

• 研究论文 •

羧酸共聚物与方解石晶体相互作用的 MD 模拟

石文艳^{a,b} 王风云^{*a} 夏明珠^a 雷武^a 张曙光^a

(^a南京理工大学工业化学研究所 南京 210094)

(^b盐城工学院化学与生物工程学院应用化学系 盐城 224003)

摘要 用分子动力学方法, 模拟计算了丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物(AA-MAE)、丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物(AA-HPA)、丙烯酸-马来酸共聚物(AA-MA)及水解马来酸酐(HPMA)四种聚羧酸类阻垢剂与方解石晶体(1 $\bar{1}$ 0)晶面的相互作用. 结果表明, 聚羧酸与(1 $\bar{1}$ 0)晶面结合能的大小排序为 AA-MA>HPMA>AA-HPA>AA-MAE; 对体系各种相互作用以及径向分布函数的分析表明, 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. 与方解石晶面结合的聚合物发生扭曲变形, 但形变能远小于相应的非键作用能. 聚合物中不同位置羧基的动力学行为差别很大, 链端羧基的运动翻转比链中部羧基剧烈得多, 故后者与晶面的结合比前者更牢固而具有更强的阻垢能力.

关键词 分子动力学; 羧酸共聚物; 方解石; 结合能; 形变能; 径向分布函数

Molecular Dynamics Simulation of Interaction between Carboxylate Copolymer and Calcite Crystal

SHI, Wen-Yan^{a,b} WANG, Feng-Yun^{*a} XIA, Ming-Zhu^a

LEI, Wu^a ZHANG, Shu-Guang^a

(^a Institute of Industrial Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

(^b Department of Applied Chemistry, College of Chemical and Biological Engineering,
Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003)

Abstract This paper mainly simulates the interactions, in way of molecular dynamics, between four kinds of carboxylate copolymers, such as acrylic acid-methyl acrylate copolymer (AA-MAE), acrylic acid-2-hydroxypropyl acrylate copolymer (AA-HPA), acrylic acid-maleic acid (AA-MA), hydrolysed polymaleic anhydride (HPMA) and (1 $\bar{1}$ 0) crystal surface of calcite crystal. The results show that the orders of binding energy of the four polymers with (1 $\bar{1}$ 0) crystal surface are as follows: AA-MA>HPMA>AA-HPA>AA-MAE, while the analysis of various interactions and radial distribution functions of all systems indicates that binding energies are mainly provided by coulomb interaction including electrovalent bond and a spot of hydrogen bond. Polymers were deformed during their combination with calcite crystal surfaces, with the deformation energies of polymers far less than respective nonbond energies. The dynamics behaviors of carboxyls at different positions of polymer chains are widely different. Carboxyls at the end of chains oscillate more rapidly than those in the middle, therefore the middle ones have more effective scale inhibitor ability than the end segments because they combine with calcite crystal more firmly.

Keywords molecular dynamics; carboxylate copolymer; calcite; binding energy; deformation energy; radial distribution function

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

Received September 29, 2005; revised February 13, 2006; accepted May 8, 2006.

水溶性羧酸共聚物是目前广泛使用的一类水处理剂, 不仅对碳酸钙垢有很好的抑制作用, 且对磷酸钙具有独特的抑制能力, 其中使用最多的是丙烯酸与马来酸(酐)的共聚物^[1]. 但由于阻垢过程受聚合物组成、相对分子质量分布、结构等因素的影响, 涉及到扩散、吸脱附、晶体生长以及配位等复杂的物理化学过程^[2], 故羧酸共聚物的阻垢机理单靠常规的化学动力学方法是不可能弄清的. 此外, 现在广为采用的经验外推法研发新型药剂耗时耗力, 故迫切需要理论指导下的分子设计^[3-6], 而国内用分子动力学研究阻垢剂特别是羧酸共聚物阻垢机理的还很少^[7]. 本文选取丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物(AA-MAE)、丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物(AA-HPA)、丙烯酸-马来酸共聚物(AA-MA)、水解马来酸酐(HPMA)为研究对象, 运用分子动力学(MD)方法对其在方解石(最主要的成垢盐)的(1 $\bar{1}$ 0)晶面上的结合行为进行动态模拟^[8], 获得结合能相对大小的理论排序, 并制作了径向分布函数曲线, 探讨了相互作用的本质, 为阐释阻垢机理、研发新型高效阻垢剂及药剂的协同作用提供理论依据.

1 模型构建与模拟方法

1.1 模拟力场

运用 Material Studio 程序包^[9]中的 Compass^[10]力场进行分子动力学模拟, 此力场是在 PCFF 力场的基础上开发出来的第一个 *ab initio* 力场, 它广泛应用于大多数常见有机分子、无机小分子和聚合物, 能够准确地给出凝聚态体系的结构和各种性质, 这是以往力场难以达到的^[8], 具体表达形式见文献^[10-12].

1.2 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, $\gamma=120^\circ$. 由文献^[13,14]可知, (1 $\bar{1}$ 0)面、(104)面是方解石晶体的两个主要生长面, 其中前者带正电, 后者不带电. 鉴于此, 本文采用切割分面的模式考察各聚合物与带正电的(1 $\bar{1}$ 0)晶面的相互作用. 模拟体系相互作用的周期箱边长 $a=3.4930$ nm, $b=3.4122$ nm, $c=3.5826$ nm 均大于 cut-off 值(0.95 nm)的 2 倍, CO_3^{2-} , Ca^{2+} 各 3 层, 周期箱内含 980 个原子(Ca: 196; C: 196; O: 588); 真空层厚度为 2.5 nm; 为使模拟结果具有可比性且所构建的聚合物链模型与市售产品相符^[15](如相对分子质量、共聚物组成等), 聚合度皆定为 20, 共聚物的各组分的物质的量用 n 表示, 则共聚物 AA-MAE, MA-AA 及 AA-HPA 的组分物质的量比分别为 $n(\text{AA}) : n(\text{MAE})=4 : 1$, $n(\text{MA}) : n(\text{AA})=1 : 1$ 及 $n(\text{AA}) : n(\text{HPA})=3 : 1$ ^[16]. 由于市售水解聚马来酸酐

HPMA 一般有 60%~70% 的酸酐被水解为羧基, 故水解部分与酸酐的物质的量比取为 3 : 2. AA-MAE, AA-HPA, HPMA 及 MA-AA 的化学计量式分别为 $\text{C}_{64}\text{H}_{90}\text{O}_{40}$, $\text{C}_{75}\text{H}_{122}\text{O}_{45}$, $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_{36}$ 及 $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{O}_{40}$.

因聚合物的烷基链具有柔性, 可在溶液中自由弯曲、旋转而使得聚合物具有很多种构型且不断相互转换, 即除去最低能量构型外, 还有相当部分以能量高于优势构型的形式存在, 如果只研究优势构型, 将忽略这一部分的贡献, 结论难免偏颇. 而所建模型要取遍聚合物所有可能的构型也是不现实的, 但可通过适当增大构型数量以减弱有限构型数目带来的偏差, 使得模拟结果更接近实际. 为得到聚合物的不同构型, 我们改变单体间的扭转角度, 令其值分别取 0° , $\pm 45^\circ$, $\pm 90^\circ$, $\pm 135^\circ$ 和 180° ; 然后将这 8 个构型分别在 350 K, NVT 系综下进行分子动力学模拟, 动力学时间为 100 ps, 步长为 1 fs, 每 5000 步输出一次结果, 共输出 20 帧, 将最后 1 帧构型取出运用分子力学方法(MM)进行能量最优化, 并将其作为 MD 初始输入构型进行模拟. 本文以各分子的最优构型为例, 在图 1 给出其构型与能量数据.

分别将各聚合物 8 个构型经 MM 能量最小化后的构型取出, 置于方解石的(1 $\bar{1}$ 0)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 nm. 因晶体严格按顺序、方向生长, 故模拟过程中(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. 模拟采用正则(NVT)系综^[17], Berendsen^[18]恒温器, 各分子初始速度从相应温度的 Boltzmann 随机分布中选取, 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 法积分求解^[19]. van der Waals 和 coulomb 这两种非键相互作用均采用 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(因方解石在 825 $^\circ\text{C}$ ^[20]分解), 每 50 K 降温一次, 依次在各温度点上进行 MD 模拟, 共进行 15 次 MD 模拟, 直至 350 K (77 $^\circ\text{C}$, 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 35 ps(前 20 ps 用于体系平衡, 后 15 ps 为取样分析阶段), 每 10 步纪录一次体系的轨迹信息, 所有计算均在 Pentium IV 计算机上完成.

2 模拟结果及讨论

2.1 聚合物与垢体晶面体系的平衡

体系是否达平衡由温度和能量判据加以判定. 以 MA-AA 为例, 图 2 给出了其最优构型在 Calcite (1 $\bar{1}$ 0)

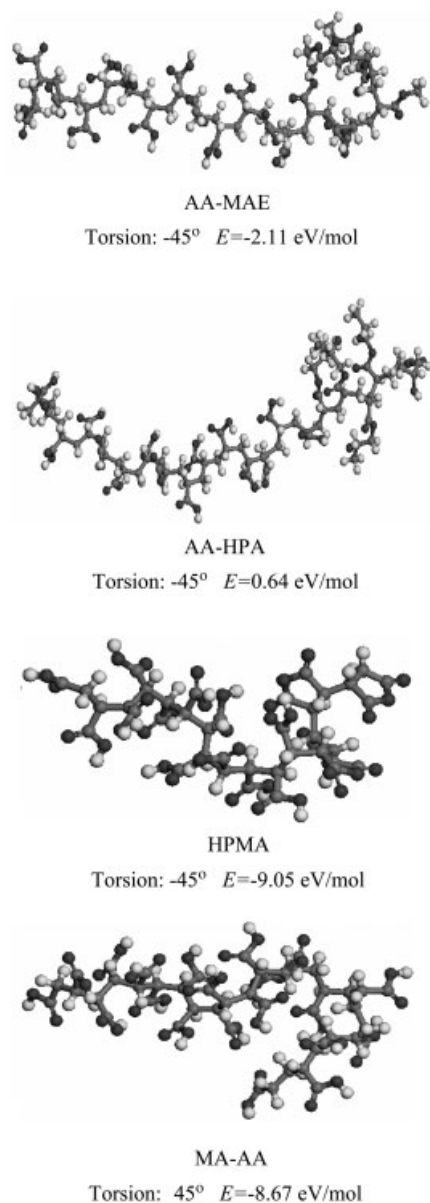


图1 各聚合物分子的最优构型结构和能量参数

Figure 1 Structures and energy parameters of optimized configurations of polymer additives

C: grey, O: red, H: white

面上的 MD 模拟平衡阶段最后 15 ps 的温度波动曲线和能量波动曲线. 从该图可见, 温度都在设定温度(350 K)的 10% 范围内波动, 表明 MA-AA 与晶胞组成的体系温度确已达到平衡. 由图 2 示出的能量波动可知, 各帧轨迹能量波动都不大, 表明体系能量已达平衡. 以上两判据说明 MA-AA 最优构型与 Calcite ($1\bar{1}0$) 面组成的超分子体系经 MD 模拟确已达平衡, 结果可靠. 其余 3 种体系均可得到类似结果.

2.2 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, 易与聚

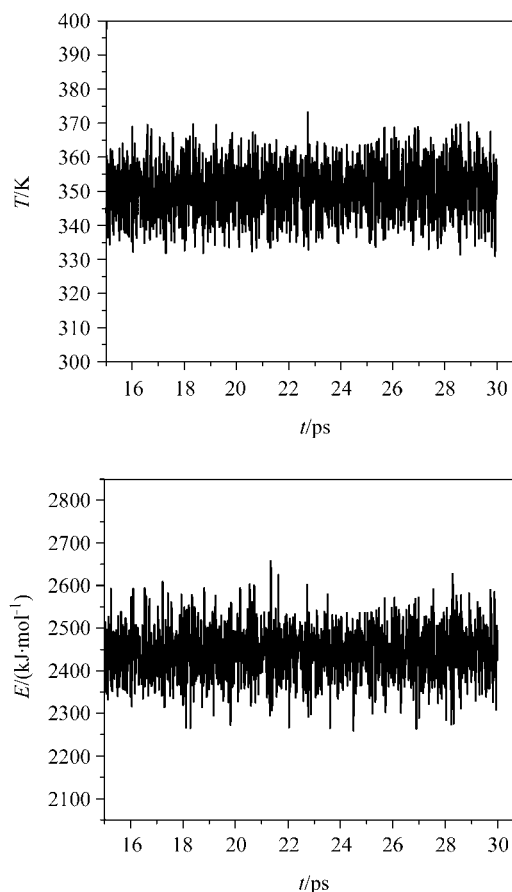


图2 MA-AA 在 calcite ($1\bar{1}0$) 面上的温度及能量波动曲线

Figure 2 Temperature and kinetic energy fluctuation of the binding process of MA-AA on calcite ($1\bar{1}0$) surface

羧酸类分子形成超分子体系. 聚合物在方解石晶体表面的相互作用能 ΔE 可表示为:

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

式中 E_{complex} 为聚合物与方解石晶面结合体系的总能量, $E_{\text{polymer}} + E_{\text{surface}}$ 表示结合前聚合物分子与晶面的单点能之和, E_{polymer} 为结合前聚合物的单点能, 定义结合能为相互作用能的负值, 即 $E_{\text{binding}} = -\Delta E$.

体系平衡后每隔 10 步收集一次体系内各原子的运动轨迹, 共收集 1500 帧轨迹文件. 图 3 给出 HPMA 的最优构型在方解石($1\bar{1}0$)面上的 MD 模拟结果. 由图可见, HPMA 分子已贴近($1\bar{1}0$)晶面, 表明二者是相互吸引的, 其余模拟体系均得到类似结果.

表 1 和表 2 列出了各相互作用体系的计算数据(均为不同扭转角分子构型的计算平均值). 从中可以看出, 相互作用能均为负值, 说明结合过程皆放热, 且数值远大于常规吸附能. 主要原因可能是: 三种丙烯酸共聚物和水解聚马来酸酐分子结构中含有大量的 $-\text{COOH}$, 其 π_4^6 离域键与方解石晶面上大量的 π_4^6 离域体系发生强

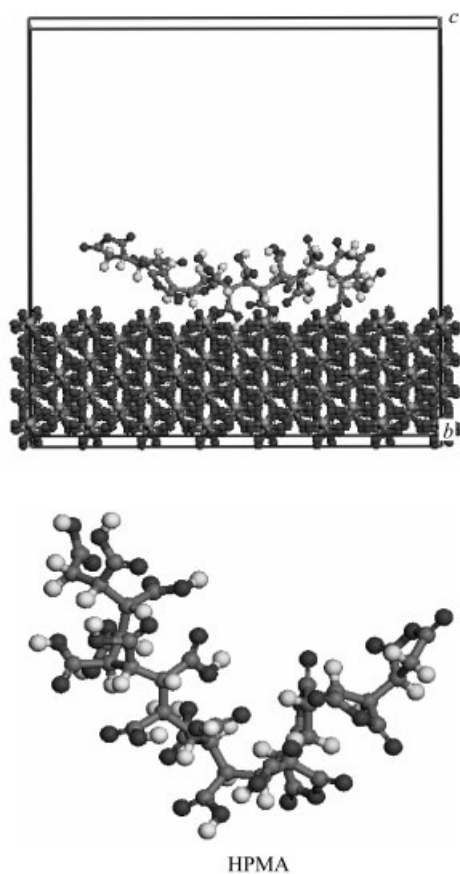


图3 聚合物最稳定构象与方解石(110)晶面的 MD 相互作用
Figure 3 Interacting configurations of polymers with (110) crystal surface of calcite by MD

烈的 π - π 相互作用^[21,22]而使得结合能大大增加. 比较各聚合物在(110)晶面上的结合能, 得出相对大小排序为 MA-AA > HPMA > AA-HPA > AA-MAE. 因而, 4 种聚合物阻垢能力强弱依次为 MA-AA > HPMA > AA-HPA > AA-MAE. 聚合物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, 抑制垢晶体生长或导致其发生晶格畸变, 使得垢体松软而易于被水流冲刷掉.

由图 4 中左边图可以看出, 排斥 vdw 作用为正, 且数值大于色散 vdw 作用, 因此总的 vdw 作用为正值, 不利于聚合物与晶面的结合; 由图 4 中右边图可知, 超分子体系的结合能 E_{binding} 主要来自库仑作用的贡献. 其余模拟体系均得到类似结果.

2.3 聚合物分子在方解石晶面上的形变

形变程度由形变能 $\Delta E_{\text{deformation}}$ 衡量: $\Delta E_{\text{deformation}} = E_{\text{bind-polymer}} - E_{\text{polymer}}$, 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 3 所示为 HPMA 最稳定构象在方解石(110)晶面上的 MD 模拟结果, 经能量计算知, 形变能大于 5 eV, 其余模拟体系均得到类似结果, 说明 4 种聚合物分子确实发生了强烈的扭曲变形. Coveney 等^[3]用分子动力学研究了具有弹性的氨基磷酸盐类冠状化合物对硫酸钡垢的阻垢作用, 氨基磷酸盐类冠状化合物通过分子中的磷酸盐基团占据垢晶体中硫酸根的位置而起到阻止垢体生长的效果, 文中给出了 1,7-二氧-4,10-重氮基-12-冠-4- N,N' -二亚甲基磷酸盐分子与垢晶体 8 个不同生长晶面相互作用后, 阻垢剂分子的形变能, 其数值从最小的 8.01 eV 波动到最大的 20.50 eV. 在本文表 2 中, 各聚合物的形变能大小数量级与 Coveney 等的研究结果相符, 再次说明所构建的模型是合理的. 分析表 2 中的数据可知各聚合物在(110)晶面上的形变能远小于其与晶面之间的非键作用能, 这也是聚合物能克服强烈的扭曲变形而与垢体晶面紧密结合的原因所在.

表 1 聚羧酸类分子与 Calcite (110)生长面的结合能(平均值)

Table 1 Binding energies between polymers and (110) surface of calcite (average value)

Polymer additive	$E_{\text{complex}}/\text{eV}$	$E_{\text{polymer}}/\text{eV}$	$E_{\text{polymer}} + E_{\text{surface}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	$E_{\text{binding}}/\text{eV}$
AA-MAE	-1621.52	0.91	-1587.08	-34.44	34.44
AA-HPA	-1633.62	1.12	-1593.51	-40.11	40.11
HPMA	-2447.63	1.09	-2400.04	-47.59	47.59
MA-AA	-2470.57	-0.18	-2406.39	-64.18	64.18

表 2 非键相互作用能和形变能(平均值)

Table 2 Non-bond interaction energies and deformation energies (average value)

Polymer additive	$\Delta E_{\text{vdw}}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{coulomb}}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{non-bond}}/\text{eV}$	$E_{\text{bind-polymer}}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{deformation}}/\text{eV}$
AA-MAE	4.63	-46.02	-41.39	9.06	8.15
AA-HPA	6.45	-52.86	-46.41	9.76	8.64
HPMA	2.16	-52.12	-49.96	6.43	5.34
MA-AA	1.41	-71.91	-70.50	8.38	8.56

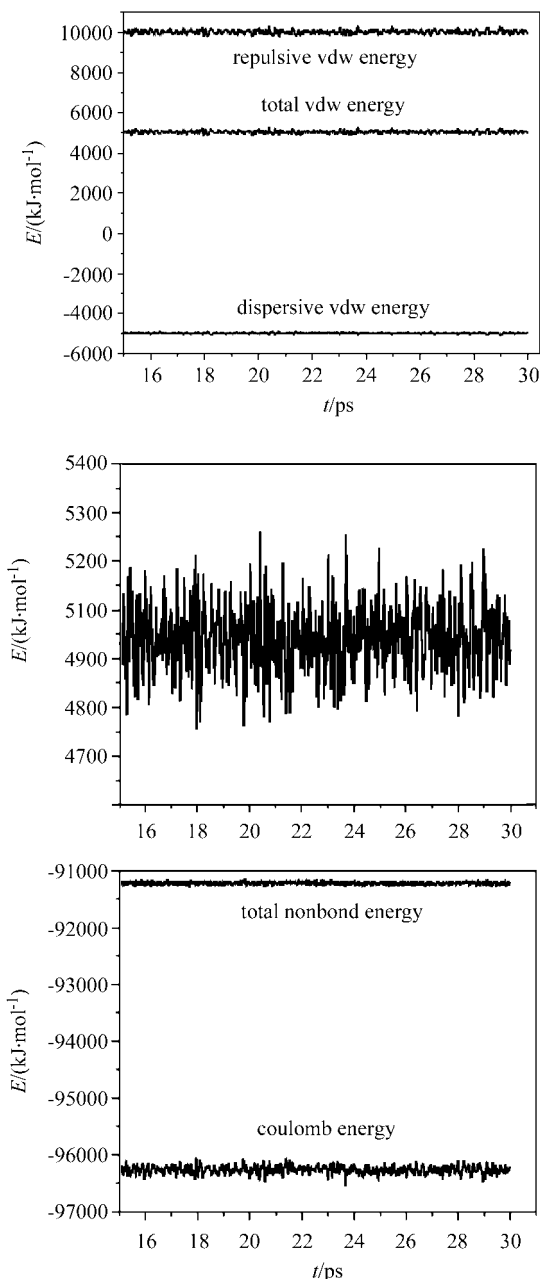


图 4 HPMA 最稳定构象与(110)晶面间的各种相互作用随时间变化曲线(15 ps)

Figure 4 Interactions between the most stable configuration of HPMA and (110) crystal surface varying with time (15 ps)

2.4 超分子体系的径向分布函数

对三种丙烯酸共聚物和水解聚马来酸酐分子与方解石(110)晶面 MD 模拟的最终结果进行分析, 则得到相应的径向分布函数 $g(r)$. 图 5(a~c)分别给出了聚合物分子与晶面之间总的径向分布函数 $g(r)_{total}$, 晶面上 Ca^{2+} 与聚合物中羰基 O 原子之间的径向分布函数 $g(r)_{Ca-O}$ 以及晶面上 O 原子与聚合物中羟基 H 原子之间的径向分布函数 $g(r)_{O-H}$ ^[23]. 一般说来, 径向分布函数 $g(r)$ 图中 0.35 nm 以内的峰主要由化学键、氢键构成, 0.35 nm 以

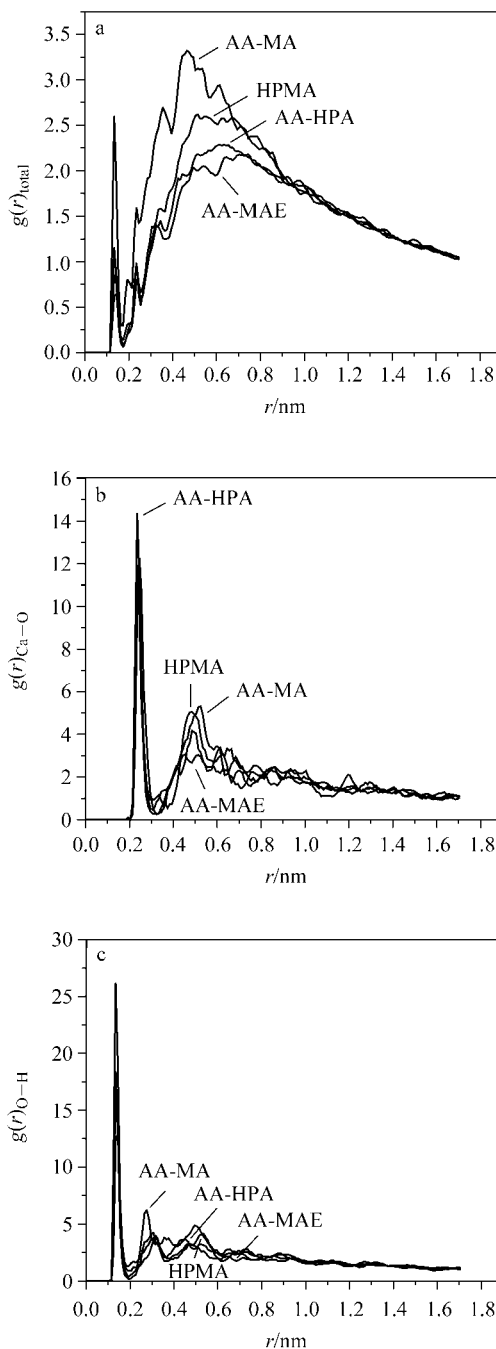


图 5 四种聚合物在方解石(110)面上的径向分布函数
Figure 5 Radial distribution functions of polymers on calcite (110) surface

外的则主要是库仑、vdw 相互作用成分。

在图 5(c)的 $g(r)_{O-H} \sim r$ 曲线中, 三种丙烯酸共聚物和水解聚马来酸酐出峰位置均在 0.135 nm 附近, 比 O, H 原子的共价半径之和 0.11 nm 略大, 表明晶面 O 原子与聚合物中羟基 H 原子之间形成了氢键, 且 AA-MA, HPMA, AA-HPA 及 AA-MAE 的峰值依次减小, 说明氢键作用依次减弱; 在图 5(b) $g(r)_{Ca-O} \sim r$ 曲线中, HPMA, AA-HPA, AA-MAE 的最高峰值和 AA-MA 的次高正值

均在 0.235 nm 附近, 比 Ca—O 离子键键长 0.239 nm 略小, AA-MA 的最高峰位置在 0.245 nm, 比 Ca—O 离子键键长略大, 表明晶面上 Ca^{2+} 与聚合物中羰基 O 原子之间形成了离子键, 且峰值排序为 AA-HPA > AA-MA > HPMA \approx AA-MAE, 说明 HPMA, AA-MAE 与晶面上 Ca^{2+} 之间的离子键作用强度近似, 均比 AA-HPA, AA-MA 要弱。

在总径向分布函数 $g(r)_{\text{total}} \sim r$ 关系图中, AA-MA, HPMA, AA-HPA, AA-MAE 径向分布函数分别在 0.465, 0.515, 0.615, 0.634 nm 附近出现最强峰, 峰值分别为 3.32, 2.62, 2.28, 2.20, 因此无论从出峰位置还是峰强度来看, 与方解石(1 $\bar{1}$ 0)晶面的相互作用强度按照 AA-MA, HPMA, AA-HPA, AA-MAE 依次减弱; 且在 0.28~0.58 nm 的近程强非键相互作用区域内, 三种丙烯酸共聚物和水解聚马来酸酐分子的径向分布函数值同样是按照 AA-MA, HPMA, AA-HPA, AA-MAE 的顺序依次减弱的, 因而三种丙烯酸共聚物和水解聚马来酸酐与方解石(1 $\bar{1}$ 0)晶面相互作用的强弱顺序也是 AA-MA > HPMA > AA-HPA > AA-MAE; 另外, $g(r)_{\text{O-H}} \sim r$, $g(r)_{\text{Ca-O}} \sim r$ 图中分别位于 0.135, 0.235 nm 处的强峰在图 5(a)中均有显示, 但强度比 0.35 nm 以外的峰要弱得多。故从整体来看, 聚合物与方解石晶面的结合以库仑、vdw 作用为主, 结合作用强弱顺序为 AA-MA > HPMA > AA-HPA > AA-MAE, 这与前述结合能的分析结果完全一致。

2.5 聚合物中不同位置羧基的动力学行为

本文以 AA-MAE, AA-HPA 为例, 对聚合物链中不同位置羧基的动力学行为进行了考察。

在图 6 和图 7 中, 二面角原子均以球棍模型标出, 其余原子以线模型显示, 由于 AA-HPA 两端的功能基团不同, 故分别考察了两端部含羰基二面角随时间的波动。在图 6 中, 端基二面角 $D2$ 取值的振荡幅度比链中部二面角 $D1$ 大得多; 图 7 中, 两端基二面角 $D2, D3$ 的取值振荡幅度也很大, 而且模拟过程中 $D2$ 的取值由 -150° 左右突跃到 150° 左右, 与此同时 $D3$ 会由 150° 突跃到 -150° 左右。这说明结合过程中, 链端羧基比中部羧基运动翻转剧烈得多, 因而与方解石晶面结合不牢固, 比链中部羧基更容易脱离晶体表面, 导致其抑制方解石晶体生长的能力比较弱, 而中部羧基因与晶面结合牢固而能有效阻抑成垢离子在垢生长面上的沉积, 这与 Hädicke 等^[13,14]的结论完全一致。所以当分子量处于一定范围内时, 高聚合度的阻垢剂因含有更多的链中部羧基而比低聚合度阻垢性能好, 这也与实验事实所得结果一致^[24]。

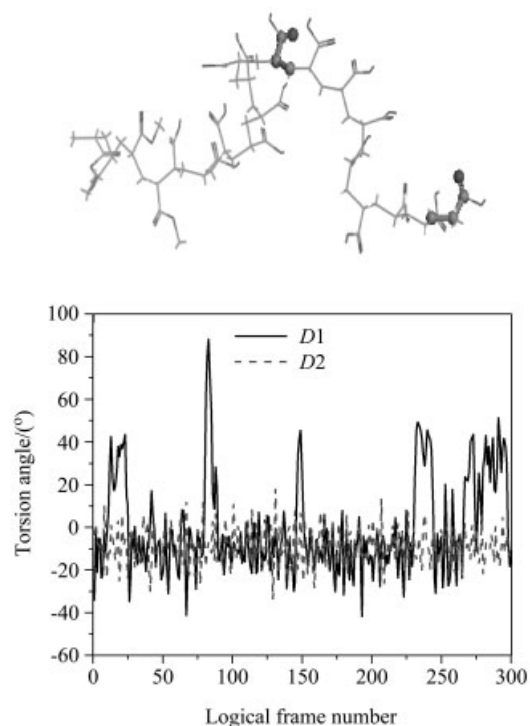


图 6 AA-MAE 链中和链端部含羰基二面角 $D1$ 及 $D2$ 的角度波动图(300 帧)

Figure 6 Fluctuation charts of two carbonyl-containing dihedrals of AA-MAE in MD simulation (300 frames)

$D1$: middle dihedral of polymer chain, $D2$: terminal dihedral of polymer chain

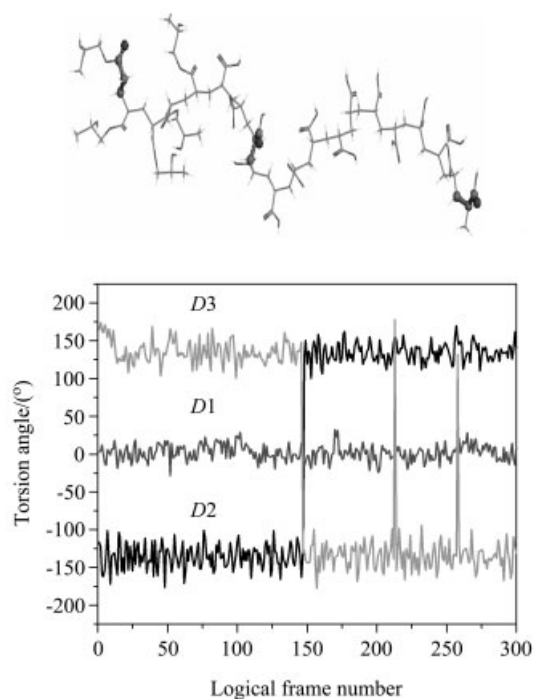


图 7 AA-HPA 链中、链左、右端部含羰基二面角 $D1, D2$ 及 $D3$ 的角度波动图(300 帧)

Figure 7 Fluctuation charts of three carbonyl-containing dihedrals of AA-HPA in MD simulation (300 frames)

$D1$: middle dihedral of polymer chain, $D2$: left terminal dihedral of polymer chain, $D3$: right terminal dihedral of polymer chain

3 结论

对三种丙烯酸共聚物和水解聚马来酸酐进行 MD 模拟得出如下结论:

(1) 三种丙烯酸共聚物和水解聚马来酸酐均能通过中部羧基与晶面的强烈作用阻止 CaCO_3 垢的生长, 是性能优良的阻垢剂, 它们与方解石晶体(110)晶面的结合能大小排序为 AA-MA > HPMA > AA-HPA > AA-MAE, 体系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。

(2) 三种丙烯酸共聚物和水解聚马来酸酐与晶面结合后均发生明显形变, 但形变能远小于体系的非键作用能, vdw 作用为正值, 不利于结合体系的形成。

References

- Tang, S.-Y.; Dai, Y.-Z. *Water Treatment of Circling Cooling Water in Industry*, Industry Press, Beijing, **2003** (in Chinese). (唐受印, 戴友芝, 工业循环冷却水处理, 工业出版社, 北京, **2003**.)
- Zhang, S.-G.; Lei, W.; Yang, Q.; Xia, M.-Z.; Wang, F.-Y. *Comput. Appl. Chem.* **2003**, *20*, 835 (in Chinese). (张曙光, 雷武, 杨骐, 夏明珠, 王风云, 计算机与应用化学, **2003**, *20*, 835.)
- Coveney, P. V.; Davey, R.; Griffin, J. L. W.; He, Y.; Hamlin, J. D.; Stackhouse, S.; Whiting, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11557.
- Fang, J.; Li, J. *J. Tongji Univ.* **2002**, *30*, 521 (in Chinese). (方健, 李杰, 同济大学学报, **2002**, *30*, 521.)
- Pradip, R. B.; Rao, T.-K. *Langmuir* **2002**, *18*, 932.
- Griffin, J. L. W.; Coveney, P. V.; Whiting, A.; Davey, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1973.
- Zhang, S.-G.; Shi, W.-Y.; Lei, W.; Xia, M.-Z.; Wang, F.-Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, *21*, 1198 (in Chinese). (张曙光, 石文艳, 雷武, 夏明珠, 王风云, 物理化学学报, **2005**, *21*, 1198.)
- Yang, X.-Z. *Molecular 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**.)
- Materials Studio 3.0*, Discover/Accelrys, San Diego, Ca, U. S. A., **2004**.
- Sun, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7338.
- Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. R. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1998**, *8*, 229.
- Rigby, D.; Sun, H.; Eichinger, B. E. *Polym. Int.* **1988**, *44*, 311.
- 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*, 430.
- 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**.)
- Wang, X.-G.; Wang, H.-R.; Qiao, Y.-L. *J. Shaanxi Sci. Tech. Univ.* **2004**, *22*, 19 (in Chinese). (王新刚, 王鸿儒, 乔永洛, 陕西科技大学学报, **2004**, *22*, 19.)
- Heermann, D.-W. *Computer Simulation Methods in the Theoretical Physics*, Translated by Qin, K.-C., Peking University Press, Beijing, **1996** (in Chinese). (Heermann, D.-W., 理论物理学中的计算机模拟方法, 秦克成译, 北京大学出版社, 北京, **1996**.)
- Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- Dean, J. A. *Lange Chemistry Handbook*, Science Press, Beijing, **2003**.
- Guo, Y.-B.; Yang, R.; Cao, W.-L.; Zhang, J.-C. *Chin. J. Chem. Phys.* **2004**, *17*, 437 (in Chinese). (郭玉宝, 杨儒, 曹维良, 张敬畅, 化学物理学报, **2004**, *17*, 437.)
- Yang, Q.-H.; Zheng, J.-T.; Wang, M.-Z.; Zhang, B.-J. *Chin. J. Mater. Res.* **2000**, *13*, 113 (in Chinese). (杨全红, 郑经堂, 王茂章, 张碧江, 材料研究学报, **2000**, *13*, 113.)
- Fang, Q.-H.; Huang, S.-P.; Liu, Z.-P.; Wang, W.-C. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 2407 (in Chinese). (方沁华, 黄世萍, 刘志平, 汪文川, 化学学报, **2004**, *62*, 2407.)
- Wang, C.-L.; Gu, M.; Xia, M.-Z.; Lei, W.; Wang, F.-Y. *Fine Chem.* **2004**, (supplement), 88 (in Chinese). (王成立, 顾明, 夏明珠, 雷武, 王风云, 精细化工, **2004**, (增刊), 88.)

(A0509298 SONG, J. P.; FAN, Y. Y.)