2, 4-己二炔-1, 6-二乙基脲的显色动力学

万红艳，朱光明，沈学霖
（西北工业大学，西安 710129）

摘要：目的 对 2, 4-己二炔-1, 6-二乙基脲(KE)发生固相聚合反应时的显色动力学规律进行研究，为其作为商业化时间温度指示剂的应用提供指导。**方法** 通过单因素法，分别从浓度、时间、温度 3 个方面对 2, 4-己二炔-1, 6-二乙基脲在聚合反应过程中的显色动力学规律进行研究，利用分光密度仪对光密度值进行测定，并通过计算求得聚合反应的反应级数及反应活化能。**结果** 随着浓度增大或温度升高，KE 聚合反应速率逐渐增大，随加热时间的增长，反应速率先增加后减小，在上述条件下，时间温度指示剂的颜色均不断变深；通过计算得到该聚合反应的反应级数为 0.31，活化能为 37.09 kJ/mol。**结论** KE 作为一种新型的时间温度指示剂，其视觉响应信号易于识别；通过改变指示剂的浓度，可实现对不同产品剩余货架信息的监测；根据其活化能值，可判断出该时间温度指示剂可指示的产品活化能范围为 12～61 kJ/mol。

关键词：2,4−己二炔−1,6−二乙基脲；时间温度指示剂；动力学；活化能
中图分类号：TS206 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2017)01-0128-06

Chromogenic Reaction Kinetics of 2,4-Hexadiyn-1,6-Bis(ethylurea)

WAN Hong-yan, ZHU Guang-ming, SHEN Xue-lin
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT: The work aims to research the chromogenic reaction kinetic law of 2,4-hexadiyn-1,6-bis(ethylurea) (KE) subject to solid state polymerization reaction, so as to provide guidance for its usage as the commercialized time temperature indicator. The chromogenic reaction kinetic law of 2,4-hexadiyn-1,6-bis(ethylurea) in the process of polymerization reaction was studied in the single factor method from such three aspects as concentration, time and temperature. The optical density was measured with spectroeye. Moreover, the order of reaction and reaction activation energy of polymerization reaction were obtained through calculation. The results demonstrated that the rate of KE polymerization increased as the concentration or temperature rose, and elevated initially then slightly decreased with heating time prolonged; during the above-mentioned conditions, the time temperature indicator's color constantly became darker. The order of reaction and the activation energy calculated of polymerization reaction were respectively 0.31 and 37.09 kJ/mol. As a new type of time temperature indicator, the visual response signal of KE is easy to be identified; through color change of the indicator, the remaining shelf life of different products can be detected. According to its activation energy value, the range of the product's activation energy to be indicated by the time temperature indicator is 12 to 61 kJ/mol.

KEY WORDS: 2,4-hexadiyn-1,6-bis(ethylurea); time temperature indicator; kinetics; activation energy

随着生活水平的不断提高，药品和食品的安全问题受到人们的广泛关注[1—2]。通常人们通过商家标出的保质期来判断药品、食品等是否安全，但产品在存储、运输过程中会受到温度、湿度等多种不确定因素

收稿日期：2016-06-16
作者简介：万红艳（1990—），女，西北工业大学硕士生，主攻时间温度指示材料。
通讯作者：朱光明（1963—），男，西北工业大学教授、博导，主要研究方向为形状记忆复合材料及功能高分子材料的合成与性能。

的影响，使得保质期与产品真正可以流通的期限并不完全一致[3—5]。产品包装上的保质期并不能对产品的质量进行实时监测，从而导致误食或浪费[6—7]。最近发生在山东的疫苗事件就是一个例子，疫苗的主要成分是异体蛋白物质，对温度十分敏感，一旦脱离冷链就会发生变异，造成疫苗失效[8]。为了保证产品的有效性，对产品在流通过程温度的变化进行监测是很有必要的。时间温度指示剂通过与温度相关的化学、物理变化指示不可逆的视觉响应，记录药品、食品的温度变化历程和剩余货架信息，真实准确地反映产品质量，达到避免误食或浪费的目的[9—11]。目前，时间温度指示剂(TTI)主要用于冷链产品的监测，例如疫苗、海鲜产品、园艺产品、乳制品以及肉类等[12—13]，根据指示剂的作用原理，主要可分为微生物型、扩散型、聚合物反应型、酶反应型和电子式检测系统，但由于成本和精度的限制[14]，只有极少数可以用于商业化。2, 4-己二炔-1, 6-二乙基脲(KE)因具有共轭三键($R_1C{\equiv}C{-}C{\equiv}CR_2$)结构，在温度、光照等外界条件的刺激下会发生固相聚合反应[15]，伴随聚合反应的发生，其表观颜色会逐渐从白色变为蓝色甚至黑色，产生不可逆的视觉响应，便于识别，从而使其可能成为一种可商业化应用的时间温度指示剂。要使其颜色的变化能准确反映产品质量和明确该时间温度指示剂的使用范围，需要掌握其显色过程的动力学规律。文中对 KE 在时间、温度等外界因素影响下发生固相聚合时的显色动力学规律进行研究，并计算得到该时间温度指示剂聚合反应的反应级数、反应活化能，对于了解该时间温度指示剂的作用机理、可应用的领域提供参考。

1　实验

1.1　材料和设备

主要材料：异氰酸乙酯、丙炔胺，分析纯，天津希恩思生化科技有限公司；N, N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、盐酸、丙酮，分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；氯化亚铜、N, N, N’, N’-四甲基乙二胺，分析纯，天津市风船化学试剂科技有限公司；水性聚氨酯清漆，淄博奥德美高分子材料有限公司。主要设备：SHS-Ⅲ 型循环水式多用真空泵，郑州长城科工贸有限公司；DZ-1BC 型真空干燥箱，天津市泰斯特仪器有限公司；电子恒温不锈钢水浴锅，上海宜昌仪器纱筛厂；500 系列分光密度仪，爱色丽公司。

1.2　方法

1.2.1　KE 的制备

以丙炔胺和异氰酸乙酯为原料，基于课题组的前期研究[15]，KE 合成路线见图 1。在烧瓶中加入无水四氢呋喃(THF)稀释的丙炔胺，然后缓慢加入异氰酸乙酯，在 35 ℃水浴中反应 1.5 h，加入适量氯化亚铜和 N, N, N’, N’-四甲基乙二胺，并缓慢通入氧气，继续反应 3 h 后加入稀盐酸溶液(10%)终止反应，依次用水和丙酮洗涤、过滤数次，干燥得到白色粉末状固体产物，低温避光储存。

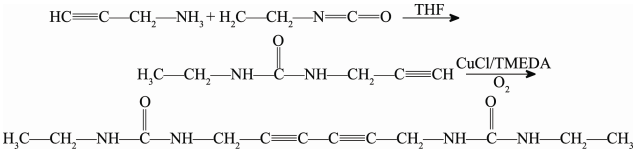

图 1　时间温度指示剂 2, 4-己二炔-1, 6-二乙基脲合成原理
Fig.1 Synthesis route of 2, 4 -hexadiyn-1,6-bis (ethylurea)

1.2.2　不同浓度 KE 混合液的配制

未发生固相聚合反应的 KE 为白色固体粉末，难溶于常见溶剂，为了使其在体系中均匀分散，选用无毒无害、绿色环保、化学性质稳定的透明水性聚氨酯清漆作为分散基体。称取不同质量的 KE 混合在一定质量的清漆中，低温搅拌 4 h，得到不同浓度的 KE 混合液。

2　结果与分析

2.1　浓度的影响

将 KE 浓度为 0，0.2，0.4，0.6，0.8，1.0 mmol/g 的均相混合液分别写成“K”字样于 45 ℃恒温烘箱中放置 40 h，记录其颜色变化，见图 2。从图 2 可以看出，浓度越大，蓝色越深，这主要是因为在温度的刺

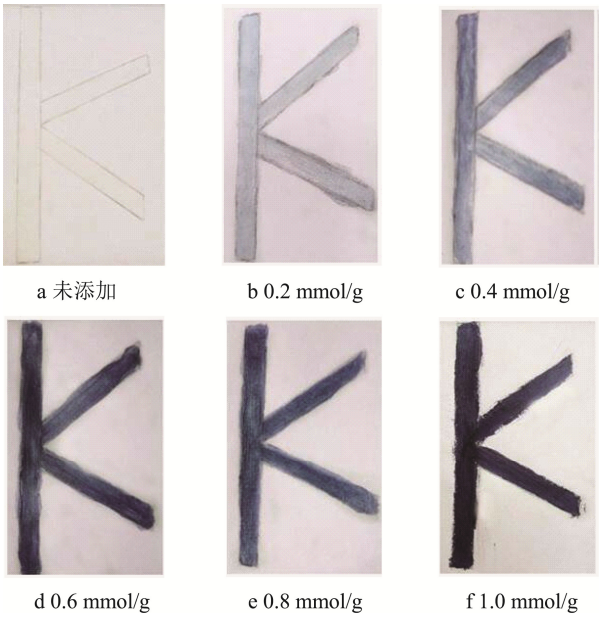

图 2　不同浓度的“K”字样在 45 ℃下放置 40 h 后的变化
Fig.2 Appearance of KE with different molality placed at 45 ℃ for 40 hours

激下，KE 主链的应力作用发生改变，导致主链 C—C 键旋转，烯-炔共轭平面发生变化，从而主链对于光的吸收发生了变化，导致其颜色改变。不同浓度的 KE 在经历相同聚合时间后颜色具有较大差异，可通过改变 KE 的浓度，实现 KE 时间温度指示剂对于产品不同剩余货架信息的反映，扩大指示剂的应用范围。

光密度值可以更加准确地反映 KE 固相聚合反应的程度，为了定量地对 KE 聚合过程进行研究，该实验对 KE 聚合过程中的光密度值进行测定，结果见图 3。从图 3 可以看出，浓度越大，在一定温度下放置相同时间后，“K”字样的光密度值越大，即固相聚合反应的速率越大。

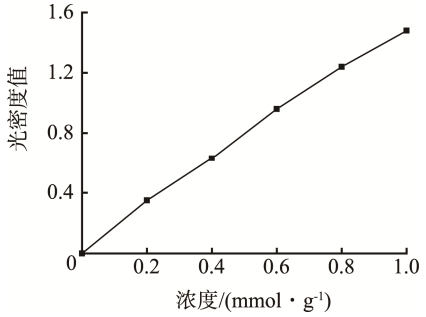

图 3　不同浓度的“K”字样在 45 ℃下放置 40 h 后的光密度值

Fig.3 Optical density value of “K with different molality placed at 45 ℃ for 40 hours

2.2　时间的影响及反应级数的确定

KE 浓度为 0.8 mmol/g 的“K”字样于 45 ℃恒温箱中放置 0，10，20，30，40，50 h 后的颜色变化见图 4，发现在相同的温度下，随着放置时间的增长，“K”字样的颜色越来越深，表明随着时间的增加，KE 发生固相聚合的程度越来越大，会产生不可逆的视觉响应，即 KE 的显色具有时间累积效应，且该响应颜色与时间温度指示剂初始状态存在很大差异，易于识别。

光密度值-时间曲线见图 5，随着恒温处理时间的增加，起初单位时间内的光密度值变化小，反应速率较小，随着时间的增加，单位时间内的光密度值变化增大，当达到一定时间后，光密度值变化减小，表明随着反应时间的增长，KE 发生固相聚合的速率是先增加后减小。

反应级数的大小表示浓度对反应速率的影响程度，级数越大则反应速率受浓度影响越大。动力学中求反应级数的方法有很多，常用的是半衰期法，对于 n 级反应，其半衰期的对数形式表达为：

$$\ln t_{1/2}=\ln\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}+(1-n)\ln c_{A,0} \tag{1}$$

式中：$t_{1/2}$ 为反应的半衰期；n 为反应级数；k 为反应常数；$c_{A,0}$ 为反应的初始浓度。根据式(1)易知，反应半衰期的对数与反应的初始浓度成直线关系，直线的斜率为$(1-n)$。一般需要得到同一反应在相同条件下一系列不同初始浓度所对应的半衰期，用 $\ln t_{1/2}$ 对 $\ln c_{A,0}$ 作图，并对数据进行线性回归，通过回归直线的斜率来确定反应的级数。

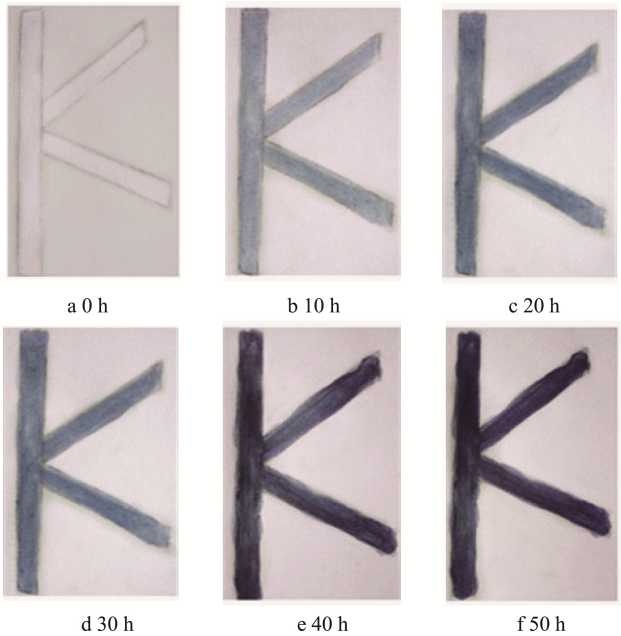

图 4　45 ℃放置不同时间后“K”字样变化

Fig.4 Appearance of “K” placed at 45 ℃ for different time

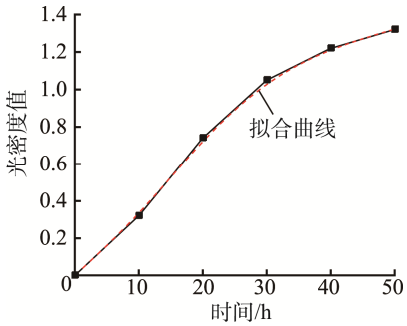

图 5　45 ℃下放置不同时间后“K”字样的光密度值

Fig.5 Optical density value of “K” placed at 45 ℃ for different time

为了计算 KE 固相聚合的反应级数，该实验中用 KE 发生固相聚合的光密度值与时间之间的关系确定反应级数。首先采用 B-样条函数连接方式对图 5 中的曲线作平滑处理，并在该曲线上取 5 个点[16]，确定每个点所对应的光密度值(D)及对应的半衰期($t_{1/2}$)，D 分别为 0.847，1.007，1.178，1.251，1.337，对应的半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 15.394，17.183，18.971，19.929，21.682，$\ln t_{1/2}$-$\ln D$ 关系曲线见图 6，对其进行线性拟合，得到相关性系数为 0.969，表明 $\ln t_{1/2}$ 与 $\ln D$ 具有较明显的线性关系。该回归直线的斜率为 0.69，故 KE 在发生固相聚合时表观反应级数 n=0.31。

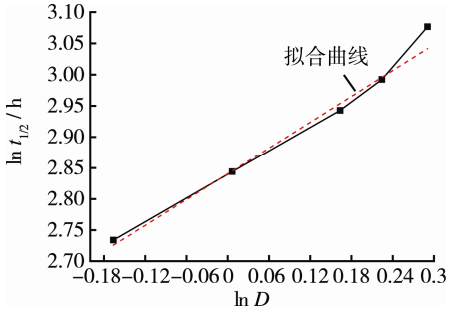

图 6　ln $t_{1/2}$-ln D 关系曲线
Fig.6 Half-life vs. optical density plot

2.3　温度的影响及活化能的计算

记录 KE 浓度为 0.8 mmol/g 的“K”字样于−30，−10，0，5，15，25，35，45 ℃下放置 40 h 后的颜色变化，见图 7。从图 7 可以看出，“K”字样在不同温度下放置一定时间后，随着温度的升高，蓝色越来越深，甚至变为黑色。该规律与产品在高温下更易变质这一事实相吻合，可以更准确地反映产品的质量信息。

笔者采用分光密度仪对上述条件下 KE 的光密度值进行测量，见图 8，在不同温度下放置一定时间后，

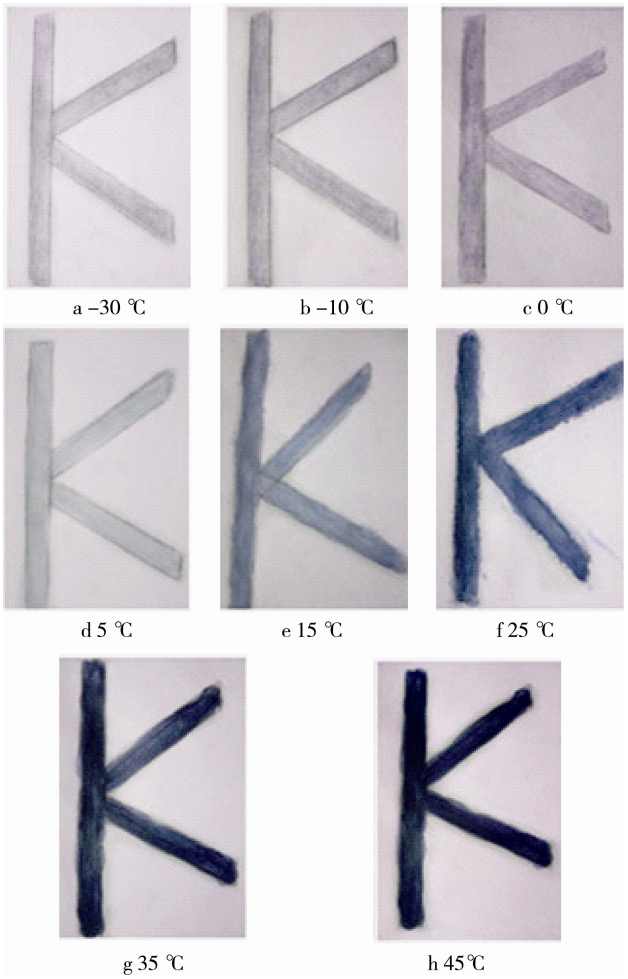

图 7　不同温度下放置 40 h 后“K”字样的变化
Fig.7 Appearance of “K” placed at various temperatures for 40 hours

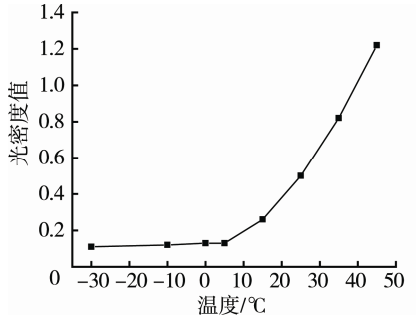

图 8　不同温度下放置 40 h 后的光密度值
Fig.8 Optical density value of “K” placed at various temperatures for 40 hours

光密度值均增加。当温度低于 0 ℃时，随温度的增加，光密度值的变化很小，即反应速率很小；当温度高于 5 ℃时，光密度值迅速升高，说明反应速率随着温度的增加逐渐增大。总之，温度的升高会促进光密度值的增加，即温度越高，该指示剂聚合反应发生得越快，颜色改变越明显，从而可以更快更有效地指示产品的剩余货架信息，这要比在产品包装上标注保质期更有效。

反应活化能是影响反应速率的内在因素，活化能越高，反应速率对温度的变化越敏感，且活化能是检验时间温度指示剂适用性的标准之一，对于时间温度指示剂的重要性不言而喻。文中根据 Taoukis 对时间的动力学描述[17]，利用 Arrenhenius 方程来求取时间温度指示剂的反应活化能 E_a 值。实验测定均匀分散在水性聚氨酯清漆中浓度为 0.8 mmol/g 的“K”字样在不同温度下加热一段时间后的光密度值 D，见图 9。

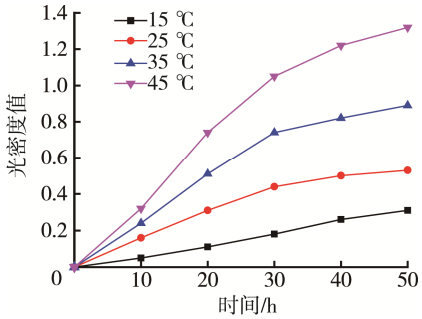

图 9　不同温度下“K”字样的光密度值变化
Fig.9 Optical density value of “K” at various temperatures

将单位时间光密度值的变化定义为表观反应速率，从而计算出每小时在 15，25，35，45 ℃下的平均反应速率分别为 6.2×10^{-3}，10.6×10^{-3}，17.8×10^{-3}，26.4×10^{-3}，可知温度越高，KE 固相聚合反应的速率越大。对速率方程 $v=kc_A^n$ 两边取对数得到：

$$\ln v=\ln k+n\ln c_A \tag{2}$$

式中：v 为反应速率；k 为反应速率常数；n 为反应级数；c_A 为反应的起始浓度。

对 Arrenhenius 方程两边同时取对数得：

$$\ln k=-\frac{E_a}{RT}+\ln k_0 \tag{3}$$

式中：R 为摩尔气体常量(kJ/(mol·K))；T 为热力学温度(K)；E_a 为表观活化能/(kJ/mol)；k_0 为指前因子。根据式(2)—(3)可以得到：

$$\ln v=-\frac{E_a}{RT}+\ln k_0+n\ln c_A \tag{4}$$

以 $\ln v$ 对 $1/T$ 作图，见图 10，若两者存在显著线性关系，通过线性拟合可得到直线的斜率，根据式(4)即可求得 E_a 值[18]。

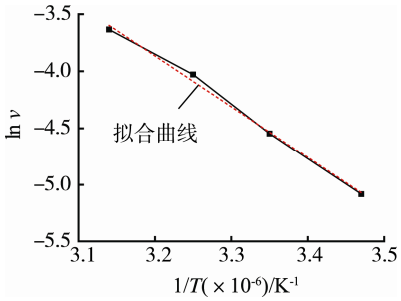

图 10　$\ln v$-$1/T$ 关系曲线

Fig.10 Relation between reaction rate and temperature

对图 10 中曲线进行拟合，得到相关系数 R^2 为 0.993，表明 $\ln v$ 与 $1/T$ 之间存在显著线性关系[19]，拟合得直线斜率为−4461.15，由式(4)可得到体系的活化能 E_a=37.09 kJ/mol。根据时间温度指示剂预测产品货架寿命的匹配原则[20]，只要产品与 TTI 的活化能差值小于 25 kJ/mol，就可以将 TTI 应用到该产品上，即该时间温度指示剂可以指示的产品活化能范围为 12 ~ 61 kJ/mol，但是该 TTI 具体应用于哪种产品，还需要进一步测定特定产品的 E_a 值和反应终点 E_a 值才能确定。

3　结语

对时间温度指示剂 2, 4-已二炔-1, 6-二乙基脲的固相聚合时的显色动力规律进行了研究。结果表明，浓度越大或温度越高时，KE 聚合速率越大，光密度值越大，指示剂的颜色变化越深，易于肉眼识别；随着时间的延长，KE 的聚合反应速率先增加后减小，颜色改变随之越显著。结合 KE 浓度对指示剂颜色改变规律及通过半衰期法得到的反应级数 0.31，可实现该指示剂对于产品不同剩余货架信息的反映。此外，根据不同温度下的反应速率得到了指示剂的活化能为 37.09 kJ/mol，由此可以判断出适用于该指示剂的产品类型。

参考文献：

[1] WANIHSUKSOMBAT C, HONGTRAKUL V, SUPPAKUL P. Development and Characterization of a Prototype of a Lactic Acid-based Time-temperature Indicator for Monitoring Food Product Quality[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(3): 427—434.

[2] MAI N T T, GUDJONSDOTTIR M, LAUZON H L, et al. Continuous Quality and Shelf Life Monitoring of Retail-packed Fresh Cod Loins in Comparison with Conventional Methods[J]. Food Control, 2011, 22(6): 1000—1007.

[3] PENNANEN K, FOCAS C, KUMPUSALO-SANNA V, et al. European Consumers' Perceptions of Time- Temperature Indicators in Food Packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(4): 303—323.

[4] LU L, ZHENG W, LYU Z, et al. Development and Application of Time-temperature Indicators Used on Food during the Cold Chain Logistics[J]. Packaging Technology and Science, 2013, 26(S): 80—90.

[5] WAN X L, KNOLL M. A New Type of TTI Based on an Electrochemical Pseudo Transistor[J]. Journal of Food Engineering, 2016(8): 79—83.

[6] DUTRA P, PRENTICE C. Development of an Intelligent Enzyme Indicator for Dynamic Monitoring of the Shelf-life of Food Products[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2015(3): 208—217.

[7] STAHL V, NDOYE F T, EL JABRI M, et al. Safety and Quality Assessment of Ready-to-eat Pork Products in the Cold Chain[J]. Journal of Food Engineering, 2015(4): 43—52.

[8] 万正刚, 陈蕴智, 张正健. 时间-温度指示器在疫苗运输包装中的应用[J]. 包装工程, 2016, 37(3): 100—102. WAN Zheng-gang, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian. Application of Time-temperature Indicators in the Transport Packaging of Vaccines[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(3): 100—102.

[9] KREYENSCHMIDT J, CHRISTIANSEN H, HUEBNER A, et al. A Novel Photochromic Time- temperature Indicator to Support Cold Chain Management[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(2): 208—215.

[10] WANG S, LIU X, YANG M, et al. Review of Time Temperature Indicators as Quality Monitors in Food Packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(10): 839—867.

[11] CHOI D Y, JUNG S W, LEE D S, et al. Fabrication and Characteristics of Microbial Time Temperature Indicators from Bio-Paste Using Screen Printing Method[J]. Packaging Technology and Science, 2014, 27(4): 303—312.

[12] KIM W, CHOE W Y, HONG K W. Development of a Lipase-based Time Temperature Indicator System for

Monitoring Ground Beef Quality[J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2012, 55(4): 535—540.

[13] ELLOUZE M, AUGUSTIN J C. Applicability of Biological Time Temperature Integrators as Quality and Safety Indicators for Meat Products[J]. International Journal of Food Microbiology, 2010, 138(1): 119—129.

[14] LEE B S, SHIN H S. Polymer-based Time-temperature Indicator for High Temperature Processed Food Products[J]. Food Science and Biotechnology, 2012, 21(5): 483—487.

[15] 宋蕊, 朱光明, 谢建强, 等. 2,4-己二炔-1,6-二乙基脲的合成及聚合反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2013(5): 1—4.
SONG Rui, ZHU Guang-ming, XIE Jian-qiang, et al. Synthesis of 2,4-Hexadiyn-1,6-Bis(Ethylurea) and Its Polymerization[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2013(5): 1—4.

[16] 李松林, 周亚平, 刘俊吉. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
LI Song-lin, ZHOU Ya-ping, LIU Jun-ji. Physical Chemistry[M]. Beijing: China Higher Education Press, 2009.

[17] TAOUKIS P S, LABUZA T P. Applicability of Time-Temperature Indicators as Shelf-Life Monitors of Food-Products[J]. Journal of Food Science, 1989, 54(4): 783—788.

[18] 郑光临, 钱静, 冯钦. 糖化酶型时间-温度指示器反应体系的制备[J]. 食品科学, 2013, 34(12): 82—85.
ZHENG Guang-lin, QIAN Jing, FENG Qin. Preparation of Time-Temperature Indicator Reaction System Based on Glucoamylase[J]. Food Science, 2013, 34(12): 82—85.

[19] WU D, WANG Y, CHEN J, et al. Preliminary Study on Time-temperature Indicator (TTI) System Based on Urease[J]. Food Control, 2013, 34(1): 230—234.

[20] KIM K, KIM E, LEE S J. New Enzymatic Time-temperature Integrator (TTI) That Uses Laccase[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 113(1): 118—123.