

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

E21B 25/08 (2006.01)

C09K 8/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02103115.0

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1322222C

[22] 申请日 2002.1.31 [21] 申请号 02103115.0

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 31 [33] JP [31] 24145/2001

[73] 专利权人 独立行政法人海洋研究开发机构

地址 日本神奈川

[72] 发明人 益井宣明 出口茂 辻井薰

掘越弘毅

[56] 参考文献

US5482123A 1996. 1. 9

US3975280A 1976. 8. 17

US6164388A 2000. 11. 26

CN1137220A 1996. 12. 4

审查员 宫剑虹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 王 杰

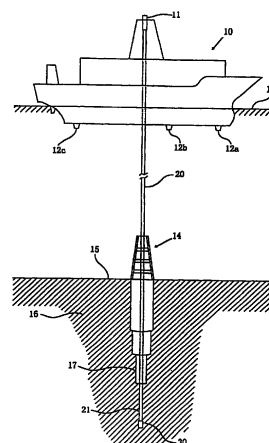
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 4 页

[54] 发明名称

地壳岩心样品的取心方法和在该方法中采用的  
抗菌聚合物凝胶和凝胶材料

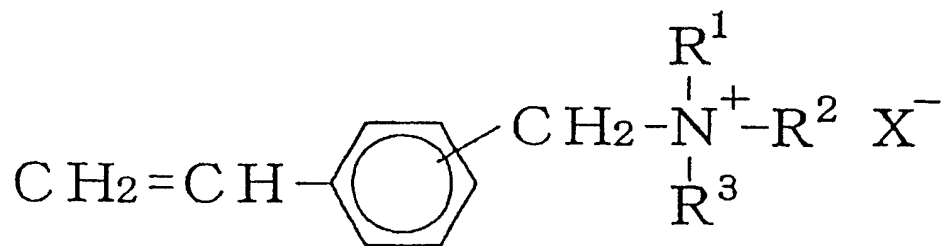
[57] 摘要

本发明提供了一种取得地壳岩心样品的方法，其中，地壳岩心样品是以用抗微生物聚合物凝胶涂敷的状态取得的，所述凝胶是由抗微生物单体聚合获得的聚合物形成的。优选抗微生物单体为季铵盐化合物，聚合物包含由抗微生物单体得到的组分，其比例为 1 - 10 摩尔%。而且，适用于在取得地壳岩心样品时使用的抗微生物聚合物凝胶和粉末凝胶材料包含通过使抗微生物单体进行聚合而获得的聚合物，该凝胶用于在通过对地壳进行钻孔而取得地壳岩心样品时涂布地壳岩心样品。



1. 一种提取地壳岩心样品的方法，包括对地壳进行钻孔，其中，地壳岩心样品是以用抗微生物聚合物凝胶涂敷的状态取得的，所述凝胶是由抗微生物单体聚合获得的聚合物形成的，其中所述抗微生物单体是季铵盐化合物或磷盐化合物。

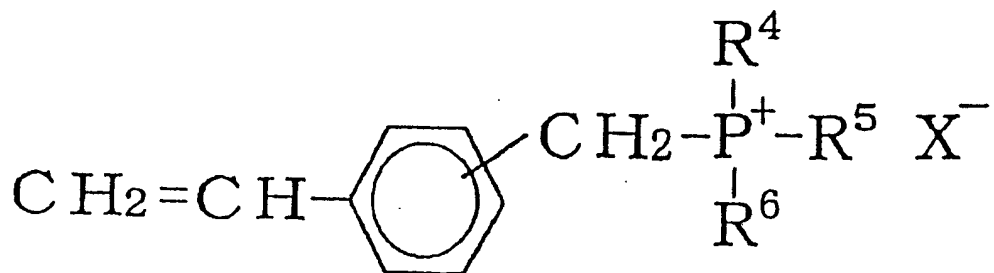
2. 根据权利要求1的方法，其中，季铵盐化合物为至少一种由通式(1)表示的芳族化合物，丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐化合物，甲基丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐化合物，丙烯酰氧基-烷基吡啶鎓盐化合物和甲基丙烯酰氧基-烷基吡啶鎓盐化合物，  
通式(1)：



其中， $\text{R}^1$ 为具有1-18个碳原子的直链或支链烷基， $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 为甲基， $\text{X}^-$ 为卤离子。

3. 根据权利要求1的方法，其中，磷盐化合物为以下通式(2)表示的芳族化合物：

通式(2)：



其中， $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 可相同或不同，彼此独立地为具有1-18个碳原子的直链或支链烷基， $X^-$ 为卤离子。

4. 根据权利要求1-3任一项的方法，其中，形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物包含由抗微生物单体得到的组分，其比例为1-10摩尔%。

5. 根据权利要求1-3任一项的方法，其中，形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物为亲水聚合物。

6. 根据权利要求4的方法，其中，形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物为亲水聚合物。

7. 根据权利要求5的方法，其中，形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物为由抗微生物单体与丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 $N,N'$ -亚甲基二丙烯酰胺和 $N,N'$ -亚甲基二甲基丙烯酰胺中的至少一种获得的共聚物。

8. 根据权利要求6的方法，其中，形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物为由抗微生物单体与丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 $N,N'$ -亚甲基二丙烯酰胺和 $N,N'$ -亚甲基二甲基丙烯酰胺中的至少一种获得的共聚物。

9. 适用于在取得地壳岩心样品时使用的抗微生物聚合物凝胶，其包含通过使抗微生物单体进行聚合而获得的聚合物，其中所述抗微生物单体是季铵盐化合物或磷盐化合物，并且其中，所述凝胶用于在通过对地壳进行钻孔而取得地壳岩心样品时涂布地壳岩心样品。

10. 一种适用于在取得地壳岩心样品时使用的粉末凝胶材料，通过向其中加入水可形成抗微生物聚合物凝胶，其中该抗微生物聚合物凝胶用于在通过对地壳进行钻孔而取得地壳岩心样品时涂布地壳岩心样品，并且所述凝胶是由抗微生物单体聚合获得的聚合物形成的，其中所述抗微生物单体是季铵盐化合物或磷盐化合物。

## 地壳岩心样品的取心方法和在该方法中采用的 抗菌聚合物凝胶和凝胶材料

### 技术领域

本发明涉及一种地壳岩心样品的取心方法，该方法例如可用于对地壳岩心中的地壳内微生物进行研究，本发明还涉及在该方法中采用的抗微生物聚合物凝胶和凝胶材料。

### 背景技术

近年来，有关地壳内部的研究取得了很大的进展，并且也有关于地壳内部在一定深度的高温和高压环境下存在地下微生物的报导。根据对在由这些地下微生物组成的地下微生物圈中的地壳内微生物进行的研究，有可能存在重大的未知的不确定性，例如，如何解释在很深的地质环境中材料转化和物质转移的作用，进而，解释在原始地球上生命的起源和其进化，或者药物与新型材料的发展。

可采用相对容易的方法取得地壳岩心样品，例如通过浮式钻井船在海底的地壳上进行钻孔，从深度更接近地幔的地壳中取得。作为采用浮式钻井船进行钻孔的方法的实例，已知有提升式钻孔法。在该方法中，采用设于其尖端的钻头，使由浮式钻井船延伸至海底的钻杆旋转以对地壳进行钻孔，同时，向钻头中加入循环流体如钻孔泥浆或海水，其中，根据被钻孔的地壳的条件来调节循环流体的比重、粘度、化学组成等。

由于在取心操作过程中来自外部的影响，如由于与循环流体进行接触，使得由该方法获得的地壳岩心样品很可能失去原始的状态。在此情形下，有可能造成所取得的地壳岩心样品对各种研究目的来说均不具备可利用的价值。

为了解决这一问题，US 专利 5,482,123 公开了一种方法，在该

方法中，当对地壳岩心样品取心时，在其表面上涂布上非侵入性的凝胶，从而获得其物理结构免受外部因素影响的地壳岩心样品。

但是，在该方法中，又存在这样一种可能性，即外来的异种微生物可能会穿透岩心样品表面上的凝胶涂层进入凝胶涂层的内部，从而附着于地壳岩心样品上。附着的外来微生物然后可能在地壳岩心样品的表面上或其内部生长。

在处理形成表面涂层的凝胶时，很难防止凝胶不被该微生物污染，这是因为该微生物不可避免地粘附于凝胶上。

由于上述原因或其它原因造成的外来的异种微生物污染过的地壳岩心样品均不宜用于对地壳内微生物的研究中。

如上所述，根据地壳岩心样品的常规取心方法，对抗由于外来的异种微生物混合或其生长所致的微生物污染的措施还是不充分的。因此，由该方法取得的地壳岩心样品所存在的问题是该样品不能完全适用于对地壳内微生物的研究。

## 发明内容

基于上述问题，本发明的目的是提供一种不存在外部微生物污染的可能性的方法，该方法能够取得适用于对地壳内微生物进行研究的的地壳岩心样品。

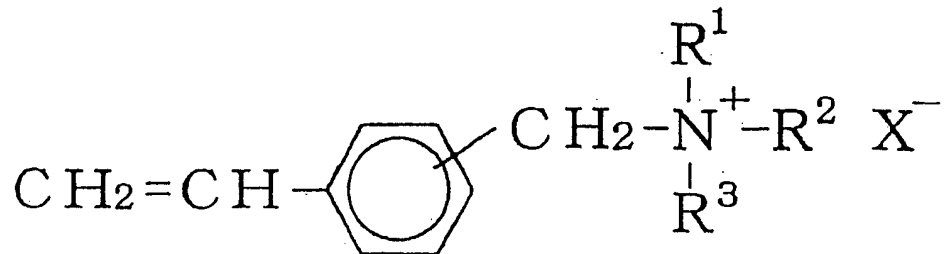
本发明的另一个目的是提供了一种用于该方法中的抗微生物聚合物凝胶和其所采用的凝胶材料。

按照本发明，提供了一种提取地壳岩心样品的方法，包括对地壳进行钻孔，其中，地壳岩心样品是以用抗微生物聚合物凝胶涂布的状态取得的，所述凝胶是由抗微生物单体聚合获得的聚合物而形成的。

在该方法中，用于获得形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物的抗微生物单体可优选为季铵盐化合物，该季铵盐化合物可优选为至少一种由通式(1)表示的芳族化合物，丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐化合物，甲基丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐化合物，丙烯酰氧基-烷基吡啶

鎓盐化合物和甲基丙烯酰氧基-烷基吡啶鎓盐化合物。

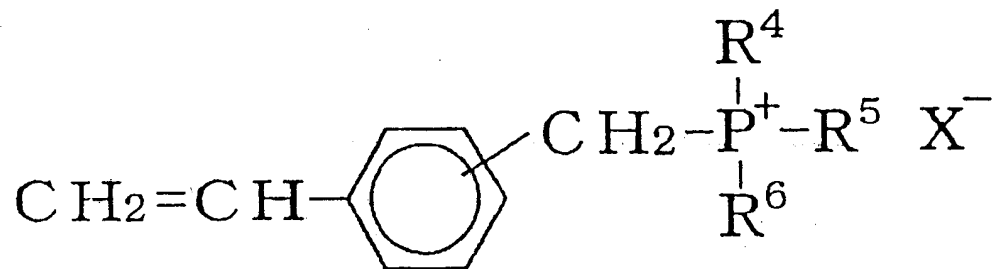
通式(1):



其中,  $\text{R}^1$  为具有 1-18 个碳原子的直链或支链烷基,  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  为甲基,  $\text{X}^-$  为卤离子。

另外, 用于获得形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物的抗微生物单体还可以是磷盐化合物。在此情形下, 磷盐化合物可优选为以下通式(2)表示的芳族化合物:

通式(2):



其中,  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  可相同或不同, 彼此独立地为具有 1-18 个碳原子的直链或支链烷基,  $\text{X}^-$  为卤离子。

形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物也可优选包含由抗微生物单体得到的组分, 其比例为 1-10 摩尔%。

另外, 形成抗微生物聚合物凝胶的聚合物可优选为亲水聚合物, 并可由抗微生物单体与丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基二甲基丙烯酰胺中的至少一种获得的共聚物。

按照本发明, 还提供了一种适用于在取得地壳岩心样品时使用的抗微生物聚合物凝胶, 其包含通过使抗微生物单体进行聚合而获得的聚合物, 其中, 该凝胶用于在通过对地壳进行钻孔而取得地壳

岩心样品时涂布地壳岩心样品。

按照本发明，还提供了一种适用于在取得地壳岩心样品时使用的粉末凝胶材料，通过向其中加入水可形成抗微生物聚合物凝胶，其中，该抗微生物聚合物凝胶用于在通过对地壳进行钻孔而取得地壳岩心样品时涂布地壳岩心样品。

按照如上所述取得地壳岩心样品的方法，通过对地壳钻孔取出的地壳岩心处于其整体上被抗微生物聚合物凝胶涂布的这样一种状态，从而可以充分而有效地防止外来微生物进行微生物污染，即使抗微生物聚合物凝胶被侵入时，也能抑制外来微生物的生长。此外，该抗微生物聚合物凝胶自身不会被任何微生物污染。

由于抗微生物聚合物凝胶是一种由聚合物组成的高分子材料，并且由抗微生物单体形成的抗微生物组分构成其分子结构的一部分，因此可防止抗微生物组分的分离和溶出。因此，所获得的地壳岩心样品不会被抗微生物组分污染，从而所述地壳岩心样品的生态系统得到充分保护，进而，抗微生物聚合物凝胶的抗微生物活性或抗微生物性能在很长的时间内都是非常稳定的。

此外，抗微生物聚合物凝胶为亲水性凝胶，从而使凝胶与地壳岩心样品表面有很好的亲合性，从而可得到良好的涂层性能。

另外，适用于在取得地壳岩心样品时使用的粉末状凝胶材料可以极其容易地提供抗微生物聚合物凝胶，并且其重量轻，从而从实际使用的角度看非常便于货运和贮藏。

### 附图说明

结合附图，通过以下的说明书描述及权利要求书可更清楚地理解本发明的上述目的和其它目的、特点和优点，其中：

图 1 部分图示说明了使用浮式钻井船进行水下地壳取心操作的状态；

图 2 为说明构造单元的详细情况的部分剖面图，所述单元包括提升管 20，以及主管 22 的一段，通过它们，钻杆 21 沿管的轴向延伸；



图 3 为说明在开始对海底进行钻孔之前钻杆和钻头的剖面图，部分图示出沿管的轴向的剖面；

图 4 为说明在开始对海底进行钻孔之后钻杆和钻头的剖面图，部分图示出沿管的轴向的剖面；

图 5 为说明在对海底进行钻孔过程中钻杆和钻头的剖面图，部分图示出沿管的轴向的剖面；和

图 6 为说明用抗微生物聚合物凝胶涂布的地壳岩心样品的与桶的轴向垂直方面的剖面图。

### 具体实施方式

以下详细描述本发明。

作为取得地壳岩心样品的钻孔方法的实例，首先参考附图描述提升式钻孔法。

图 1 说明了如下的情形：采用提升式钻孔法，用浮式钻井船对海底地壳进行钻孔。

在该钻孔方法中，通过设置于海面 13 上的浮式钻井船 10 上的提升式钻孔系统进行钻井操作。在提升式钻孔系统中，设置由浮式钻井船 10 向下延伸至海中的提升管 20，在该提升管 20 内设置钻杆 21。将钻杆 21 设置成使其上端与顶部驱动器 11 相连，所述驱动器 11 为一种位于浮式钻井船 10 上的旋转驱动机构，并且钻杆 21 的下部通过防喷器 14 进入地壳 16 中。钻头 30 设置在钻杆 21 的下端。

浮式钻井船 10 通常备有自动船位固定系统，其是由相应的多个设置于船底部的推进器 12a, 12b 和 12c 构成的，例如使用人造卫星的差分全球定位系统 (DGPS) 等定位。按照该自动船位固定系统，船的位置可保持在很小的半径范围内，在海底表面 15 中的钻孔作为中心图，而不受风甚至开放海域中的水流的影响。

钻头 30 通过顶部驱动器 11 借助于钻杆 21 而旋转，从而从地壳 16 的表面上钻进，钻杆 21 的下端向下进入地壳 16 的内部。此时，将由钻孔泥浆、海水或其他类似物组成的循环流体经提升管 20 加至钻

头 30 中。多个长度不同的套管 17 设置在防喷器 14 的下端，它们根据钻孔的深度而被插入，从而防止钻孔的壁表面落下。参考数字 15 表示地壳的表面(海底表面)。

在防喷器 14 中设置用于缓减压力的多个安全阀，并且，钻孔内的压力通过这些安全阀进行控制，从而控制地壳内高压烃气体、间隙水等的迅速喷出，以确保连接进行安全钻孔操作。

图 2 为说明提升管 20 构造的剖面图，其中，设有钻杆 21。

如图 2 所示，提升管 20 为由主管 22 和设置在主管 22 中的钻杆 21 组成的双管结构构成的。通过钻杆 21 内部的流动路径 24 来提供循环流体，而且将岩心取样系统等导向钻孔。另一方面，由在主管 22 与钻杆 21 间形成的环状流动路径 25 界定出循环流动路径，通过该路径，循环流体返回浮式钻井船 10。

更具体地说，循环流体加至钻头 30 中，在钻孔内部由其下部的顶部排出，然后通过环状流动路径 25 循环。该循环流体为这样一种流体，其比重、粘度、化学组成等例如按照地壳的地质学进行调节。作为循环流体，可采用例如通过将各种得自钻孔位置的物质混合到钻孔泥浆中而获得的流体。

此外，根据需要，主管 22 和钻杆 21 的必要长度和其长度的增加实际上通过连续连接大量的相应部件来实现。参考数字 27 和 28 分别表示压进主流管线和管线夹具。

上述提升式钻孔法具有如下所述的优点，因而其是一种能够稳定地进行钻孔操作的方法。

(1) 除去钻孔岩屑：

在钻孔底部收集到的钻孔岩屑通过由钻头 30 喷出的循环流体，经环状流动路径 25，而被传送至浮式钻井船 10 上。

(2) 保护和稳定钻孔的壁表面：

由钻头 30 喷出的循环流体中的粘性组分附着于钻孔的壁表面上，形成薄膜状保护膜 18(参见图 5)，从而防止钻孔中的壁表面落下。

提高循环流体组合物的比重，从而可实现相对于在极深深度中的地层压力的压力平衡，并起到防止地层中的流体穿透进入钻孔中的作用。

(3) 冷却和润滑钻头：

钻头 30 通过循环流体与其表面接触而被冷却，从而防止其被逐渐升高的地壳热量过度加热，并在钻头 30 与地壳间实现润滑作用，从而使钻头 30 中的摩擦度降低，以减少钻头 30 的摩擦蚀损。

(4) 对包含于循环流体中并被送至浮式钻井船 10 中的钻孔岩屑的构成物质等进行连续的分析 and 检测，从而易于确认和把握就在钻孔时刻的地壳的地质学条件。

由以上的事实可以理解，用于钻进地壳 16 的钻杆 21 和钻头 30 需要允许由其顶部加入和排出循环流体，并且优选使用在沿旋转轴方向的中心部分具有开口的所谓的取心钻头。

实际上采用的取心样品系统的具体实例可提及：具有作为内桶的，标准旋转岩心桶 (RCB)、水压活塞岩心桶 (HPCB)、马达驱动岩心桶 (MDCB)、压力岩心桶等的那些系统。按照地壳的地质条件适当地使用这些系统。

以下具体描述本发明的地壳岩心样品的取心方法，其按照提升式钻孔法，利用标准旋转岩心桶 (RCB) 进行。

图 3-5 为说明在钻井操作过程中钻杆和钻头状态的剖面图。图 3 说明在开始钻孔之前的状态，图 4 说明在开始钻孔之后的状态，而图 5 为钻孔已有进展下的状态。

在该实施方案中的岩心取样系统中，在构成钻杆 21 的外桶 23 中设置一个管状的内桶 40，并且，钻头 30 设置于外桶 23 的顶部。

在钻头 30 中，在下端表面处形成多个半球形的切割器，它们向下突出，从而设置于外桶 23 下端表面的外周方向上，并且，在每一切割器上固定切割元件 31。内桶 40 的下端构造成在被切割器包围的

位置上具有开口。

钻头 30 的切割元件 31 被固定，其固定的状态为通过其旋转而引出的部位的最内侧外周表面略微地位于内桶 40 的内周边的内侧。

在内桶 40 的下端处，设置盘状的凝胶喷射元件 42，其设置的状态为保持液体密封性，以通过环状密封元件 41 封闭其开口，并可在内桶 40 内部和相对于内桶 40 在垂直方向上移动。

在凝胶喷射元件 42 中，形成凝胶喷射孔 48，其垂直地延伸以使内桶 40 的内部与其外部联通。进而，在垂直方向上可移动地设置用于打开和关闭凝胶喷射元件 42 的开关阀机构 45。更具体地说，开关阀机构 45 是通过设置于凝胶喷射元件 42 的内表面一侧上的阀元件 44 构成的，连杆 43 垂直地通过凝胶喷射元件 42 滑动插入，而工作盘 46 设置于连杆 43 的下端，并位于凝胶喷射元件 42 的外表面一侧（下表面侧）。连杆 43 的长度大于凝胶喷射元件 42 的垂直厚度。以下将描述的抗微生物聚合物凝胶 47（以下称之为“抗微生物凝胶”）填充于内桶 40 的内部。

如图 3 所示，在该岩心样取系统中，在刚开始钻孔操作之前，钻头 30 并未到达地壳的表面 15，从而在开关阀机构 45 中的连杆 43 突出于凝胶喷射元件 42 的下表面，并且通过填充于内桶 40 内部的抗微生物凝胶 47 的压力，阀元件 44 压向凝胶喷射元件 42 的上表面，以关闭凝胶喷射孔 48。结果，抗微生物凝胶 47 不会向外喷射。

然后，如图 4 所示，当开始对地壳 16 进行钻孔时，外桶 23 和内桶 40 均在旋转下由地壳表面 15 向下运动，从而设置于连杆 43 下端上的工作盘 46 由地壳表面 15 向上推动，从而使阀元件 44 通过连杆 43 从凝胶喷射元件 42 的内表面（上表面）脱离，以打开凝胶喷射孔 48。结果，内桶 40 内部变成与其外部联通的状态，从而内桶 40 内的抗微生物凝胶 47 通过凝胶喷射孔 48 喷出。

随着钻孔过程的进行，在钻孔的同时，外桶 23 和内桶 40 均如图 5 所示向下运动。但是，相对于内桶 40，开关阀机构 45 在内桶 40 内向上移动，同时保持在凝胶喷射元件 42 中的凝胶喷射孔 48 已联

通的状态。

由于在钻头 30 中切割元件 31 旋转而形成的柱形岩心部分 P 的外周表面稍位于内桶 40 的内周内，在柱形岩心部分 P 的外周壁表面与内桶 40 的内周壁表面之间限定出窄的环形空间 G。结果，柱形岩心部分 P 通过环形空间 G 处于包含于内桶 40 中的状态。

也就是说，在钻孔过程中，随着外桶 23 和内桶 40 相对于柱形岩心部分 P 向下移动，通过形成其周边的切割而逐渐形成的柱形岩心部分 P 通过钻头 30 中的中心开口进入内桶 40 的内部。

进入内桶 40 中的柱形岩心部分 P 通过断裂而取出，而这种断裂的部分作为地壳岩心样品与内桶 40 一起经钻杆 21，通过导线等回收于浮式钻井船 10 上。

如上所述，借助于向下运动的切割器进行钻孔，柱形岩心部分 P 逐渐形成。在该钻孔过程中，凝胶喷射元件 42 与逐渐形成的柱形岩心部分 P 一起相对地进入内桶 40 内，同时保持其凝胶喷射孔 48 借助于开关机构 45 已联通的状态。因此，填充于内桶 40 内部的抗微生物凝胶 47 通过凝胶喷射孔 48 在环形空间 G 中喷射并附着于逐渐形成的柱形岩心部分 P 的外周表面上。如图 6 所示，以此方式形成了处于用抗微生物凝胶 36 涂布地壳岩心 37 的外表面这样一种状态下的地壳岩心样品 35。

由于抗微生物凝胶 47 被加至以上述方式从其上端逐渐形成的柱形岩心部分 P 中，因此附着于柱形岩心部分 P 的抗微生物凝胶 47 基本上不会受到通过内部流动路径 24 加至钻头 30 中的循环流体的影响。此外，由于凝胶具有像果酱一样的流动性，因此抗微生物凝胶 47 也覆盖了当柱形岩心部分 P 断裂时的其末端表面。因此，地壳岩心样品 35 完全被抗微生物凝胶 47 涂布。

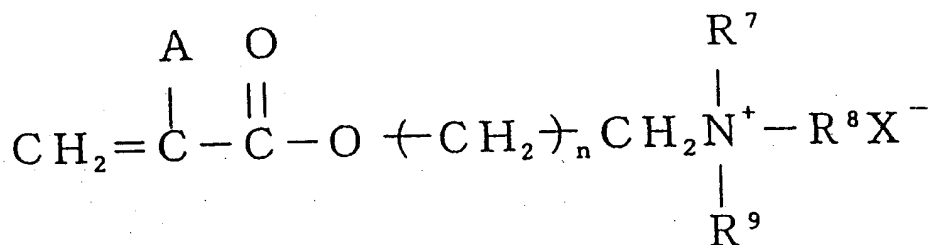
本发明的特点在于，由通过使抗微生物单体进行聚合而获得的聚合物组成的抗微生物凝胶可用于如上所述地壳岩心样品的取样方法中。形成这种抗微生物凝胶的聚合物为像果酱一种的高粘度流体。

作为用于获得形成抗微生物凝胶的聚合物的抗微生物单体，可

采用具有可聚合官能团的化合物，所述官能团具有不饱和的双键，在其分子中具有抗微生物原子团。作为此类化合物的实例，可采用具有不饱和双键的季铵盐化合物和具有不饱和双键的磷盐化合物。

具体而言，可优选采用一种或多种选自下述的化合物：由通式(1)表示的季铵盐化合物，由通式(3)表示的丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐化合物和甲基丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐化合物，和由通式(2)表示的芳族磷盐化合物。

通式(3)



其中， $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 彼此可相同或不同，独立地表示具有1-16个碳原子的直链或支链的烷基， $\text{X}^-$ 表示卤离子， $\text{A}$ 表示氢原子或甲基。

抗微生物单体的具体的优选实例可提及由通式(1)表示的抗微生物单体的具体实例，可以为乙烯基苄基二甲基正辛基铵盐、乙烯基苄基二甲基正癸基铵盐、乙烯基苄基-二甲基-正十二烷基铵盐和乙烯基苄基二甲基正十六烷基铵盐。

可提及的由通式(2)表示的抗微生物单体的具体实例为乙烯基苄基三正丁基磷盐，乙烯基苄基三正辛基磷盐，乙烯基-苄基三正癸基磷盐和乙烯基苄基三正十二烷基磷盐。

可提及的由通式(3)表示的抗微生物单体的具体实例为2-丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐和2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐。

其它抗微生物单体的实例可提及的是丙烯酰氧基丙基三甲基铵盐，甲基丙烯酰氧基丙基三甲基铵盐，丙烯酰氧基烷基吡啶鎓盐化合物和甲基丙烯酰氧基烷基吡啶鎓盐化合物。

在上述各化合物中，抗衡离子优选为氯或溴离子。

通过将上述抗微生物单体进行聚合而获得的聚合物(包括共聚物)因其所包含的季铵盐结构或磷盐结构的活性而显示出抗微生物作用。

当形成抗微生物凝胶的聚合物为共聚物时,优选通过选择与抗微生物单体进行共聚的可共聚单体的种类使形成的共聚物具有特定的性质。

例如,当具有亲水基团的单体与抗微生物单体共聚时,形成的共聚物将具有亲水性。而当形成抗微生物凝胶的聚合物具有亲水性时,抗微生物凝胶也会具有亲水性。结果,易于用水进行溶胀,不难达到适中的粘度。此外,对于地壳的地心样品来说可实现高亲合性,从而具有优异的涂敷性质。

只要可与抗微生物单体进行共聚,对可共聚单体无特殊限制。优选使用例如如下的一种或多种:丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基-丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基-N-甲基乙酰胺、N-异丙基-丙烯酰胺、N-(2-羟基丙基)丙烯酰胺、N-(2-羟基丙基)甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、N-丙烯酰氧基三(羟基-甲基)甲基胺、N-甲基丙烯酰氧基三(羟基-甲基)甲基胺、乙基吡咯烷酮和N-丙烯酰氧基吗啉、N-甲基丙烯酰氧基吗啉,从而使形成的共聚物具有亲水性。

可交联的单体可用作可共聚单体的一部分或全部。作为可交联的单体,优选采用例如下述的一种或多种:N,N'-亚甲基二丙烯酰胺、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二乙基醚、聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯和聚(丙二醇)二甲基丙烯酸酯。

当形成抗微生物凝胶的聚合物为共聚物时,共聚物优选包含1-10摩尔%的抗微生物单体,特别是3-8摩尔%。

对于形成抗微生物凝胶的聚合物的生产方法并无特殊限制,具

体可采用的聚合方法通常为自由基聚合反应，可使用自由基聚合引发剂。

作为自由基聚合引发剂，可使用任一种目前通常采用的自由基聚合引发剂，对其并无特殊限制。其具体实例可提及的是，过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾、叔丁基氢过氧化物、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二-(2-甲基丙酰胺)二盐酸盐，2,2'-偶氮二-[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐和2,2'-偶氮-(2-咪基丙烷)二盐酸盐。此外，也可采用公知的氧化还原引发剂，例如，过氧化氢和硫酸亚铁，和过硫酸钾和亚硫酸氢钠。

作为用于聚合反应的溶剂，可采用水，水与水溶性有机溶剂的混合溶剂等。水溶性有机溶剂的具体实例可以为醇，如甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇，酰胺化合物，如甲酰胺和二甲基甲酰胺，极性溶剂，如四氢呋喃、丙酮、二噁烷、乙腈和二甲亚砷。

聚合反应仅需要根据所采用的单体和自由基聚合引发剂的种类及其它条件确定具体的反应温度和反应时间。例如，聚合反应通常在约50-90℃下进行约3-24小时。在该聚合反应中，有必要在惰性气氛下进行，例如氮气气氛。

抗微生物单体的聚合物使得可提供抗微生物凝胶，该凝胶为一种具有适宜粘度的果酱状流体，用水可将其溶胀。

本发明中，抗微生物凝胶的粘度优选为 $8.0 \times 30.0 \text{ Nsm}^{-2}$ ，特别是 $8.5-24.0 \text{ Nsm}^{-2}$ ，在常温及剪切速度为 $6.8-17 \text{ 秒}^{-1}$ 下测得。

用于本发明中的抗微生物凝胶通常可以干粉提供，例如通过采用适当措施如脱水处理。由于重量大大减少，这种粉末化的凝胶材料非常适用于货运和贮藏，进而，通过将其与水进行简单接触以呈溶胀状态而恢复成凝胶，得到抗微生物凝胶。更具体地说，当采用粉末状凝胶材料时，所需的抗微生物凝胶可易于仅通过在钻孔位置加入水的操作来制备，进而，通过控制加水量，可提供适用于钻孔地壳的地质学的各种粘性状态下的抗微生物凝胶。

按照如上所述的抗微生物凝胶，其优异的抗微生物性能可通过



包含抗微生物组分实现,所述抗微生物组分由抗微生物单体构成,进而,可防止抗微生物组分分离并溶解到外部,这是因为,抗微生物组分构成聚合物分子结构的一部分。因此,所取得的地壳岩心样品不会被抗微生物组分污染,从而所述的地壳岩心样品的生态系统被充分保护,此外,在很长一段时间内,抗微生物聚合物凝胶的抗微生物活性或抗微生物作用将表现的很稳定。

此外,也防止抗微生物凝胶本身成为对地壳岩心样品的微生物污染源,因为抑制了在抗微生物凝胶内部微生物的生长。

对于实施本发明的对地壳岩心样品取样的方法中所采用的钻孔方法并无具体限制,该方法可采用公知的各种钻孔方法。具体而言,该方法可易于在水下地壳钻孔时实施,很好地使用浮式钻井船如上述提升式钻孔方法。

虽然以上详细描述了本发明取得地壳岩心样品的方法,但本发明还可进行各种改进。

#### 制备例 1:

##### (制备抗微生物单体)

向 100-ml 备有滴液漏斗、搅拌器和温度传感器的四颈烧瓶中加入 7.63 g (0.05 mol) 的氯甲基-苯乙烯和 50 ml 的正己烷。在搅拌下,在 25℃ 下,于 30 分钟内,由滴液漏斗滴加入 16.17 g (0.06 mol) 的二甲基正十六烷基胺。在将形成的溶液于 25℃ 下搅拌 8 小时后,过滤收集沉积物,用正己烷和乙醚洗涤,然后干燥,从而获得具有不饱和双键的乙烯基苜基二甲基正十六烷基氯化铵,为一种白色固体状的季铵盐化合物。

##### (共聚反应)

向作为反应器的压力瓶中加入 23.6 g (665 mM) 的丙烯酰胺和 0.65 g (8.4 mM) 的 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺(其为可共聚的共聚单体), 0.24 g (1.8 mM) 的 2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)二盐酸盐和 7.4 g (35

mM)的乙烯基苄基二甲基正十六烷基氯化铵(制备例1获得)(作为抗微生物单体),再加入作为聚合反应溶剂的500 ml 纯化水。在用氮气吹扫内部空气30分钟后,将包含聚合反应溶液的压力瓶放置于温度控制在70℃的保温箱中进行聚合反应处理。

将形成的聚合物从压力瓶中取出,并浸于蒸馏水中以除去未反应的残余单体,将所获得的固体共聚物粉碎获得样品1。

#### 制备例2-5:

以与制备例1相同的方式获得抗微生物单体,只是在制备例1中制备抗微生物单体时,采用各种胺化合物代替二甲基正十六烷基胺。

更具体地,在制备例2中采用二甲基正辛基胺制备作为抗微生物单体的乙烯基苄基二甲基正辛基氯化铵,在制备例3中采用二甲基正癸基胺以制备乙烯基苄基二甲基正癸基氯化铵,在制备例4中采用二甲基正十二烷基胺以制备乙烯基苄基二甲基正十二基氯化铵和在制备例5中采用二甲基正十四烷基胺制备乙烯基苄基二甲基正十四烷基氯化铵。

在制备例2-5中获得的抗微生物单体分别用于以与制备例1相同的方式进行共聚反应,从而获得共聚物。这些共聚物分别被看作是样品2-5。

#### 制备例6和7:

在制备例6和7中,分别采用2-丙烯酰氧基-乙基三甲基氯化铵(Polyscience Co.生产)和三丁基-4-乙烯基苄基-氯化磷(Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.生产)作为抗微生物单体,以与制备例1相同的方式进行共聚反应,从而获得共聚物。它们分别被看作是样品6和7。

#### 比较标准样品的制备例:

向作为反应器的压力瓶中加入 24.9 g (700 mM) 的丙烯酰胺, 0.65 g (8.4 mM) 的 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺和 0.24 g (1.8 mM) 的 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐以及作为聚合反应溶剂的 500 ml 纯化水。在用氮气吹扫内部空气 30 分钟后, 将包含聚合反应溶液的压力瓶放置于温度控制在 70℃ 的保温箱中进行聚合反应处理。

将形成的聚合物从压力瓶中取出, 并浸于蒸馏水中以除去未反应的残余单体, 将所获得的固体共聚物粉碎获得比较用标准样品。

#### 实验例 1:

(凝胶表面上的抗微生物活性的评价)

将表 1 所示的每一种微生物加至并分散于生理盐水中, 使细胞的数量为  $1 \times 10^5$  细胞/ml, 并将形成的细胞溶液涂布于不含培养组分的琼脂板上。

但是, 当微生物为白色链霉菌 (IFO 13014) 和土曲霉 (IFO 6346) 时, 也很难制备细胞均匀分散的生理盐水。因此, 通过牙签将细胞种植于琼脂板上。

由制备例 1-7 中的样品 1-7 和比较标准样品获得的每一种抗微生物凝胶样品放置于涂布于琼脂板上的细胞溶液上, 使其在室温下放置 3 小时。

顺便说, 在上述实验中的每一抗微生物凝胶中包含 5mol% 的抗微生物单体。

所采用的微生物如下:

表 1

编号	微生物名称		
1	大肠埃希氏杆菌	ATCC	12435
2	绿铜假单胞菌	IFO	13275
3	重氮养弧菌	DSM	2604
4	海黄噬纤维菌	JCM	8517
5	明亮发光杆菌	ATCC	11040
6	腐败希瓦氏菌	IAM	12079
7	枯草芽胞杆菌	JCM	1465
8	柠檬色动性球菌	IFO	15849
9	球形节杆菌	JCM	1332
10	staphylococcus condimentii	JCM	6074
11	白色链霉菌	IFO	13014
12	酿酒酵母	IFO	10217
13	土曲霉	IFO	6346

因此，将培养基组分加至各抗微生物凝胶样品和比较用标准样品中，在每种微生物的最佳生长温度下进行培养，对大肠埃希氏杆菌和绿铜假单胞菌培养 24 小时，对枯草芽胞杆菌和土曲霉培养 48 小时，对其它微生物培养 72 小时。

培养后，计算与每种样品和比较用标准样品进行接触的琼脂上的单位面积形成的菌落数目，以进行评价。更具体地说，每种样品按照下述方程 1 计算的存活率 A 进行评价，当该值低于 1% 时，评价为“优”，良存活率 A 值为 1-10% 时，评价为“良”，当存活率 A 值高于 10% 时，评价为“差”。对样品 1-7 的评价结果如表 2 所示。在表 1 中，“优”用“E”表示，“良”用“G”表示，“差”用“P”表示。

但是，当微生物为白色链霉菌和土霉菌时，每种样品评价为“优”，而在与每种抗微生物凝胶进行接触的琼脂板上未清楚地形成菌落，在其它几种情形下，则评价为“差”。

存活率 A 按照下述方程 1 计算:

方程 1:

存活率 A (%) = (与抗微生物凝胶接触的琼脂板上单位面积上形成的菌落数/与比较用标准样品接触的琼脂板上单位面积上形成的菌落数) x 100

实验例 2:

(凝胶对偶生性不均匀微生物渗透性的抗微生物作用评价)

将样品 1-7 和比较用标准样品分别装载于直径为 15mm 的柱的底部, 从而使其厚度为 10mm。

将如表 1 所述微生物加至和分散于生理盐水中获得的细胞溶液, 使得以细胞数为  $1 \times 10^7$  细胞/ml 的方式以 5ml 的量加至柱上, 将柱子在室温下放置。对于白色链霉菌和土曲霉, 采用进行如下处理得到的上清液: 将每种培养的细胞菌珠加至生理盐水中, 对混合物进行剧烈搅拌, 将混合物进行离心处理。从而, 收集落入柱底部的生理盐水; 将其涂布于琼脂培养基上。由于在比较用标准样品上未观察到在生理盐水上落下, 将通过抗微生物凝胶之前的生理盐水涂布至用于比较的琼脂培养基上。然后, 在每种微生物的最佳生长温度下进行培养, 对形成的菌落的数目进行计算, 按照下述方程 2 计算的存活率 B, 对每种凝胶样品进行评价, 当该值低于 1% 时, 评价为“优”, 当存活率 B 值为 1-10% 时, 评价为“良”, 当存活率 B 值高于 10% 时, 评价为“差”。对样品 1-7 的评价结果如表 2 所示。在表 2 中, “优”用“E”表示, “良”用“G”表示, “差”用“P”表示。

但是, 当微生物为白色链霉菌和土霉菌时, 每种样品评价为“优”, 在琼脂培养基上未清楚地形成菌落, 在其它几种情形下, 则评价为“差”。

存活率 B 按照下述方程 2 计算:

方程 2:

存活率 B (%) = (已通过抗微生物凝胶的生理盐水形成的菌落数

/在通过抗微生物凝胶之前由生理盐水形成的菌落数) x 100

实验例 3:

(采用地壳岩心样品对凝胶的抗微生物活性进行评价)

对地壳进行钻孔并分别用样品 1-7 获得的抗微生物凝胶样品和比较用标准样品涂布取得的地壳岩心样品在室温下放置 3 小时。

将培养基穿透由抗微生物凝胶样品和比较用标准样品由外部形成的涂层以在室温下培养 72 小时，从而计算在每种地壳岩心样品的表面上形成的菌落数目，按照下述方程 3 计算的存活率 C，对每种凝胶样品进行评价，当该值低于 1%时，评价为“优”，当存活率 C 值为 1-10%时，评价为“良”，当存活率 C 值高于 10%时，评价为“差”。对样品 1-7 的评价结果如表 3 所示。在表 3 中，“优”用“E”表示，“良”用“G”表示，“差”用“P”表示。

存活率 C 按照下述方程 3 计算:

方程 3:

存活率 C (%) = (在用抗微生物凝胶涂布的地壳岩心样品上单位面积上形成的菌落数 / 在用比较用标准样品涂布的地壳岩心样品上单位面积上形成的菌落数) x 100

表 2

微生物 编号	抗微生物单体 (Monmer)													
	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5		样品 6		样品 7	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	G	E	G	E	E	E	E	E	E	E	G	E	G	E
2	E	E	G	E	G	E	E	E	G	E	G	E	G	E
3	E	E	E	E	E	E	G	E	E	E	G	E	G	E
4	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
5	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
6	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
7	E	E	G	E	G	E	G	E	E	E	G	E	G	E
8	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
9	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
10	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
11	E	E	G	E	G	E	E	E	E	E	P	E	P	E
12	E	E	G	E	G	E	E	E	E	E	G	E	G	E
13	E	E	G	E	G	E	E	E	E	E	P	E	P	E

在如上所述的表 2 中，A 栏显示凝胶表面上抗微生物活性的评价，B 栏为显示凝胶对外来的异种微生物渗透的抗微生物作用评价。

表 3

实验例	抗微生物单体						
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
采用地壳岩心样品评价 凝胶的抗微生物活性	E	G	E	E	E	G	G

由表 2 和表 3 所示的结果可以看出，样品 1-7 的抗微生物凝胶表现出对各种微生物优异的抗微生物作用。因此，这些抗微生物凝胶在取得地壳岩心样品的方法中可用于涂布地壳岩心样品，而地壳岩心样品以无任何微生物污染的状态取得。这些地壳岩心样品适用于进行有关地壳内微生物的研究。

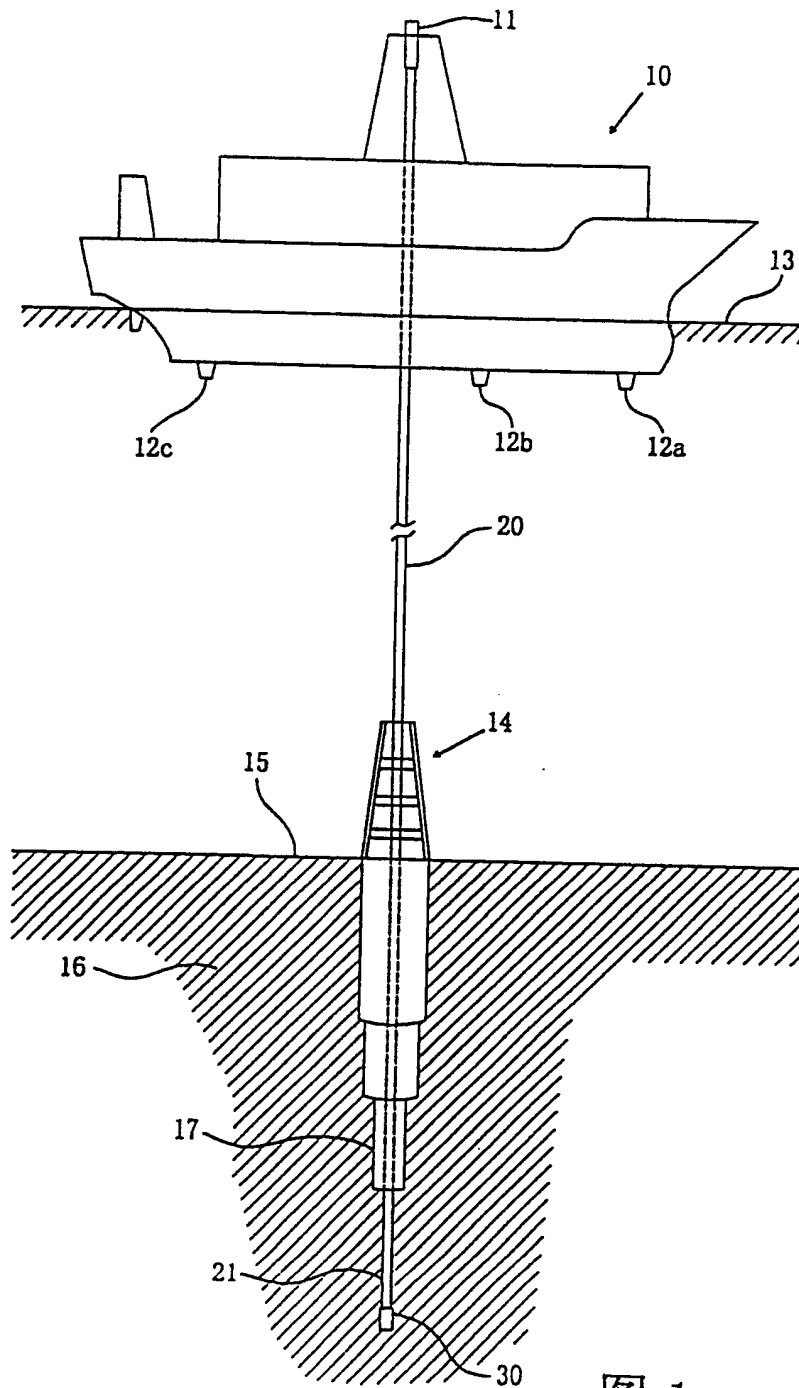


图 1



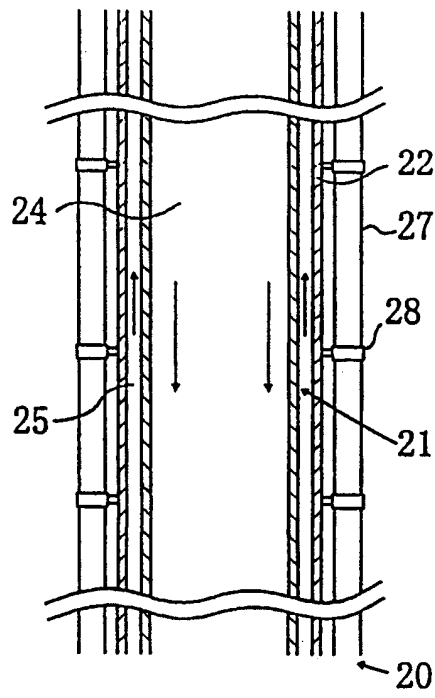


图 2

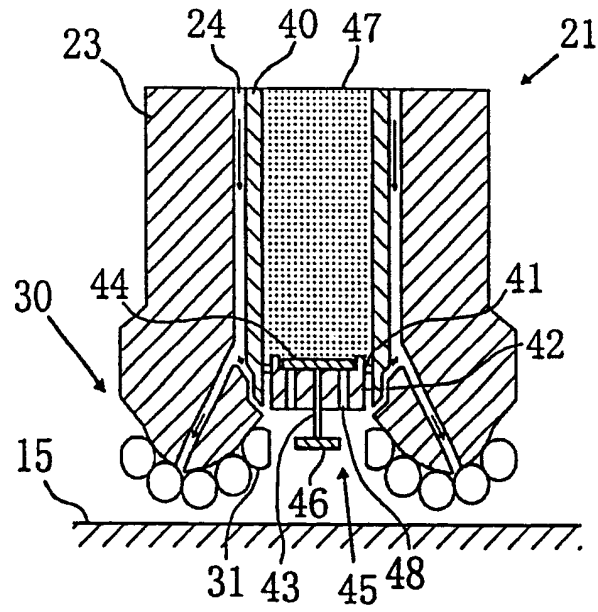


图 3

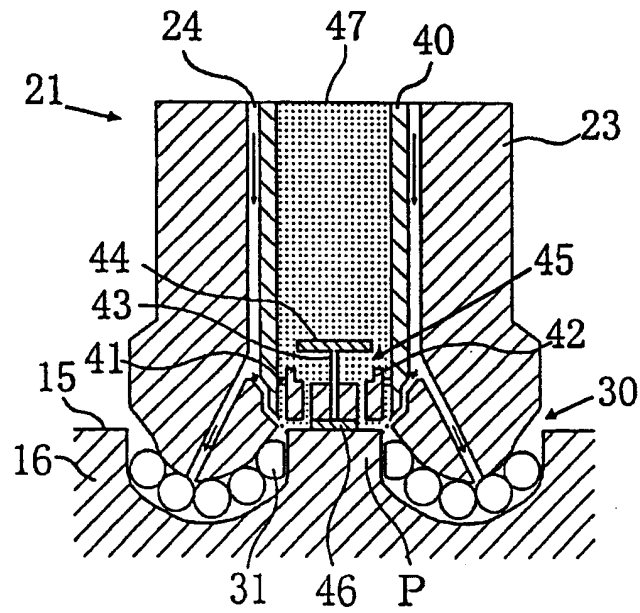


图 4

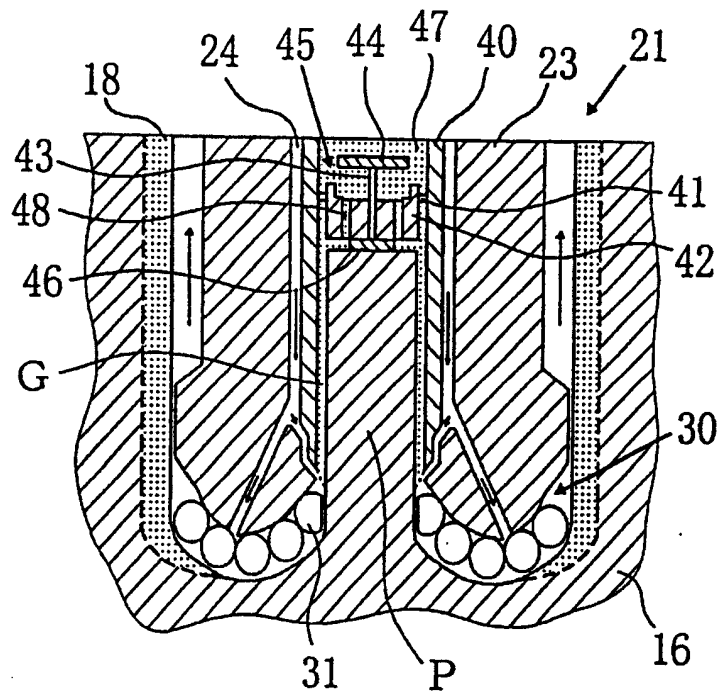


图 5

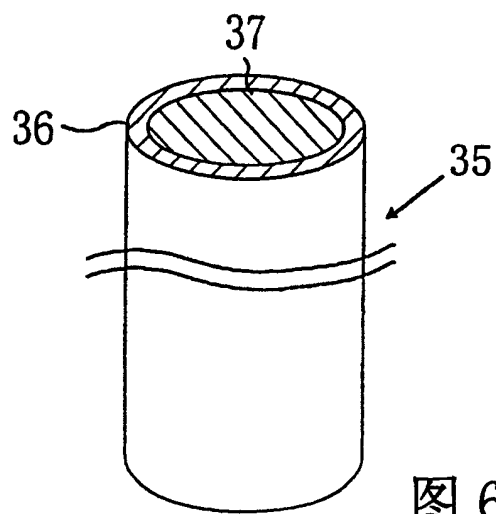


图 6