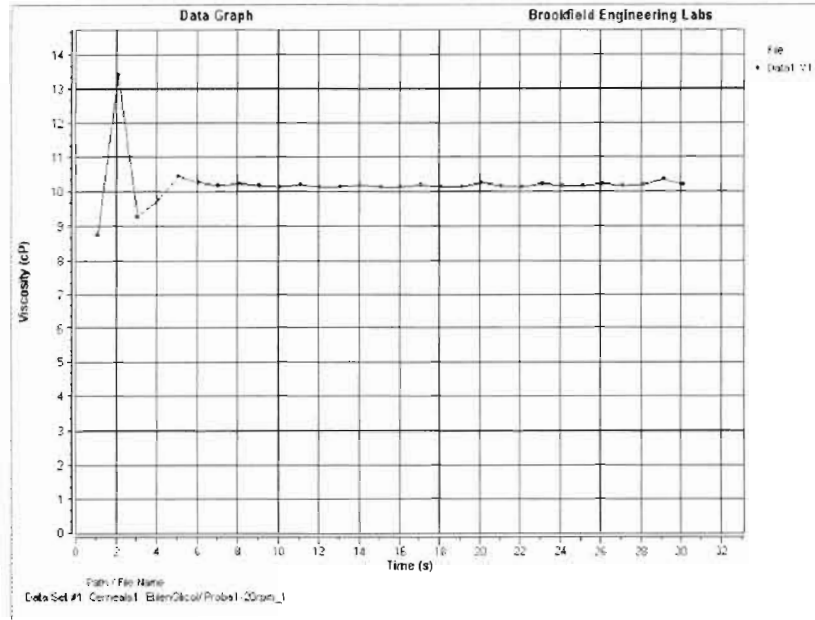


Fig. 6

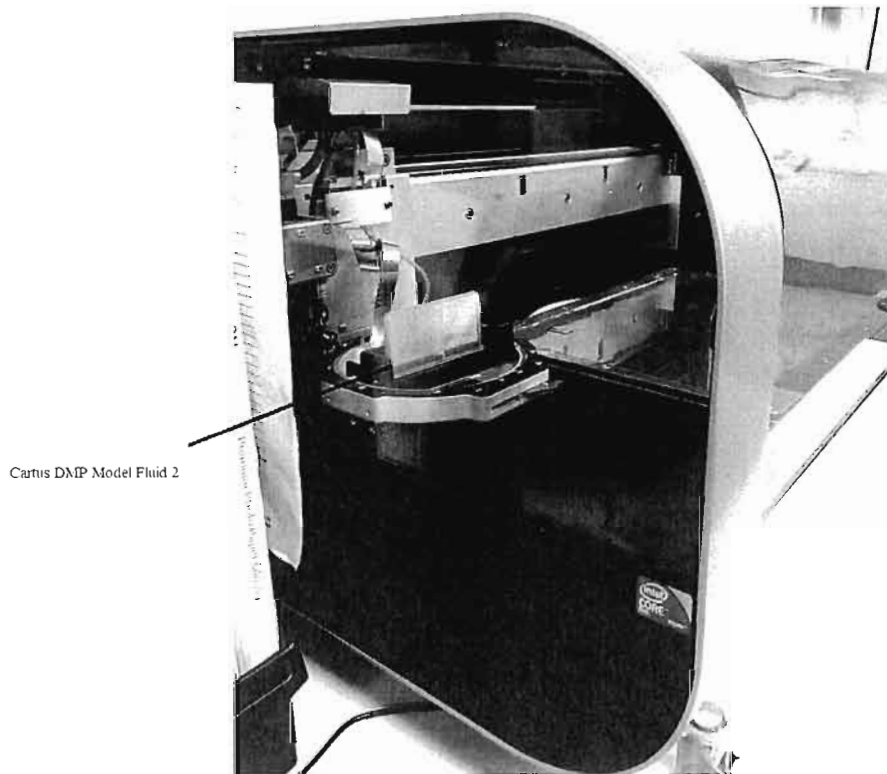


Fig. 7



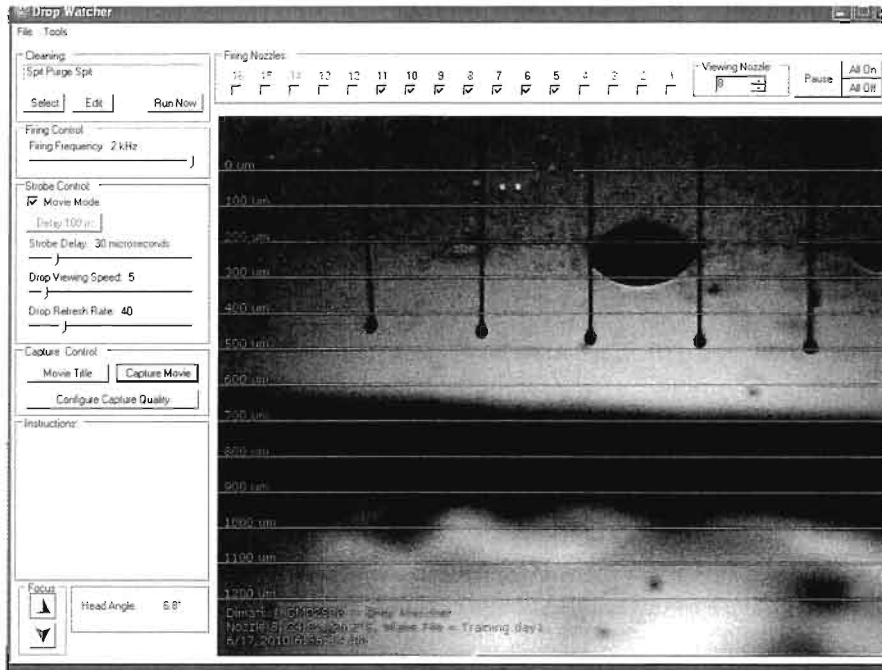


Fig. 8

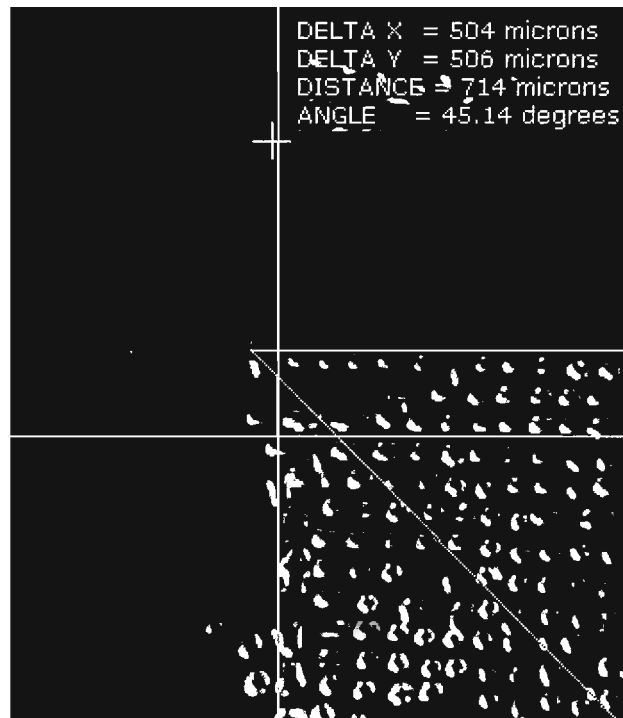


Fig. 9A



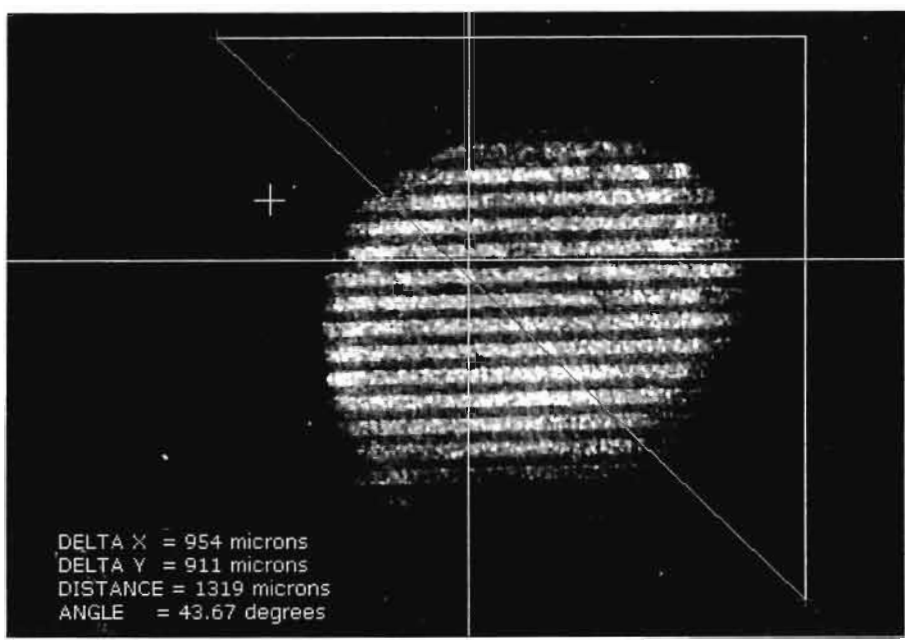


Fig. 9B

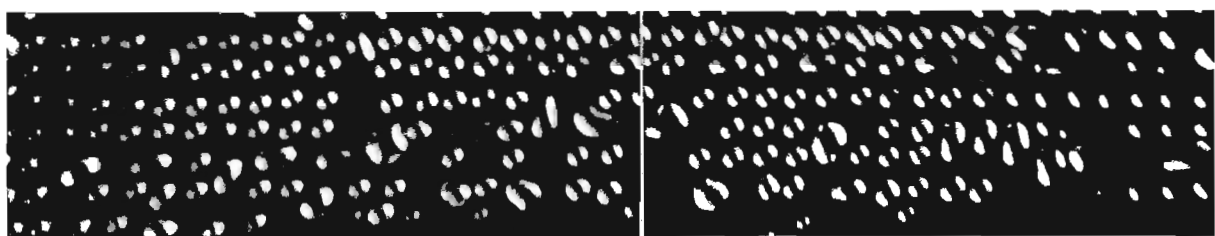


Fig. 10





KEITHLEY

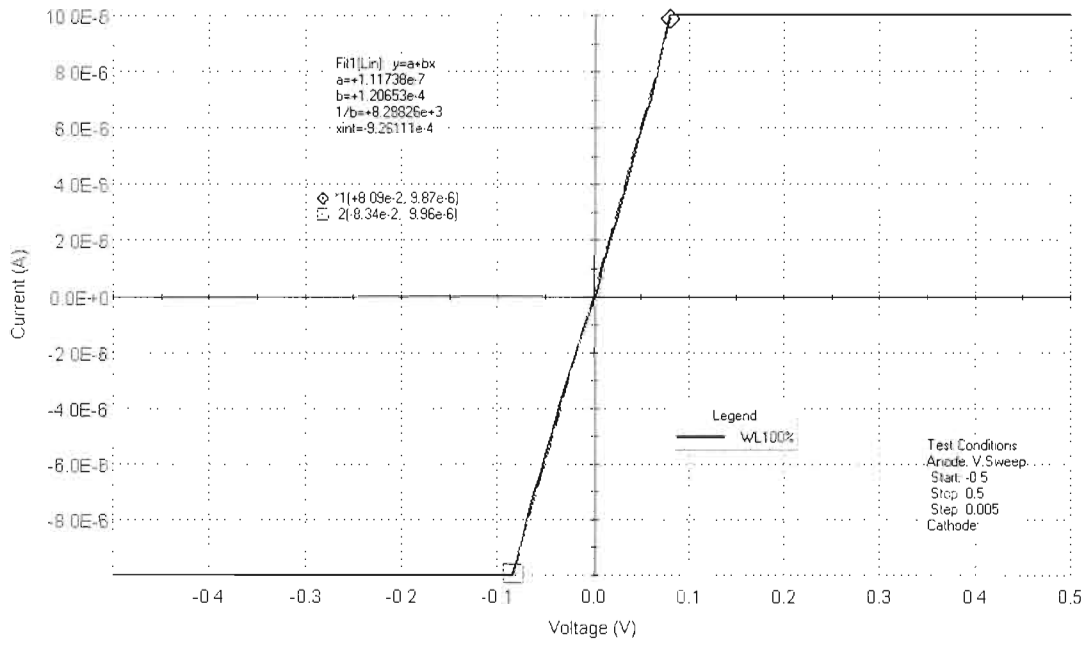


Fig. 11

