

DOI:10.12171/j.1000-1522.20240252

新型 IPBC/ β -环糊精复合防霉剂的研制

马耀辉 徐国祺 黄鑫

(东北林业大学机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:【目的】碘丙炔醇丁基氨甲酸酯(IPBC)作为一种广谱有机杀菌剂,较差的水溶性和光稳定性限制了其应用。为提高 IPBC 的水溶性和光稳定性,拓宽在木竹材防霉领域的应用,研制一种新型 IPBC/ β -环糊精复合防霉剂。【方法】以 β -环糊精(β -CD)为主体,IPBC 为客体,采用共沉淀法制备 IPBC/ β -CD 复合防霉剂。选取主客体摩尔比、反应温度、反应时间 3 个影响因素,通过单因素实验探究不同因素对包含反应的影响并优化制备工艺。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)、耐光老化分析等方法对防霉剂进行表征分析。用相溶度法测试 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的增溶特性。以可可球二孢、黑曲霉、桔青霉、绿色木霉 4 种真菌为研究对象,对不同质量分数的 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的抑菌效力进行评价,获得综合防霉性能指标。【结果】(1)IPBC/ β -CD 复合防霉剂的晶体结构和物理特性发生变化;复合防霉剂具有均匀分布、四边规整的微观形貌特征;以包含率为参考指标,复合防霉剂的最佳制备工艺条件为 β -CD 与 IPBC 的摩尔比 4:1,反应温度 50 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 4 h,该条件下制备的防霉剂中 IPBC 的包含率可达 52.02%。(2)复合防霉剂中有效成分 IPBC 热降解温度由 120 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 220 $^{\circ}\text{C}$,且在紫外光照射 60 min 后,表面仅发生轻微黄变; β -CD 对 IPBC 有明显的增溶效果,当 β -CD 浓度为 0.01 mol/L 时,IPBC 的水溶性可提高 1.65 倍。(3)随着防霉剂质量分数的增加,其对 4 种真菌的抑菌效力逐渐提高;质量分数 1.00% 的复合防霉剂抑菌性能最佳;7 天培养后,可可球二孢、黑曲霉、桔青霉和绿色木霉的抑菌圈直径分别为 25.47、49.12、52.45 和 39.93 mm。【结论】本研究制备的 IPBC/ β -CD 复合防霉剂改善了 IPBC 的水溶性和光热稳定性,并且对 4 种常见的木竹材真菌表现出较好的防治效力。本研究可以提升 IPBC 的水溶性和应用稳定性,进而扩展 IPBC 在木竹材防霉领域的应用范围。

关键词: 防霉剂;包含;稳定性;水溶性;抑菌性;碘丙炔醇丁基氨甲酸酯(IPBC); β -环糊精(β -CD)

中图分类号: [S781.72]; S781.43 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2025)01-0126-09

引文格式: 马耀辉,徐国祺,黄鑫.新型 IPBC/ β -环糊精复合防霉剂的研制[J].北京林业大学学报,2025,47(1):126-134.
Ma Yaohui, Xu Guoqi, Huang Xin. Developing a new IPBC/ β -cyclodextrin compound fungicide[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(1): 126-134.

Developing a new IPBC/ β -cyclodextrin compound fungicide

Ma Yaohui Xu Guoqi Huang Xin

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: [Objective] As a broad-spectrum organic fungicide, the poor water solubility and photostability of iodopropynyl butylcarbamate (IPBC) limit its application. To improve the water solubility and photostability of IPBC, and broaden its application in the field of wood and bamboo mold prevention, a new type of IPBC/ β -cyclodextrin compound fungicide has been developed. [Method] Using β -cyclodextrin (β -CD) as the host and IPBC as the guest, IPBC/ β -CD compound fungicide was prepared by coprecipitation method. Three factors including the molar ratio of host to guest, reaction temperature and reaction time were selected to explore the influence of different factors on inclusion reaction and optimize the preparation process through single factor experiments. The fungicide was characterized by scanning electron microscopy

收稿日期: 2024-08-12 修回日期: 2024-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(31500470), 黑龙江省自然科学基金项目(C2016014)。

第一作者: 马耀辉。主要研究方向: 木材防腐。Email: yaohui_ma@163.com 地址: 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴路 26 号东北林业大学机电工程学院。

责任作者: 徐国祺, 博士, 副教授。主要研究方向: 木材保护和改良。Email: xuguoqi_2004@126.com 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

(SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), light aging resistance analysis and other methods. The solubilization characteristics of IPBC/ β -CD compound fungicide were tested by phase solubility method. The anti-fungal efficacy of IPBC/ β -CD compound fungicides with different mass fractions was evaluated using four fungi, namely *Botryodiplodia theobromae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum* and *Trichoderma viride*, to obtain their comprehensive fungicide performance index. [Result] (1) The crystal structure and physical properties of IPBC/ β -CD compound fungicide had changed. The compound fungicide had uniform distribution and regular four sided microstructure characteristics. Taking inclusion rate as test index, the optimal preparation conditions of compound fungicide were as follows: the molar ratio of β -CD to IPBC was 4:1, the reaction temperature was 50 °C, and the reaction time was 4 h. Under these conditions, the inclusion rate of IPBC in the compound fungicide could reach 52.02%. (2) The thermal degradation temperature of effective component IPBC in compound fungicide was increased from 120 to 220 °C, and only slight yellowing occurred on the surface after 60 min of UV irradiation. When the concentration of β -CD was 0.01 mol/L, the water solubility of IPBC could be increased by 1.65 times. (3) As the increase of mass fraction of antifungal agent, its anti-fungal efficacy against four types of fungi gradually was improved. The compound fungicide with a mass fraction of 1.00% had the best anti-fungal performance. After 7 d of cultivation, the diameters of inhibition zones of *Botryodiplodia theobromae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum* and *Trichoderma viride* were 25.47, 49.12, 52.45, and 39.93 mm, respectively. [Conclusion] The IPBC/ β -CD wood compound fungicide prepared in this study improves the water solubility and photothermal stability of IPBC, and shows good control efficacy against four common wood and bamboo fungi. This study can enhance the application stability of IPBC, and expand its application in the field of wood and bamboo mold prevention.

Key words: fungicides; inclusion; stability; solubility; fungus resistance; iodopropynyl butylcarbamate (IPBC); β -cyclodextrin (β -CD)

木材、竹材等天然材料凭借性能优良、绿色环保、自然美观等优点被广泛应用于木材竹板和竹木复合材料生产中。在建筑装饰领域,主要对应的产品有胶合板、刨花板、集成材、木塑、竹塑复合材料。由于富含淀粉、糖分等营养成分,木材和竹子很容易受到霉菌和变色菌的侵蚀,这在一定程度上降低了木竹制品的质量和使用寿命^[1]。防霉剂处理作为一种有效的防治手段,常被用于木竹材制品的生产与存储。

碘丙炔醇丁基氨甲酸酯(iodopropynyl butylcarbamate, IPBC)是一种新型广谱有机杀菌剂,其分子链上存在碘原子,能够与微生物细胞发生氧化反应,使细胞中的巯基基团氧化和酪氨酸碘化而失去蛋白活性^[2],因此 IPBC 具有良好的抗菌活性,对各种真菌、霉菌、酵母菌和藻类生物都具有很强的抑制作用^[3]。作为一种高效、环保、低毒的木材防腐剂,IPBC 已被应用于防治木材腐朽菌、霉菌和变色菌,且在涂料、塑料制品和化妆品等防霉领域得到广泛的关注^[4]。但 IPBC 水溶性较差,这在一定程度上限制了其应用范围,同时 IPBC 在热环境或者紫外光辐照条件下易分解而丧失抑菌能力^[5],从而影响防腐防霉效果。

β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD)是一种呈截锥

形式的环状寡糖,具有独特的中空结构以及内部疏水外部亲水的特性,可结合多种小分子形成客体/主体包合物,从而提升分子的水溶性、稳定性和生物利用度,被广泛应用于化学、医药、食品生物等各个领域^[6]。Stepniak 等^[7]利用 β -CD 对杀菌剂戊唑醇(tebuconazole, TEB)进行包覆,使得 β -CD 大分子疏水空腔中的 TEB 分子水溶性比纯 TEB 高 20 倍,且 TEB 与 β -CD 的包合物对烟曲霉(*Aspergillus fumigatus*)仍具有明显的抑制作用。Mangolim 等^[8]将姜黄素与 β -CD 复合,使得姜黄素溶解度提高 31 倍,日光稳定性增强 18%,热稳定性也得到明显改善。Vilanova 等^[9]采用共沉淀法制备出维生素 A 棕榈酸酯和 β -CD 的包合物,有效改善维生素 A 棕榈酸酯的水溶性,并且包合物中的维生素 A 棕榈酸酯对温度和氧气表现出更高的稳定性,即便在紫外光照射下仍保持其优良特性。由此可见,选择 β -CD 作为载体,不仅能保持客体自身的特性,也能有效改善客体水溶性与稳定性^[10]。

因此,本研究拟选取 IPBC 为小分子客体, β -CD 为包合主体,利用共沉淀法制备一种新型 IPBC/ β -CD 复合防霉剂,优化其制备工艺,探究其性能。本研究旨在改善 IPBC 的水溶性和光稳定性,拓宽 IPBC 在木竹材防霉领域的应用。

1 材料与方法

1.1 材料

β -环糊精(纯度为 98%)、IPBC(纯度为 97%)、无水乙醇(分析纯), 购自麦克林试剂有限公司。测试菌种可可球二孢(*Botryodiplodia theobromae*)、黑曲霉(*Aspergillus niger*)、桔青霉(*Penicillium citrinum*)和绿色木霉(*Trichoderma viride*)购自中国普通微生物菌种保藏管理中心。

1.2 研究方法

1.2.1 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的制备

利用共沉淀法^[11]制备 IPBC/ β -CD 复合防霉剂。将 3.41 g(0.003 mol) β -CD 溶于 50 mL 体积比为 2:1 的蒸馏水与无水乙醇的混合溶液中, 在 60 °C 搅拌至完全溶解, 同时称取一定量的 IPBC 充分溶于 25 mL 的无水乙醇中, 并将其缓慢滴入 β -CD 溶液中, 将混合液用集热式磁力搅拌器(DF-101S, 上海析牛莱伯仪器有限公司)以 500 r/min 转速恒温搅拌一段时间, 反应液置于 4 °C 环境中静置 24 h, 待晶体析出后进行真空抽滤(SHB-III, 郑州长城科工贸有限公司), 所得固体经无水乙醇清洗, 放置电热鼓风干燥箱中(101-3AB, 天津市泰斯特仪器有限公司)于 50 °C 干燥 2 h, 最终得到 IPBC/ β -CD 复合防霉剂。具体反应机制如图 1 所示。

1.2.2 IPBC 光谱测定与标准溶液的配制

将 0.002、0.005、0.010 g IPBC 粉末分别溶解于 100 mL 的质量分数为 50% 的乙醇溶液中, 制备质量分数为 0.002%、0.005%、0.010% 的 IPBC 乙醇溶液。用紫外分光光度计(UV2600, 日本 Shimadzu 公司)对溶液进行光谱扫描, 测定 IPBC 最大吸收峰对应的波长, 其中波长范围设置为 190 ~ 400 nm。以质量分数为 50% 的乙醇溶液为溶剂, 分别配制质量浓度为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 g/L 的 IPBC 乙醇溶液, 测量 IPBC 固定波长下每个样品的吸光度, 并绘制 IPBC 质量浓度标准曲线。

1.2.3 单因素实验和工艺优化

按照 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的制备方法, 选取

主客体摩尔比、反应温度与反应时间 3 个影响因素进行单因素实验, 探究不同反应条件对包合反应的影响。其中, 主客体摩尔比、反应温度、反应时间水平范围分别设置为 1:1 ~ 6:1、10 ~ 60 °C、1 ~ 6 h, 每个因素等梯度分别设置 6 个研究水平。对照组的反应条件为 β -CD 与 IPBC 的摩尔比 1:1, 反应温度 40 °C, 反应时间 4 h。

采用紫外分光光度法^[12]建立 IPBC/ β -CD 复合防霉剂中 IPBC 的含量测定方法。取 0.1 g 不同反应条件下制备的 IPBC/ β -CD 复合防霉剂与 30 mL 乙醇溶液(质量分数为 50%)充分混合, 超声分散(AK-080SD, 深圳市钰洁清洁设备有限公司)30 min, 待防霉剂完全溶解后, 用紫外光度计测定各样品在 IPBC 固定波长处的吸光值, 根据标准曲线方程计算各复合防霉剂中 IPBC 的质量。参考蒋龙伟等^[13]的方法测定 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的回收率(R_r)、IPBC 的包合率(R_i)及 IPBC 在 IPBC/ β -CD 复合防霉剂中的负载率(R_l), 计算如式(1)~(3)所示。所有试验均重复 3 次, 并对结果求均值。

$$R_r = \frac{m_0}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_i = \frac{m_3}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_l = \frac{m_3}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_0 为回收得到的 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的质量, g; m_1 和 m_2 分别为 β -CD 和 IPBC 的初始质量, g; m_3 为 IPBC 在复合防霉剂中的质量, g。

由于 IPBC 易溶于乙醇的特性, 使得复合防霉剂中的有效成分 IPBC 主要以包合物的形式存在, 具体表现为负载率与包合率呈现出正相关的关系, 因此本研究选取变化趋势显著的包合率为考察指标, 基于单因素实验结果, 确定最优的制备工艺条件并进行实验验证。

1.2.4 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的表征

将同比例的 β -CD 和 IPBC 加至研钵, 利用物理研磨法制备 IPBC/ β -CD 混合物, 分析其与 IPBC/ β -

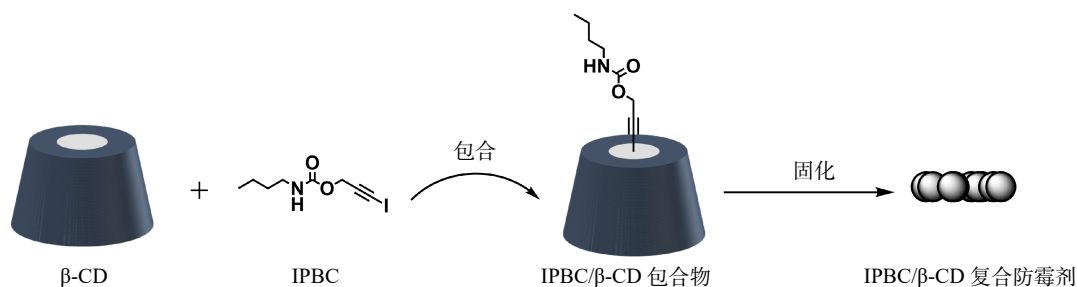


图 1 共沉淀法制备 IPBC/ β -CD 复合防霉剂反应机制图

Fig. 1 Reaction mechanism diagram of IPBC/ β -CD compound fungicide prepared by coprecipitation method

CD 复合防霉剂结构上的差异化。称取适量样品并充分研磨, 用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM; Apreo S, 赛默飞世尔科技有限公司)观察 β -CD、IPBC、IPBC/ β -CD 混合物和 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的微观样貌, 扫描电压为 5 kV。采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR; Nicolet iN10, 赛默飞世尔科技有限公司)分别对 β -CD、IPBC、IPBC/ β -CD 混合物以及 IPBC/ β -CD 复合防霉剂进行成分分析, 扫描范围设置为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32, 分辨率为 4 cm^{-1} 。将 4 种粉末样品置于广角 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD; TD3500, 丹东通达科技有限公司)进行扫描, 分析其晶体结构, 参数设置 2θ 为 $5^\circ \sim 60^\circ$, 扫描速率为 $4.8\text{ (}^\circ\text{)/min}$ 。

1.2.5 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的热稳定性测试

分别称取 5 ~ 10 mg β -CD、IPBC、IPBC/ β -CD 混合物和 IPBC/ β -CD 复合防霉剂, 使用热重分析仪(SDT-Q600, 美国 TA 仪器公司)对其进行热稳定性测试。测试温度环境从室温开始升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, 并以 100 mL/min 的流速通入氮气。利用实验数据绘制热重曲线, 分析 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的热稳定性。

1.2.6 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的光稳定性测试

采用紫外灯对 IPBC、IPBC/ β -CD 混合物和 IPBC/ β -CD 复合防霉剂进行光稳定性测试, 对比探究 IPBC、IPBC/ β -CD 混合物和 IPBC/ β -CD 防霉剂的光稳定性能。将 0.5 g 的 IPBC、IPBC/ β -CD 混合物和 IPBC/ β -CD 防霉剂分别置于紫外灯(800 W)下进行紫外辐照, 光照时间设置为 0、20、40、60 min, 每隔 20 min 记录其颜色变化情况。

1.2.7 β -CD 对 IPBC 的增溶性测试

根据相溶解度法^[14]测定 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的增溶效果。用蒸馏水做溶剂, 配制浓度 0、0.002、0.004、0.006、0.008、0.010 mol/L 的 6 种 β -CD 溶液各 20 mL, 分别加入过量的 IPBC 溶于上述溶液中, 并置于摇床中(HZQ-C, 哈尔滨市东联电子技术开发有限公司) $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温震荡 12 h, 转速设置为 200 r/min; 在室温条件下放置 7 天, 待固液平衡后, 用孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔过滤, 测定各滤液在 IPBC 固定波长处的紫外吸光度, 并计算出 IPBC 的浓度。以 β -CD 的浓度为横坐标, IPBC 浓度为纵坐标, 绘制相溶解度曲线。

$$K = \frac{k}{S_0(1-k)} \quad (4)$$

式中: K 为包合常数, L/mol; S_0 为 IPBC 的固有溶解度, mol/L; k 为曲线斜率。

1.2.8 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的抑菌性测试

为探究 IPBC/ β -CD 复合防霉剂和 IPBC 的抑菌效力, 将 IPBC/ β -CD 复合防霉剂充分溶于蒸馏水中, 分别制备质量分数 0.10%、0.25%、0.50%、0.75%、1.00% 的溶液, 并设置空白对照。以 50% 质量分数的乙醇溶液作为溶剂, 配制不同质量分数的 IPBC 防霉液, 其中制备的 IPBC 防霉液的质量分数基于 IPBC/ β -CD 复合防霉剂中 IPBC 的负载率 R_1 计算得出。

在超净台内, 配制可可球二孢、黑曲霉、桔青霉、绿色木霉的菌丝悬浮液, 用移液枪吸取适量菌悬液于 PDA 平板上, 用无菌棉签将其涂布均匀。采用牛津杯法^[15], 将灭菌后的牛津杯(内径 6 mm, 外径 7.8 mm, 高 10 mm)放入涂布好的测试菌种的培养基中央, 用移液枪吸取等量不同质量分数的防霉剂并缓慢注入牛津杯中, 在温度 $(25 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(85 \pm 5)\%$ 的恒温恒湿箱(ZXSD-B1430, 上海智城分析仪器制造有限公司)内培养 7 d, 分别测量两种防霉液第 7 天的抑菌圈直径并求出均值。每组做 5 个平行实验。

2 结果与讨论

2.1 IPBC 检测波长的选取与标准曲线

图 2 显示: IPBC 在 198 和 228 nm 处有明显吸收峰, 且最大吸收波长为 198 nm。研究表明, β -CD 的乙醇溶液在 $200 \sim 400\text{ nm}$ 波长范围内没有明显紫外吸收峰^[16]。另外, 由于乙醇本身有一定的紫外光吸收, 在低于 210 nm 波长下会导致基线噪音增大, 带来较大的干扰, 综合考量选择 228 nm 作为检测波长, 该检测波长下的 IPBC 质量浓度标准曲线如图 3 所示。

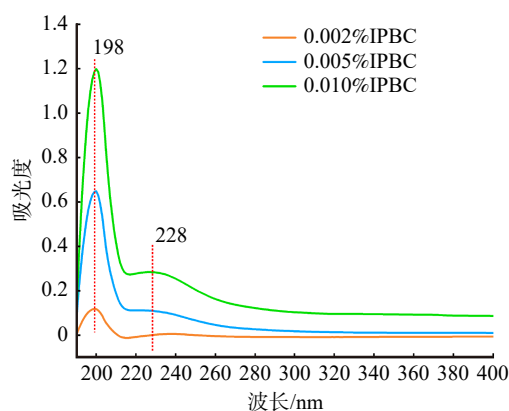


图 2 不同质量分数 IPBC 紫外吸收光谱图

Fig. 2 UV absorption spectra of IPBC with different mass fractions

2.2 β -CD 对 IPBC 包合作用

随着 β -CD 与 IPBC 摩尔比的增大, IPBC 的包合率呈现先上升后下降又逐渐平稳的趋势(图 4a),

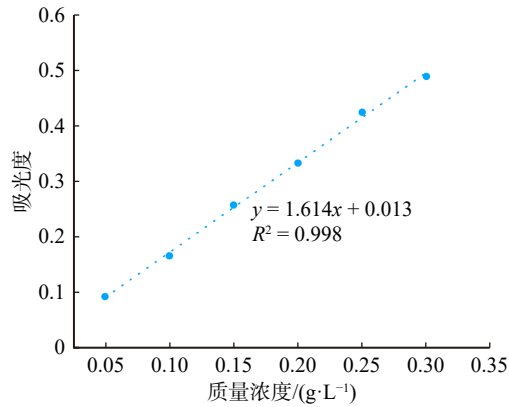


图3 IPBC质量浓度标准曲线

Fig. 3 IPBC mass concentration standard curve

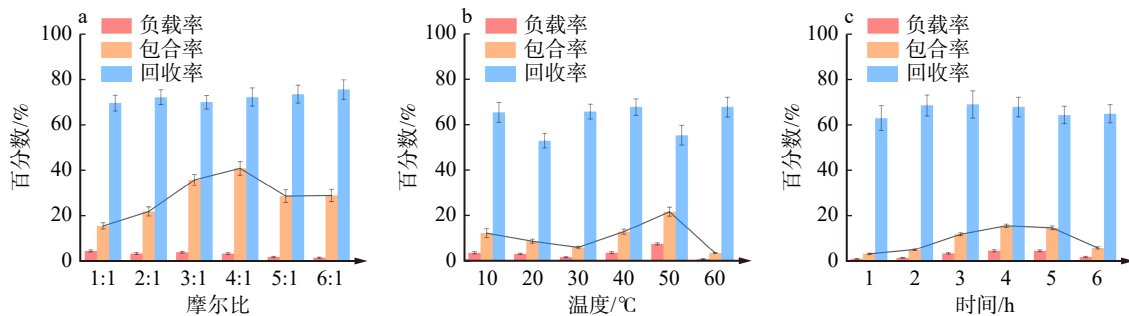
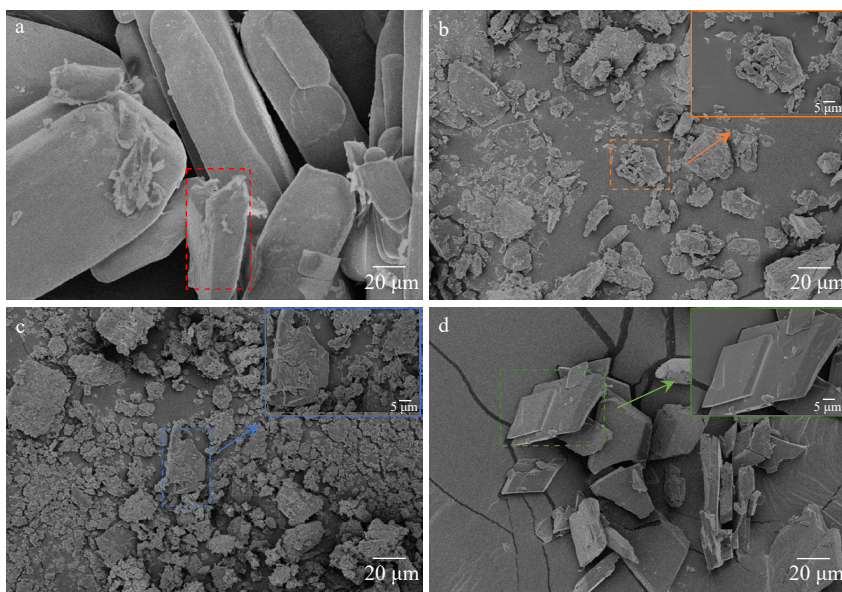
这是因为当 IPBC 添加量过大时,很容易因为内部氢键的作用而发生聚集现象,导致其难以进入 β -CD 内部空腔^[7];当主客体摩尔比增至一定比例时,包合反应达到平衡;但当 β -CD 浓度过大时,因其自身溶解度低的特点,会导致部分 β -CD 析出,从而影响包合反应的进行。IPBC 化学稳定性较低,受热易分解,因此反应温度对包合效果也会有一定的影响,温度

的升高加快了 IPBC 分子的运动速度,使其向 β -CD 内部渗透扩散能力增强^[18],但过热的反应温度可能会加快反应体系中乙醇分子的挥发,造成部分 IPBC 未参与反应结晶析出,进而影响包合效果(图 4b)。IPBC 的包合率随反应时间的增长而逐渐增加,过长时间的搅拌会破坏包合物的物理结构,导致包合率的下降(图 4c)。综合考察各影响因素,确定 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的最佳制备工艺为 β -CD 与 IPBC 的摩尔比 4:1,反应温度 50 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 4 h,用该组条件进行进一步的实验验证,所得防霉剂的回收率为 61.06%, IPBC 的包合率和负载率分别为 52.02%、4.96%。

2.3 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的微观与化学结构分析

2.3.1 微观形貌

IPBC 为不规则条形晶体状,表面平整并附着有不规则晶状物(图 5a); β -CD 为不定性块状物以及聚集体(图 5b);IPBC/ β -CD 混合物的 SEM 图呈现出块状结晶聚合体的形貌特征,这可能是由于物理研磨在一定程度上破坏了 β -CD 和 IPBC 的粒径尺寸,

图4 不同反应条件下 IPBC/ β -CD 防霉剂的负载率、包合率、回收率分布Fig. 4 Distribution of loading rate, inclusion rate and output rate of IPBC/ β -CD fungicide under different reaction conditions图5 IPBC(a)、 β -CD(b)、IPBC/ β -CD 混合物(c)与 IPBC/ β -CD 复合防霉剂(d)的 SEM 图Fig. 5 SEM images of IPBC (a), β -CD (b), IPBC/ β -CD mixture (c) and IPBC/ β -CD compound fungicide (d)

并使两者混合更加充分均匀(图 5c); IPBC/ β -CD 复合防霉剂为规则四边形晶体结构, 表面平整或有裂纹, 呈现出规整均匀的形态特征(图 5d)。IPBC/ β -CD 混合物与 IPBC/ β -CD 复合防霉剂在微观形态上的差异化表明: IPBC/ β -CD 复合防霉剂不仅仅是两种物质简单的“物理混合”, 而是形成了一种近似“包合物”的形态结构。

2.3.2 晶体结构分析

IPBC/ β -CD 混合物在 14.60° 、 24.68° 、 29.00° 、 40.24° 、 46.32° 出现了与 β -CD 同样的衍射峰(图 6c), 相较于 IPBC/ β -CD 混合物, IPBC/ β -CD 复合防霉剂在 14.60° 处的衍射峰有明显减弱, 且在 24.68° 、 29.00° 、 40.24° 、 46.32° 处的衍射峰消失(图 6d)。这可能是因为 IPBC 客体的“嵌入”导致 β -CD 的空腔结构发生变化, 破坏了原有的晶体结构^[19]。另外, 在 $15^\circ \sim 30^\circ$ 扫描范围内, IPBC/ β -CD 混合物连续出现多个衍射峰, 这也与 β -CD、IPBC 特征衍射峰分布基本吻合, 表明两者仅仅是物理混合, 并未发生分子晶体结构的改变; IPBC/ β -CD 复合防霉剂在该范围区间形成了较弱的衍射峰, 这表明形成了一个新的无定形络合物, 进而验证了 SEM 中 IPBC/ β -CD 混合物与 IPBC/ β -CD 复合防霉剂微观晶体结构差异化的结果。

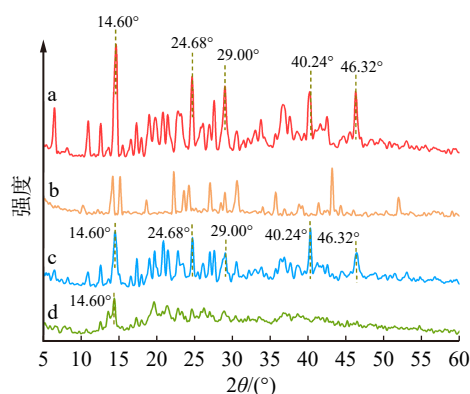


图 6 β -CD(a)、IPBC(b)、IPBC/ β -CD 混合物(c)和 IPBC/ β -CD 复合防霉剂(d)的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of β -CD (a), IPBC (b), IPBC/ β -CD mixture (c) and IPBC/ β -CD compound fungicide (d)

2.3.3 化学结构分析

β -CD 的特征峰出现在 $3\ 301$ 、 $2\ 928$ 、 $1\ 645$ 、 $1\ 152$ 、 $1\ 017\ \text{cm}^{-1}$ (图 7a), 分别对应着 O—H 的伸缩振动、C—H 的伸缩振动、H—O—H 的弯曲振动、C—O 的伸缩振动和 C—O—C 的伸缩振动^[20]。IPBC 在 $3\ 337$ 、 $2\ 938$ 、 $1\ 677$ 、 $1\ 550$ 、 $1\ 253$ 、 $560\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰(图 7b)来自 N—H 的伸缩振动、C—H 的伸缩振动、C=O 的、N—H 的弯曲振动、C—O 的伸缩振动、C—I 的拉伸振动^[21]。IPBC/ β -CD 混合物的红外

光谱图为 β -CD 与 IPBC 的叠加, IPBC 的添加量过少, 导致 IPBC/ β -CD 混合物的红外光谱图呈现出与 β -CD 显著相关的特征吸收峰(图 7c)。IPBC/ β -CD 复合防霉剂的红外光谱在 $3\ 301$ 和 $1\ 017\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰有明显衰减(图 7d), 表明 IPBC 的相关基团的振动被减弱, 这可能是由于 IPBC 分子通过疏水力、氢键等次级键被包裹在 β -CD 的空腔中, 并受到空腔的约束, 造成包合物中化学键的部分衰减或偏移^[22], 因此 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的红外光谱可视为包合物对特定波长光线的“独立作用”, 两种不同作用造成 IPBC/ β -CD 复合防霉剂和 IPBC/ β -CD 混合物的特征峰存在差异。另外, IPBC/ β -CD 混合物在 $1\ 017$ 和 $3\ 301\ \text{cm}^{-1}$ 处峰面积明显大于 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的特征峰面积, 特征峰和峰面积的差异化侧面验证了 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的成功制备。

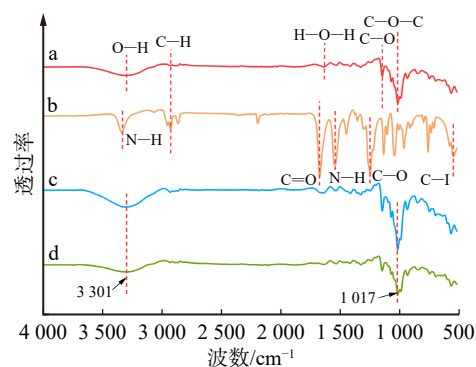


图 7 β -CD(a)、IPBC(b)、IPBC/ β -CD 混合物(c)和 IPBC/ β -CD 复合防霉剂(d)的 FTIR 图

Fig. 7 FTIR spectra of β -CD (a), IPBC (b), IPBC/ β -CD mixture (c) and IPBC/ β -CD compound fungicide (d)

2.4 IPBC/ β -CD 复合防霉剂热稳定性

由于 β -CD 空腔内的水分子受热蒸发, 其在 $100\ ^\circ\text{C}$ 左右出现了约 10% 的质量损失; 当加热温度至 $300\ ^\circ\text{C}$ 左右, β -CD 主体结构受到破坏, 质量损失率达到最大(图 8a)。IPBC 在 $120\ ^\circ\text{C}$ 左右开始出现质量损失, 当加热温度升至 $300\ ^\circ\text{C}$ 时, 质量损失率接近 85%(图 8b), 这是 IPBC 在高温环境下受热降解所导致的^[23]。IPBC/ β -CD 混合物在 100 和 $230\ ^\circ\text{C}$ 分别出现了与 β -CD 和 IPBC 相似的质量损失(图 8c)。IPBC/ β -CD 复合防霉剂在 $100\ ^\circ\text{C}$ 左右出现了约 10% 的质量损失, $220\ ^\circ\text{C}$ 左右 IPBC/ β -CD 复合防霉剂开始发生热降解, 到 $380\ ^\circ\text{C}$ 左右质量损失率趋于平缓(图 8d), 这也进一步验证了 β -CD 对 IPBC 的包合作用延缓了 IPBC 的热解时间, 使 IPBC 的降解温度从 $120\ ^\circ\text{C}$ 提升至 $220\ ^\circ\text{C}$ 。相较于 IPBC, IPBC/ β -CD 复合防霉剂的热稳定性有了显著提高。

2.5 IPBC/ β -CD 复合防霉剂光稳定性

前人研究^[24]发现, IPBC 因自身分子结构的原

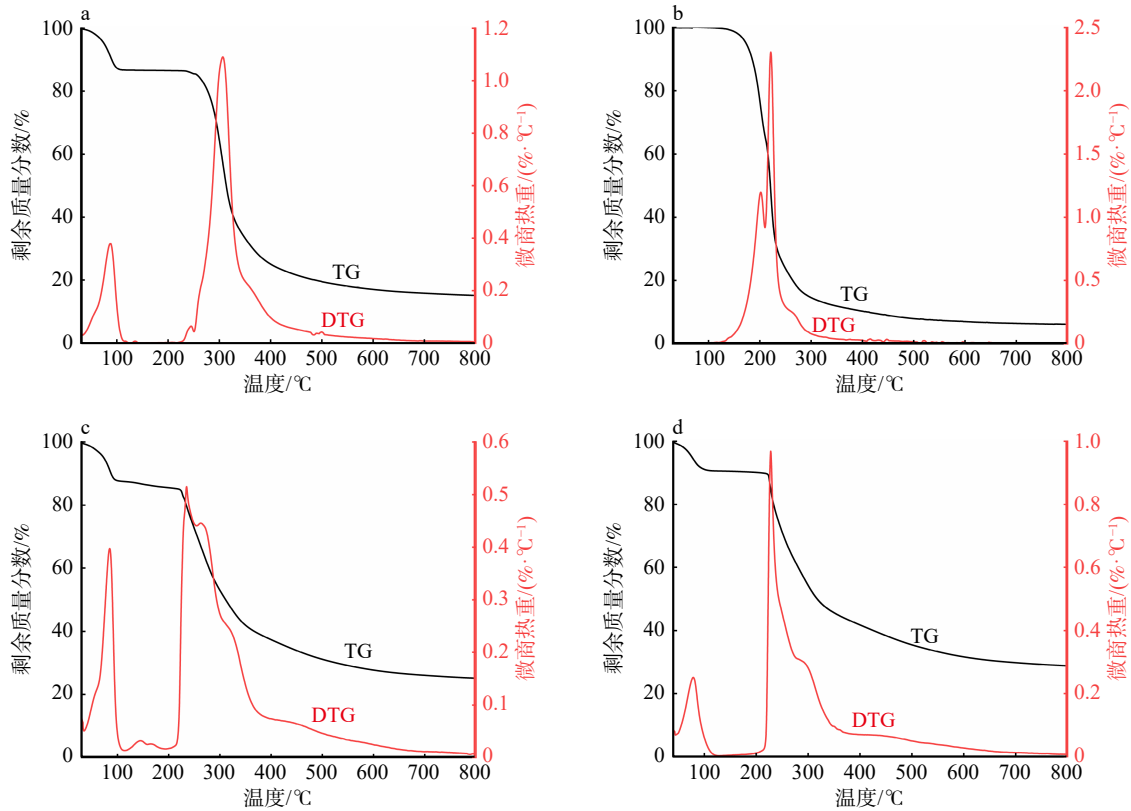


图8 β -CD(a)、IPBC(b)、IPBC/ β -CD 混合物(c)和 IPBC/ β -CD 复合防霉剂(d)的 TG-DTG 曲线

Fig. 8 TG-DTG curves of β -CD (a), IPBC (b), IPBC/ β -CD mixture (c) and IPBC/ β -CD compound fungicide (d)

因,其在紫外线辐照条件下容易发生裂解黄变现象,从而失去防霉功效。IPBC 在 20 min 的紫外光照射下已发生轻微黄变;随着光照时间的增加,黄变现象更为显著,60 min 后已经彻底黄变(图 9a)。IPBC/ β -CD 混合物则在 20 min 出现黄变情况,并且随着紫外光照射时间的延长,颜色变化更为显著(图 9b)。观察 IPBC/ β -CD 复合防霉剂,发现样品在 20 min 紫外光照射后外观颜色未出现任何变化;经过 40 min

紫外光照射,样品表面微微发黄但仍不明显;60 min 后出现较为轻微黄变现象(图 9c)。这验证了 β -CD 作为包覆物质具备良好的抗紫外特性,从而能够有效提高被包覆物 IPBC 的抗光降解能力。

2.6 IPBC/ β -CD 复合防霉剂增溶性

在 0 ~ 0.01 mol/L 范围内,随着 β -CD 浓度的增大,IPBC 的溶解度呈线性增加(图 10)。根据相溶解度的分类方法^[25],该相溶解度曲线为 AL 型,表明体系中 IPBC 和 β -CD 形成了 1:1 型包合物,回归方程为 $y = 0.074x + 1.133$, $R^2 = 0.999$ 。25 °C 条件下 IPBC 的固有溶解度 S_0 为 1.133×10^{-3} mol/L,包合常数 K

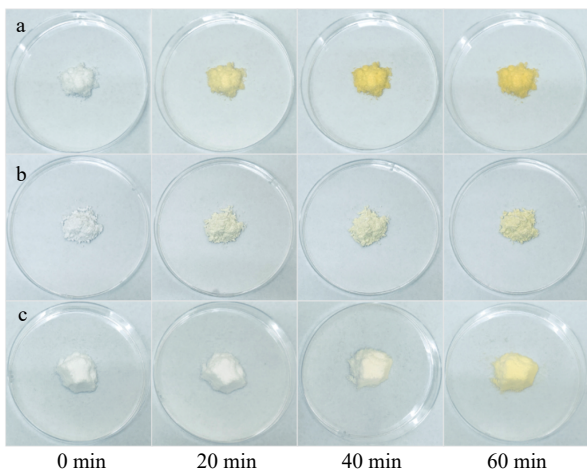


图9 不同紫外老化时间对 IPBC(a)、IPBC/ β -CD 混合物(b)和 IPBC/ β -CD 复合防霉剂(c)外观的影响

Fig. 9 Effects of different UV aging time on appearance of IPBC (a), IPBC/ β -CD mixture (b) and IPBC/ β -CD compound fungicide (c)

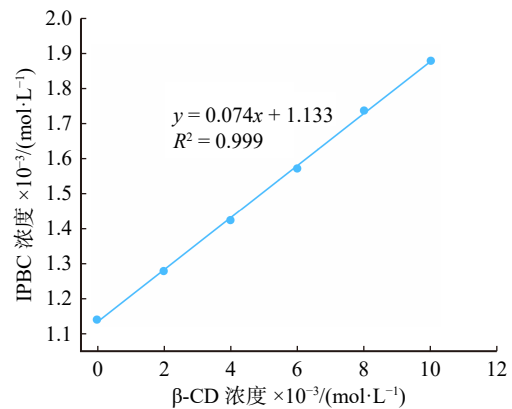


图10 25 °C 时 IPBC 在 β -CD 溶液中的相溶解度曲线

Fig. 10 Phase solubility curve of IPBC in β -CD aqueous solution at 25 °C

为 70.53 L/mol, 说明制备的 IPBC/ β -CD 复合防霉剂具备较好的稳定性。结果表明: β -CD 对 IPBC 有良好的增溶效果, 包含后的 IPBC 溶解度得到显著提高, 在本实验浓度范围内 IPBC 的水溶性最高可提高 1.65 倍。

2.7 IPBC/ β -CD 复合防霉剂抑菌性能

IPBC/ β -CD 复合防霉剂对 4 种真菌存在明显抑制作用, 且与同等含量的 IPBC 抑菌效力趋于相同(图 11), 这也验证了 IPBC/ β -CD 复合防霉剂中起抑菌作用的有效成分为 IPBC。随着质量分数的增加,

复合防霉剂的抑菌圈直径呈现逐渐增大的趋势。低浓度下(质量分数为 0.1%)的复合防霉剂对可可球二孢和绿色木霉两种菌种抑菌作用较弱, 但对黑曲霉、桔青霉有显著抑菌作用; 当复合防霉剂的质量分数增加到 0.75% 时, 抑菌圈直径呈现缓慢增长的趋势, 质量分数为 1.00% 的 IPBC/ β -CD 复合防霉剂抑菌效果最佳, 经过 7 天培养后, 质量分数为 1.00% 的 IPBC/ β -CD 复合防霉剂对 4 种真菌的抑菌圈直径分别为 25.47、49.12、52.45 和 39.93 mm, 抑菌效果依次为桔青霉 > 黑曲霉 > 绿色木霉 > 可可球二孢。

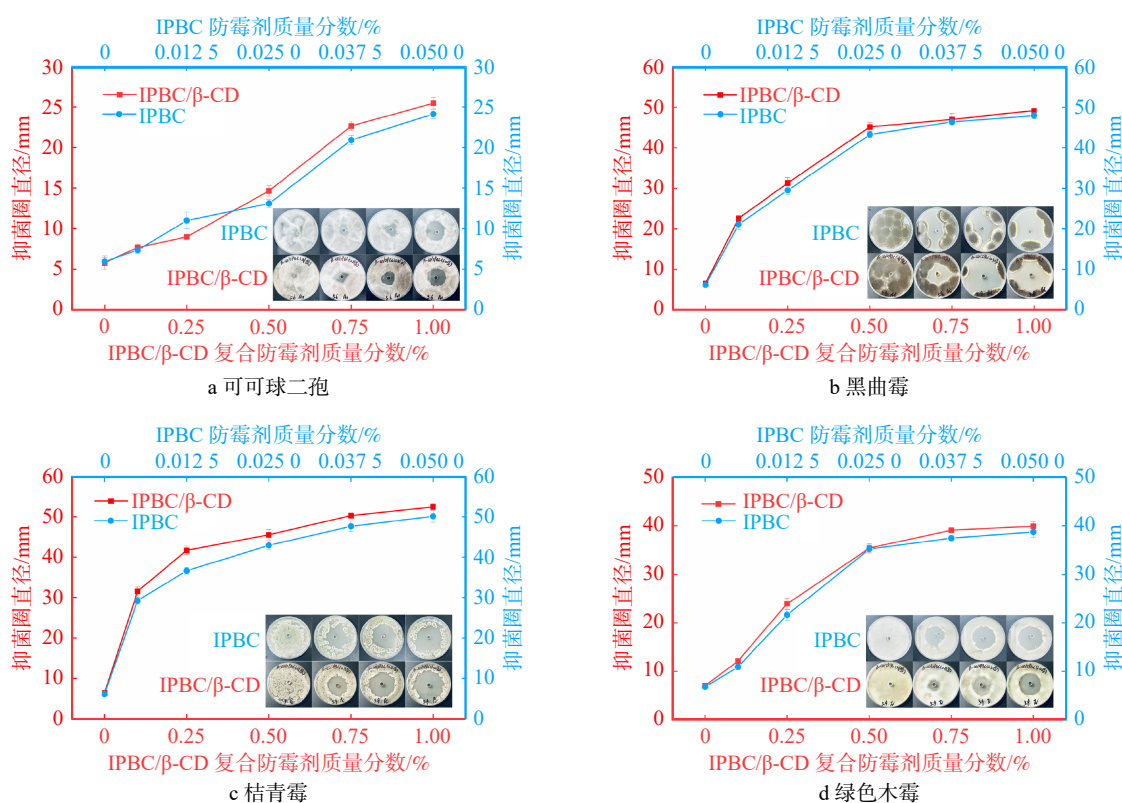


图 11 4 种真菌在不同质量分数防霉剂下的抑菌圈直径

Fig. 11 Diameter of inhibition zone of four types of fungi under different mass fractions of fungicide

3 结 论

本研究以水溶性差、易受光照降解的防霉剂 3-碘-2-丙炔基氨基甲酸丁酯(IPBC)为研究对象, 采用共沉淀法制备了一种新型的 IPBC/ β -环糊精(IPBC/ β -CD)复合防霉剂, 提升了 IPBC 的水溶性和光稳定性。具体研究结论有以下 3 点。

(1)通过控制变量法确定 IPBC/ β -CD 复合防霉剂的最优制备工艺为反应主客体摩尔比 4:1, 反应温度 50 $^{\circ}$ C, 反应时间 4 h, 在此反应条件下 β -CD 对 IPBC 的包合率达到 52.02%。

(2)由于 β -CD 对 IPBC 的包合作用, IPBC/ β -CD 复合防霉剂的外观形貌、晶体结构、光热稳定性和水溶性均发生了明显变化: 相较于 IPBC, IPBC/ β -CD

复合防霉剂的热降解温度从 120 $^{\circ}$ C 提升至 220 $^{\circ}$ C; 经紫外光照射 60 min 后, 防霉剂发生轻微黄变, 耐光老化性有明显改善; 包含后的 IPBC 溶解性得到显著提高, 在实验浓度范围内 IPBC 的水溶性最高可提升 1.65 倍。

(3)IPBC/ β -CD 复合防霉剂的水溶液对以下 4 种真菌具有良好的抑菌活性: 经过 7 天培养后, 质量分数 1.00% 的防霉剂对可可球二孢、黑曲霉、桔青霉和绿色木霉的抑菌圈直径分别为 25.47、49.12、52.45 和 39.93 mm, 抑制效果依次为桔青霉 > 黑曲霉 > 绿色木霉 > 可可球二孢。

本研究制备的新型 IPBC/ β -CD 复合防霉剂对 4 种常见的木竹材真菌表现出良好的抑菌活性, 并且有效改善了 IPBC 的水溶性与稳定性, 提升了 IPBC

的应用稳定性, 扩展了 IPBC 在木竹材防霉领域的应用范围。本研究为高效、环保、稳定性良好且具有水溶性的 IPBC 基木竹材复合防霉剂的开发奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] 车皓莹, 孔令凤, 李晨曦, 等. 竹材户外劣化的主要形式及研究展望[J]. 世界林业研究, 2024, 37(3): 67-73.
Che H Y, Kong L F, Li C X, et al. Main forms of outdoor deterioration of bamboo timber and its research prospects[J]. World Forestry Research, 2024, 37(3): 67-73.
- [2] 张景朋, 蒋明亮, 马星霞, 等. 甲基丙烯酸酯类制剂的木材防腐性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(3): 131-137.
Zhang J P, Jiang M L, Ma X X, et al. Wood decay performance of strobilurins preservatives[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(3): 131-137.
- [3] 张金峰, 沈寒晰, 成西涛. 涂料用防腐防霉剂[J]. 应用化工, 2023, 52(10): 2949-2952.
Zhang J F, Shen H X, Cheng X T. Preservative and anti-mold agent for paint[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(10): 2949-2952.
- [4] 张明刚, 瞿欣, Winkowski Karen. 一种新型水分散型 IPBC 杀菌剂及其性能[J]. 精细与专用化学品, 2008(9): 15-17.
Zhang M G, Qu X, Karen W. A new water dispersed IPBC bactericide and its properties[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2008(9): 15-17.
- [5] 韩利平, 邵闯, 蒋明亮, 等. IPBC 在溶液及处理材中的紫外光降解特性[J]. 木材科学与技术, 2024, 38(4): 59-65.
Han L P, Shao C, Jiang M L, et al. UV degradation characteristic of 3-iodo-2-propynyl butylcarbamate (IPBC) in solutions and treated wood[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2024, 38(4): 59-65.
- [6] Matencio A, Navarro-Orcajada S, García-Carmona F, et al. Applications of cyclodextrins in food science: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 104: 132-143.
- [7] Stepniak A, Belica-Pacha S, Rozalska S, et al. Study on a host-guest interaction of β -cyclodextrin with tebuconazole in water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 211: 288-293.
- [8] Mangolim C S, Moriwaki C, Nogueira A C, et al. Curcumin- β -cyclodextrin inclusion complex: stability, solubility, characterisation by FT-IR, FT-Raman, X-ray diffraction and photoacoustic spectroscopy, and food application[J]. Food Chemistry, 2014, 153: 361-370.
- [9] Vilanova N, Solans C. Vitamin A palmitate- β -cyclodextrin inclusion complexes: characterization, protection and emulsification properties[J]. Food Chemistry, 2015, 175: 529-535.
- [10] 许丹, 刘建英, 刘玉梅. β -环糊精及其衍生物增加客体分子水溶性的研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(16): 404-411.
Xu D, Liu J Y, Liu Y M. Research progress on increasing the water solubility of guest molecules based on β -cyclodextrin and its derivatives[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(16): 404-411.
- [11] Wang J, Cao Y, Sun B, et al. Physicochemical and release characterisation of garlic oil- β -cyclodextrin inclusion complexes[J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1680-1685.
- [12] 朱伶俐, 周委. 异槲皮苷- β -环糊精包合物的制备及溶解度研究[J]. 生物化工, 2023, 9(3): 72-76.
Zhu L L, Zhou W. Preparation technology and solubility of isoquercitrin- β -cyclodextrin inclusion complex[J]. Biological Chemical Engineering, 2023, 9(3): 72-76.
- [13] 蒋龙伟. 儿茶素/ β -环糊精包合物的制备及其在玉米醇溶蛋白膜中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
Jiang L W. Preparation of catechin/ β -cyclodextrin inclusion complex and application in zein films[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [14] Loftsson T, Hreinsdóttir D, Masson M. Evaluation of cyclodextrin solubilization of drugs[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2005, 302(1-2): 18-28.
- [15] Xu Y, Niu Y, Wu C, et al. Synthesis, characterization, antifungal properties of quaternary ammonium salts derived from natural rosin[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024, 14: 18803-18811.
- [16] 朱梦程, 高思梦, 袁如超, 等. β -环糊精/茶多酚包合物制备及其对涤纶织物的抗菌消臭性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2024, 50(3): 61-68.
Zhu M C, Gao S M, Yuan R C, et al. Preparation of β -cyclodextrin/tea polyphenol inclusion compound and antibacterial/deodorizing performance on polyester composite fabric[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2024, 50(3): 61-68.
- [17] 黄娟, 杨宇, 于海燕, 等. 环糊精超分子自组装包合机制研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(3): 258-268.
Huang J, Yang Y, Yu H Y, et al. Research progress on the inclusion mechanism of cyclodextrin-based supramolecular self-assemblies[J]. Food Science, 2023, 44(3): 258-268.
- [18] 徐晶, 刘欢, 夏光辉, 等. β -环糊精包埋柠檬醛微胶囊工艺优化及其缓释性能[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 82-86.
Xu J, Liu H, Xia G H, et al. Optimized microencapsulation in β -cyclodextrin and sustained-release properties of citral[J]. Food Science, 2014, 35(14): 82-86.
- [19] Narayanan G, Shen J, Matai I, et al. Cyclodextrin-based nanostructures[J]. Progress in Materials Science, 2022, 124: 100869.
- [20] Zhang W, Li X, Yu T, et al. Preparation, physicochemical characterization and release behavior of the inclusion complex of trans-anethole and β -cyclodextrin[J]. Food Research International, 2015, 74: 55-62.
- [21] 李佳淇, 徐国祺, 秦韶山. 纳米 SiO_2 -IPBC 微胶囊的制备及其在橡胶木防霉的应用[J]. 北京林业大学学报, 2022, 44(11): 122-131.
Li J Q, Xu G Q, Qin S S. Preparation of nano- SiO_2 -IPBC microcapsule and its application in mildew resistance of *Hevea brasiliensis*[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2022, 44(11): 122-131.
- [22] Gao S, Liu Y, Jiang J, et al. Physicochemical properties and fungicidal activity of inclusion complexes of fungicide chlorothalonil with β -cyclodextrin and hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 293: 111513.
- [23] Han L, Jiang M, Zhang J, et al. Thermal degradation and product analysis of 3-iodo-2-propyl-butylcarbamate as a wood preservative[J]. Polymers, 2022, 14(21): 4531.
- [24] Huang Y, Gram A, Fang P. UV-degradation of IPBC in natural water sample[J]. Roskilde University: Roskilde, Denmark, 2008: 7-8.
- [25] 何仲贵. 环糊精包合物技术[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008: 104.
He Z G. Cyclodextrin inclusion complex technology[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2008: 104.

(责任编辑 吴娟
责任编辑 曹金珍)