

На правах рукописи

МЕНЬШИКОВА ЕЛИЗАВЕТА АЛЕКСАНДРОВНА



**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТОНЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ В
ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОМ ЦИФРОВОМ
ПЕЧАТНОМ ПРОЦЕССЕ**

Специальность 05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы
(печатные средства информации)»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова» (МГУП имени Ивана Федорова) на кафедре «Инновационные технологии в полиграфическом и упаковочном производстве».

Научный руководитель:

Ванников Анатолий Вениаминович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Проскуряков Николай Евгеньевич
доктор технических наук, профессор
кафедры «Технология полиграфического
производства и защиты информации»
ФГОУ ВПО «Тульский государственный
университет»

Гнатюк Сергей Павлович
кандидат химических наук, доцента
кафедры «Технология полиграфического
производства» Северо-Западного
института печати ФГБОУ ВПО «Санкт-
Петербургского государственного
университета технологии и дизайна»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Омский государственный
технический университет»

Защита состоится «24» сентября 2015 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 212.147.01 МГУП имени Ивана Федорова по адресу 127550, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 2а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГУП имени Ивана Федорова и на сайте <http://mgup.ru>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.147.01
доктор технических наук, профессор



Климова Е.Д.

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертационного исследования. Печатная технология в настоящее время становится все более востребованной в области электроники и микроэлектроники, где широко применяются электропроводящие покрытия. Разработка высокотехнологичных и одновременно простых и недорогих методов нанесения электропроводящих покрытий является актуальной проблемой. Применение бытовых принтеров в печати микросхем выглядит выгодным и технологичным способом, одно из основных преимуществ которого состоит в возможности применения гибкой подложки. Также можно сказать, что такой способ изготовления электропроводящих покрытий более экономичный, быстрый и менее энергозатратный, чем традиционный метод напыления, вакуумная технология, литография.

Уже существуют работы по созданию электропроводящих покрытий способом струйной печати. Однако печать микросхем методом электрофотографии еще никто не рассматривал, что подтверждается патентным поиском (отсутствуют патенты на изготовление электропроводящих покрытий, отвечающих омическому закону, в частности радиочастотных меток, идентификаторов, а также резисторов). Следует отметить, что электрофотография является более экономичным способом, нежели струйная печать. Методами печати можно создавать активные элементы различных электронных устройств (маркеры, идентификаторы, гибкие электропроводящие контуры, RFID-метки).

В работе рассмотрена возможность создания электропроводящих пленочных покрытий на основе сухих тонеров методом электрофотографической печати. Низкая электрическая проводимость покрытий, как предполагается, связана с влиянием диэлектрической оболочки углеродных пигментов тонера, которая служит барьером для переноса носителей заряда. Предложены способы уменьшения влияния диэлектрической оболочки на электрическую проводимость тонерных покрытий.

Этого можно добиться тремя способами: изменить состав тонера, использовать механическую обработку или дополнительную обработку.

В качестве подложки будем использовать полимерную пленку. Необходимая проводимость будет лежать в пределах проводимости углерода (черной краски).

Цель работы – модификация электрофотографических тонеров, позволяющих получать электропроводящие покрытия.

Решенная **научная задача** заключается в существенном увеличении электрической проводимости напечатанных тонером покрытий за счет введения различных электропроводящих добавок в состав тонера, а также с помощью обработки смесей и последующей обработки напечатанных тонерных покрытий.

Научная новизна данной работы заключается в теоретическом обосновании увеличения электрической проводимости тонера за счет взаимодействия электропроводящих добавок с диэлектрической полимерной оболочкой и за счет влияния дальнейшей обработки на готовые тонерные покрытия. Установлена омическая зависимость взаимодействия электропроводящих добавок с тонером и влияния дальнейшей обработки тонера на повышение электрической проводимости слоя.

Практическая значимость работы:

- установлены типы добавок, их оптимальная концентрация для увеличения электрической проводимости покрытия;
- определены способы обработки тонерных покрытий для увеличения их электрической проводимости;
- экспериментально установлены режимы обработки тонерных покрытий, обеспечивающие повышение электрической проводимости;
- показана возможность использования изготовленной тонерной смеси в электрофотографическом цифровом печатном процессе.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность и обоснованность научных результатов и выводов исследования обеспечивается обоснованностью методологических подходов и принципов, использованием высокопрецизионного научного оборудования, применением статистических методов обработки экспериментальных результатов.

Обоснованность научных положений, полученных автором, рекомендаций и выводов обеспечивается также достаточным количеством использованных библиографических источников.

Объектами исследования являются готовые тонеры с их изначальным составом и подложки, на которые наносились тонерные покрытия. Основные характеристики объектов исследования представлены в таблицах 1, 2, 3.

В качестве **метода исследования** был использован метод четырехзондового измерения электрической проводимости.

Апробация работы происходила в виде докладов и обсуждений на заседании кафедры ИТПиУП МГУП им. Ивана Федорова, а также на научной конференции аспирантов и молодых ученых МГУП имени Ивана Федорова (2014 год). По теме диссертационной работы опубликовано 4 научные статьи.

На защиту выносятся следующие положения:

- основные этапы технологии приготовления тонерной смеси с различными добавками, дающими увеличенную электрическую проводимость тонерного покрытия за счет их взаимодействия с диэлектрической полимерной оболочкой частиц;
- определение величины электрической проводимости покрытий из тонерных смесей для оценки их пригодности в качестве электропроводящих покрытий;

– определение возможности использования изготовленной тонерной смеси для печати на коммерчески доступном электрофотографическом оборудовании.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и библиографического списка использованных источников. Общий объем работы составляет 131 страницу, включая 38 рисунков, 14 таблиц и 5 уравнений.

Личный вклад соискателя. Основные результаты и положения, выносимые на защиту, получены лично автором.

Содержание работы

Во введении отражена актуальность исследования, проведенного в рамках диссертационной работы, определена новизна и практическая значимость работы, сформулированы ее цели и задачи, а также определены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится анализ работ, посвященных печатной технологии электрофотографии, а также нанотехнологии. Кроме того, показана актуальность использования углеродных нанотрубок в технологии электрофотографии. На основании известных уже работ выделены вопросы, исследование которых в рамках данной работы представляет наибольший интерес.

Во второй главе рассматриваются объекты исследования (таблицы 1, 2, 3), а также описывается методика измерения электрической проводимости тонерных покрытий четырехзондовым методом. Значение электрической проводимости рассчитывали на основании результатов измерений вольтамперной характеристики (ВАХ). Схематическое изображение эксперимента показано на рис. 1.

Таблица 1. Тонеры

Тонер фирмы	Состав тонера	Оборудование, пригодное для печати данным тонером
Херох	- сополимер стирол-акрилата, - закись железа, - пигменты	Xerox Phaser/WC 3045B, Epson AcuLaser M1400/MX 14
HP	- акриловая смола, - магнетит, - органические пигменты, - полипропилен	HP LJ 5L/6L/1100, HP LJ AX/1100

Таблица 2. Подложки

Подложки	Толщина, мкм	Температура плавления, °С
Бумага	160	–
Полипропилен (ПП)	40	160–170
Полипропилен (ПП)	200	
Поливинилхлорид (ПВХ)	140	150–220
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	40	260
Стекло	1500	>300

Таблица 3. Основные характеристики используемых полимерных подложек.

Наименование показателя	Полипропилен	Поливинилхлорид	Полиэтилентерефталат
Плотность, г/см ³	0,90-0,93	1,35-1,43	1,37-1,455
Температура плавления, °С	160-170	150-220	260
Температура стеклования, °С	-20 до -10	75-80	70
Температура размягчения, °С	140	75-77	245
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	1920	1050-2140	1000
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,15	0,159	0,15-0,24

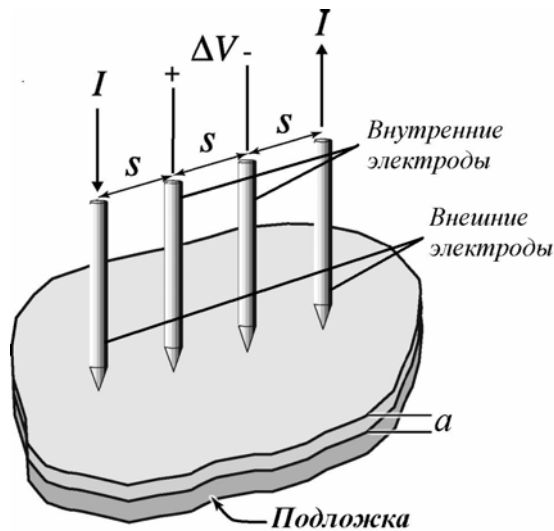


Рис.1. Схема линейного расположения 4-х электродов для измерения электрической проводимости (удельного сопротивления) нанесенного покрытия толщиной a на подложке.

При измерении ВАХ на внешние электроды подавали ток I от источника тока Keithley 2400, а падение напряжения между внутренними электродами регистрировали с помощью измерителя Keithley 236. Таким образом, влияние контактного сопротивления на ВАХ было исключено. Расчет электрической проводимости производится на участке вольтамперной характеристики, отвечающему закону Ома, с помощью программы 4-electrode method.vi.

Далее по полученным результатам измерений был определен омический участок и произведен расчет удельного сопротивления ρ по формуле:

$$\rho = \left(\frac{2\pi s}{f(\tau)} \right) \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \equiv 2\pi s F \left(\frac{\Delta V}{I} \right),$$

где ΔV – разность потенциалов между внутренними электродами, В; I – ток, подаваемый на внешние электроды, А; s – расстояние между электродами ($s = 0,9$ мм), a – толщина тонерного слоя, который определяет F , м; F – поправочный коэффициент, $F = 1/f(\tau)$, $\tau = a/s$. Значения F рассчитаны согласно данным из источника. Электрическая проводимость σ – величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\sigma = 1/\rho.$$

Были построены вольтамперные зависимости, по которым производился расчет электрической проводимости согласно выбранной методике. Значения электрической проводимости, полученные для образцов, находятся в интервале величины: $\sigma = 3,73 \cdot 10^{-7} - 4,95 \cdot 10^{-6}$ См/м. Необходимая проводимость должна лежать в пределах проводимости углерода (черной краски) или проводимости металла (например, меди). Электрическая проводимость графита $1,25 \cdot 10^5$ См/м, меди $55,5 - 58 \cdot 10^6$ См/м при $T = 20^\circ\text{C}$.

Такие низкие значения электрической проводимости обуславливаются тем, на частицах тонера изначально присутствует полимерная диэлектрическая оболочка, которая служит барьером для переноса носителей заряда. Полимер в составе тонера составляет более 80% от общей тонерной массы. Он отвечает за основные свойства тонера, такие как трибоэлектрические и термопластические. Необходимо было измерить электрическую проводимость тонерных покрытий, чтобы понять могут ли тонеры проводить ток, если их модифицировать. После формирования пленочного покрытия эти оболочки препятствуют эффективному переносу носителей заряда между частицами. С целью улучшения контакта между тонерными частицами пленочные образцы подвергали термической обработке при температуре 240°C. Было предположено, что при этой температуре произойдет деструкция полимерного композита, окружающего частицу углеродного пигмента, и контакт между частицами улучшится.

С помощью предложенной методики была рассчитана электропроводность тонерных покрытий после такой температурной обработки. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сравнение электрической проводимости исходных и термически обработанных образцов.

Тонер фирмы	Подложка	$\sigma \cdot 10^{-6}$, См/м	
		Исходные значения	Значения после обработки при $T = 240^{\circ}\text{C}$
Хегох	ПЭТФ	0,49	2,06
	Стекло	1,56	1,58
	Бумага	0,39	0,59
НР	ПЭТФ	3,29	0,68
	Стекло	1,87	1,23
	Бумага	4,95	0,68

Только электрическая проводимость слоев из тонера Хегох после термической обработки несколько повысилась, причем в случае подложки ПЭТФ – в 4 раза. По-видимому, термическая обработка незначительно улучшила контакты между частицами углеродных пигментов тонера Хегох, но никак не повлияла на тонер НР. Очевидно, что связано с разным составом композитной оболочки двух тонеров.

Как видно из полученных данных температурная обработка слоев не привела к значительному повышению электрической проводимости. Таким образом, тонер в том виде, в котором он применяется в принтерах, малопригоден для нанесения электропроводящих покрытий. В то же время,

полученные данные показывают, что тонер способен проводить электрический ток и его электрическую проводимость можно увеличить.

В третьей главе для модифицирования тонера с целью повышения его электрической проводимости предлагается использовать различные способы. Это необходимо, чтобы изменить структуру диэлектрической тонерной полимерной оболочки с целью уменьшения ее влияния на электрическую проводимость тонерных покрытий. Этого можно добиться тремя способами: изменить состав тонера; использовать механическую обработку тонера или тонерных смесей; произвести дополнительную обработку, химическую, радиационную или ИК-облучение с целью графитизации полимерной оболочки тонера.

Если такие способы модифицирования тонера покажут хорошие результаты, можно будет сделать положительный вывод о возможности увеличения электрической проводимости тонера, а это является путем к созданию электропроводящих элементов электронных микросхем.

Предлагается:

1. Изменить состав тонера. В качестве добавок будем использовать вещества, имеющие хорошую электрическую проводимость. Так как в тонерном порошке черного цвета содержатся частицы углеродного пигмента (сажа), было решено использовать в качестве добавок вещества с похожими свойствами. Это углерод-содержащие вещества. Цветные тонеры могут содержать примеси металлов, поэтому в качестве добавки использовались металлические вещества. Ну и более 80% тонерной массы составляет полимер, поэтому в качестве добавки использовали и электропроводящий полимер.

В качестве добавок были использованы следующие вещества:

- графит (грифель и чистый графит);
- графен (два вида);
- уголь (активированный);
- сажа (продукт горения);
- наночастицы серебра с диоксидом кремния ($Ag + SiO_2$);
- дисперсия наночастиц серебра в АОТ-изооктане;
- смесь дисперсии наночастиц серебра в АОТ-изооктане с графитом (грифелем);
- углеродные нанотрубки различной чистоты (как одностенные, так и многостенные);
- смесь чистого графита с ОСУНТ-99;
- смесь ОСУНТ-99 с наночастицами серебра;
- ОСУНТ-80.

Графит (грифель)

Так как в тонерном порошке черного цвета содержатся частицы углеродного пигмента (сажа), было решено использовать в качестве добавок

вещества с похожими свойствами. Это углерод-содержащие вещества. Для начала был использован графит от стержня для карандаша.

Грифель — твердый пишущий материал, состоящий из графита и наполнителя, оставляющий при письме черные линии, которые можно стереть. Полимерный грифель — грифель, в котором в качестве наполнителя используется органический полимер. Для приготовления состава грифеля берут графит ГК-1 ГОСТ 4404 73 35 (18,4%); связующее четырехкомпонентное: едкий натр (ГОСТ 2263 71) или стекло натриево-кальциевое жидкое (ГОСТ 13078 67) (25% от общей массы); крахмал картофельный (ГОСТ 7699 68) (22-28%); сульфатно-дрожжевая бражка КЛ5К (ОСТ 81-79 71) 7 13 (50-60%); сажа для производства резины марки ДГ-100 (ГОСТ 7885 68) (10 %); черный анилиновый краситель (25 %); хлористое серебро (5 %).

Графит чистый

Как показано выше в таком веществе как грифель присутствуют диэлектрические примеси (связующее), а это может помешать хорошей электрической проводимости. Поэтому в качестве добавки было решено взять чистый графит без примесей. Был выбран кристаллический смазочный графит (ГС-1).

Графен

Также использовали графен, так как его частицы значительно меньше тонерных и они могут покрыть последние более плотно. Был использован графен¹, приготовленный механохимическим способом и графен², приготовленный стандартным методом в дуговом разряде.

Графен (англ. *graphene*) — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединённых посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку.

Сажа

Так как углеродный пигмент представляет собой сажу, а это продукт горения, решено было использовать в качестве добавок сажу.

Сажа представляет собой тонкодисперсную осажденную двуокись кремния, используемую в качестве усиливающего наполнителя синтетических и полимерных материалов в шинной, резинотехнической, химической, легкой и других отраслях промышленности. Использовалась белая сажа БС-50.

Активированный уголь

Активированный (активный) уголь — пористое вещество, которое получают из различных углеродосодержащих материалов органического происхождения.

Активированный уголь с точки зрения химии – это одна из форм углерода с несовершенной структурой, практически не содержащая примесей. Активированный уголь на 87-97 % по массе состоит из углерода, также может содержать водород, кислород, азот, серу и другие вещества. По своему

химическому составу активированный уголь сходен с графитом, материалом, используемым, в том числе в обычных карандашах.

Наночастицы серебра с диоксидом кремния (порошок)

Использовалась добавка наночастиц серебра с диоксидом кремния. Как известно диоксид кремния является поверхностной добавкой к тонеру и хорошо садится на его частицы. Используется для увеличения сыпучести тонерного порошка. Поэтому было предположено, что смесь наночастиц серебра с диоксидом кремния хорошо сядет на тонерные частицы и увеличит проводимость готового покрытия. Данная функциональная реологическая добавка на основе наноразмерного диоксида кремния и серебра (SiO_2 и НЧ Ag) была изготовлена в лаборатории нанокompозитных материалов компании «Ланаком» (название добавки - "Реалм-1").

Дисперсия наночастиц серебра в АОТ-изооктане

Металлические частицы хорошо проводят электрический ток, поэтому в качестве добавки была использована дисперсия наночастиц серебра в АОТ-изооктане, полученная радиационно-химическим синтезом в омега-8. Также предполагалось, что электрическая проводимость улучшится, если приготовить в качестве добавки смесь раствора наночастиц серебра в АОТ-изооктане с графитом (грифелем).

Данная добавка представляет собой обратно мицеллярный раствор наночастиц серебра (НЧ Ag) при $\omega=5.0$ при исходной концентрации AgNO_3 , равной 0.3 М.

Используемые углеродные нанотрубки

В качестве последней добавки использовали углеродные нанотрубки. Как известно, существуют одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) различной чистоты. Были использованы как одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки 90% и 99% чистоты. Также в качестве добавок использовались смеси чистого графита с ОСУНТ-99 и ОСУНТ-99 с наночастицами серебра.

МСУНТ и ОСУНТ 90% и 99% чистоты были получены методом дугового разряда и очищены методом кислотного рефлюкса (нагревание в колбе с обратным холодильником, орошение, конденсирование).

Также использовались ОСУНТ 80% чистоты, изготовленные в ООО «Углерод Чг». Эта компания производит ОСУНТ в виде порошка чистотой только 80%. ОСУНТ-80 были синтезированы электродуговым способом с катализатором Ni/Y.

PEDOT:PSS

Выбранный полимер использовался в качестве добавки к тонеру при механическом перетирании, а также с помощью него была произведена дополнительная обработка некоторых тонерных покрытий, а именно его нанесение сверху тонким слоем. Можно отметить хорошее распределение

данного полимера на изготовленном тонерном слое, а также его быстрое высыхание.

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) или поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат) (ПЭДОТ:ПСС) – это электропроводящее вещество, композиция, состоящая из ПЭДОТ (0,5%) и ПСС (0,8%), диспергированная в водной среде (общая массовая доля в воде –1,3%). Запрещенная энергетическая зона составляет 1,6 эВ, электрическая проводимость 1 См/см, допустимая температура хранения 2-8 °С. Является электропроводящей полимерной композицией. Был закуплен в компании Sigma-Aldrich.

2. Механическая обработка. В качестве такой обработки использовалось перетирание тонера или тонерной смеси в агатовой ступке в течение 30 минут с целью улучшения сцепления тонерных частиц друг с другом, а, следовательно, увеличения электрической проводимости.

Для такой механической обработки были выбраны следующие вещества:

- перетирание тонеров;
- перетирание тонера с графитом (грифелем);
- перетирание тонера с графитом (грифелем) и полимером PEDOT:PSS (фирмы Sigma-Aldrich);
- перетирание тонера с чистым графитом;
- перетирание тонера с сажой (продукт горения);
- перетирание тонера с углем (активированным);
- перетирание тонера с ОСУНТ-99.

3. Дополнительная обработка. Химическая (это либо обработка растворителем для конкретного полимера в составе тонера, что позволит убрать полимерную оболочку, либо обработка подложек веществами с хорошей проводимостью). И второй вид обработки это радиационное или ИК-облучение.

Для повышения электрической проводимости тонерных покрытий использовалась предварительная обработка самих добавок, обработка тонерных смесей, а также обработка уже готовых тонерных покрытий. Были выбраны следующие виды обработки:

- нанесение раствора наночастиц серебра в АОТ-изооктане тонерных подложек, а также подложек из смеси тонера и графита (грифеля) с последующей промывкой и нагревом;
- обработка ультразвуком смесей тонера с раствором наночастиц серебра в АОТ-изооктане и тонера с графитом (грифелем) и дисперсией наночастиц серебра (для этой цели использовалась ультразвуковая ванна, в которой вещества подвергались обработке в течение 30 минут);
- нанесение на тонерные покрытия электропроводящего полимера PEDOT:PSS;
- нанесение полимера PEDOT:PSS на готовую подложку из перетертой смеси тонера и графита (грифеля);

- обработка тонерной смеси с МСУНТ-99 ультразвуком;
- обработка ОСУНТ-80 радиационным излучением (20 КГр или 2 Мрада), изготовление тонерной смеси, нанесение дисперсии серебра;
- обработка тонерных покрытий ацетоном (он служит растворителем для входящего в состав тонера полимера – сополимера стирол-акрилата);
- нанесение дисперсии серебра на покрытие из тонерной смеси с ОСУНТ-80;
- ИК облучение тонерных покрытий лазером (использовался лазер мощностью 100 мВт, диаметр пучка 2 мм, длина волны 1066 нм; облучение производилось в течение 30 минут в трех точках).

В таблице 5 представлены значения электрической проводимости для смесей, у которых было отмечено значительное повышение электрической проводимости. Также показаны их ВАХ характеристики (рис. 2).

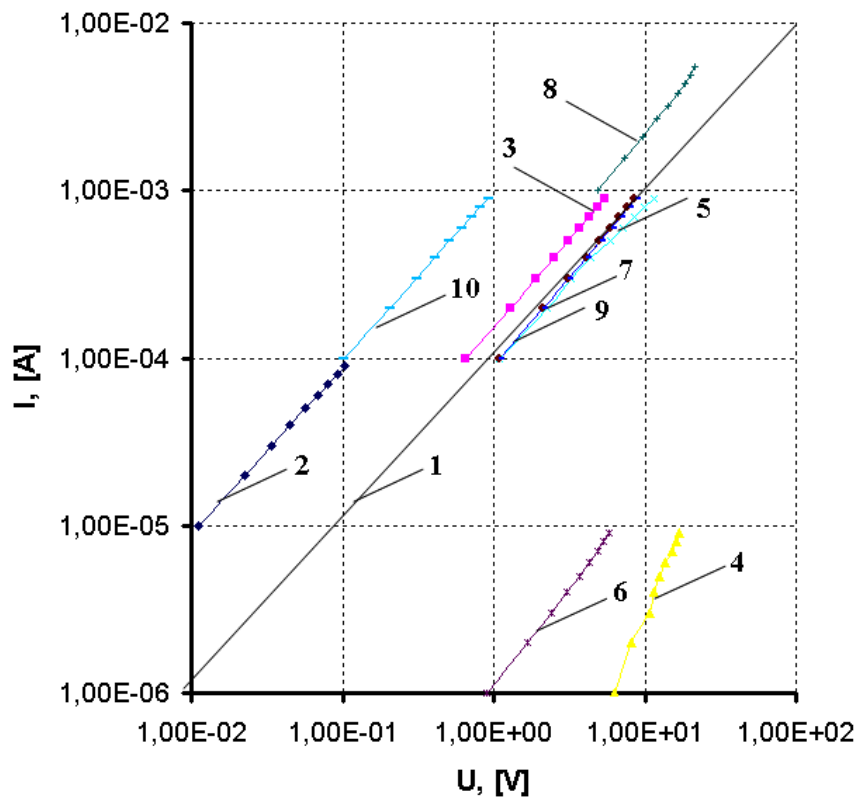


Рис.2. ВАХ для тонерных покрытий со значительным повышением электрической проводимости после введения добавок: 1 – омическая зависимость; 2 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-99 (10%); 3 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-99 (30%); 4 – тонер фирмы НР с ОСУНТ-99 (30%); 5 – тонер фирмы Херох с чистым графитом (15%) и ОСУНТ-99 (15%); 6 – тонер фирмы НР с чистым графитом (15%) и ОСУНТ-99 (15%); 7 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-80 (10%); 8 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-80 (15%); 9 – тонер фирмы Херох с графеном² (7%); 10 – тонер фирмы Херох с графеном² (15%)

Таблица 5. Результаты со значительным повышением электрической проводимости тонерных покрытий после введения добавок

Тонер фирмы	Добавка, масс. доля	$\sigma \cdot 10^{-3}$, См/м
Херох	ОСУНТ-99, 10%	41,8
Херох	Графен ² , 15%	40
Херох	ОСУНТ-99, 30%	16,2
Херох	ОСУНТ-80, 15%	14
Херох	ОСУНТ-80, 10%	6,37
Херох	ОСУНТ-99, 15%+чистый графит, 15%	4,5
Херох	Графен ² , 7%	1,77
НР	ОСУНТ-99, 30%	0,03
НР	ОСУНТ-99, 15%+чистый графит, 15%	0,07

Наилучшие результаты показал тонер фирмы Херох с одностенными нанотрубками 80% чистоты и 90% чистоты, а также с графеном. У данных смесей отмечено повышение электрической проводимости на 4 порядка по сравнению с тонерными покрытиями без использования добавок.

В качестве механической обработки использовалось перетирание тонера или тонерной смеси в агатовой ступке в течение 30 минут с целью улучшения сцепления тонерных частиц друг с другом, а, следовательно, увеличения электрической проводимости.

В таблице 6 представлены результаты рассчитанных значений со значительным повышением электрической проводимости тонерных покрытий после механической обработки. На рисунке 3 – их вольтамперные зависимости.

Таблица 6. Результаты со значительным повышением электрической проводимости тонерных покрытий после механической обработки

Тонер фирмы	Добавка, масс. доля	$\sigma \cdot 10^{-3}$, См/м
1	2	3
НР	ОСУНТ-99, 30%	14,1
Херох	ОСУНТ-99, 30%	13,1
НР	Графит (грифель), 30%	5,48
Херох	PEDOT:PSS, 15%+графит (грифель), 15%	4,44
НР	PEDOT:PSS, 15%+графит (грифель), 15%	2,17
Херох	Чистый графит, 30%	1,49

1	2	3
Херох	Графит (грифель), 30%	0,14
Херох	Графит (грифель), 10%	0,14
НР	Чистый графит, 30%	0,8
НР	Чистый графит, 20%	0,28
Херох	Чистый графит, 20%	0,03

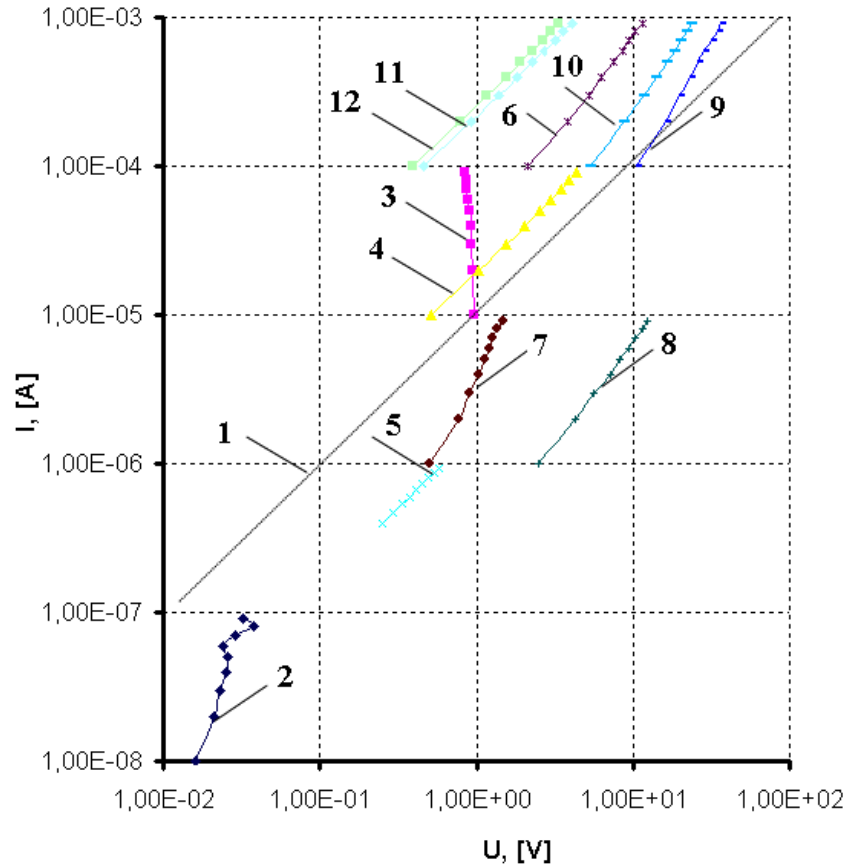


Рис.3. ВАХ для тонерных покрытий со значительным повышением электрической проводимости после механической обработки: 1 – омическая зависимость; 2 – тонер фирмы Херох с графитом (грифелем) (10%); 3 – тонер фирмы Херох с графитом (грифелем) (10%) и PEDOT:PSS (10%); 4 – тонер фирмы НР с графитом (грифелем) (10%) и PEDOT:PSS (10%); 5 – тонер фирмы Херох с графитом (грифелем) (30%); 6 – тонер фирмы НР с графитом (грифелем) (30%); 7 – тонер фирмы НР с чистым графитом (20%); 8 – тонер фирмы Херох с чистым графитом (20%); 9 – тонер фирмы НР с чистым графитом (30%); 10 – тонер фирмы Херох с чистым графитом (30%); 11 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-99 (30%); 12 – тонер фирмы НР с ОСУНТ-99 (30%)

Наилучшие результаты показал процесс перетираание тонеров с одностенными углеродными нанотрубками 99% чистоты в количестве 30%. Заметно увеличение электрической проводимости на 4 порядка. Следовательно, перетираание действительно увеличивает контакт между частицами и, соответственно, электрическую проводимость.

Из полученных значений электрической проводимости тонерных покрытий после дополнительной обработки также были выбраны наилучшие (таблица 7). Ниже представлены ВАХ для наилучших значений электрической проводимости (рисунок 4).

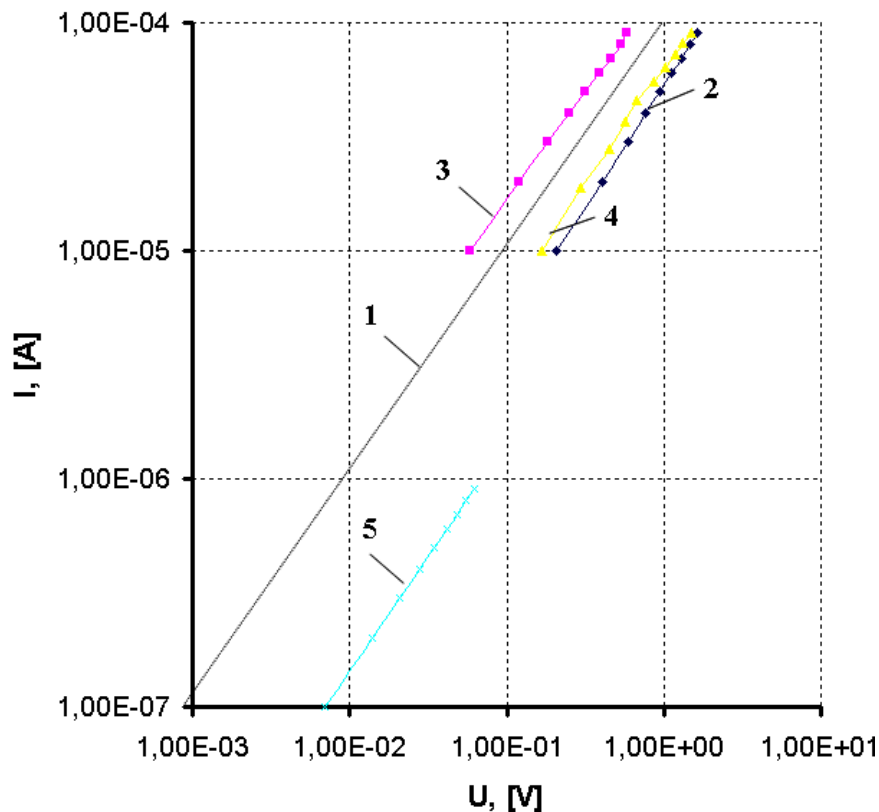


Рис.4. ВАХ для тонерных покрытий со значительным повышением электрической проводимости после различной обработки: 1 – омическая зависимость; 2 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-80 (10%), облученными радиацией; 3 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-80 (10%), облученными радиацией, нанесение дисперсии наночастиц серебра; 4 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-80 (10%), нанесение дисперсии наночастиц серебра; 5 – тонер фирмы Херох с графитом (грифелем) (10%), нанесение PEDOT:PSS

Таблица 7. Результаты со значительным повышением электрической проводимости тонерных покрытий после различной обработки

Тонер фирмы	Добавка, массовая доля	Обработка	$\sigma \cdot 10^{-3}$, См/м
Xerox	ОСУНТ-80, 10%	Радиация (добавка), Ag (дисперсия)	6,41
Xerox	ОСУНТ-80, 10%	Ag (дисперсия)	3,33
Xerox	ОСУНТ-80, 10%	Радиация (добавка)	3,14
Xerox	Графит (грифель), 10%	Перетир, PEDOT:PSS	0,86

Такой способ модифицирования тонера показал худшие результаты, нежели первые два. Из предложенных вариантов повышение электрической проводимости было отмечено лишь у 4 образцов. Плюс такая обработка предполагает дополнительный технологический процесс, что требует больше времени и энергозатрат. Видно, что электрическая проводимость увеличилась лишь на 3 порядка при использовании тонерной смеси с ОСУНТ-80 и обработке. Эти показания хуже, чем при простом введении этой добавки.

Для печати в электрофотографическом устройстве был выбран способ из тех, что дал наилучшие результаты. Это тонерная смесь тонера фирмы Xerox с одностенными углеродными нанотрубками 80% чистоты в количестве 15% от тонерной массы. Для контрольного эксперимента необходимо поместить тонерную смесь в печатную машину, а именно в картридж. Количество тонера в картридже должно быть достаточное, чтобы печатная машина распознала наличие первого. Такое количество для выбранного экспериментального оборудования, а именно для многофункционального устройства (МФУ) Xerox Workcentre M15i, приблизительно равно 20 граммам. Следовательно, для изготовления тонерной смеси потребуется 3 г нанотрубок. Было решено заказать нанотрубки в необходимом количестве у организации ООО «Углерод Чг». Эта компания производит ОСУНТ в виде порошка чистотой только 80%.

На выбранном оборудовании был получен напечатанный тест-объект, построена ВАХ (рис. 5) и измерена электрическая проводимость тонерного покрытия. Она составила $\sigma = 3,2 \cdot 10^{-2}$ См/м.

Данное значение ниже проводимости чистого углерода, но все же мы добились значительного увеличения электропроводимости по сравнению с исходными значениями (увеличение на 4 порядка). А это доказывает возможность повышения электрической проводимости тонерных покрытий и, как следствие, печати электропроводящих покрытий.

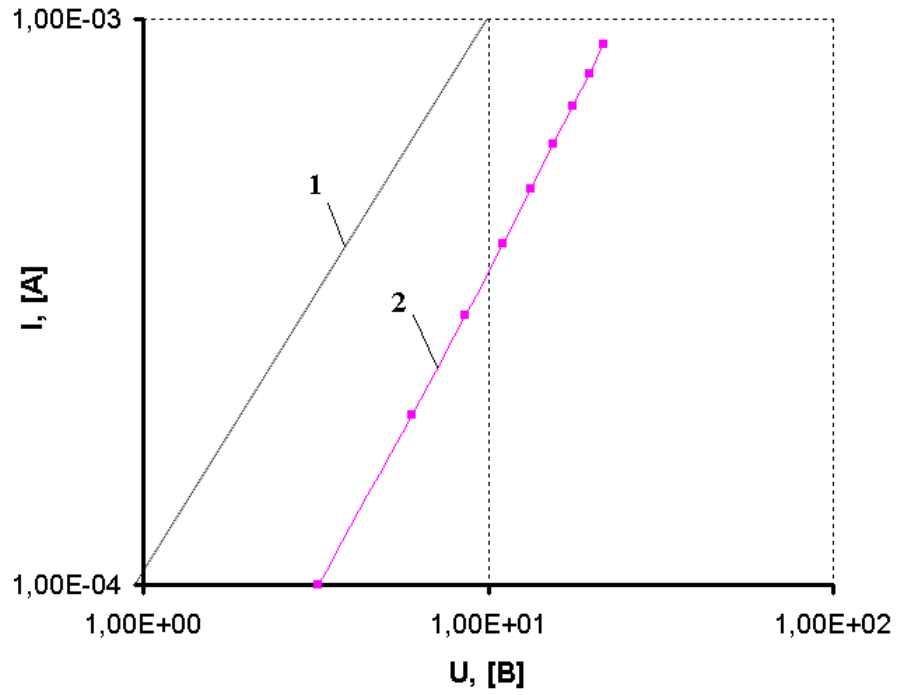


Рис. 5. ВАХ тонерного покрытия на напечатанном тест-объекте: 1 – омиическая зависимость; 2 – тонер фирмы Херох с ОСУНТ-80 (15%).

Основные результаты и выводы работы

В ходе проделанной диссертационной работы был проведен анализ опубликованных научных материалов в области печати электропроводящих покрытий. Изучено влияние температуры и времени для запекания тонерных смесей с целью имитации электрофотографического процесса, а также исследована электрическая проводимость тонера и возможности ее увеличения. Определены изменения электрической проводимости тонерных смесей по сравнению с электрической проводимостью тонера без добавок. Зависимости были исследованы в ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина.

По полученным результатам были сделаны следующие выводы:

1. На основании изучения основных этапов технологии приготовления тонерной смеси с различными добавками установлен эффект увеличения электрической проводимости тонерного покрытия за счет взаимодействия добавок с диэлектрической полимерной оболочкой частиц.

2. Установлены типы добавок, их оптимальная концентрация для увеличения электрической проводимости покрытия на 4 порядка. Это тонер фирмы Херох с добавками: ОСУНТ-99, 10% ($\sigma = 4,18 \cdot 10^{-2}$ См/м); графен², 15% ($\sigma = 4 \cdot 10^{-2}$ См/м); ОСУНТ-99, 30% ($\sigma = 1,62 \cdot 10^{-2}$ См/м); ОСУНТ-80, 15% ($\sigma = 1,4 \cdot 10^{-2}$ См/м). Также на 4 порядка электрическая проводимость увеличилась после механической обработки: ОСУНТ-99, 30% с тонером фирмы НР ($\sigma = 1,41 \cdot 10^{-2}$ См/м) и с тонером фирмы Херох ($\sigma = 1,31 \cdot 10^{-2}$ См/м).

3. Определены величины электрической проводимости покрытий из тонерных смесей для оценки их пригодности в качестве электропроводящих покрытий;

4. Показана возможность использования изготовленной тонерной смеси с увеличенной электрической проводимостью покрытий для печати на коммерчески доступном электрофотографическом устройстве (тонер фирмы Херох с ОСУНТ-80, 15% – $\sigma = 3,2 \cdot 10^{-2}$ См/м).

Публикации по теме диссертации

Перечень публикаций в изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. Уарова Р.М., Соловьева М.А., Меньшикова Е.А., Ванников А.В. Сравнительные характеристики электрофотографических тонеров // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2012. №2. С. 61-71.

2. Меньшикова Е.А., Тамеев А.Р., Ванников А.В. Модифицирование тонеров с целью получения электропроводящих покрытий электрофотографическим способом // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2014. №4. С. 32-37.

В других изданиях:

3. Меньшикова Е.А., Уарова Р.М. Тонеры: современное состояние и перспективы развития // Вестник МГУП. №6. 2011.

4. Уарова Р.М., Соловьева М.А., Меньшикова Е.А. Направление развития современных тонеров // Полиграфия. №10. 2011.

Список сокращений.

PEDOT:PSS – poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate).

RFID (англ. Radio Frequency Identification) – радиочастотная идентификация.

ВАХ – вольтамперная характеристика.

ИК – инфракрасное.

МСУНТ – многостенные углеродные нанотрубки.

МФУ – multifunctional device – многофункциональное устройство.

ОСУНТ – одностенные углеродные нанотрубки.

ПВХ – поливинилхлорид.

ПП – полипропилен.

ПЭДОТ:ПСС – поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат)

ПЭТФ – полиэтилентерефталат.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, адреса электронной почты, наименования организации и должности, подписанные и заверенные печатью, просим направлять по адресу:

127550, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 2А, МГУП им. Ивана Федорова, диссертационный совет Д 212.147.01.