

研究与开发

碘代丙炔基氨基甲酸酯的防腐性能评价

翟 炜, 何深远, 崔爱玲, 程康华

(南京林业大学化学工程学院; 木材保护研究所, 江苏南京 210037)

摘要: 碘代丙炔基正丁基氨基甲酸酯(IPBC)具有较好的杀菌效果,为了提高 IPBC 用于木材保护处理的抑菌性、防腐和防霉性能,合成 4 种 IPBC 衍生物。结果表明,其中 3-碘代-2-丙炔-4-氯苯基氨基甲酸酯(衍生物 1)和 3-碘代-2-丙炔基-3,4-二氯苯基氨基甲酸酯(衍生物 2)的防腐性能优于 IPBC,但差于对照试剂戊唑醇。衍生物 1 的防霉效果优于 IPBC,但略差于对照试剂五氯酚钠;衍生物 2 的防霉效果优于 IPBC 和五氯酚钠。

关键词: 碘代丙炔基正丁基氨基甲酸酯(IPBC); 防腐性; 防霉性

中图分类号: S782.33 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2014)02-0022-04

Decay Resistance of Iodopropargyl Carbamate Derivative

ZHAI Wei, HE Shen-yuan, CUI Ai-ling, CHENG Kang-hua

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University; Wood Protection Research Institute,
Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Iodopropargyl butyl carbamate (IPBC) has demonstrated a great potential in wood preservation. In order to improve the bacteriostasis of IPBC, IPBC was modified by substituting its R group with 4-chlorophenyl, 3,4-dichlorophenyl, 4-p-tolyl and 4-methoxybenzene substituent and as a result obtained four kinds of IPBC derivative. The results showed that the bacteriostasis of 3-Iodo-2-propynyl 3,4-dichlorobenzene carbamate was better than that of IPBC and that of 3-Iodo-2-propynylp-chlorophenyl carbamate was comparable to IPBC. The mold resistance of 3-Iodo-2-propynyl 3,4-dichlorobenzene carbamate was better than IPBC and pentachlorophenol sodium, while the mold resistance of 3-Iodo-2-propynylp-chlorophenyl carbamate was slightly worse than pentachlorophenol but better than IPBC. The results of laboratory decay resistance of two derivatives were better than IPBC, but worse than that of tebuconazole.

Key words: iodopropargyl butyl carbamate (IPBC); decay resistance; mold resistance

对木材进行防腐处理,可以有效延长木制品的使用年限,而铬化砷酸铜(CCA)、季铵铜(ACQ)等传统的木材防腐剂,因含有重金属离子,对环境有一定的污染和危害^[1]。因此,开发新型不含金属离子的水载

有机防腐剂,具有重要意义^[2]。

在有机木材防腐剂开发中,常利用农药中的杀菌剂,碘代丙炔基正丁基氨基甲酸酯(IPBC)是一种新型的氨基甲酸酯类化合物,具有较优的杀菌效果^[3],已应用于油漆、涂料、油墨、皮革等行业中,是目前应用最为广泛的杀菌剂之一^[4],并列入 AWWA (American Wood Protection Association)标准。

为了获得更好的抑菌和防腐效果,笔者对 IPBC 进行了改性,得到了 IPBC 的 4 种衍生物,考察其抑

收稿日期: 2013-04-22; 修改日期: 2014-01-28

基金项目: 林业公益性行业专项“水载型复合有机木材防腐剂的研究与开发”(201104032); 江苏高校优势学科建设工程项目。

作者简介: 翟炜(1986—),男,南京林业大学硕士研究生。

责任作者: 程康华,男,南京林业大学教授。

菌、防腐性和防霉性,以期为新型复合水载木材防腐剂的开发提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试剂 均为分析纯,外购。

有机类试剂:炔丙醇、甲醇、乙醚、石油醚、乙酸乙酯、三乙胺、四氢呋喃、碘代丙炔基正丁基氨基甲酸酯、二月桂酸二正丁基锡、4-氯苯基异氰酸酯、3,4-二氯苯基异氰酸酯、4-甲基苯基异氰酸酯、4-甲氧基苯基异氰酸酯、戊唑醇、五氯酚钠。

无机类试剂:碘、氢氧化钾。

2) 试菌 南京林业大学提供。

① 霉菌:黑曲霉(*Aspergillus niger*),绿色木霉(*Trichoderma viride*)。

② 木腐菌:白腐菌:彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*);褐腐菌:密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*)。

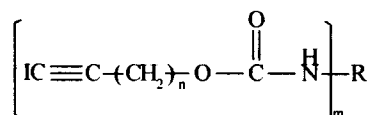
3) 试材 马尾松(*Pinus massoniana*),无虫蛀、无蓝变,含水率8%,上海大不同木业公司提供。

1.2 试验装置

DF-101S型集热式磁力搅拌器;RE-52AA型旋转蒸发仪;1100ESI/MS型质谱仪;BRUKER M-500型核磁共振仪等。

1.3 试验方法

已有研究证明^[5],IPBC中具有杀菌效果的基团为:



其中, n 和 m 均 <3 ,R基团是具有取代基或者无取代基的碳原子数 <20 的烷基、芳基或者芳烷基。在保留IPBC原有杀菌基团的前提下,将R基团分别替换为:4-氯苯基、3,4-二氯苯基、4-甲基苯基和4-甲氧基苯基^[6],合成得到4种IPBC的衍生物。

1.3.1 合成工艺

1) 首先,参照文献[7]进行中间体碘代炔丙醇的合成,并用核磁共振和质谱检测,证明合成的化合物是目标中间体。

2) 4种衍生物的合成

参考文献[8],合成衍生物1:3-碘代-2-丙炔基-4-

氯苯基氨基甲酸酯(1);衍生物2:3-碘代-2-丙炔基-3,4-二氯苯基氨基甲酸酯(2)。

参照文献[9],合成衍生物3:3-碘代-2-丙炔基-4-甲基苯基氨基甲酸酯(3);衍生物4:3-碘代-2-丙炔基-4-甲氧基苯基氨基甲酸酯(4)。

经核磁共振和质谱检测,证明合成的物质是本研究的目标产物。

1.3.2 防腐、防霉处理工艺

1) 防腐处理 参照LY/T 1283-2011《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》,将试材加工成规格为50 mm×20 mm×5 mm(纵向×径向×弦向,顺纹方向)的试件,将已烘至恒重的试件浸没于处理剂中,在真空干燥器中真空(0.01 MPa)浸注处理30 min后取出,擦去试样表面浮液,备用。

试件共192块,参照文献[10],选择各处理剂的载药量和质量分数。

2) 防霉处理 参照GB/T 18261-2000《木材防腐剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》,将试材加工成规格为20 mm×20 mm×10 mm(纵向×径向×弦向,顺纹方向)的试件,采用冷浸法处理,在常温常压下,将试样浸渍于处理剂中3 min后取出,擦掉表面水分,备用。

试件共192块。参照文献[11],设定防霉性能检测用各处理剂的质量分数。

1.4 性能检测

1) 抑菌性 采用纸片扩散法^[12],先将IPBC及其4种衍生物,分别用乙酸乙酯配成4种质量分数(1.0%、1.5%、2.0%、2.5%)的溶液,再在无菌条件下将滤纸片浸泡到药液中,待吸收均匀后,平置于已接种试菌的培养皿上,在28℃恒温恒湿培养箱中放置48 h后,测量抑菌圈直径,取平行3片的平均值作为检测结果。

2) 防腐性能 参照LY/T 1283-2011《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》进行检测。

3) 防霉性能 参照GB/T 18261-2000《木材防腐剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》进行检测。

2 结果与讨论

2.1 IPBC及其衍生物的抑菌性

以IPBC为对照药剂,IPBC及其4种衍生物的抑菌性检测结果,列于表1。

表 1 目标化合物的抑菌性

Tab. 1 Bacteriostasis of target compounds

试剂类别	质量分数/%	抑菌圈直径/mm			
		彩绒革盖菌	密粘褶菌	黑曲霉	绿色木霉
IPBC	1.0	30	23	18	14
	1.5	32	29	39	17
	2.0	33	34	40	28
	2.5	36	35	无菌丝	35
衍生物 1	1.0	30	20	26	16
	1.5	33	24	32	18
	2.0	39	30	41	22
	2.5	39	34	无菌丝	26
衍生物 2	1.0	36	25	38	19
	1.5	38	30	41	20
	2.0	38	33	无菌丝	24
	2.5	39	37	无菌丝	25
衍生物 3	1.0	—	—	—	—
	1.5	—	—	—	—
	2.0	—	—	—	—
	2.5	—	—	—	—
衍生物 4	1.0	—	—	—	—
	1.5	—	—	—	—
	2.0	—	—	—	—
	2.5	—	—	—	—

注：—表示无抑菌效果，直径≤10 mm 表示弱抑菌性，10~20 mm 为中等抑菌性，≥20 mm 表示强抑菌性^[13]。

由表 1 可以看出，衍生物 3、4 对霉菌和木腐菌均无抑制作用；IPBC 和衍生物 1、2 的抑菌效果，均随着药液质量分数的增加而增强，且其对白腐菌的抑制效果优于褐腐菌；对黑曲霉的抑制效果强于绿色木霉。

分析原因：微生物体内的各种呼吸氧化作用，均需酶的催化，其中起重要作用的多种脱氢酶系中都含有巯基(—SH)，是许多脱氢酶活性部位不可缺少的活性基因。如果药剂与—SH 发生反应，可大大降低脱氢酶的活性，抑制菌体的呼吸氧化作用，进而抑制微生物的生长^[7]。

5 种试剂中，均含有能与—SH 发生反应的碳碳三键，与—SH 发生亲核加成反应，降低碳碳三键上的电子云密度，可有效加快反应速率。氯原子作为一种吸电子基，分散了炔基上的电子云分布。衍生物 2 的苯环上含有 2 个氯原子，炔基上的电子云密度最低，最容易和—SH 发生反应。因此，衍生物 2 的抑菌效果优于衍生物 1 和 IPBC。

衍生物 3、4 苯环上的甲基及甲氧基是一种供电子基，其作用是加大碳碳三键上的电子云密度，反而

阻碍了碳碳三键与—SH 之间的反应，因此，没有抑菌作用。

衍生物 1、2 对白腐菌的抑制效果优于褐腐菌，对黑曲霉的抑制效果强于绿色木霉，其原因有待今后深入研究。衍生物 1、2 的抑菌性较优，因此，进行其防腐和防霉性能的检测。

2.2 IPBC 及其衍生物的防腐性能

选用有机木材防腐剂戊唑醇作为对照药剂，处理材的室内防腐性能的检测结果列于表 2。

表 2 处理材的室内防腐性能

Tab. 2 Decay resistance of samples

处理材类别	药剂质量分数/%	彩绒革盖菌			密粘褶菌		
		载药量/(g·m ⁻³)	质量损失率/%	耐腐等级	载药量/(g·m ⁻³)	质量损失率/%	耐腐等级
		质量	耐腐	质量	耐腐	质量	耐腐
处理材	0.042	200.6	11.1	Ⅱ	203.7	10.2	Ⅱ
	戊唑醇 0.059	298.0	5.6	I	305.3	6.7	I
对照材	0.082	399.8	2.4	I	408.0	1.7	I
	0.099	504.9	0.9	I	497.5	0.6	I
处理材	0.042	198.5	16.4	Ⅱ	201.6	16.8	Ⅱ
	IPBC 0.061	300.4	12.2	Ⅱ	297.4	13.3	Ⅱ
处理材	0.084	403.2	11.2	Ⅱ	396.9	12.4	Ⅱ
	0.094	495.9	9.4	I	505.3	8.2	I
衍生物 1	0.043	205.3	14.1	Ⅱ	204.3	14.6	Ⅱ
	0.061	297.4	11.2	Ⅱ	302.0	11.4	Ⅱ
处理材	0.079	393.0	8.7	I	397.0	10.2	Ⅱ
	0.104	504.4	5.2	I	496.6	7.4	I
处理材	0.038	194.8	12.5	Ⅱ	191.9	13.9	Ⅱ
	衍生物 2 0.064	307.2	10.4	Ⅱ	304.0	11.3	Ⅱ
处理材	0.081	401.0	7.9	I	392.9	8.4	I
	0.103	499.6	4.6	I	507.3	5.3	I

表 2 显示，衍生物 1、2 处理材的质量损失率，均随着处理剂质量分数的增加而减小，其防腐性能均优于 IPBC，但略差于戊唑醇。

衍生物 2 的防腐性能优于衍生物 1，二者对彩绒革盖菌的抑制效果均优于密粘褶菌，原因有待于进一步研究。

2.3 IPBC 及其衍生物的防霉性能

以五氯酚钠作为对照药剂，各处理材的防霉性能检测结果见表 3。

由表 3 可知，处理材的被害值均随着吸药量的增加而降低。衍生物 1 的防霉性能优于 IPBC，略差于对照试剂五氯酚钠；衍生物 2 的防霉性能优于 IPBC 和五氯酚钠；衍生物 1 和 2 对黑曲霉的防治效果优于绿色木霉。原因有待于进一步研究。

表3 处理材的防霉性能
Tab.3 Mold resistance of samples

处理材类别	药剂质量分数/%	黑曲霉			绿色木霉		
		吸药量/(g·m ⁻²)	感染面积	被害值	吸药量/(g·m ⁻²)	感染面积	被害值
五氯酚钠对照材	0.1	0.54	1/2~3/4	3	0.53	1/2~3/4	3
	0.5	2.58	1/4~1/2	2	2.19	1/4~1/2	2
	1.0	3.63	<1/4	1	3.72	<1/4	1
	1.5	4.94	0	0	4.91	0	0
IPBC处理材	0.1	0.53	1/2~3/4	3	0.51	1/2~3/4	3
	0.5	2.61	1/4~1/2	2	2.21	1/2~3/4	3
	1.0	3.71	1/4~1/2	2	3.69	1/2~3/4	3
	1.5	4.99	<1/4	1	4.60	1/4~1/2	2
衍生物1处理材	0.1	0.51	1/2~3/4	3	0.53	1/2~3/4	3
	0.5	2.52	1/4~1/2	2	2.20	1/2~3/4	3
	1.0	3.61	<1/4	1	3.29	1/4~1/2	2
	1.5	4.87	0	0	4.81	<1/4	1
衍生物2处理材	0.1	0.59	1/4~1/2	1	0.51	1/4~1/2	2
	0.5	2.60	<1/4	0	2.17	<1/4	1
	1.0	3.72	0	0	3.35	<1/4	1
	1.5	4.71	0	0	4.84	0	0

3 结论

1) 衍生物1、2对木腐菌和霉菌均有抑制作用,而衍生物3、4则均无抑制作用。衍生物1和2对白腐菌的抑制效果优于褐腐菌,对黑曲霉的抑制效果优于绿色木霉。

2) 衍生物1和2的防腐性能均优于IPBC,但差于戊唑醇。二者对彩绒革盖菌的抑制效果均优于密粘褶菌。衍生物1的防霉性能优于IPBC,略差于五氯酚钠;衍生物2的防霉性能优于IPBC和五氯酚钠。二者对黑曲霉菌的抑制效果均优于绿色木霉菌。

3) 在本试验中,衍生物1和2处理材的载药量约为400 g/m³时,防腐性能较优;衍生物1的质量分

数为1.5%,衍生物2的质量分数为1%时,防霉性能较优。

4) 今后有待进一步对衍生物1、2的水载型木材防腐剂合成进行研究。

参考文献:

- [1] 曹金珍. 国外木材防腐技术和研究现状[J]. 林业科学, 2006, 42(7): 120-126.
- [2] 程康华, 朱昆, 翟炜. 一种水载型有机木材防腐剂的制备及其性能研究[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(2): 76-81.
- [3] 许林林, 张斌, 浦敏. 新型防腐剂IPBC之制备和应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2004(5): 73-76.
- [4] 张明刚, 瞿欣, Winkowski Karen. 一种新型水散型IPBC杀菌剂及其性能[J]. 研发前沿, 2008, 16(9): 15-17.
- [5] William S. Urethanes of 1-halogen substituted alkynes: US, 3,923,870[P]. 1975-12-02.
- [6] 刘长令. 世界农药大全杀菌剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 150-154.
- [7] Mikko Passiniemi, Ari M P Koskinen. Asymmetric synthesis of Pachastrissamine (Jaspine B) and its diastereomers via g3-allylpalladium intermediates [J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2011(9), 1774-1783.
- [8] Kusaba, Tomoyuki. An iodopropargyl carbamate derivative, a method for its production and fungicidal composition containing it as an active ingredient; EP0257888A2[P]. 1987-08-07.
- [9] Takahashi Junya. A fungicidal composition containing an iodopropargyl carbamate; EP, 0258030A2[P]. 1987-08-25.
- [10] 李晓文. 三唑类木材防腐剂防腐和抗流失性能的研究[D]. 北京: 中国林业科学院, 2009.
- [11] 黄涛. 苯并咪唑类化合物的合成及防腐性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2012.
- [12] 张玲. 银杏树木提取物对木材防腐作用的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.
- [13] 中华人民共和国卫生部. 消毒技术规范[S]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2006.

(责任编辑 张一萍)

行业简讯

2013年顺德家具出口超10亿美元

据海关统计,2013年顺德出口家具及其零部件(简称“家具”)达10.5亿美元,比2012年增长14.5%。家具的月度出口额均在8000万美元以上,12月份更是创历史出口值新高。

其中,民营家具企业出口的家具额6.8亿美元,同比增长19.4%,占顺德家具出口总值的65.2%;外资企业出口3.6亿美元,同比增长6.3%,占34.8%。

2013年顺德家具的主要出口市场仍然是欧盟、

美国和东盟。其中对欧盟出口2.5亿美元,同比增长17.4%;对美国出口1.9亿美元,同比增长6.81%;对东盟出口1亿美元,同比增长22.2%。

新兴市场中,对中东17国的出口超过1.6亿美元,同比增长19.7%;对非洲出口7393万美元,同比增长37%;对南美洲出口7224万美元,同比增长1.7%;对澳大利亚出口3358万美元,同比增长2.6%;对俄罗斯联邦出口2035万美元,同比增长15.3%。

张一萍摘编