

# 聚季铵盐杀菌剂的合成

朱瑞龙<sup>1,2</sup>, 孙玉鹏<sup>1,2</sup>, 苏建军<sup>3</sup>

(1. 陕西省石油化工研究设计院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省工业水处理工程技术研究中心, 陕西 西安 710054; 3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司榆林炼油厂, 陕西 榆林 718500)

**摘要:**以聚二甲基二烯丙基氯化铵和丙烯酸为原料, Va-044 为引发剂, 通过自由基聚合、共聚合成了聚二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酸。考察了反应温度、引发剂质量分数、丙烯酸质量占总反应物料的质量比对产率的影响, 结果表明, 当反应温度为 70℃, 引发剂质量分数为 0.6%, 丙烯酸质量占总反应物料的质量比为 16.7% 时产率最高, 为 91.4%。通过在油田进行现场试验发现, 合成的杀菌剂在油田水处理中有明显的作用。

**关键词:**季铵盐; 杀菌剂; 合成; 丙烯酸; 二甲基二烯丙基氯化铵

**中图分类号:** TQ455.4+9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)12-0067-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.016

## Synthesis of polyquaternium bactericide

ZHU Rui-long<sup>1,2</sup>, SUN Yu-peng<sup>1,2</sup>, SU Jian-jun<sup>3</sup>

(1. Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China;

2. Shaanxi Industry Water Treatment Research Centre of Engineering Technology, Xi'an 710054, China;

3. Shaanxi Yanchang Petroleum(Group) Co., Ltd., Yulin Refinery, Yulin 718500, China)

**Abstract:** The polyquaternium is synthesized through free radical polymerization method using acrylic acid and poly(dimethyldiallylammonium chloride) as raw materials, Va-044 as initiator. The effects of reaction temperature, mass fraction of initiator and mass ratio of acrylic acid to total mass on the yield are investigated through the single factor and orthogonal tests. The results show that the yield of polyquaternium can reach up to 91.4% under the following conditions: 70℃ of reaction temperature, 0.6% mass fraction of initiator and 16.7% mass ratio of acrylic acid. Based on the application experiment evaluation, the synthesized polyquaternium exhibits good sterilizing performance in oil field.

**Key words:** quaternary ammonium salt; bactericide; synthesis; acrylic acid; dimethyldiallylammonium chloride

在油田开发过程中,为了提高采收率,常用人工注水的方法向油层补充能量,增加地层的压力,因而原油的含水量不断上升。采出的原油经过破乳之后,油水两相分开,其中的废水经过絮凝、沉降等工艺之后,可以用于注水或是压裂等<sup>[1-5]</sup>。由于油田采出水中含有大量的有机物质,他们为各种细菌的生长提供了良好的环境,其中的硫酸盐还原菌、铁细菌、腐生菌可以腐蚀管道设备,堵塞油层,给油田生产造成了严重后果。为了控制这种现象,国内外通常采取投加杀菌剂的方法,但是随着传统杀菌剂的广泛使用,细菌对此产生了强的抗药性,为了达到一定的杀菌效果,不得不加大了杀菌剂的用量<sup>[6-8]</sup>。鉴于此,笔者合成了一种聚季铵盐型杀菌剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

二甲基二烯丙基氯化铵;丙烯酸;过硫酸铵;过硫酸钾;Va-044;V50。水质测试瓶;水浴锅;101型

电热鼓风干燥箱。

### 1.2 实验方法

将聚丙烯酸和二甲基二烯丙基氯化铵加入装有搅拌器、冷凝管和滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中,水浴加热。加入一定量的二甲基二烯丙基氯化铵和丙烯酸搅拌,滴加一定量的引发剂,滴加结束后 30 min 将水浴锅温度升到一定温度再保温 1 h,停止反应。产物用正丁醇多次洗涤,干燥 2 h。

### 1.3 杀菌实验

用量筒取 250 mL 水样放入约 300 mL 的密闭容器内,取一定浓度的杀菌剂加入其中,摇匀静置 30 min,采用绝迹稀释法测试细菌数量。在 35℃ 的恒温培养箱中进行培养,7 d 后进行读数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 引发剂种类对产率的影响

水浴温度为 70℃,将 20 g 丙烯酸、100 g 二甲基二烯丙基氯化铵加入到 250 mL 圆底烧瓶中,搅拌均

匀。将 0.4 g 引发剂溶于 10 g 水中,滴加引发剂,考察不同引发剂对聚季铵盐产率的影响,结果如表 1 所示。

表 1 引发剂对产率的影响

引发剂	产率/%	外观
过硫酸铵	85.7	黏稠,略微显黄色
过硫酸钾	82.3	黏稠,略微显黄色
Va-044	91.7	黏稠,透明
V50	89.3	黏稠,透明

从表 1 可知,Va-044 的活性最好,产率最高。

## 2.2 反应温度对产率影响

将 20 g 丙烯酸、100 g 二甲基二烯丙基氯化铵加入到 250 mL 圆底烧瓶中,搅拌均匀。滴加 2 g 的引发剂,考察温度对产率的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着温度的升高,产率提高,温度达到 70℃时,产率最大,为 91.7%。这是因为水溶性的

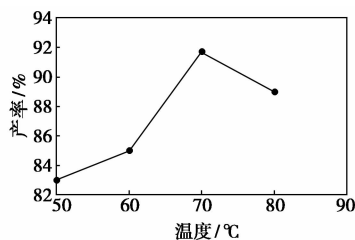


图 1 温度对产率的影响

偶氮引发剂在低温下不易产生自由基,随着温度的升高,产生自由基的速率增加,当达到 70℃后,产生自由基的速率几乎不再有大变化,因此产率不再有明显的变化。

## 2.3 引发剂质量分数对产率的影响

将 20 g 丙烯酸、100 g 二甲基二烯丙基氯化铵加入到 250 mL 圆底烧瓶中,搅拌均匀,反应温度为 70℃条件下,考察引发剂质量分数对产率的影响,结果如图 2 所示。

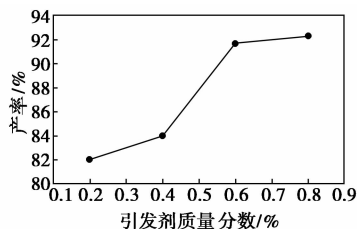


图 2 引发剂质量分数对产率的影响

由图 2 可知,随着引发剂质量分数的增加,产率增大,最后趋于稳定。这是因为随着引发剂质量分数的增大,产生更多的自由基活性基团,使得更多的单体有机会和主链反应。可是,当质量分数达到一定数量之后,更多的自由基相互之间反应,使得活性基团的数量趋于稳定,从而产率也不再有明显的变化。

(上接第 66 页)

[2] Li Zhen, Wang Yulun, Li Jia, *et al.* Dual response surface-optimized synthesis of *L*-menthyl conjugated linoleate in solvent-free system by *Candida rugosa* lipase [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (4): 1305 - 1309.

[3] Li Yan, Gao Fei, Wei Wei, *et al.* Pore size of macroporous polystyrene microspheres affects lipase immobilization [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2010, 66 (1): 182 - 189.

[4] Jegannathan Kenthorai Raman, Abang Sariah, Poncelet Denis, *et al.* Production of biodiesel using immobilized lipase—a critical review [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2008, 28 (4): 253 - 264.

[5] Khang Dongwoo, Kang Minji. Biomimetic component coating on 3D scaffolds using high bioactivity of mesoporous bioactive ceramics [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2011, 6: 2521 - 2531.

[6] Sun Jiangna, Jiang Yanjun, Zhou Liya, *et al.* Immobilization of *Candida antarctica* lipase B by adsorption in organic medium [J]. *New Biotechnology*, 2010, 27 (1): 53 - 58.

[7] Serra Elías, Mayoral Ivaro, Sakamoto Yasuhiro, *et al.* Immobilization of lipase in ordered mesoporous materials; Effect of textural and structural parameters [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 114 (1): 201 - 213.

[8] Yang Jianjun, Ma Xiaoxun, Zhang Zisheng, *et al.* Lipase immobilized by modification-coupled and adsorption-cross-linking methods; A comparative study [J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28

(5): 644 - 650.

[9] Cunha Aline G, Fernández-Lorente Gloria, Bevilacqua Juliana V, *et al.* Immobilization of *Yarrowia lipolytica* lipase—a comparison of stability of physical adsorption and covalent attachment techniques [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2008, 146 (1/2/3): 49 - 56.

[10] Jones Paetrice O, Vasudevan Palligarnai T. Cellulose hydrolysis by immobilized *Trichoderma reesei* cellulase [J]. *Biotechnology Letters*, 2010, 32 (1): 103 - 106.

[11] Tsai Tong-Rong, Tseng Ting-Yu, Chen Chieh-Fu, *et al.* Identification and determination of geniposide contained in *Gardenia jasminoides* and in two preparations of mixed traditional Chinese medicines [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 961 (1): 83 - 88.

[12] Chen Kuo-Yu, Liao Wei-Ju, Kuo Shyh-Ming, *et al.* Asymmetric chitosan membrane containing collagen I nanospheres for skin tissue engineering [J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10 (6): 1642 - 1649.

[13] Silva Simone S, Motta Antonella, Rodrigues Márcia T, *et al.* Novel genipin-cross-linked chitosan/silk fibroin sponges for cartilage engineering strategies [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9 (10): 2764 - 2774.

[14] Bordes Florence, Barbe Sophie, Escalier Pierre, *et al.* Exploring the conformational states and rearrangements of *Yarrowia lipolytica* lipase [J]. *Biophysical Journal*, 2010, 99 (7): 2225 - 2234. ■

## 2.4 反应物配比对产率的影响

在反应温度为 70℃, 引发剂质量分数为 6% 的条件下, 考察丙烯酸和二甲基二烯丙基氯化铵的质量比对产率的影响, 结果如图 3 所示。季铵盐作为杀菌剂起主要作用的是季铵盐离子, 因此, 在产率基本相同的情况下, 应该选择三甲基烯丙基氯化铵所占物料配比较多的工艺条件。随着丙烯酸的增多, 产率提高, 主要是因为丙烯酸的单体活性很强, 其所占比例越高, 残留的二甲基二烯丙基氯化铵单体就越少, 产率也随之越大。

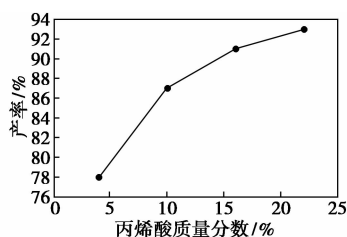


图3 丙烯酸质量分数对产率的影响

由图 3 可知, 随着丙烯酸的增多, 产率提高, 主要是因为丙烯酸的单体活性很强。

## 2.5 合成聚季铵盐的正交实验

为优化聚季铵盐的合成条件, 采用 3 因素 3 水平正交实验, 因素水平如表 2 所示, 结果如表 3 所示。

表 2 因素水平表

水平	A	B	C
	反应温度/℃	引发剂质量分数/%	丙烯酸质量分数/%
1	60	0.4	9.1
2	70	0.6	16.7
3	80	0.8	23.1

表 3 正交实验结果

序列	A	B	C	产率/%
1	1	1	1	76.3
2	1	2	2	83.4
3	1	3	3	85.0
4	2	1	2	89.4
5	2	2	3	91.4
6	2	3	1	85.3
7	3	1	3	87.3
8	3	2	1	82.1
9	3	3	2	86.4
$k_1$	81.57	84.33	81.23	
$k_2$	88.70	85.63	86.40	
$k_3$	85.27	85.57	87.90	
R	7.13	1.30	6.67	

由表 2 可知, 各因素对合成产率的影响大小顺序为  $A > C > B$ 。聚季铵盐合成的最优方案是  $A_2B_2C_2$ , 即反应温度为 70℃, 引发剂质量分数为 0.6%, 丙烯酸质量分数为 16.7%。

## 2.6 合成聚季铵盐的杀菌效果

考察了合成的聚季铵盐对采油厂含油污水中硫酸盐还原菌、铁细菌、腐生菌的杀菌效果, 结果如表 4 所示。

表 4 聚季铵盐的杀菌效果

投加质量浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	杀菌率/%		
	硫酸盐还原菌	铁细菌	腐生菌
25	98.2	84.3	89.5
40	98.8	95.8	98.1
55	99.0	96.9	99.2

由表 4 可知, 合成的聚季铵盐投加质量浓度为 40  $\text{mg/L}$  时, 对 3 种细菌的杀菌率均大于 95%。

## 3 结论

(1) 采用 Va-044 作引发剂合成聚二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酸, 当引发剂质量分数为 0.6%, 70℃ 水浴锅中加热, 反应时间为 30 min, 丙烯酸质量分数为 16.7% 时, 产物产率可达 91.4%。

(2) 合成的聚季铵盐对采油厂含油污水有良好的杀菌效果, 最佳投加质量浓度为 40  $\text{mg/L}$ 。

## 参考文献

- [1] 许立铭, 董泽华. 咪唑衍生物的合成及对硫酸盐还原菌的杀菌性能研究[J]. 工业水处理, 1994, 14(3): 15-17.
- [2] 田在龙. 杀菌剂长链单、双烷基季铵盐的合成[J]. 天然气化工, 1996, 21(1): 36-39.
- [3] 鲁逸人, 赵林. 新型杀菌剂处理油田回注水实验研究[J]. 建筑科学与工程学报, 2010, 21(4): 65-67.
- [4] 易绍金, 彭少华, 鹿桂华, 等. 油田生产中的细菌危害与杀菌技术[J]. 河南化工, 2002, 2: 2-4.
- [5] 刘靖, 郑家燊, 许立铭. 油田注水杀菌剂加药技术研究[J]. 工业水处理, 2001, 21(8): 14-16.
- [6] 李玉萍, 马凯侠, 刘爱双, 等. 中原油田污水细菌生长规律研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2004, 21(1): 9-11.
- [7] 万家瑰, 范振中. 油田用杀菌剂 LM-3 的应用[J]. 精细化工石油进展, 2005, 6(11): 9-11.
- [8] 刘庆旺, 许琳, 赵贤良. GEMINI 表面活性剂的杀菌性能[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(5): 19-21. ■