

• 研究论文 •

多氨基多醚基亚甲基膦酸的合成及其阻垢机理的 MD 模拟

雷 武 张曙光 夏明珠 王风云*

(南京理工大学化学系 南京 210094)

摘要 以端氨基聚醚、亚磷酸、甲醛、浓盐酸等为原料合成了新型水处理剂多氨基多醚基亚甲基膦酸(PAPEMP), 并通过红外、核磁等手段对产品进行了表征. 采用分子动力学(MD)模拟退火方法, 研究了周期性边界条件下 PAPEMP 与方解石晶体的相互作用, 探讨了该相互作用的本质, 并初步阐释了 PAPEMP 的阻垢机理. 结果发现, PAPEMP 分子($n=1\sim 8$)与方解石(110)晶面的结合能强弱排序依次为(按聚合度) $5>6>4>3>8>2>7>1$. 对体系各种相互作用以及对关联函数 $g(r)$ 的分析表明, 超分子体系的结合能主要由库仑作用(包括离子键)提供, 并含少量氢键成分; van der Waals 作用为正值, 不利于结合体系的形成. 能量分析表明, 与方解石晶面结合的 PAPEMP ($n=1\sim 8$)分子均发生了明显的扭曲变形.

关键词 多氨基多醚基亚甲基膦酸; 分子动力学; 方解石; 阻垢机理; 结合能; 对关联函数; 形变能

Synthesis and Molecular Dynamics Simulation of Anti-scaling Mechanism for Polyether Polyamino Methylene Phosphonates

LEI, Wu ZHANG, Shu-Guang XIA, Ming-Zhu WANG, Feng-Yun*

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract Polyether polyamino methylene phosphonates (PAPEMP), a new type of reagent for water treatment, was synthesized from polyoxypropylene-diamine, phosphorous acid, formaldehyde and concentrated hydrochloric acid. The product was characterized by IR and NMR. The interactions between PAPEMP and calcite crystal were studied by means of simulated annealing molecular dynamics technique with period boundary condition. The essence of such interactions and scale inhibition mechanism of PAPEMP were also discussed tentatively. Results showed that the order of binding energies for PAPEMP ($n=1\sim 8$) with (110) crystal surface of calcite was as follows: $5>6>4>3>8>2>7>1$, according to repeated units. The analysis on various interactions and pair correlation functions of all systems indicated that binding energies were mainly provided by coulomb interaction including electrovalent bond, and a little came from hydrogen bond, while van der Waals interaction was against the formation of combined systems on account of its positive value. From the energy analysis results, PAPEMP ($n=1\sim 8$) molecules could be conclusively deformed severely when they were combined with calcite crystal surface.

Keywords polyether polyamino methylene phosphonates; molecular dynamics; calcite; scale inhibition mechanism; binding energy; pair correlation function; deformation energy

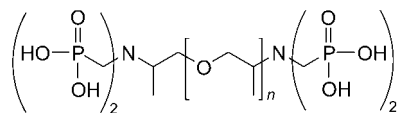
多氨基多醚基亚甲基膦酸(PAPEMP)是作为优异的碳酸钙阻垢剂^[1]引入冷却水领域的, 其结构式如 Scheme 1 所示. 在实际应用中, 该药剂为多种聚合度组分的混合物, 因而其阻垢作用为各不同聚合度组分的平均效

果.

据文献介绍, PAPEMP 具有很高的钙容忍度, 对碳酸钙、硫酸钙均有很好的阻垢、分散性能^[1~5], 也能有效控制硅垢的形成^[6], 很好地稳定铁、锌、锰的氧化物^[6~8],

* E-mail: wangfywater@yahoo.com.cn; Tel. and Fax: 025-84315190.

Received August 17, 2005; revised December 27, 2005; accepted March 9, 2006.



Scheme 1

且磷含量低,已在国外的石化、电力、油田等部门得到广泛应用^[9].

相对于大量的实验研究,从分子水平上对阻垢剂构效关系进行研究的报道很少^[10~17].目前国内对PAPEMP的研究工作局限于性能评定及应用方面,有关其合成工艺方面的研究未见报道^[3~5],而从理论方面对其构效关系(SAR)进行研究的工作在国内外均处于空白状态.本文将对PAPEMP的合成工艺^[18,19]及结构表征进行详细介绍,并以聚合度为 $n=1\sim 8$ 的PAPEMP分子为例,运用分子动力学(MD)方法对其在方解石(最主要的成垢盐)晶体生长面上的结合行为进行动态模拟^[20,21],获得结合能随聚合度变化的关系,初步探讨相互作用的本质,为阐释阻垢机理、研发评价新型高效阻垢剂提供理论依据.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

旋转蒸发器; MB154S-FT-IR 型红外光谱仪; Bruker DRX500 核磁共振仪(D_2O 为溶剂, TMS 为内标).

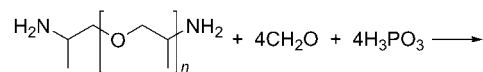
端氨基聚醚 Jeffamine D-230(工业品, Huntsman 公司, 聚合度 $n=2.6$); 亚磷酸(50%, 分析纯, 中国亭新化学试剂厂); 浓盐酸, 氢氧化钠, 双氧水(分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司), 甲醛(37%, 分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司).

1.2 PAPEMP 的合成与结构表征

将 4.62 g (0.02 mol) Jeffamine D-230, 16.4 g (0.2 mol) 亚磷酸, 7.5 g 去离子水置于四口烧瓶中, 分多次加入 5 mL 浓盐酸(加毕, 冷却). 搅拌状态下, 油浴加热至 105 °C, 冷凝回流, 向溶液中缓慢滴加 3.0 g 甲醛(以纯品计), 滴加时间不少于 45 min. 滴加完毕, 反应液继续加热回流 3 h. 冷却后, 减压蒸馏分离而得到液态产品, 产率 92.8%. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 14.5, 15.8, 18.5, 47.2, 49.0, 72.1, 74.5, 75.5, 55.8, 57.9; ^{31}P NMR (H_3PO_4 , 500 MHz) δ : 9.41 (s, 1P, $-CH_2PO_3H_2$); IR (KBr) ν : 2969, 2872, 1465, 1420, 1375, 1100 cm^{-1} .

2 MD 模型构建与模拟方法

阻垢剂对无机垢晶体的成核、生长等过程均有显著



Scheme 2

影响^[22,23]. 目前对其作用机理^[24,25]的解释尚不统一, 归纳起来, 三种可能的作用方式为: 阻抑 $CaCO_3$ 成核; 将 $CaCO_3$ 晶体或其前躯体以胶体形式稳定在溶液中, 不发生聚结沉淀; 抑制 $CaCO_3$ 晶体的生长. 对于前两种方式, 由于计算资源限制, 目前尚不能实现在原子水平上的模拟. 本文将着重对第三种作用方式进行讨论.

2.1 模拟力场

模拟中使用了 Material Studio 程序包^[26]中的 Compass^[27]力场, 它能准确地给出凝聚态结构和性质, 这是以往力场所达不到的^[18], 具体表达形式见文献^[27~29].

2.2 模型构建

方解石属 $R3(-)c$ 空间群, 晶胞参数为 $a=b=0.4988$ nm, $c=1.7061$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. 前人^[14,15]研究表明, $(1\bar{1}0)$ 是方解石晶体的主要生长面, 带正电荷. 据此, 我们采用切割平面的模式考察各聚合物与晶面的相互作用. 在模拟 $(1\bar{1}0)$ 晶面的超晶胞中, CO_3^{2-} , Ca^{2+} 各 8 层, 含 960 个原子(Ca 192, C 192, O 576). 虽然 PAPEMP 分子中含磷羧基, 在水中会发生部分解离, 但鉴于其存在状态仍以分子形式为主, 因此本研究忽略磷羧基解离因素而以中性分子建模仍是合理的.

标题聚合物 PAPEMP 的烷基链为柔性结构, 在溶液中可以自由弯曲、旋转而同时存在很多种构象且不断相互转换, 但其存在形式将以能量最低构象为主, 因此以能量最低构型建立模型是合理的. 遍历整个聚合物构象空间是不现实的, 可通过适当增大构象样本的取样次数来减小局部最优所带来的偏差, 使模拟结果更接近实际. 对不同聚合度($n=1\sim 8$)的 PAPEMP 分子, 均随机建立 20 个初始构型, 依次采用分子动力学(MD)、分子力学(MM)方法进行能量优化, 得到最优构象, 并作为相互作用体系的 MD 输入构型进行模拟退火, 得出 PAPEMP ($n=1\sim 8$) 分子阻垢性能优劣的评价指标. 限于篇幅, 图 1 只给出部分分子的最稳定构象及相应的能量数据.

将聚合物的最优构象分别置于方解石晶面上(每个超晶胞仅放入一个聚合物分子), 真空薄层厚度取为 2.5~3.0 nm, 则模型中各聚合度的 PAPEMP 分子与

Calcite 的质量比在 0.026~0.042 之间. 以硬度为 6 mmol/L (以 CaCO_3 计) 的工业水为例, 需添加聚合物浓度为 15.6~25.2 mg/L, 与阻垢剂的微量效应相符, 说明所建模型是合理的. 因晶体严格按顺序、方向生长, 故模拟过程中 ($\bar{1}\bar{1}0$) 晶面被看作理想状态并完全“冻结”, 而聚合物链处于“自由”状态.

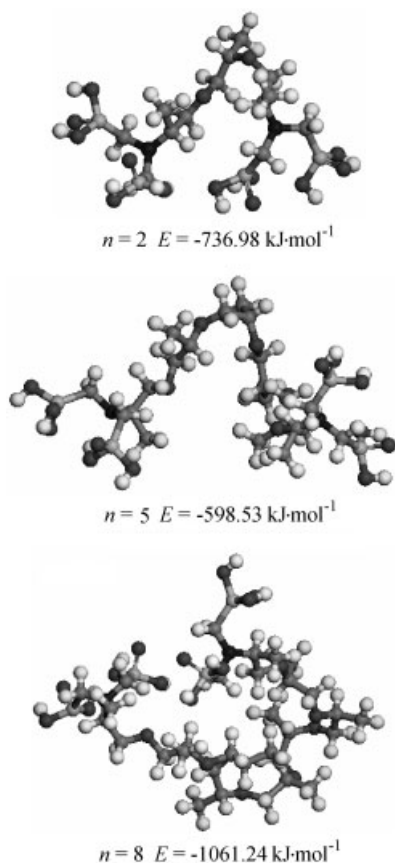


图 1 PAPEMP 分子 ($n=2, 5, 8$) 的最优构象及其能量

Figure 1 Structure and energy of optimized configurations of PAPEMP ($n=2, 5, 8$)

鉴于本研究中压力因素的非关键性, 且由于无恒压器耦合的 NVT 系综具有几乎对模拟轨迹无扰动的优点, 最终我们采用正则(NVT)系综^[30]、Berendsen^[31]恒温器进

行 MD 模拟. 各分子起始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生, 牛顿运动方程的求解建立在周期性边界条件、时间平均等效于系综平均等基本假设之上, 运用 Velocity Verlet 法进行积分求和^[32]. 计算体系非键作用时, van der Waals 和库仑相互作用均采用 0.95 nm 的球形截断值 (spline width: 0.10 nm, buffer width: 0.05 nm), 截断距离之外的分子间相互作用能按平均密度近似方法进行校正. 模拟退火初始温度取为 1050 K (因 Calcite 在 825 °C^[33] 分解), 每 50 K 降温一次, 依次在各温度点上进行 MD 模拟, 直至 350 K (77 °C, 实际应用温度), 达平衡后取样分析, 退火过程由自编程序完成. 时间步长 1 fs, 模拟时间为 200 ps (前 100 ps 用于体系平衡, 后 100 ps 为取样分析阶段), 每 100 步纪录一次体系的轨迹信息. 计算细节如表 1 所示. 所有计算均在 Pentium IV 计算机上完成.

3 结果与讨论

3.1 聚合物与晶面相互作用的平衡

体系平衡与否由温度和能量平衡加以判别^[34]. 以 PAPEMP ($n=5$) 在 Calcite ($\bar{1}\bar{1}0$) 面上的 MD 模拟为例, 其平衡阶段最后 25 ps 的温度曲线如图 2 所示, 可见温度上下波动仅为 ± 20 K 左右, 在设定温度的 $\pm 10\%$ 范围内. 图 3 示出 PAPEMP ($n=1\sim 8$) 分子在 Calcite ($\bar{1}\bar{1}0$) 面上最后 300 帧轨迹的能量波动, 由该图可见, 各帧轨迹能量偏差均在 0.5% 以内. 以上两点分析表明体系均已达能量平衡, 模拟结果可靠, 其余聚合度分子均可得到类似结论.

3.2 聚合物在方解石晶面上的结合能

方解石晶体中 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 以离子键结合, 单个 CO_3^{2-} 离子则形成局部离域 π_4^6 体系, 数量庞大, 易与有机磷酸类分子形成超分子体系. 二者的相互作用能 ΔE 可表示为:

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - (E_{\text{polymer}} + E_{\text{surface}}) \quad (1)$$

表 1 MM 和 MD 模拟细节

Table 1 Simulation details of MM and MD

Forcefield	Non-bond	Summation method	Ensemble	Simulation temperature
Compass ^[26]	VdW, Coulomb	Atom Based ^a , Ewald ^a	NVT	350 K
Cut-off distance	MM Optimization	Convergence level	Maximum iterations	Energy deviation
0.95 nm	Smart Minimizer	Medium	5000	20920.0 kJ·mol ⁻¹
Thermostat	Equilibrium steps	Production steps	Time step	Frame output
Berendsen ^[30]	100 000	100 000	1 fs	every 100 steps
Initial temperature of annealing	Bottom temperature of annealing	Annealing scale	Times of annealing dynamics	
1050 K	350 K	50 K	15	

^a Summation methods are respectively applied to calculate non-bond interactions. "Atom based" for van der Waals interaction and "Ewald" for coulomb interaction.

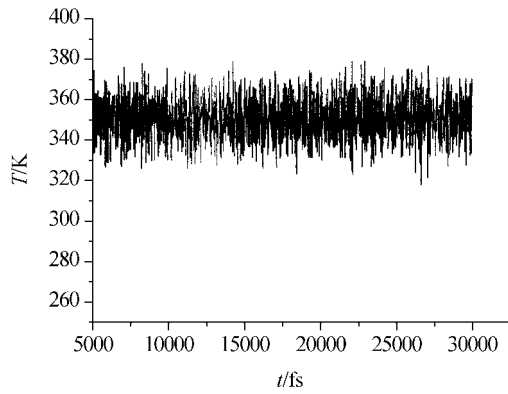


图2 PAPEMP ($n=5$)在方解石(110)面的温度平衡曲线
Figure 2 Temperature equilibrium curve of PAPEMP ($n=5$) on (110) crystal surface of calcite

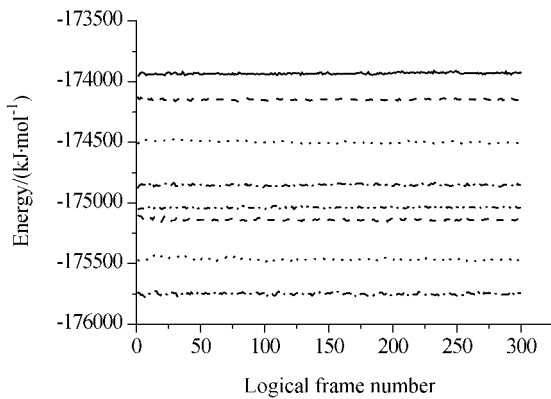


图3 PAPEMP ($n=1\sim 8$)在方解石(110)面的能量波动曲线
Figure 3 Energy fluctuant curves of PAPEMP ($n=1\sim 8$) on (110) crystal surface of calcite

式中 E_{complex} 为聚合物与方解石晶面结合体系的总能量, E_{polymer} , E_{surface} 分别表示自由状态下聚合物分子、晶面的单点能, 定义结合能为相互作用能的负值, 即 $E_{\text{binding}} = -\Delta E$.

表2列出了各相互作用体系的计算数据. 可以看出, 结合能均为负值, 说明该结合过程放热, 且数值远大于常规的吸附能. 比较不同聚合度的 PAPEMP 分子在晶面上的结合能, 得到相对大小排序为 $5 > 6 > 4 > 3 > 8 > 2 > 7 > 1$, 见图4, 故不同聚合度的 PAPEMP 分子阻垢能力强弱依次为 $5 > 6 > 4 > 3 > 8 > 2 > 7 > 1$ (等摩尔浓度条件下). 因聚合物 PAPEMP 与方解石垢体晶面的结合, 占据了原本属于溶液中游离 CO_3^{2-} 离子沉积的活性生长点, 抑制了垢体生长或导致其发生晶格畸变, 垢体松软而易于被水流冲刷掉.

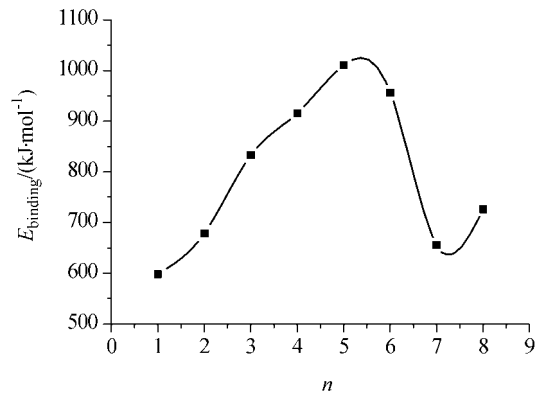


图4 结合能随 PAPEMP 聚合度 n 变化的曲线图
Figure 4 The graph of binding energies varying with different n of PAPEMP

表2 PAPEMP 分子($n=1\sim 8$)与方解石晶体(110)生长面的结合能、形变能和非键能

Table 2 Binding, non-bond and deformation energies between PAPEMP ($n=1\sim 8$) and crystal surface of calcite ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

n	$E_{\text{free-polymer}}$	ΔE	E_{binding}	$E_{\text{bind-polymer}}$	$\Delta E_{\text{deformation}}$
1	-792.99	-598.65	598.65	387.90	1180.89
2	-736.97	-678.90	678.90	505.85	1242.86
3	-699.65	-833.45	833.45	400.03	1099.68
4	-638.23	-916.17	916.17	578.86	1217.08
5	-598.52	-1010.85	1010.85	480.41	1078.93
6	-567.56	-956.38	956.38	549.19	1116.75
7	-1077.34	-656.43	656.43	603.00	1680.34
8	-1061.23	-726.64	726.64	644.71	1705.94
n	ΔE_{vdw}	$\Delta E_{\text{repulsive-vdw}}$	$\Delta E_{\text{dispersive-vdw}}$	$\Delta E_{\text{coulomb}}$	$\Delta E_{\text{non-bond}}$
1	228.36	732.69	-504.33	-767.72	-539.36
2	309.16	846.45	-537.29	-1164.99	-855.80
3	265.68	759.49	-493.81	-1403.94	-1138.26
4	349.15	1063.75	-714.60	-1687.53	-1338.38
5	267.40	1039.48	-772.08	-1632.60	-1365.16
6	181.29	776.73	-595.44	-1499.13	-1317.83
7	381.79	1211.48	-829.69	-1317.96	-936.17
8	399.66	1307.80	-908.14	-1570.92	-1171.27

为了考察相同质量条件下的 PAPEMP 阻垢性能随聚合度的变化规律, 我们定义等质量结合能 E :

$$E = E_{\text{binding}} \cdot m / M, \text{ 令 } E_M = E_{\text{binding}} / M, \text{ 则 } E = E_M \cdot m$$

其中, m 为 PAPEMP 的质量(g), M 为分子摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). 这样就可以扣除因分子量不同而带来的衡量尺度不一致问题. 由于 m 是定值, 故 E 随聚合度的变化规律与 E_M 一致, 如图 5 所示. 可以看出, E_M 随 n 的增大先增大后急剧减小, 在聚合度 $n=5$ 处取得极大值. 经分析, 产生上述现象的原因可能是: PAPEMP 聚合度较小时($n \leq 5$), 分子空间构型比较舒展(图 1), 随着聚合度的增大, 分子中诸如膦羧基、醚基等活性作用点增多且处于分子表面, 易与方解石晶体发生相互作用, 因而两者结合能也逐渐增大; 当聚合度 $n > 5$ 时, 随着链长进一步增长, PAPEMP 分子柔性增大, 分子内相互作用增强而易于成“团”(图 1), 虽然活性基团的绝对数仍在增大, 但因分子“聚集成团”导致相当一部分活性基团被包裹在团簇内部而“失效”(空间位阻效应), PAPEMP 与方解石晶体的结合能反而减小(图 4, 5). 因此, 活性基团数量、空间位阻效应是影响 PAPEMP 分子与方解石晶体结合强弱的两个主要因素. 结合能 E 随聚合度如何变化, 要看哪个因素占主导. $n \leq 5$ 时, 前者居于主导地位, E 随活性基团数量的增加而增大; $n > 5$ 时, 空间位阻效应成为制约 PAPEMP 与方解石晶面结合的主要因素且随聚合度的增大而急剧增大, 体系的结合能迅速减小.

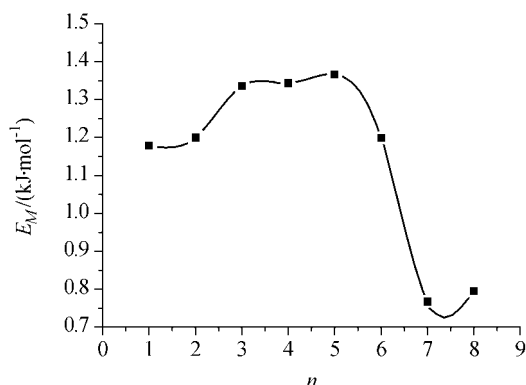


图 5 E_M 随 PAPEMP 聚合度 n 变化的曲线图

Figure 5 The graph of E_M varying with different n of PAPEMP

图 6 所示为 PAPEMP 分子与方解石($\bar{1}\bar{1}0$)晶面作用体系的非键能随聚合度 n 的变化曲线. 可以看出, 排斥范德华能 $\Delta E_{\text{repulsive-vdw}}$ 为正值, 且数值大于色散范德华能 $\Delta E_{\text{dispersive-vdw}}$, 因此总的范德华能 ΔE_{vdw} 为正值, 即不利于 PAPEMP 分子与方解石晶面的结合; 超分子体系的结合能 E_{binding} 主要来自库仑作用的贡献. 经计算, PAPEMP ($n=1 \sim 8$) 分子与方解石($\bar{1}\bar{1}0$)面的库仑与 vdw

相互作用的绝对值之比约为 3.4 : 1 ~ 8.3 : 1.

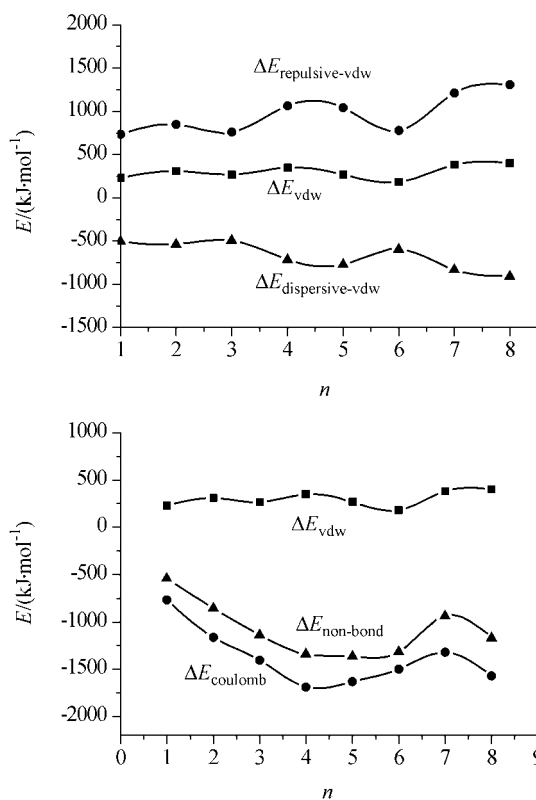


图 6 PAPEMP 与 ($\bar{1}\bar{1}0$) 晶面间各种非键作用能随聚合度 n 的变化曲线

Figure 6 The curves of non-bond energies between PAPEMP and ($\bar{1}\bar{1}0$) surface varying with n

通过以上分析可知, PAPEMP 中与方解石晶面结合较强的是聚合度 $n \leq 6$ 的那部分, 尤其是 $n=5, 4, 3$ 对应的分子与垢晶体的结合能最大, 因而对阻垢的贡献最大; 空间位阻效应使得 $n \geq 7$ 的 PAPEMP 分子阻垢能力大大降低.

3.3 聚合物分子在方解石晶面上的形变

PAPEMP 分子在方解石晶面上的形变程度由形变能 $\Delta E_{\text{deformation}}$ 衡量:

$$\Delta E_{\text{deformation}} = E_{\text{bind-polymer}} - E_{\text{polymer}} \quad (2)$$

其中 $E_{\text{bind-polymer}}$, E_{polymer} 分别表示束缚、自由状态下聚合物分子的单点能. 图 7 所示为 PAPEMP ($n=5$) 在方解石晶面上的 MD 模拟结果. 经能量计算知, 形变能为 $1078.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 PAPEMP ($n=5$) 分子确实发生了严重的扭曲变形.

表 2 给出的 PAPEMP ($n=1 \sim 8$) 形变能数据与 Coveney 等^[11]对类似体系的研究结果相符, 再次说明所构建的模型是合理的.

3.4 超分子体系的对关联函数(Pair correlation function)

图 8 (a), (b), (c), (d)分别给出了 PAPEMP ($n=1\sim 8$) 分子与方解石晶面间的总对关联函数 $g(r)_{\text{total}}$ 、晶面 Ca^{2+} 与聚合物中膦羧基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)上 O 原子之间的对关联函数 $g(r)_{\text{Ca-O}_{\text{pho}}}$ 、晶面 Ca^{2+} 与聚合物中膦羧基 O 原子之间的对关联函数 $g(r)_{\text{Ca-O}_{\text{car}}}$ 以及晶面 O 原子与聚合物中羟基 H 原子之间的对关联函数 $g(r)_{\text{O-H}}$ 。一般说来, $g(r)\sim r$ 图中 0.35 nm 以内的峰主要由化学键、氢键构成, 0.35 nm 以外的则主要是库仑、vdw 相互作用成分。

图 8(c) $g(r)_{\text{Ca-O}_{\text{car}}}\sim r$ 关系图中 0.235 nm 附近的强

峰, 与 Ca—O 离子键键长相仿, 表明晶面上 Ca^{2+} 与 PAPEMP ($n=1\sim 8$)中膦羧基 O 原子之间形成了离子键, 0.35 nm 以外的非键作用相对弱得多, 因而晶面上 Ca^{2+} 与 PAPEMP 分子中膦羧基 O 原子之间的相互作用以离子键作用为主。图 8 (b)的 $g(r)_{\text{Ca-O}_{\text{pho}}}\sim r$ 曲线上除了 0.235 nm 附近的强峰, 在 0.37~0.70 nm 范围内还出现了较强的非键作用, 对比(b)、(c)两图可知, PAPEMP 分子中羟基 O 原子与方解石晶面 Ca^{2+} 之间以库仑、vdw 作用为主。因此可以认为, 在 PAPEMP 分子与方解石晶体的作用过程中, 膦羧基 O 原子处于晶面 Ca^{2+} 的第一配位圈

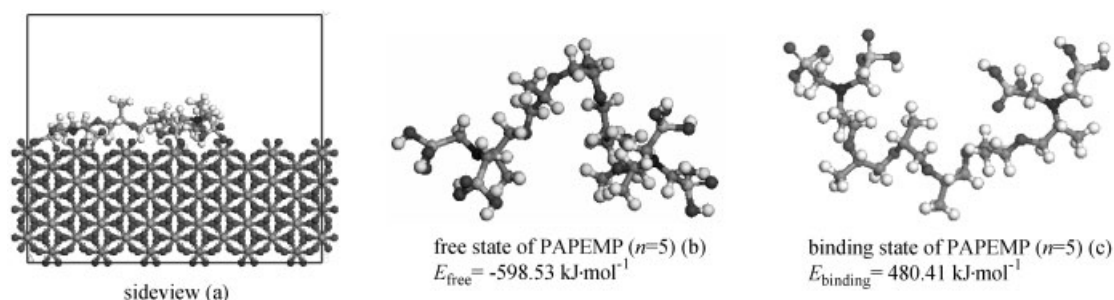


图 7 PAPEMP ($n=5$)与方解石晶面的 MD 相互作用

Figure 7 Interacting configuration of PAPEMP ($n=5$) with crystal surface of calcite by MD simulation

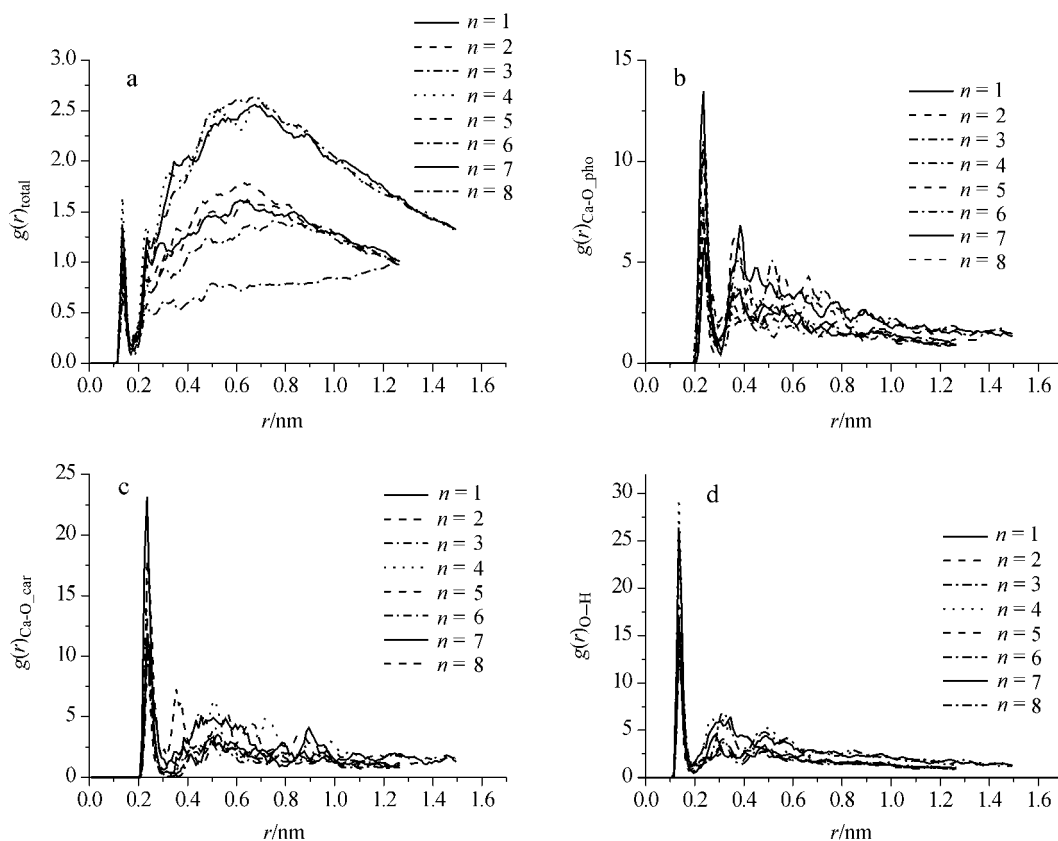


图 8 PAPEMP ($n=1\sim 8$)分子在方解石(110)晶面上的对关联函数

Figure 8 Pair correlation functions of PAPEMP ($n=1\sim 8$) on the (110) crystal surface of calcite

内, 两者作用较强, 以离子键作用为主; 羟基 O 原子处于晶面 Ca^{2+} 的第二、第三甚至更远的配位圈上, 两者作用较弱, 以非键相互作用为主. 从 $g(r)_{\text{O-H}} \sim r$ 曲线中可以看出, PAPEMP 分子的出峰位置均在 0.14 nm 附近, 比 O, H 原子共价半径之和 0.11 nm 略大, 表明晶面 O 原子与聚合物 PAPEMP 中羟基 H 原子之间形成了氢键, 又因 0.35 nm 以外的非键作用较弱, 故晶面 O 原子与聚合物中羟基 H 原子间的相互作用以氢键为主.

在图 8(a) 总关联函数 $g(r)_{\text{total}} \sim r$ 曲线图上, $g(r)_{\text{Ca-O}} \sim r$, $g(r)_{\text{O-H}} \sim r$ 图中分别位于 0.235, 0.14 nm 处的峰均有显示, 但其强度比 0.35 nm 以外的非键作用峰弱得多. 故从整体来看, 聚合物分子 PAPEMP ($n=1 \sim 8$) 与方解石晶面的相互作用以库仑、vdw 作用为主.

4 结论

以端氨基聚醚、亚磷酸、甲醛、浓盐酸为原料合成了多氨基多醚基亚甲基膦酸(PAPEMP), 并对产品进行了结构表征. 分子动力学研究表明, PAPEMP ($n=1 \sim 8$) 分子均能与方解石晶体实现紧密结合, 具有较好的阻垢性能; 与方解石 (110) 晶面的结合能强弱排序依次为(按聚合度)为 $5 > 6 > 4 > 3 > 8 > 2 > 7 > 1$. 对体系各种相互作用以及对关联函数 $g(r)$ 的分析表明, 超分子体系的结合能主要由库仑作用(包括离子键)提供, 并含少量氢键成分; vdw 作用为正值, 不利于结合体系的形成. 能量分析表明, 与方解石晶面结合的 PAPEMP ($n=1 \sim 8$) 分子均发生了严重的扭曲变形.

References

- Chen, S. T.; Matz, G. F. *US 5358642*, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, 122, 63947].
- Alfano, N. J.; Shenberger, D. M. *US 5454954*, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 124, 66172].
- Tong, D.-X.; Chen, B.-W.; He, G.-R. *Technol. Water Purif.* **2004**, 23(1), 16 (in Chinese).
(童定祥, 陈博武, 何高荣, 净水技术, **2004**, 23(1), 16.)
- Bao, Q.-N.; He, G.-R.; Zeng, Y. *Pet. Ref. Chem.* **1997**, 28(10), 44 (in Chinese).
(鲍其鼐, 何高荣, 曾莺, 石油炼制与化工, **1997**, 28(10), 44.)
- Tao, X.-J. *Ind. Water Treat.* **2004**, 24(8), 34 (in Chinese).
(陶晓娟, 工业水处理, **2004**, 24(8), 34.)
- Gill, J. S. *US 5378368*, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 247972].
- Gill, J. S.; Schell, C. J.; Sherwood, N. S. *US 5262061*, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, 120, 61876].
- Jasbir, S. G. *Desalination* **1999**, 124, 43.
- Lu, Z.; Cai, L.-K.; Chen, Z.-X. *Water Treatment Reagents*, Chemical Industry Press, Beijing, **2002** (in Chinese).
(陆柱, 蔡兰坤, 陈中兴, 水处理药剂, 化学工业出版社, 北京, **2002**.)
- Ter Horst, J. H.; Wong Fong Sang, K. E.; de Vreugd, C. H. *Colloids Surf. A* **1999**, 154, 273.
- Coveney, P. V.; Davey, R.; Griffin, J. L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(46), 11557.
- Bromley, L. A.; Cottier, D.; Davey, R. J.; Dobbs, B.; Smith, S.; Heywood, B. R. *Langmuir* **1993**, 9, 3594.
- Davey, R. J.; Black, S. N.; Bromley, L. A. *Nature* **1991**, 353(10), 549.
- Hädicke, E.; Rieger, J.; Rau, I. U.; Boeckh, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3891.
- Rieger, J.; Hädicke, E.; Rau, I. U.; Boeckh, D. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1997**, 34(6), 430.
- Zhang, S.-G.; Lei, W.; Shi, W.-Y.; Xia, M.-Z.; Wang, F.-Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, 21(11), 1198 (in Chinese).
(张曙光, 雷武, 石文艳, 夏明珠, 王风云, 物理化学学报, **2005**, 21(11), 1198.)
- Shi, W.-Y.; Zhang, S.-G.; Xia, M.-Z.; Lei, W.; Wang, F.-Y. *Technol. Water Treat.* **2006**, 32(1), 37 (in Chinese).
(石文艳, 张曙光, 夏明珠, 雷武, 王风云, 水处理技术, **2006**, 32(1), 37.)
- Irani, R. R.; Moedritzer, K. *J. Org. Chem.* **1966**, 31(5), 1603.
- He, J.-L. *Advanced Organic Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **1987** (in Chinese).
(何九龄, 高等有机化学, 化学工业出版社, 北京, **1987**.)
- Yang, X.-Z. *Molecule Simulation and Polymer Materials*, Science Press, Beijing, **2002** (in Chinese).
(杨小震, 分子模拟与高分子材料, 科学出版社, 北京, **2002**.)
- Fang, Q.-H.; Huang, S.-P.; Liu, Z.-P.; Wang, W.-C. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62(24), 2407 (in Chinese).
(方沁华, 黄世萍, 刘志平, 汪文川, 化学学报, **2004**, 62(24), 2407.)
- Drela, I.; Falewicz, P.; Kuczkowska, S. *Water Res.* **1998**, 32(10), 3188.
- Zhang, S.-G.; Lei, W.; Wang, J.-X.; Xia, M.-Z.; Wang, F.-Y. *Phys. Test. Chem. Anal., Part B: Chem. Anal.* **2004**, 40(1), 27 (in Chinese).
(张曙光, 雷武, 王金祥, 夏明珠, 王风云, 理化检验-化学分册, **2004**, 40(1), 27.)
- Zhou, B.-S. *Industrial Water Treatment Technology*, Chemical Industry Press, Beijing, **2002** (in Chinese).
(周本省, 工业水处理技术, 化学工业出版社, 北京, **2002**.)
- Yan, R.-X. *Handbook of Water Treatment Reagents*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003** (in Chinese).
(严瑞瑄, 水处理剂应用手册, 化学工业出版社, 北京, **2003**.)
- Materials Studio 3.0.*, Discover/Accelrys Software Inc., San Diego, California, **2004**.
- Sun, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7338.

- 28 Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. R. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1998**, 8(1/2), 229.
- 29 Rigby, D.; Sun, H.; Eichinger, B. E. *Polym. Int.* **1998**, 44, 311.
- 30 Heermann, D. W. *Computer Simulation Methods in the Theoretical Physics*, Peking University Press, Beijing, **1996** (in Chinese).
(秦克成译, 理论物理学中的计算机模拟方法, 北京大学出版社, 北京, **1996**.)
- 31 Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684.
- 32 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- 33 Dean, J. A. *Lange Chemistry Handbook*, 15th ed., Knoxville, Tennessee, **1998**.
- 34 Huang, Y.-C.; Hu, Y.-J.; Xiao, J.-J.; Yin, K.-L.; Xiao, H.-M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, 21(4), 425 (in Chinese).
(黄玉成, 胡应杰, 肖继军, 殷开梁, 肖鹤鸣, 物理化学学报, **2005**, 21(4), 425.)

(A0508176 QIN, X. Q.; DONG, H. Z.)