

新型缓蚀剂的

合成与应用

◎ 范洪波 编著



化学工业出版社

新型缓蚀剂的合成与应用

范洪波 编著

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

新型缓蚀剂的合成与应用/范洪波编著. —北京:化学工业出版社, 2003. 10

ISBN 7-5025-4829-7

I. 新… II. 范… III. ①缓蚀剂-合成②缓蚀剂-应用
IV. TQ050. 9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 093731 号

新型缓蚀剂的合成与应用

范洪波 编著

责任编辑: 陈 丽 刘俊之

责任校对: 李 林 王素芹

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 7 字数 185 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4829-7/TQ · 1832

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

腐蚀是指金属材料或制件在周围环境介质的作用下，逐渐产生的损坏或变质现象。研究显示，世界上每年有十分之一的金属材料被腐蚀而无法回收，每年因腐蚀而造成的经济损失约占一个国家GNP的3%~4%，其中我国每年因腐蚀造成的经济损失就约合2800亿元人民币。腐蚀引起的环境污染破坏了生态平衡，危及人类健康。因此，研究材料腐蚀与防护方法具有十分重要的意义。由于金属腐蚀问题遍及国民经济的各个领域，从日常生活到工农业生产，从尖端科学技术到国防工业的发展，凡是使用金属材料的地方，都不同程度地存在着腐蚀问题。它给人们带来了巨大的经济损失，造成了灾难性的事故，耗尽了宝贵的能源与资源。为将腐蚀造成的损失减低到最低限度，腐蚀研究者创造和发展了很多防腐蚀措施，而缓蚀剂应用则是其中应用较广，效果比较显著的手段之一。

缓蚀剂是指在很低的浓度下，能够抑制金属在腐蚀介质中破坏的物质。和其它防腐蚀技术方法比较，添加缓蚀剂防腐蚀不需要特殊的附加设备，也无需改变金属材料和本介质的本性，具有工艺简便、成本低廉、操作简单、保护效果好和适用性强的特点。缓蚀剂保护技术在石油、化工、机械、冶金、交通运输及国防工业部门中得到广泛应用，防护对象和适用介质的范围都在不断扩大。当前，缓蚀剂科学的发展趋势表现在，不仅要求运用现代各种测试分析手段与理论化学方法在严格的科学基础上透彻了解并阐述缓蚀剂的作用机理和缓蚀分子的构效关系用以指导应用实践的发展，而且随着人类环境保护意识的增强和可持续发展思想的深入，围绕性能和经济目标研究开发对环境不构成破坏作用的环境友好缓蚀剂越来越受到重视。因此，发展具有环境优势的新型高效缓蚀剂，深入研究其吸附缓蚀作用机理，无疑具有重要的理论意义和较高的社会、经济

和环保价值。

本书作者参考、引用了大量国内外文献资料，并结合自己的研究工作，提出了两类新型缓蚀剂的合成方法，并对其缓蚀作用机理进行了探讨。在这里对大连理工大学王慧龙博士的大力支持和无私帮助表示感谢。本书由江苏省科技厅自然科学基金和教育厅高校自然科学基金资助。可供从事腐蚀与防护方面的技术和研究人员参考。由于缓蚀剂科学的发展很快，限于作者的知识水平，书中不当之处，希望专家同行和广大读者批评指正。

作 者

2003 年 8 月

内 容 提 要

本书在参考、引用大量国内外文献资料的基础之上，结合作者自己的研究工作，介绍了两类环境友好的新型缓蚀剂——氨基磺酸盐类缓蚀剂和巯基三唑缓蚀剂的合成方法、缓蚀机理，缓蚀效率的检测与表征，应用。

本书内容实用、新颖，可供从事腐蚀与防护方面的技术和研究人员参考，对从事缓蚀剂研发、复配与生产的研究与工程技术人员具有指导作用，也可作为高等院校相关专业师生的参考书。

目 录

1 绪论	1
1.1 缓蚀剂概述	1
1.2 缓蚀剂的作用机理	2
1.2.1 缓蚀机理概述	2
1.2.2 缓蚀机理的研究方法	3
1.2.3 缓蚀剂的构效相关性	6
1.2.4 缓蚀剂在金属表面吸附的理论	9
1.3 含硫、氮缓蚀剂的缓蚀行为	15
1.3.1 概述	15
1.3.2 浓度极值、抑制作用和促进作用	16
1.3.3 协同效应	19
1.3.4 作用机理	19
1.4 缓蚀剂的协同机理	21
1.4.1 零电荷电位的移动	21
1.4.2 腐蚀电化学行为	22
1.4.3 不同的吸附模型	23
1.5 环境友好缓蚀剂概述	23
1.5.1 种类	24
1.5.2 制备与应用	30
1.5.3 分子设计	32
2 氮荒酸盐类缓蚀剂的合成及缓蚀杀菌机理	34
2.1 氮荒酸盐类缓蚀剂的合成及杀菌性能评价	34
2.1.1 简介	34
2.1.2 实验	35
2.1.3 小结	49
2.2 氮荒酸盐类缓蚀剂的缓蚀性能评价	50
2.2.1 简介	50

2.2.2	实验材料和实验方法	50
2.2.3	实验结果与讨论	55
2.2.4	小结	65
2.3	SDEDTC 对碳钢在盐酸介质中的缓蚀机理	67
2.3.1	简介	67
2.3.2	利用交流阻抗技术分析氨基脲酸盐的缓蚀机理	67
2.3.3	SDEDTC 的阳极吸、脱附	72
2.3.4	氨基脲酸盐类缓蚀剂抑制碳钢在酸中腐蚀的灰关联分析	83
2.3.5	氨基脲酸盐在酸中抑制碳钢腐蚀的吸附膜表面分析	90
2.3.6	缓蚀剂 SDEDTC 的吸附等温式	97
2.3.7	SDEDTC 缓蚀剂的作用机理分析	99
2.3.8	小结	101
2.4	SDEDTC 与 BAA 的缓蚀协同效应	102
2.4.1	简介	102
2.4.2	实验方法	103
2.4.3	结果与讨论	103
2.4.4	小结	108
3	巯基三唑缓蚀剂的合成及缓蚀机理	109
3.1	巯基三唑缓蚀剂的合成及缓蚀作用	109
3.1.1	引言	109
3.1.2	实验	110
3.1.3	巯基三唑缓蚀剂对酸性介质中金属的缓蚀作用	115
3.1.4	HCl 溶液中巯基三唑缓蚀剂的作用机理	137
3.1.5	小结	140
3.2	巯基三唑缓蚀剂在电极上的吸附与阳极脱附	141
3.2.1	引言	141
3.2.2	实验材料与方法	142
3.2.3	实验结果与讨论	143
3.2.4	小结	162
3.3	巯基三唑缓蚀剂在电极表面的吸附热力学与吸附动力学	163
3.3.1	引言	163
3.3.2	实验材料与方法	163
3.3.3	巯基三唑缓蚀体系的吸附热力学	164

3.3.4	巯基三唑缓蚀剂在电极上的吸附动力学	172
3.3.5	小结	175
3.4	巯基三唑缓蚀体系的协同效应	176
3.4.1	引言	176
3.4.2	实验材料与方法	177
3.4.3	PhABMT 与 KI 的协同缓蚀作用	177
3.4.4	PhASMT 与“1227”的协同缓蚀作用	183
3.4.5	协同缓蚀体系的吸附热力学	188
3.4.6	小结	190
3.5	巯基三唑缓蚀剂的构效相关性	191
3.5.1	引言	191
3.5.2	巯基三唑化合物缓蚀性能与分子结构关系的灰关联分析	191
3.5.3	小结	199
4	缓蚀剂科技发展的展望	201
	参考文献	203

1 绪 论

1.1 缓蚀剂概述

腐蚀是指金属材料或制件在周围环境介质的作用下，逐渐产生的损坏或变质现象。通常认为：金属在环境中，由于它们之间所产生的化学、电化学反应及物理溶解作用而引起损坏或变质。或者说，金属腐蚀是金属在环境中，在金属表面或界面上进行的化学或电化学多相反应，结果使金属转入了氧化（离子）状态。热力学研究揭示出绝大多数金属都具有与周围环境发生作用而转入氧化离子状态的倾向，即金属腐蚀是一种自发的趋势，不可避免^[1]。由于金属腐蚀给国民经济的发展带来的经济损失约占当年国民经济生产总值的 1.5%~4.2% 左右^[2]，金属腐蚀问题遍及国民经济的各个领域，从日常生活到工农业生产，从尖端科学技术到国防工业的发展，凡是使用金属材料的地方，都不同程度地存在着腐蚀问题。它给人们带来了巨大的经济损失，造成了灾难性的事故，耗尽了宝贵的能源与资源。为将腐蚀造成的损失减低到最低限度，腐蚀研究者创造和发展了很多防腐蚀措施，而缓蚀剂应用则是其中应用较广，效果比较显著的手段之一。

美国试验与材料协会（ASTM）将缓蚀剂定义为“以适当的浓度和形式存在于介质中时，可以防止或减缓材料腐蚀的化学物质或复合物”。这一定义具有严格的科学性。1860 年英国公布的酸洗铁板用缓蚀剂这一世界上第一个缓蚀剂专利，从此，宣告了人们研究、应用缓蚀剂时代的开始。此后的百多年间，缓蚀剂的研究一直相当活跃，成果卓著，每年都有大量的专利和产品问世，现在人们已从应用天然物质转向合成性能优越的化合物来适应不同层次、不同方面的需求，同时也将缓蚀剂从实际应用上升到理论研究的高

度，使缓蚀剂理论得到迅速发展和完善，反过来指导缓蚀剂的研制和应用。

1.2 缓蚀剂的作用机理

1.2.1 缓蚀机理概述

对缓蚀剂作用机理的研究可追溯到 20 世纪初，而近三十年来，这方面的研究更是引起了广大腐蚀科学工作者的重视。1972 年 Fischer 对抑制腐蚀电极反应的不同方式作了仔细的分析后，提出了界面抑制机理，电解液层抑制机理，膜抑制机理及钝化机理。Lorenz 和 Mansfeld^[3]也明确提出用界面抑制和相界面抑制来表达两种不同的电极反应阻滞机理。他们认为界面阻滞作用发生在裸露的金属表面与腐蚀介质相互接触的系统中，而相界面阻滞则是指腐蚀基体和电解液同存在于三维层中，该层由微溶的腐蚀产物和缓蚀剂组成。酸性溶液中有机添加作用机理的研究在 20 世纪 20 年代即已开始^[4]，近年来不断得到新的发展。学者们先后提出了吸附理论^[5]，修饰理论，软硬酸碱理论（SHAB），钝化理论^[6]，尖端突变理论等。当然，上述各种理论着重点及研究角度都不尽相同，一般说来，酸性介质缓蚀剂主要是吸附型的^[7]，其缓蚀作用的一个可能机理是覆盖效应，而另一个可能机理为负催化效应^[8,9]。所谓覆盖效应是指在缓蚀剂所吸附的金属表面，金属的阳极溶解过程和阴极析氢过程均不能进行；而负催化效应则是指缓蚀剂吸附在金属溶解的活性区，它的吸附改变了腐蚀电化学过程的阴极反应或者阳极反应的活化能，从而阻滞阴极过程或阳极过程的进行，甚至同时阻滞了阴、阳极反应。

由于金属腐蚀和缓蚀过程的复杂性以及缓蚀剂的多样性，难以用同一种理论解释各种各样缓蚀剂的作用机理。以下是几种主要的缓蚀作用理论的要点。

(1) 成相膜理论

成相膜理论认为缓蚀剂在金属表面形成一层难溶解的保护膜以阻止介质对金属的腐蚀。该种保护膜包括氧化物膜和沉淀膜。

(2) 吸附膜理论

吸附膜理论认为,某些缓蚀剂通过其分子或离子在金属表面的物理吸附或化学吸附形成吸附保护膜而抑制介质对金属的腐蚀。有的缓蚀剂分子或离子与金属表面由于静电引力和分子间作用力而发生物理吸附。另一些缓蚀剂可以与金属表面形成配位键而发生化学吸附。缓蚀剂以其亲水基团吸附与金属表面,疏水基远离金属表面,形成吸附层把金属活性中心覆盖,阻止介质对金属的侵蚀。此类缓蚀剂主要是有机缓蚀剂。

(3) 电化学理论

电化学理论认为缓蚀剂通过加大腐蚀的阴极过程或阳极过程的阻力而减小金属的腐蚀速率。因此而分为阳极抑制型、阴极抑制性和混合抑制型缓蚀剂。

1.2.2 缓蚀机理的研究方法

缓蚀是一个复杂的过程,一般是借助缓蚀剂在金属表面形成二维或三维的保护膜来实现。研究缓蚀剂缓蚀吸附作用的方法很多,根据所依据的不同原理可以大致分为腐蚀产物分析法、电化学方法以及谱学方法。腐蚀产物分析法主要建立在缓蚀剂的吸附缓蚀作用会引起腐蚀体系某些宏观物性(如腐蚀金属量、析氢或者吸氧量、温度等)改变的基础上。电化学方法是根据缓蚀剂的加入改变腐蚀电化学反应历程,从而导致相应的电化学参数(如腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 、极化电阻 R_p 及界面电容 C_d 等)发生变化。现代各种谱学技术方法则可以表征金属表面缓蚀吸附膜的状况与精细结构,从而判断缓蚀剂缓蚀作用的过程和机理。

腐蚀产物分析法中最为经典和直接的方法是失重法。该法通过测量金属试样浸入腐蚀介质一定时间后的质量变化来确定其腐蚀速率。根据金属试样在介质中运动与否,又可以分为静态失重法和动态失重法。失重法对均匀腐蚀有效,对有严重局部腐蚀的试样则不能反映真实腐蚀状况。根据缓蚀剂加入前后,腐蚀体系析氢或吸氧量的改变以及温度变化,可以从失重法中派生出量气法和量热法。这些方法较之失重法得到的缓蚀剂缓蚀效率的绝对值大小不同,但

是这种差别不致于影响研究结果^[10]。

常规电化学研究方法以电信号为激励和检测手段，主要包括以下几种。

(1) 极化曲线外推法

将极化曲线 Tafel 直线区外推至自腐蚀电位，这一方法可以得到腐蚀电流密度及 Tafel 参数，为研究缓蚀剂的吸附作用机理提供信息，是目前研究和评价缓蚀剂的主要方法之一。

(2) 线性极化电阻法

其基本原理是 Stern-Geary 方程，该法对腐蚀体系的干扰小，测量时间短，重现性好。但是本身不能判别缓蚀剂对阴、阳极过程的抑制程度，具有一定的局限性。

(3) 交流阻抗法

特点是用小幅度正弦交流信号对电解池进行扰动并观察体系对扰动的响应情况。交流阻抗法对电极过程的影响较小，可以分辨腐蚀过程的各个分步骤，有利于探讨缓蚀剂对金属腐蚀过程的影响和判断缓蚀剂的作用机理。但是腐蚀电极过程的复杂性会造成阻抗谱解析困难。

(4) 恒电量法

该方法是将一已知微量电荷瞬间引入电解池，对所研究的金属电极体系进行扰动，同时记录电极电位随时间的变化，进而求出添加缓蚀剂前后的各种电化学参数，是快速研究评价缓蚀剂的一种新方法^[11]。

(5) 电化学噪声测量法

电化学噪声指在恒电位（或恒电流）控制下电解池中通过电极/溶液界面来自电化学系统本身的电流（或电位）自发波动。电化学噪声测量法是一种“原位”、“无损”的检测方法^[12]。电化学噪声测量法可以评价缓蚀剂的性能，研究表面膜的破坏-修补过程，探测膜的动态性能^[13,14]。不足之处在于数据分析比较复杂，在理论和实践上尚有许多问题需要解决^[15]。

(6) 恒电流-恒电位 (P-G) 瞬态响应

恒电流-恒电位瞬态响应测试技术是以一种研究钝化膜稳定性的快速电化学测量方法^[16]，由 P-G 响应曲线可以分析有机缓蚀剂在钝化金属表面的吸附特性和对钝化膜局部破坏、孔蚀的发生与发展的抑制作用^[17]。

(7) 光电化学法

原理是电极表面具有半导体性质的氧化物、卤化物、硫化物及钝化膜层在合适能量的光照射下产生光电效应，通过测量光电效应可以获得电极表面层组成的结构信息。利用光电化学法可以评价缓蚀剂性能，研究缓蚀协同效应以及缓蚀剂作用机理^[18]。最近发展的具有空间位置分辨能力的激光扫描微区光电化学原位测试技术 (PEM) 可以克服常规光电化学方法不能反映电极表面局部电子性质与反应过程的缺点。应用 PEM 技术不但可以评价缓蚀剂和研究缓蚀剂的作用机理，而且对电极表面微区的物质作用过程进行分析能够得到许多新的信息，从微观角度更深刻地研究电化学反应过程^[19]。

传统的电化学方法只能获取整个电极体系的宏观信息，难以准确地鉴别复杂体系的各反应物、中间物和产物。缓蚀过程主要发生在金属与腐蚀介质的界面反应上，所形成缓蚀保护膜的化学特性、形成机理、分子取向和厚度是缓蚀剂研究的重要内容^[20]。由于近代谱学和表面分析方法可以方便而准确地测得缓蚀剂所形成的表面钝化膜或沉积膜的元素组成以及吸附在金属表面的有机化合物的分子结构，所以被愈来愈多地应用于缓蚀剂的研究。目前许多能谱技术，如 X 射线光电子能谱 (XPS)、内转换电子穆斯堡尔谱 (CEMS)、自旋标记电子自旋共振 (ESR) 波谱可用于缓蚀吸附研究^[21~23]。有时应用单一的表面分析技术和方法不可能获得所有信息，需要两种或多种表面分析技术的组合。

用于缓蚀吸附研究的光谱方法有椭圆偏振光法^[24]、红外吸收光谱法^[25]、拉曼光谱法等^[26]，尤其是电化学原位表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 已成为在分子水平上表征金属/溶液界面的电化学过程最为有效的技术，对缓蚀过程和机理的阐明具有十分重要的意

义^[27]。最近发展的扫描探针显微镜 (SPM)^[28,29]可以在原子尺度研究缓蚀剂的吸附作用规律。

在缓蚀剂的电化学极化行为、交流阻抗研究的基础上,应用量子化学理论和计算推断缓蚀剂分子在电极表面的吸附模型,通过应用表面增强激光拉曼光谱和扫描隧道显微镜探索缓蚀剂的缓蚀行为,可以获得一些缓蚀作用机理的现场信息。例如:利用表面增强激光拉曼光谱 (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 证实了硫脲、乙烯基硫脲在银、铁电极上垂直吸附,随电位负移而逐渐倾向于平卧吸附。利用 SERS 研究肉桂醛在镀银的铁电极上的聚合成膜过程,结果证明了苯扎溴铵加速肉桂醛在铁电极表面的吸附,提高缓蚀效率。通过共吸附模型较好解释了其在铁电极上的吸附行为。

以上各种研究方法各有所长,也都存在局限和不足。随着测试技术的发展和不断完善,可以更有效地揭示缓蚀剂作用机理,指导新型缓蚀剂的研制开发。

1.2.3 缓蚀剂的构效相关性

1.2.3.1 缓蚀剂的量子化学基础

有机缓蚀剂的结构对其性能有决定性的影响,研究两者之间的关系有重大的意义。近年来出现了许多研究缓蚀剂性能与分子结构之间关系的方法,获得了成功。20 世纪 70 年代,人们首先尝试用量子化学方法研究缓蚀剂性能与量子化学参数的相依性,随后又有一些防腐蚀工作者做了较深入的研究。

(1) 缓蚀剂分子的量子化学参数与缓蚀性能的关系

用量子化学方法能计算出缓蚀剂分子内部特征的参数,如 HOMO (最高被占轨道) 能量、LUMO (最低空轨道) 能量、电荷分布、偶极矩、自由价和离域能等。通过量子化参数与缓蚀性能的关系,可以分析缓蚀剂的结构与官能团对缓蚀作用的影响,探讨可能的作用机理。

(2) 分子的电荷分布与缓蚀机理

分子中特定的电荷分布决定了分子的物理化学性质,且影响分

子在固体表面的吸附状态。有关研究结果证实了分子中特定位置的电子密度与缓蚀性能密切相关。由缓蚀剂分子的电荷分布，可以分析吸附作用点，进而研究缓蚀剂的作用机理。

(3) 缓蚀剂分子的质子化

在酸性介质中，缓蚀剂分子的质子化作用对缓蚀剂分子的影响是多方面的，包括分子结构和稳定性。有的分子从量子化学参数与缓蚀效率的关系看，应当具有良好的缓蚀性能，但由于 H^+ 离子的作用，分子官能团会发生转变，甚至发生分解，使得分子不再具有缓蚀能力。

(4) 用量子化学方法研究缓蚀剂

缓蚀剂的量子化学方法研究中，研究者着力于建立各种量化参数与缓蚀效率的关系，希望获得某些经验规律。但是缓蚀剂与金属界面的作用及腐蚀过程都是复杂的，仅考虑缓蚀剂分子是不够的，需要综合考虑金属表面的情况，可采用紧束缚模型分析电极，由一簇原子（可能要达到 20~30 个）组成的晶格面代替电极表面，该晶格面能在分子水平上反映界面物质的特征。这样就可以用量子化学方法处理“原子簇-吸附物质”体系。

(5) 缓蚀剂的吸、脱附与缓蚀模型

吸、脱附过程与缓蚀作用有着密切的关系。如果用量子化学方法直接计算吸、脱附过程中参数的变化，对深入了解吸、脱附过程的本质，确定缓蚀机理将起着重要的作用。但是，量子化学理论和计算方法处理像吸、脱附过程这类多粒子多因素的动态问题仍相当困难。

(6) 缓蚀剂研究中的量子化学计算方法

量子化学通过求解体系 Schrodinger 方程研究原子、分子和晶体的电子层结构，化学键理论以及它们的各种光谱、波谱和电子能谱的特征。腐蚀工作者常用的方法是半经验算法，包括 Huckel、CNDO/2、MINDO/3 方法，早期大都采用 Huckel 方法，近年来使用较多的是 CNDO/2、MINDO/3 方法。这些方法中都引入近似处理，采用一些经验参数以简化计算。

1.2.3.2 研究构效性的其它方法

缓蚀剂通常都是一些结构经过特别设计的化合物,缓蚀剂的结构常是决定缓蚀效果优劣的前提和先导条件。因此,发现和建立缓蚀剂化学结构和缓蚀性能之间的定量关系一直是缓蚀科学工作者感兴趣的研究。发现缓蚀剂分子结构对缓蚀性能的影响可以追溯到20世纪40年代。当时在油田开采实践中就发现了作为缓蚀剂使用的甲苯胺类化合物的“邻位效应”。从那时起,许多研究开始涉及到分子结构和缓蚀性能之间的关系。缓蚀剂分子立体结构的空位阻^[30]、分子中极性基团的数目^[31]、极性基团中心原子的极化性能^[32,33]、非极性基团和取代基的诱导效应和共轭效应等^[34~37]都对缓蚀剂的性能有着重要影响,而且这些影响不是单一而是多方面相互制约的。长期以来,由于合成技术、分析手段以及物质结构理论的制约,缓蚀剂的设计主要依靠实验和经验的方法而缺少必要的理论指导。但是,近年来理论研究的进展和合成技术的进步为缓蚀剂的设计工作提供了方向,使得发现和建立缓蚀剂的定量构效相关(QSAR)模型,并据此预测、制备新型高效缓蚀剂成为可能。

QSAR模型指所研究的化学物质的性质与描述参数的数学关系^[38]。性能数据是由实验测定的连续或离散值,化学描述变量为实测或计算得到的物化参数、量化参数或者图形参数,如分子量、密度、生成能、分子表面积、分子连接指数、在非极性溶剂中的溶解度(相对与水)以及表示疏水、电子或立体效应的取代基常数 π 、 σ 、 E_s 等。QSAR数据结构可以分为对称与非对称场合^[39]。发现和建立缓蚀剂的QSAR关系所遵循的基本思路是从分子结构理论出发,按照有机化合物分子结构特点加以分类、组合,运用不同的方法和手段找出缓蚀剂的性能和其物化参数之间的关系。文献中公布的方法有Pearson软硬酸碱理论^[40,41]、线性自由能关系(LFER)或Hammett方程^[34~36]、Free-Wilson关系^[42]、Hansch关系^[43,44]、量子化学方法^[45,46]、灰色关联分析^[47,48]、人工神经网络方法^[49~51]。Hansch提出的多元线性回归(MLR)是经典的建模方法,其需要的化合物或样本数大于描述变量。多元统计分析或化学