

# 水性油墨分散剂 N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠的合成及性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.06.006

曹翔宇<sup>1</sup> 杨禄<sup>2</sup>  
田娜娜<sup>3</sup>

1. 太原学院  
材料与化学工程系  
山西 太原 030000
2. 无锡麦克罗新材料科技  
有限公司  
江苏 无锡 214000
3. 山西海诺科技股份有限公司  
技术部  
山西 太原 030000

**摘要:** 制备了 N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠 (N-EDSC), 通过单因素实验和正交试验研究了合成 N-EDSC 的最佳条件:  $n(\text{SD}): n(\text{N-ED})=1:1$ , 催化剂的质量分数为 2.5%, 反应温度为 70 °C, 反应时间为 15 h。通过红外光谱对目标产物 N-EDSC 的结构进行分析, 表明目标产物确为 N-EDSC; 对 N-EDSC 水溶液的表面张力进行测试, 表明 N-EDSC 具有强亲水性, 有利于其在水性体系中的分散。通过吸光度和粒径分析 N-EDSC 在水性油墨中的分散性, 结果显示在水溶性油墨色浆中添加 N-EDSC 的质量分数为 1.2% 时, 分散效果较佳。

**关键词:** N-EDSC; N-EDSC 产率; 红外光谱; 表面张力; 分散性

**中图分类号:** TS802.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2020)06-0043-06

**引文格式:** 曹翔宇, 杨禄, 田娜娜. 水性油墨分散剂 N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠的合成及性能研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(6): 43-48.

## 0 引言

近年来,符合绿色发展理念的水性油墨成为了研究热点。水性油墨是由颜料、水溶性树脂、表面活性剂以及相关添加剂经复合研磨、分散加工而成的混合体系,具有安全、无毒、环保等优点。

在印刷过程中,水性油墨对印刷质量的影响因素<sup>[1-2]</sup>有油墨的细度、分散度、黏度、pH值、光泽度、干燥速度等,分散性也是水性油墨的一项重要性能指标。在水性油墨中,水性树脂的表面张力大,对颜料的润湿较差,致使颜料的分散性较差,这是水性油墨中常见的问题<sup>[3]</sup>。在颜料的分散过程中添加一定量的分散剂降低树脂液的表面张力,提高颜料的分散效率,可改善油墨的流动性和储存稳定性。因此分散剂的研究是水性油墨研究中的一个重要方向。曹瑞

春等<sup>[4-5]</sup>研究了水性油墨的分散机制、影响分散性的因素及颜料分散性对印刷性能的影响,并提出了提升颜料分散性及其稳定性的方法。杨禄等<sup>[6]</sup>合成了十二胺基氯乙酸钠分散剂,得到了其最佳合成条件,且最高产率为 58.71%;研究了分散剂十二胺基氯乙酸钠在水溶性油墨中的质量分数为 1.6% 时分散效果最佳。杨西江<sup>[7]</sup>通过实验研究了表面活性剂对水性油墨的作用,结果表明表面活性剂对色浆起着重要作用,分散剂使得色浆具有良好的稳定性。

总之,合适的分散剂对水性油墨尤其重要,可提高水性油墨的分散性、稳定性,且可提高油墨在印刷中的适应性。但目前市场上可选分散剂种类较少,合成分散剂的产率较低,添加量较高。本文制备了一种产量更高,分散效果更好的分散剂 N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠 (N-tallow-1,3-propylenediamine

收稿日期: 2020-09-25

作者简介: 曹翔宇 (1985-), 男, 山西太原人, 太原学院讲师, 太原科技大学博士生, 主要研究方向为胶体与界面化学、功能材料等, E-mail: caoff@163.com

sodium chloroacetate, N-EDSC), 探究了合成N-EDSC的最佳条件, 测试分析了N-EDSC的结构特征, 以及其在水性体系中的表面张力、分散性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

实验用的主要试剂与仪器见表1。

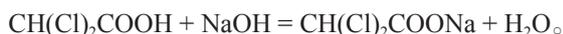
表1 主要试剂与仪器

Table 1 Main reagents and instruments

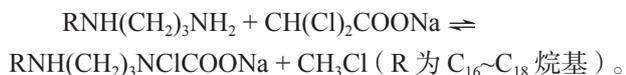
名称	纯度与型号	生产厂家
N-牛脂基-1,3-丙撑二胺(N-ED)	化学纯	飞翔化工(张家港)有限公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水碳酸钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二氯乙酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
聚丙烯酸树脂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二氧化钛颜料色浆(固含量为10%)	工业级	巴斯夫中国有限公司
傅里叶红外光谱仪	FALA2000104	伯曼机械制造(上海)有限公司
光学接触角测量仪	OCA 40	北京东方德菲仪器有限公司
高速分散均质机	FJ-200	上海标本模具厂
紫外可见分光光度计	T6	北京普析通用仪器有限责任公司
实验砂磨机	LME Mini Zeta	德国耐驰研磨工业公司
电位及纳米粒度分析仪	Zeta PALS Zeta	美国布鲁克海文公司

### 1.2 N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠的制备

二氯乙酸钠(sodium dichloroacetate, SD), 分子式为 $C_2HCl_2NaO_2$ , 是一种微黄到白色结晶固体且带有刺激性的化工中间体。选取二氯乙酸和氢氧化钠为原料, 在乙醇溶液中 $Na^+$ 与 $H^+$ 交换, 生成二氯乙酸钠, 反应方程式为



N-牛脂基-1,3-丙撑二胺(N-tallow-1,3-propylenediamine, N-ED)与二氯乙酸钠反应是一种典型的亲核反应, 其反应方程式为



N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠按如下具体步骤制备。

#### 1.2.1 二氯乙酸钠的合成

1) 在500 mL圆底烧瓶中称取25.78 g (0.2 mol) 二氯乙酸并量取52 mL无水乙醇, 在40 °C下充分搅拌混合。

2) 在250 mL烧杯中称取8.40 g (0.21 mol) 氢氧化钠溶于70 mL无水乙醇中, 超声使其完全溶解; 将其加入至上述500 mL圆底烧瓶中, 充分搅拌恒温40 °C反应4.5 h。

3) 反应完毕后, 通过旋转蒸发仪除去乙醇, 将产品用无水乙醇洗涤3次, 在25 °C下真空干燥5 d, 即得产物二氯乙酸钠。

#### 1.2.2 配置 $K_2CO_3-H_2O$ 溶液

用称量纸称量25 g  $K_2CO_3$  颗粒至50 mL容量瓶中, 用经过处理的纯净水定容, 反转摇晃, 直至 $K_2CO_3$  颗粒完全溶解, 即得质量浓度为0.5 g/mL的 $K_2CO_3-H_2O$  溶液。

#### 1.2.3 N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠的合成

在250 mL四口圆底烧瓶中依照物料比例称取相应量的N-牛脂基-1,3-丙撑二胺(N-ED), 再加入相应质量的SD, 按催化剂用量加入质量浓度为0.5 g/mL的 $K_2CO_3-H_2O$  溶液, 密闭反应体系, 控制反应温度在60~80 °C下充分搅拌, 持续反应6~14 h。反应结束后, 加入无水乙醇震荡洗涤; 通过高速离心机沉淀产物, 重复5次; 在25 °C下真空干燥5 d即可得到较纯的目标产物N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠(N-EDSC)。

### 1.3 N-EDSC的结构、性能分析与测试

红外光谱分析: 将微量目标产物N-EDSC与少量纯KBr研细均匀, 倒入压片装置, 并放入压片机, 压力为30 MPa, 压成透明薄片。将压片放入红外光谱仪中, 扣除背景, 将扫描的红外谱图存取, 并与已知标准图谱进行对标比较, 对特征峰进行分析<sup>[8]</sup>。

表面张力测定: 将制备的目标产物N-EDSC用超纯水配制成一系列不同浓度的水溶液, 放置24 h以上。采用光学接触角测量仪测定35 °C时待测液的表面张力, 测量前先将其置于35 °C下恒温静置30 min。作出表面张力 $\gamma$ 与浓度对数 $\lg c$ 的关系曲线, 通过曲线确定N-EDSC的临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)和临界胶束浓度下的表面张力 $\gamma_{cmc}$ <sup>[9]</sup>。

分散性能测定: 通过吸光度及粒径分析测定N-EDSC在水溶性油墨中的分散性能。取25 g聚丙烯酸树脂溶于一定量的去离子水-乙醇溶剂中, 搅拌均匀后加入一定量的二氧化钛颜料色浆充分搅拌; 然后加入去离子水至100 g, 将其倒入砂磨机中砂磨2 h, 即可得到水溶性油墨色浆。取20 g水溶性油墨色浆6份, 分别加入质量分数为0.3%, 0.5%, 0.8%,

1.2%, 1.5%, 2.0% 的分散剂 N-EDSC, 经高剪切乳化分散 20 min 后, 取一定量的样品用去离子水稀释至 2 000 倍, 形成分散液 M 待测; 再取一定量的样品于离心试管中, 以 3 000 r/min 离心 30 min, 取一滴上层分散液并用去离子水稀释至 2 000 倍后形成分散液 N 待测。

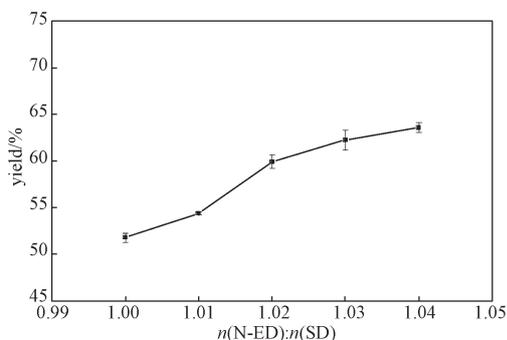
吸光度测定: 用紫外可见分光光度计测定分散液 M 在 500 nm 处的吸光度  $A$ , 以及分散液 N 在 500 nm 处的吸光度  $A_1$ 。通过离心前后体系吸光度的比值  $R$  ( $R = A_1/A \times 100\%$ ) 表征 N-EDSC 在水性油墨中的分散稳定性。 $R$  越接近 1, 表明分散体系的离心稳定性越好。

粒径测定: 用 Zeta 电位及纳米粒度分析仪测定水溶性油墨粒子的粒径。在 25 °C 下, 将上述待测溶液加入比色皿至 2/3 高度处, 塞上比色皿塞子, 稳定 5 min 后测定粒径。

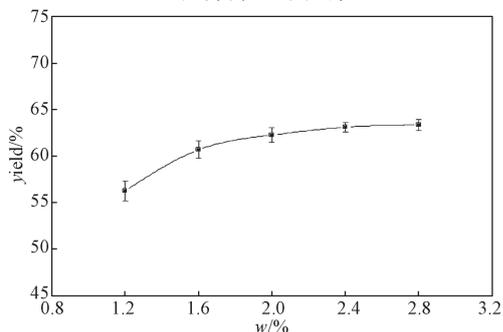
## 2 结果与讨论

### 2.1 合成工艺条件对 N-牛脂基-1,3-丙撑二胺基氯乙酸钠产率的影响

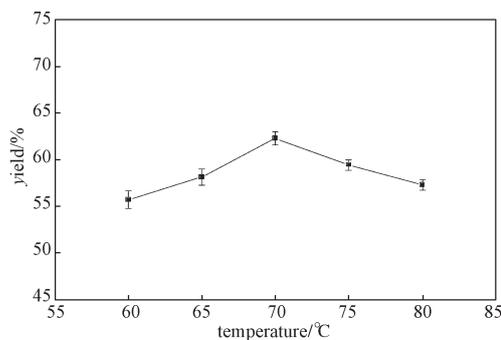
实验的关键步骤为 N-EDSC 的合成, 故选择以 N-EDSC 产率为考察指标, 先对其做单因素实验, 考察产率受物料比、催化剂含量、反应温度和反应时间的影响情况, 结果如图 1 所示。



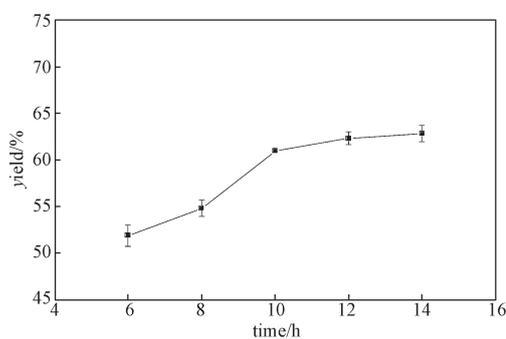
a) 物料比的影响



b) 催化剂含量的影响



c) 反应温度的影响



d) 反应时间的影响

图 1 单因素对 N-EDSC 产率的影响结果

Fig. 1 The effect of single factor on the yield of N-EDSC

从图 1a 可以看出, 随着 N-ED 比例的增大, 有利于反应向正方向进行, 产品的产率逐渐提高。当物料比  $n(\text{SD}) : n(\text{N-ED})$  为 1:1.04 时, 产率达到最大值, 所以可以选择最佳物料比为 1:1.04。

从图 1b 可以看出, 随着催化剂含量的增加, 对反应进行有促进作用, 当催化剂的质量分数达到 2.4% 时, 再添加催化剂对反应的催化效果不明显, 所以可以确定催化剂的最佳质量分数为 2.4%。

从图 1c 可以看出, 随着反应温度的升高, 产品产率上升, 当温度升到 70 °C 时再继续升高温度, 产品的产率呈下降的趋势。究其原因是, 在没有氮气保护下温度过高, N-ED 容易被氧化, 也容易挥发, 造成原料损失而导致产品产率下降, 所以将反应温度控制在 70 °C 左右比较理想。

从图 1d 可以看出, 随着反应时间的延长, 反应越充分, 得到的目标产物越来越多, 当反应时间达到 14 h 时产品产率最大。

因此, 初步确定合成 N-EDSC 的最佳条件是: 物料比  $n(\text{SD}) : n(\text{N-ED})$  为 1:1.04, 催化剂质量分数为 2.4%, 反应温度为 70 °C, 反应时间为 14 h。

在单因素筛选出实验条件的基础上, 再选用正交表  $L_9(3^4)$  对实验工艺条件优化。4 因素 3 水平的具体

设计如表2所示, 正交试验结果与分析如表3所示。

表2 正交试验因素水平表

Table 2 Horizontal table of orthogonal experimental factors

水平	因素			
	A	B	C	D
	物料比	催化剂质量分数 / %	反应温度 / °C	反应时间 / h
1	1:1.0	1.5	60	10
2	1:1.2	2.0	65	15
3	1:1.3	2.5	70	20

表3 N-EDSC 合成反应正交试验结果

Table 3 Orthogonal test results of N-EDSC synthesis reaction

试验序号	因素与水平				产率 / %
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	56.41
2	1	2	2	2	57.12
3	1	3	3	3	61.41
4	2	1	2	3	31.47
5	2	2	1	1	52.58
6	2	3	3	2	58.32
7	3	1	3	2	57.54
8	3	2	1	3	50.94
9	3	3	2	1	42.67
$k_1$	58.75	48.47	53.31	50.55	
$k_2$	47.46	53.98	44.19	58.09	
$k_3$	50.38	54.13	59.09	47.94	
R	11.29	5.66	14.90	10.15	

从表3的分析可知, 各因素对产率影响由大到小的顺序依次为C、A、D、B, 其中反应温度、物料比和反应时间起主要作用。从极差分析得到的较优水平组合为A1B3C3D2, 根据产率高低得到的较优组合为A1B3C3D3和A2B3C3D2。对这3组较优组合(A1B3C3D2、A1B3C3D3、A2B3C3D2)再进行实验验证, 得出产率分别为64.27%, 61.80%和57.82%, 产率较高的是A1B3C3D2, 即物料比 $n(\text{SD}):n(\text{N-ED})$ 为1:1、催化剂质量分数为2.5%、反应温度为70 °C, 反应时间为15 h。以此较佳条件进行3次重复实验, 得到N-EDSC的产率分别为63.98%, 64.51%和65.74%, 平均值为64.74%, 这表明结果的重复性较好。

## 2.2 红外光谱分析

N-ED、SD、N-EDSC的红外光谱图如图2所示。由图2可知: 在N-牛脂基-1, 3-丙撑二胺的谱图a中, 3 221~3 445  $\text{cm}^{-1}$ 处是N—H伸缩振动。在二氯乙酸钠的谱图b中, 1 638  $\text{cm}^{-1}$ 处是—COO—不对称伸缩振动峰, 在1 391  $\text{cm}^{-1}$ 处是—COO—对称伸缩振

动峰, 722  $\text{cm}^{-1}$ 处是C—Cl伸缩振动峰。在N-EDSC的谱图c中, 3 442  $\text{cm}^{-1}$ 处是N—H伸缩振动, 出现中等强度的单峰为仲胺的峰, 这说明伯胺反应生成了仲胺键; 1 609  $\text{cm}^{-1}$ 处是—COO—不对称伸缩振动峰, 在1 416  $\text{cm}^{-1}$ 处是—COO—对称伸缩振动峰, 725  $\text{cm}^{-1}$ 处是C—Cl伸缩振动峰, 这说明二氯乙酸钠反应到N-牛脂基-1, 3-丙撑二胺上, 生成了目标产物N-EDSC。

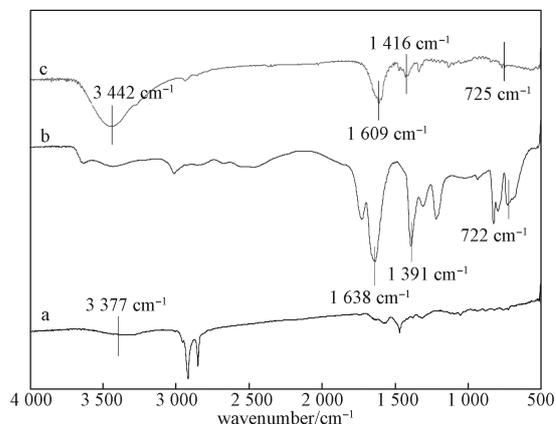


图2 N-ED、SD、N-EDSC 的红外光谱图

Fig. 2 The infrared spectra of N-ED, SD, N-EDSC

## 2.3 表面张力分析

N-EDSC水溶液的表面张力 $\gamma$ 与 $\lg c$ 的关系如图3所示。由图3可知, N-EDSC的临界胶束浓度(CMC)为 $5.29 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $\gamma_{\text{cmc}}$ 为31.52 mN/m。N-EDSC具有较强的亲水性, 所以不易形成胶束, 其强亲水性更有利于在水性体系中的分散。

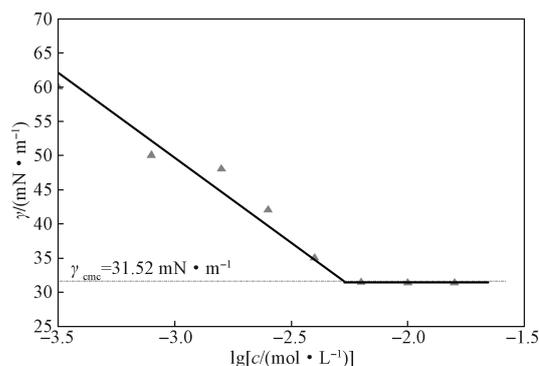


图3 N-EDSC 水溶液的 $\gamma$ - $\lg c$  曲线

Fig. 3  $\gamma$ - $\lg c$  plots of N-EDSC solution

## 2.4 分散性分析

在油漆、涂料、化妆品、塑料等领域, 二氧化钛是一种应用广泛的白色颜料, 占全部白色颜料使用量(质量分数)的80%, 因此选用二氧化钛配制成的水溶性油墨做分散性实验。

水溶性油墨色浆分散稳定性随 N-EDSC 添加量的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 随着 N-EDSC 添加量的增大, 水溶性油墨色浆的分散稳定性逐渐增强, 但当 N-EDSC 质量分数大于 1.2% 时, 分散稳定性逐渐降低。因为随着分散剂添加量增加, 在颜料表面所形成的电子层中离子浓度增大。当分散剂添加量较低时, 离子浓度低, 斥力小; 当分散剂添加量较高时, 离子间距离减小, 当粒子间距离很近时, 吸引能随粒子间距离的变小而激增, 使引力占优势, 总位能下降为负值, 这意味着粒子将发生聚集, 从而影响水溶性油墨色浆的分散效果。

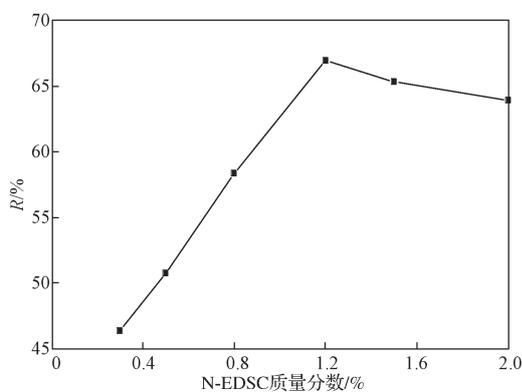


图 4 N-EDSC 添加量对分散效果的影响曲线

Fig. 4 The influence curve of N-EDSC addition amount on dispersion effect

取不同 N-EDSC 添加量的水溶性油墨色浆测量其粒径 ( $D_{90}$ ), 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 随着 N-EDSC 添加量的增加, 其粒径先逐渐减小, 表明水溶性油墨色浆的分散稳定性逐渐增强; 当 N-EDSC 质量分数为 1.2% 时, 其粒径最小, 分散稳定性最好; 再继续增大 N-EDSC 的添加量, 其粒径逐渐增大, 分散稳定性变差。

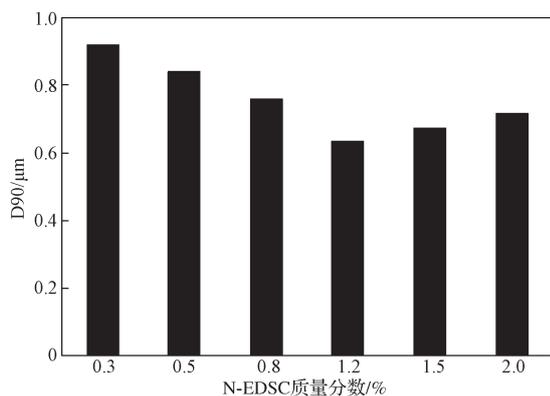


图 5 N-EDSC 添加量对粒径的影响

Fig. 5 The effect of N-EDSC addition on particle size

### 3 结论

综上所述, 可得以下结论。

1) 通过单因素实验以及正交试验结果分析, 得到合成 N-EDSC 的最佳条件是:  $n(\text{SD}) : n(\text{N-ED}) = 1:1$ , 催化剂质量分数为 2.5%, 反应温度为 70 °C, 反应时间为 15 h。

2) N-牛脂基-1,3-丙撑二胺中伯胺反应生成 N-EDSC 中的仲胺, 二氯乙酸钠反应到 N-牛脂基-1,3-丙撑二胺上, 生成目标产物 N-EDSC。

3) N-EDSC 具有强亲水性, 不易形成胶束, 其强亲水性更有利于在水性体系中的分散。

4) 吸光度和粒径分析结果显示, N-EDSC 在水溶性油墨色浆中的质量分数为 1.2% 时分散效果较佳。

#### 参考文献:

- [1] 吴怡斐. 水性油墨印刷质量影响因素研究 [J]. 化工管理, 2016(1): 156.  
WU Yifei. Research on Influencing Factors of Water-Based Ink Printing Quality [J]. Chemical Enterprise Management, 2016(1): 156.
- [2] 戈 楚. 水性油墨印刷质量影响因素分析 [J]. 云南化工, 2018, 45(3): 82-83.  
GE Chu. Analysis of Factors Influencing Printing Quality of Water-Based Ink [J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(3): 82-83.
- [3] 徐吉生. 水性油墨的研究现状及应用中存在的问题 [J]. 包装前沿, 2018(4): 20-21.  
XU Jisheng. Research Status and Application Problems of Water-Based Ink [J]. Packaging Frontier, 2018(4): 20-21.
- [4] 曹瑞春, 魏先福, 王 琪, 等. 水性油墨中颜料的分散性能 [J]. 包装工程, 2017, 38(1): 62-66.  
CAO Ruichun, WEI Xianfu, WANG Qi, et al. Pigment Dispersion in Water-Based Ink [J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 62-66.
- [5] 曹瑞春, 魏先福, 王 琪, 等. 水性油墨分散技术研究进展 [J]. 精细化工, 2017, 34(3): 241-249.  
CAO Ruichun, WEI Xianfu, WANG Qi, et al. Research Progress on Dispersion Technique of Water-Based Ink [J]. Fine Chemicals, 2017, 34(3): 241-249.
- [6] 杨 禄, 蒋平平, 张萍波, 等. 水性油墨助剂十二胺基氯乙酸钠的合成与性能研究 [J]. 日用化学工业, 2014, 44(2): 79-82.  
YANG Lu, JIANG Pingping, ZHANG Pingbo, et

- al. Synthesis and Properties of Dodecylamine Sodium Chloroacetate as Water-Based Printing Ink Additive[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2014, 44(2): 79-82.
- [7] 杨西江. 表面活性剂对水性油墨用色浆制备和性能的影响[J]. 染料与染色, 2018, 55(4): 39-42, 61.  
YANG Xijiang. Effects of Surfactants on Preparation and Properties of the Pigment Paste of Water-Based Ink[J]. Dyestuffs and Coloration, 2018, 55(4): 39-42, 61.
- [8] 刘立军, 姜恒, 宫红, 等. 红外光谱分析中样品处理方法的改进[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(1): 62-64.
- LIU Lijun, JIANG Heng, GONG Hong, et al. The Improvement of Sample Preparation for Infrared Spectroscopy Analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(1): 62-64.
- [9] 尹东霞, 马沛生, 夏淑倩. 液体表面张力测定方法的研究进展[J]. 科技通报, 2007, 23(3): 424-429, 433.  
YIN Dongxia, MA Peisheng, XIA Shuqian. Progress on Methods for Measuring Surface Tension of Liquids[J]. Bulletin of Science and Technology, 2007, 23(3): 424-429, 433.

(责任编辑: 邓光辉)

## The Synthesis and Performance of Water-Based Ink Dispersant N-Tallow-1, 3-Propanediamino Chloroacetate

CAO Xiangyu<sup>1</sup>, YANG Lu<sup>2</sup>, TIAN Nana<sup>3</sup>

(1. Department of Materials and Chemical Engineering, Taiyuan University, Taiyuan 030000, China;

2. Wuxi Mailuo New Material Technology Co., Ltd., Wuxi Jiangsu 214000, China;

3. Technology Department of Shanxi Hainuo Technology Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

**Abstract:** N-tallow-1, 3-propylenediamine sodium chloroacetate (N-EDSC) was prepared, and the optimal conditions for synthesis of N-EDSC were studied through single factor experiment and orthogonal experiment. The optimum conditions were  $n(\text{SD}) : n(\text{N-ED})=1:1$ , the amount of catalyst of 2.5%, the reaction temperature of 70 °C, and the reaction time of 15 h. Analysis of the structure of the target product N-EDSC by infrared spectroscopy showed that the target product was indeed N-EDSC. The surface tension test of the N-EDSC aqueous solution showed that N-EDSC had strong hydrophilicity, which was beneficial to its use in aqueous systems. The dispersibility of N-EDSC in water-based inks was analyzed in terms of absorbance and particle size, and the results showed that the dispersibility was better when the addition of N-EDSC was 1.2% in water-soluble ink.

**Keywords:** N-tallow-1, 3-propylenediamine sodium chloroacetate; N-EDSC yield; infrared spectrum; surface tension; dispersion