

中图分类号: TG174.42

单位代码: 10425

学 号: S07100912



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂缓蚀机理的理论研究

Theoretical Study on the Mechanism of the Inhibition Efficiency
of 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl Imidazoline Inhibitor

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料复合与组装

作者姓名: 刘林法

指导教师: 张 军 副教授

二〇一〇年四月

**Theoretical Study on the Mechanism of the Inhibition Efficiency
of 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl Imidazoline Inhibitor**

A Thesis Submitted for The Degree of Master

Candidate: LIU Lin-fa

Supervisor: Associate Prof. ZHANG Jun

College of Physics Science & Technology
China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘要

有机缓蚀剂因在抑制金属腐蚀方面具有经济、高效等优点，被广泛应用于化学清洗、工业用水、机械设备等工业领域，并成为工业生产中不可缺少的防腐蚀材料。大多数有机缓蚀剂为吸附型缓蚀剂，在金属表面吸附时会形成保护膜，可阻碍腐蚀介质与金属表面的接触，从而达到减缓金属腐蚀的目的。然而，有关缓蚀剂的缓蚀机理仍需深入研究，以期设计开发新型缓蚀剂提供理论指导。本论文以 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂为研究对象，采用量子化学计算和分子动力学模拟相结合的方法，对缓蚀剂抑制碳钢 H_2S 腐蚀的缓蚀机理开展研究。

6 种缓蚀剂分子的 HOMO 和 LUMO 都具有相同的分布中心。三个活性中心 (N(4)、N(7)、C(8)) 都在咪唑环上，可使咪唑啉分子的头部优先吸附在金属表面，分子头部的优先吸附还有利于烷基链在金属表面形成疏水保护膜。

液相条件下，采用 MD 模拟方法研究 6 种缓蚀剂在 Fe 表面的吸附行为，并对吸附行为的微观机理进行分析。缓蚀剂分子的咪唑环以近似平行 Fe 表面的取向同 Fe 表面发生相互作用；缓蚀剂分子的烷基链与金属界面存在一定的吸附角，并随烷基链长的增加吸附角逐渐增大；缓蚀剂与 Fe 表面的结合强度随烷基链长的增加逐渐增大；缓蚀剂分子在金属表面上可形成交织的缓蚀剂膜，随烷基链长的增加膜的致密性及稳定性越好。

采用 MD 模拟方法研究 4 种腐蚀介质粒子 (H_2O 、 H_3O^+ 、 HS^- 和 Cl^-) 在缓蚀剂膜中的扩散行为。通过计算扩散系数、自由体积分数、相互作用能等，并对扩散行为的微观机理进行分析。计算结果表明：6 种缓蚀剂膜均可有效阻碍腐蚀介质粒子向金属表面的扩散，从而达到抑制或延缓腐蚀的目的；随烷基链长的增加，缓蚀剂膜对腐蚀介质粒子扩散行为的抑制能力逐渐增强；同种缓蚀剂膜对正负离子 (H_3O^+ 、 HS^- 和 Cl^-) 比对中性的 H_2O 分子具有更强的扩散抑制能力。

关键词：咪唑啉，量子化学计算，分子动力学模拟，缓蚀机理

A Theoretical Study on the Mechanism of the Inhibition Efficiency of 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl Imidazoline Inhibitor

Liu Linfa (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

As an economic and effective technique to inhibit corrosion, organic corrosion inhibitor has been widely applied in various industrial departments, such as chemical cleaning, industrial water, mechanical equipment, which has become an indispensable industrial anti-corrosion material. Most organic corrosion can adsorb onto the metal surface and form a protective film, which block corrosive medium diffusion to metal surface, and thus slow down corrosion rate. However, the inhibition mechanism of inhibitor is still need to further research in order to guide designing newly-type inhibitor. In this paper, 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl imidazoline inhibitors with various alkyl chain lengths were chosen to investigate corrosion inhibition mechanism for carbon steel in H₂S corrosion environment by combination of quantum chemical method and molecular dynamics simulation.

The HOMO and LUMO of six inhibitor molecules had the same distribution center. All three reactivity centers (N(4)、N(7)、C(8)) were located on imidazole ring, indicating the head of imidazoline molecule was preferred to adsorb on metal surface. As a result, alkyl chain was favored to form hydrophobic film.

In liquid phase, the adsorption behavior of six kinds of inhibitors on Fe surface was studied by molecular dynamics simulation, and the adsorption mechanism was also investigated. The head group of inhibitor molecule parallelly attached to the Fe surface, while the alkyl chain stretched out into liquid phase with a certain angle. With the elongment of alkyl chain, adsorption angle increased. Also the binding strength of inhibitor molecules with the Fe surface enhanced with the increased of alkyl chain length. Corrosion inhibitors could form corrosion inhibitors membrane on the metal surface. The compactness and stabilization of membrane strengthened as the alkyl chain increased.

The diffusion behavior of four corrosive particles (H₂O, H₃O⁺, HS⁻, and Cl⁻) in

membranes was investigated through molecular dynamics simulation. The inhibition performance of inhibitor membranes was analyzed by calculating diffusion coefficient, fractional free volume and the interaction energy. The results showed that all inhibitor membranes could effectively prevent the corrosive particles diffuse to the metal surface. With the elongation of alkyl chain length, the inhibitor membranes showed increased capacity for prevention of diffusion of corrosive particles. The inhibition ability of cations or anions (H_3O^+ , HS^- , and Cl^-) was stronger than that of neutral molecule (H_2O).

Key words: Imidazoline, Quantum chemistry calculation, Molecular dynamics simulation, Inhibition mechanism

目 录

第一章 引言	1
1.1 H ₂ S 腐蚀简介	1
1.1.1 H ₂ S 腐蚀机理	1
1.1.2 H ₂ S 腐蚀影响因素	2
1.2 缓蚀剂	3
1.2.1 缓蚀剂的概念及分类	3
1.2.2 缓蚀剂的发展历程	4
1.2.3 国内外研究现状	5
1.2.4 缓蚀剂的发展趋势	6
1.3 咪唑啉类缓蚀剂	6
1.3.1 咪唑啉类缓蚀剂的结构及特性	6
1.3.2 咪唑啉类缓蚀剂的分类	7
1.3.3 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂	7
1.4 本论文的研究工作	8
1.4.1 研究对象	8
1.4.2 研究内容	8
1.4.3 研究方法	9
第二章 理论方法和计算软件简介	10
2.1 理论方法	10
2.1.1 密度泛函理论	10
2.1.2 分子力学方法	10
2.1.3 分子动力学模拟方法	11
2.2 Material Studio 软件	11
第三章 咪唑啉分子反应活性的 DFT 研究	13
3.1 引言	13
3.2 计算方法	13
3.3 结果与讨论	13
3.3.1 分子结构优化	13
3.3.2 前线轨道分布	14
3.3.3 反应活性和活性位点	15
3.4 结论	17
第四章 缓蚀剂分子在 Fe 表面吸附行为的 MD 模拟研究	19

4.1 引言.....	19
4.2 计算方法.....	20
4.3 结果和讨论.....	21
4.3.1 缓蚀剂分子在 Fe 表面的平衡吸附构型.....	21
4.3.2 缓蚀剂分子与 Fe 表面的相互作用.....	23
4.3.3 缓蚀剂膜的吸附.....	24
4.4 结论.....	26
第五章 腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为	27
5.1 引言.....	27
5.2 模拟方法及步骤.....	28
5.3 结果与讨论.....	29
5.3.1 腐蚀介质粒子在膜中的扩散.....	29
5.3.2 自由体积分数.....	31
5.3.3 腐蚀介质与缓蚀剂膜的作用.....	32
5.3.4 膜的自扩散性能.....	34
5.4 结论.....	35
结 论	36
参考文献	37
攻读硕士学位期间取得的学术成果	44
致 谢	45

第一章 引言

1.1 H₂S 腐蚀简介

近一些年来，在开采的油气田中含有硫化氢腐蚀介质的情况是越来越多。在导致酸性油气田设施腐蚀的许多主要因素之中，可以说硫化氢对设施的腐蚀是最危险的。硫化氢的腐蚀既给油气田的开发及生产带来很大的、直接的经济损失，同时污染了周围良好的环境，并且有可能对人们的健康带来伤害^[1]。目前，随着人们环保及安全意识的增强，安全有效地防止硫化氢腐蚀已引起了广泛的关注。

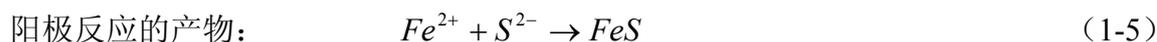
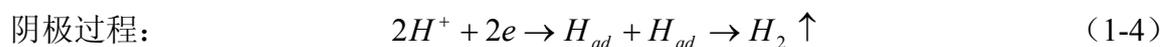
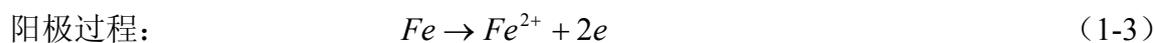
1.1.1 H₂S 腐蚀机理

H₂S的分子量是34，密度约为1.54 mg/m³，是一种无色、有毒、易燃、易爆和腐蚀性的酸性气体。H₂S在水中的溶解度很大，溶解后的水溶液具有弱酸性。在油气田开采过程中的3种主要的腐蚀介质（CO₂、O₂和H₂S）中，H₂S在水中的溶解度是最高的。干燥的H₂S气体对金属材料没有什么腐蚀破坏作用，H₂S只有溶解在水中才会具有腐蚀性，H₂S一旦溶解在水中便立即会发生电离，使水具有酸性，便会对金属管材产生严重的腐蚀破坏作用。

H₂S在水中的离解反应可表示为：



钢铁在H₂S的水溶液中发生的电化学反应过程可以表示为：



在众多的腐蚀产物中主要有 FeS、FeS₂、Fe₉S₈ 和 Fe₃S₄ 等，至于生成何种腐蚀产物主要还是取决于 H₂S 的浓度、pH 值、温度等参数^[2]。

在含 H₂S 的油气田中使用的管材大部分是碳钢和低合金钢。在酸性油气田的腐蚀中，H₂S 起到两方面的作用，一是作为阳极过程的催化剂能促进铁离子的溶解，铁离子的溶解加速了管材质量的损失，二是能为腐蚀产物提供 S²⁻，在 Fe 表面生成硫化铁的腐

蚀产物膜。当生成的硫化铁致密并且与金属基体结合良好时，在一定程度上能够减缓腐蚀；但当生成的硫化铁不致密时，对钢铁而言，硫化铁为阴极，会在钢铁表面沉积，并与钢铁表面构成强电偶，反而会促进基体金属的继续腐蚀^[3]。扫描电镜和电化学测试结果均证实了钢铁这一电化学腐蚀行为。因此，在 H_2S 腐蚀过程中，硫化铁产物膜的结构和性质将成为控制最终腐蚀速率与破坏形状的主要因素^[4]。

1.1.2 H_2S 腐蚀影响因素

1、 H_2S 浓度

H_2S 的浓度对腐蚀产物具有很重要的影响作用。据有关研究^[1]表明，当 H_2S 的浓度低于2.0 mg/L时，腐蚀产物主要为 FeS_2 和 FeS ；当 H_2S 浓度在2.0 mg/L到20 mg/L之间时，腐蚀产物中除了有 FeS_2 和 FeS 外，还会有少量的 Fe_9S_8 生成；当 H_2S 的浓度在20 mg/L到60 mg/L之间时，腐蚀产物中 Fe_9S_8 的含量是最高的。在以上的几种腐蚀产物中， Fe_9S_8 的保护性能是最差的，与 Fe_9S_8 相比， FeS_2 和 FeS 具有相对比较完整的晶格点阵，在腐蚀反应期间阳离子能够穿过腐蚀产物膜扩散的可能性处于比较低的状态。因此， FeS_2 和 FeS 的保护性能比 Fe_9S_8 要好得多。

2、介质的温度

在影响腐蚀的众多因素中，相对而言温度是比较复杂的。介质的温度不仅对腐蚀反应的速度有着很大的影响，而且对腐蚀产物膜的保护性能也存在着重要的影响。湿的 H_2S 气体在室温中，在钢铁表面生成的是保护性能很差的 Fe_9S_8 ；在饱和 H_2S 水溶液中，碳钢在50℃下生成的是保护性能很差的 Fe_9S_8 和少量的 FeS ；当温度由55℃升高到84℃时在10%的 H_2S 水溶液中，腐蚀速度大约能增加20%；如果温度继续升高，腐蚀速率反而会降低；在100℃含水蒸汽的 H_2S 中，生成的也是保护性差的 Fe_9S_8 和少量的 FeS ；当温度在110℃到120℃之间时，发现腐蚀速率是最低的；当温度升高到100~150℃时，生成的是保护性较好的 FeS_2 ；在250℃以下，无水 H_2S 的腐蚀性是比较弱的^[4]。

3、pH 值

H_2S 水溶液的的pH值对钢铁 H_2S 腐蚀影响很大，含 H_2S 的溶液对碳钢的腐蚀随pH值的升高而逐渐减弱。当pH值小于2时，腐蚀电极主要受阳极溶解过程控制，钢铁将通过反应溶解，由于 FeS 具有相对较大的溶解度，所以在 Fe 表面几乎不会形成 FeS ， H_2S 仅表现为加速腐蚀。当pH值介于3~5之间时，由于 $FeHS^+$ 部分通过反应会形成 FeS_{1-x} ， H_2S 开始表现出抑制腐蚀的作用， FeS_{1-x} 将进一步转化为具保护性的 FeS 。因此，即使PH值介于3~

5之间,在钢铁浸入溶液的初期, H_2S 并非起到了抑制作用,而是起到加速腐蚀的作用。只有钢铁在溶液中浸入足够长的时间后,随着 FeS_{1-x} 慢慢转化为 FeS_2 和 FeS , H_2S 才会表现出抑制腐蚀的效果。当溶液的pH值大于5时,在钢铁表面只有 FeS_{1-x} ; FeS_{1-x} 与 FeS 相比, FeS_{1-x} 的保护能力较差,所以 H_2S 抑制腐蚀的效果有所降低。当pH值大于7时,在碱性溶液中,电极表面因氧化膜的生成而呈现钝化特征^[5]。

4、流速

在大部分的油气田中,当流速高于10 m/s时缓蚀剂就不会再发挥作用,因此气体流速较高,腐蚀速率也就比较高。如果流体流速较高或处于湍流状态时,由于钢铁表面上的硫化铁腐蚀产物膜受到流体的冲刷而被破坏或粘附不牢固,钢铁将一直以初始的高速腐蚀,从而使管线很快因受到腐蚀而被破坏^[5];查阅相关资料,从有关的规定中知道气体的流速不应低于3 m/s。

除以上4种影响因素外, H_2S 对钢铁的腐蚀还受到其它众多因素的影响,常见的例如材料的硬度、材料的强度、材料硫的含量等等^[6]。

1.2 缓蚀剂

1.2.1 缓蚀剂的概念及分类

一般地说来,缓蚀剂是在腐蚀介质中加入少量就能显著减缓或阻止金属腐蚀的物质,也叫作腐蚀抑制剂。缓蚀剂的优点在于用量少、见效快、成本低、操作简单、不需要特殊的设备,同时还能保持金属材料原来的物理、力学性能的不变^[7]。目前,缓蚀剂已被广泛地应用在机器设备、仪表制造和石油化工生产等众多的工业领域,并在一些现代的工业生产中成为不可替代的首选防腐手段,缓蚀剂的用量一般从千万分之几到千分之几,个别情况下有可能是百分之几。

缓蚀剂的应用比较广泛,机理复杂,种类繁多,目前还没有一种统一的方法能够将其合理的分类,并反映缓蚀剂分子结构和作用机理之间的关系。为了便于研究,人们对缓蚀剂进行了分类,而常见的分类时常又是从不同的角度来分的,方法如下^[8]:

1) 按照化学组成来进行分类。按照构成缓蚀剂的物质是否是无机化合物还是有机化合物,可以将缓蚀剂简单的分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两大类。

①无机缓蚀剂绝大部分为无机盐类。常用的无机缓蚀剂有亚硝酸盐、铬酸盐、聚磷酸盐等。缓蚀作用一般是和金属发生反应,在金属表面生成钝化膜或生成致密的金属盐的保护膜,防止金属的腐蚀。

②有机缓蚀剂是含有 O、N、S、P 等元素的有机物质，例如胺类、炔醇类、咪唑啉类化合物等。缓蚀作用是由于有机物在金属表面发生吸附作用，并覆盖在金属表面或着活性部位，有效防止了金属的电化学腐蚀反应，从而起到减缓腐蚀的作用。

2) 根据所抑制的电极过程分类。按照缓蚀剂在电化学腐蚀过程中抑制的电极反应是阳极反应还是阴极反应或者阳极反应和阴极反应两者都有，可以将缓蚀剂分三类，而这三类缓蚀剂是指阳极型缓蚀剂，混合型缓蚀剂和阴极型缓蚀剂。

①阳极型缓蚀剂，又称阳极抑制型缓蚀剂。阳极型缓蚀剂的阴离子移向阳极促使金属表面钝化。对于非氧化型缓蚀剂，只有依靠溶解氧才能抑制金属的腐蚀。阳极型缓蚀剂是一类应用比较广泛的缓蚀剂。但是，如果缓蚀剂用量不足，将会加快金属的腐蚀，只有苯甲酸钠是个例外，即使它的用量不足，也只是引起一般的腐蚀。

②阴极型缓蚀剂，又称阴极抑制型缓蚀剂。阴极型缓蚀剂通常是阳离子移向阴极表面，形成沉淀保护膜。阴极型缓蚀剂在用量不足时并不会加速腐蚀，故人们把阴极型缓蚀剂称作安全型缓蚀剂。

③混合型缓蚀剂，又称混合抑制型缓蚀剂。例如含氮、含硫及既含氮又含硫的有机化合物、琼脂、生物碱等，它们可以对阴极过程和阳极过程同时起抑制作用。

3) 根据所生成保护膜的特征来分类。按照缓蚀剂在保护金属过程中所形成的保护膜的类型来分类，可以有效地将缓蚀剂分为氧化膜型、吸附膜型和沉淀膜型缓蚀剂三大类。沉淀膜型缓蚀剂可以再细分，将沉淀膜型缓蚀剂分为水中离子型和金属离子型。

①氧化膜型缓蚀剂能够直接或间接地氧化金属，在金属表面形成氧化物的薄膜，可以阻碍腐蚀反应的进行。氧化膜型缓蚀剂因为可以钝化金属而具有良好的保护作用，但对不钝化的金属铜、锌等没有多大的效果。

②沉淀膜型缓蚀剂能与介质中的离子反应并在金属表面形成防腐蚀的沉淀膜，沉淀膜的厚度比一般的钝化膜要厚，但其致密性和附着力要比钝化膜差的多。

③吸附膜型缓蚀剂能吸附在金属表面，改变金属的表面性质，从而可防止腐蚀。

4) 按物理性质分类。按照物理性质可以将缓蚀剂分为水溶性缓蚀剂、油溶性缓蚀剂、气相缓蚀剂三类。

1.2.2 缓蚀剂的发展历程

缓蚀剂的发展经过了一个相当漫长的过程，开始阶段发展比较缓慢，现在有关缓蚀剂的发展比较迅速。最初，人们为了满足冶金工业的发展，研究了酸洗缓蚀剂。随着重

工业的发展,各种缓蚀剂得到了发展,例如无机缓蚀剂、油气缓蚀剂等等。特别是在第二次世界大战期间和战后一段时间内,为了防止武器的腐蚀,缓蚀剂得到了迅速的发展。

20世纪60年代,应该说是腐蚀科学技术发展最为活跃的一个时期。在此期间,举行了很多重要的防腐方面的国际性的学术会,发行了很多腐蚀专业的刊物,有很多学者发表了相关研究论文^[9,10],这些都极大地促进了缓蚀剂学科的迅速发展。

20世纪70年代,Vosta及Eliasek等人^[11]首次采用量子化学计算方法研究了缓蚀剂,量子腐蚀电化学由此而诞生。

20世纪80年代初期,R. M. Salch等人^[12]从保护生态环境的角度考虑,探索研究从天然植物中提取缓蚀剂的组分,试验研究工作获得了初步的成功。1988年,Fould. A. S^[13]明确地指出有必要研究硫化氨基脲衍生物作为铝在HCl溶液中的缓蚀情况。F. B. Growcock等^[14]研究发现了“PPO”缓蚀剂,该缓蚀剂在1~9 mol/L的盐酸中,高温井下等条件下,对钢铁的缓蚀效率可以达到99%以上,可见缓蚀效率之高。

目前,由于先进的实验技术及比较完善的相关理论体系,缓蚀剂的发展十分迅速,已被广泛应用在众多的工业领域中。

1.2.3 国内外研究现状

近年来,有关钻井液缓蚀剂的研究已成为研究的重点。赵福祥等^[17]制成了DPI-03型钻井液缓蚀剂,该缓蚀剂在气压为1 MPa, 100 °C时缓蚀剂的缓蚀效率可达到90%以上,120 °C时缓蚀剂的缓蚀效率仍在80%以上,且对钻井液的性能影响比较小; Luis S. 等人^[18]研究显示1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉类化合物的缓蚀性能优于其相应的反应母体; Sin embargo构建了1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉,研究发现该类化合物对钢铁的H₂S腐蚀具有很好的缓蚀性能; Zhao J. M.等使用失重法和电化学极化技术研究了咪唑啉衍生物H₂S水溶液中对碳钢腐蚀的抑制机理,结果表明咪唑啉衍生物能有效抑制H₂S的腐蚀,属于阴极型缓蚀剂。

目前,吡啶类、酰胺类和咪唑啉类缓蚀剂是炼油厂常用的吸附成膜型缓蚀剂,并得到了广泛的应用,它们的共同特点是缓蚀剂分子中含有氮原子。以上三类缓蚀剂主要是靠氮原子与金属表面的吸附来实现缓蚀作用的。从分子结构上看,吡啶环含有一个氮原子,结构比较稳定,但其吸附作用比咪唑啉环要弱的多;酰胺类缓蚀剂由于其分子结构不稳定,容易发生水解而影响其缓蚀性能;咪唑啉环中含有2个氮原子,结构比较稳定,吸附作用强,所形成的分子吸附保护膜更加牢固,所以相比之下采用咪唑啉类缓蚀剂还是

比较合适的。

1.2.4 缓蚀剂的发展趋势

目前,国内外对于缓蚀剂的应用研究已较为深入,已实现大规模工业化生产,其产品种类繁多且应用广泛。各种新的研究方法及其检测技术的发展对揭示缓蚀作用机理和指导新型缓蚀剂的开发提供了可靠的研究手段。但是,与缓蚀剂在油气工业中的广泛应用相比,目前对缓蚀机理的研究并不是很充分,并且没有形成相对比较完善的理论体系。因此加深对缓蚀机理的研究是很有必要的,能为研发新型缓蚀剂提供理论指导^[19]。随着人们环保意识、安全意识的加强和为实现社会的可持续战略发展,一些有害有毒的缓蚀剂将被限制甚至禁止使用。因此研究和开发高效、无毒无害的环境友好型缓蚀剂,是缓蚀剂未来的研发方向^[20]。

1.3 咪唑啉类缓蚀剂

1.3.1 咪唑啉类缓蚀剂的结构及特性

咪唑啉类缓蚀剂是包含两个氮原子的五元杂环的化合物,被广泛应用于石油石化、天然气等工业生产领域,是一种环境友好型缓蚀剂。咪唑啉的母体结构是咪唑如图 1-1(a),二氢代咪唑被命名为咪唑啉,其杂环大小与咪唑一致如图 1-1(b)。

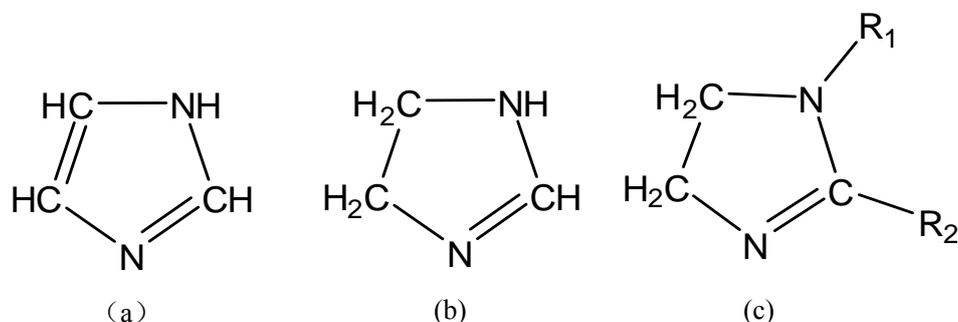


图 1-1 咪唑啉缓蚀剂的结构图示

Fig1-1 Structure of the imidazoline inhibitor

咪唑啉类缓蚀剂一般由三部分组成:一部分是含氮五元杂环,杂环上与 N 成键的具有不同活性基团的亲水支链 R_1 以及含有不同碳链烷基憎水支链 R_2 ,如图 1-1(c)。憎水支链远离金属表面而在溶液中形成疏水层,从而阻碍腐蚀介质与金属表面的接触,达到减缓腐蚀的目的。由于亲水支链上大多含有 N、O 等杂原子,会同金属的表面发生化学吸附,能比较稳定吸附在金属表面,从而减缓腐蚀^[21]。

咪唑啉类缓蚀剂具有无刺激性气味，热稳定性能好，毒性低等优点，特别是当金属与酸性介质接触时，缓蚀剂能形成单分子的吸附膜。咪唑啉缓蚀剂咪唑环上的N原子的化合价变成五价形式的季铵盐之后，能有效地抑制阳极的反应，阴离子对阳离子缓蚀剂的静电吸附也有很大的影响^[22,23]。

1.3.2 咪唑啉类缓蚀剂的分类

咪唑啉类缓蚀剂一般是由长链脂肪酸或脂肪酸甲酯与多胺反应脱水而合成的，可以有以下的分类方式^[24]：

- (1) 根据在水中的溶解性不同，可将咪唑啉类缓蚀剂分为水溶性和油溶性两大类；
- (2) 根据作用的状态，可以分为气态、液态、固态三种类型的缓蚀剂；
- (3) 根据咪唑母体由于取代基不同，产生的衍生物不同，可以分为：酰氨基类咪唑啉缓蚀剂、烷基类咪唑啉缓蚀剂、季铵盐咪唑啉类缓蚀剂、苯并类咪唑啉缓蚀剂、巯基苯并类咪唑啉缓蚀剂和咪唑啉酮类缓蚀剂等。

1.3.3 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂

(1) 研究现状

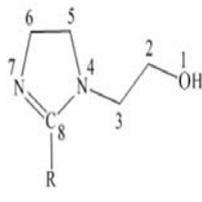
近年来，以咪唑啉衍生物为主的缓蚀剂是缓蚀剂研发的重点。其中，对 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂的研究取得了较大的进展，特别是针对液相腐蚀环境的缓蚀效果比较显著。Sin embargo 构建了 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉，研究发现该类化合物对钢铁的 H_2S 腐蚀具有很好的缓蚀性能，在此研究的基础上，Luis S.等^[18]研究发现 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉类化合物的缓蚀性能优于其相应的反应母体，并且缓蚀剂的缓蚀效率均取决于烷基链的长度以及缓蚀剂分子在碳钢表面的聚集程度，不同浓度的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉类化合物均能够减缓碳钢的 H_2S 腐蚀，缓蚀剂分子的缓蚀效率随浓度的增加而增加。目前有关咪唑啉缓蚀剂缓蚀机理的理论研究虽取得了一些成果，但总体来看还比较薄弱，国内外针对缓蚀剂缓蚀机理展开的研究工作报告也相对较少。因此，采用量子化学计算和分子动力学模拟方法来研究缓蚀剂分子在金属界面的吸附行为及腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为，总结得出缓蚀剂烷基链长与其缓蚀效果之间的关系，对进一步开展缓蚀剂缓蚀机理的理论研究和缓蚀剂分子设计具有重要的理论指导价值。

(2) 结构特点

1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂能很好的抑制 H_2S 对钢铁的腐蚀，是一种比较优

良的缓蚀剂。1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉由两部分组成，结构式见表1-1。其中，一部分是具有极性的头部，包括咪唑啉环和羟乙基官能团，它们通过电子的转移与金属表面发生化学吸附；而另一部分是非极性的憎水尾链R，能够形成疏水层，可以有效阻碍腐蚀介质向金属表面的扩散，从而起到减缓腐蚀的作用^[25]。

表 1-1 6 种咪唑啉缓蚀剂的分子结构
Fig1-1 Conformations for six imidazoline inhibitors

分子结构	烷基链长	分子名称	缩写	缓蚀效率*
	7	1-(2-羟乙基)-2-7-烷基-咪唑啉	A	0.317
	9	1-(2-羟乙基)-2-9-烷基-咪唑啉	B	0.413
	11	1-(2-羟乙基)-2-11-烷基-咪唑啉	C	0.485
	13	1-(2-羟乙基)-2-13-烷基-咪唑啉	D	0.689
	15	1-(2-羟乙基)-2-15-烷基-咪唑啉	E	0.830
	17	1-(2-羟乙基)-2-17-烷基-咪唑啉	F	0.963

*: IE(Inhibition efficiency) was taken from reference [18].

1.4 本论文的研究工作

有机缓蚀剂则主要用于酸性介质体系，能减缓金属的腐蚀^[26]。20 世纪 50 年代，Hackerman 首次提出缓蚀剂的化学吸附理论，他指出众多的有机缓蚀剂大多是以配位键的形式在金属表面上吸附^[27]。有机缓蚀剂分子的组成包括极性基团和非极性基团^[28]。

1.4.1 研究对象

1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉是一类优良的缓蚀剂，可有效抑制 H₂S 对碳钢的腐蚀，但对其缓蚀机理尚不明确^[29]。为深入探讨咪唑啉类缓蚀剂的缓蚀性能，以 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂(HO-C₂H₄-C₃H₄N₂-CH₂(CH₂)_nCH₃, n=5, 7, 9, 11, 13, 15) (见表 1-1) 为研究对象，采用量子化学计算、分子动力学模拟等方法对缓蚀剂缓蚀机理开展研究，并对缓蚀剂的缓蚀性能进行理论评价，通过系统的理论研究，以期对有机缓蚀剂分子设计提供有价值的理论指导。

1.4.2 研究内容

(1) 缓蚀剂分子结构与缓蚀效率之间的关系。通过优化 6 种缓蚀剂分子的结构，计算表征缓蚀剂分子内部结构的特征参数，如最高占有轨道能量(E_{HOMO})、最低空轨道

能量(E_{LUMO})、电荷分布等,结合现已有的实验数据,明确咪唑啉缓蚀剂分子结构与缓蚀效率之间所存在的关系。

(2) 液相条件下,缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为。构建缓蚀剂/水/金属界面模型,在水溶液环境条件下,采用分子动力学模拟方法研究 6 种不同烷基链长的咪唑啉缓蚀剂在金属 Fe(001)表面的吸附和成膜行为,研究溶液对缓蚀剂分子吸附行为的研究,并从水的数密度分布函数方面,解释缓蚀剂分子的吸附行为。

(3) 腐蚀粒子在膜中的扩散行为。利用分子动力学模拟方法,研究 4 种腐蚀介质粒子于 H_2S 腐蚀环境中在 6 种不同烷基链长的缓蚀剂膜中的扩散行为,其中存在的 4 种腐蚀介质粒子是指 HS^- 、 H_3O^+ 、 Cl^- 和 H_2O 。通过扩散系数、缓蚀剂膜的自由体积分数、缓蚀剂膜的自扩散性能、相互作用等解释腐蚀介质粒子扩散的微观机理。

1.4.3 研究方法

本论文属于应用基础理论研究,主要采用密度泛函理论、分子力学和分子动力学模拟等方法,通过分析 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂的烷基链长对缓蚀剂分子反应活性的影响;模拟缓蚀剂分子于液相条件下在金属界面的吸附行为;研究腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为;并深入分析 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂的缓蚀机理。

(1) 缓蚀剂分子内部特征参数的定量计算

运用密度泛函理论(DFT)的 Dmol³方法,对 6 种 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂分子的结构进行优化,并计算最高占有轨道能量、最低空轨道能量、电荷分布等参量,以确认缓蚀剂分子的反应活性。

(2) 液相条件下咪唑啉缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为

通过分子动力学模拟方法,研究水溶液环境中6种不同烷基链长的1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂单分子及膜在Fe表面的吸附行为。

(3) 腐蚀介质粒子在1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂膜中的扩散行为

利用分子动力学模拟方法,研究 H_2S 腐蚀环境中存在的4种腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为。

第二章 理论方法和计算软件简介

2.1 理论方法

本论文以6种不同烷基链长的1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂为研究对象，采用量子化学计算、分子力学和分子动力学模拟相结合的方法对其缓蚀机理开展多尺度的模拟研究，研究过程中所采用的主要理论方法简述如下。

2.1.1 密度泛函理论

1971年 Vosta 等^[11]用量子化学方法进行了缓蚀机理的研究，使量子化学计算方法成为研究缓蚀剂分子结构与缓蚀性能之间关系的有效手段。20世纪80年代起，密度泛函理论(density functional theory, 简称 DFT)迅速发展起来，其基本思想是原子、分子和固体的基态性质可用粒子密度函数来描述。DFT方法是一种经济、高效的量子化学计算方法，它可以提供足够精确的几何构型和电子分布等信息，由于考虑了电子交换与相关效应，可以把复杂的多体问题转化成一组自恰的单电子轨道方程，并根据电子和原子核的相互作用对电子密度的影响程度，对交换势采用局域密度近似或广义梯度近似，因此成为量子化学的一种重要方法^[30]。

近年来，密度泛函理论与MD方法相结合，使其成为计算材料科学的重要基础和核心技术，原因是密度泛函理论与MD方法相结合后在材料的设计、合成以及评价等方面有显著的优势。密度泛函理论可以适用于大量不同类型计算的应用，主要原因是由于电子基态能量与原子核位置之间的关系可以用来确定分子的结构。由此可见，密度泛函理论可以解决原子分子物理中的诸多问题，例如电离势的计算，振动谱研究，化学反应问题，生物分子的结构等。密度泛函理论的另一个优点是，它提供了从头算的计算方法，这样就可以发展各式各样的能带计算方法。虽然在DFT的实际应用中，大多采用了局域密度近似(LDA)，这是一种不能控制精度的近似，因此DFT方法的有效性在很大程度上要看其结果与实验相一致的能力，但没有任何直接的方法可以改善LDA的精度。然而DFT允许发展别的方法作为补充，广义梯度近似(GGA)等方法实现了可较大幅度减少LDA的误差^[31,32]。

2.1.2 分子力学方法

分子力学方法(Molecular Mechanic, 简称 MM)又称力场方法(Force Field Method),

起源于 20 世纪 70 年代,是依据经典力学的计算方法^[33],目前广泛应用于计算分子的构象和能量。该方法主要依据分子的力场,依照玻恩—奥本海默近似原理,计算中忽略了电子的运动,而将系统的能量视为原子核位置的函数。在某些情况下,由分子动力学方法所得的结果几乎与高阶量子力学方法所得结果一致,但所需要的计算时间却远远小于量子力学计算所需要的时间^[34]。

2.1.3 分子动力学模拟方法

分子动力模拟(Molecular Dynamics Simulation,简称 MD)方法,是一种计算机模拟实验方法,是目前被广泛采用的计算庞大复杂系统的方法^[35]。可以在分子水平上观察物质的微观运动情况,有力的补充了实验的不足。分子动力学方法克服了量子化学只能计算几十甚至只有近百个原子的不足,可以计算大量原子的体系。目前运用比较广泛的模拟软件,已被应用在物理、化学、材料科学等领域研究中^[36]。

随着计算机技术的发展,出现了很多分子模拟软件,在使用商业软件的过程中,各种模块对程序进行封装,只需进行参数调节、模型构建,这大大缩短了开发的周期,节省了时间。

2.2 Material Studio软件

Materials Studio(MS)软件包是一款专门为材料科学领域的研究者们研究开发的,可以有效运行在 PC 机上的可视化的模拟软件^[37]。MS 软件是高度模块化的集成产品,用户可以自由定制、购买需要的软件系统,以满足不同的研究工作,并且 MS 采用了大家非常熟悉的 Microsoft 标准用户界面,这样给人们带来了很多的好处,一是允许用户通过各种控制面板直接对计算参数,二是能够对计算结果进行简单的、直接的设置和分析,使研究者们能够更方便、有效地建立三维结构模型,并对各种晶体、无定型以及高分子材料的性质及相关过程进行深入的研究。MS 提供了全面完善的模拟环境,可以帮助解决催化剂、聚合物、固体及表面、化学反应等材料 and 化学研究领域的一系列重要问题,已被广泛应用于石油石化、制药、食品、电子、汽车和航空航天等领域。MS 支持 Windows2003、NT、Unix 以及 Linux 等多种操作平台的 Materials Studio 化学及材料科学的多种先进算法的综合应用。MS 软件采用灵活的 Client-Server 结构。浮动许可机制允许用户将计算作业提交到网络上的任何一台服务器上,并将结果返回到客户端进行分析,从而最大限度地利用网络资源进行计算。

本论文的工作涉及量化计算，分子力学和分子动力学模拟等方法，所采用的功能模块主要有 DMol³、Visualizer、Discover、Amorphous Cell 等。下面将对常用模块分别作简单介绍^[38]：

DMol³ 模块：DMol³ 模块是量子化学模块之一，是可以有效模拟气、液、固等过程和性质的商业化量子力学程序；是基于内坐标的算法，强健高效，支持并行计算。DMol³ 模块的功能概括如下：

1. 任务类型：反应路径的图形显示问题，限制和非限制密度泛函理论计算，进行预测结构和能量，几何优化内坐标，进行频率计算等等；
2. 泛函：局域密度泛函理论（PWC，VWN 等），广义梯度近似密度泛函理论（PW91，BLYP，BP，PBE，RPBE 等）；
3. 基组：数值 AO 基组（最小基组，DND，DNP）；
4. 可以很容易地设置自旋态，用于模拟磁性体系；等。

值得注意的是部分功能不包含在图形用户界面中，需要进行修改产生的输入文件。

Visualizer 模块：这一模块是所有计算工作的基础，它提供了搭建材料结构模型所需要的所有工具，可以操作、观察及分析结构模型，并提供软件的基本环境和分析工具以及支持 MS 的其他产品，是 MS 软件的核心模块，主要功能为高品质的图形显示，可以显示各种分子，晶体和高分子。该模块同时还支持多种输入、输出格式，并还可以将动态的轨迹文件输出成 AVI 视频文件加入到 Office 系列产品之中。

Discover 模块：目前该模块是 MS 的分子动力学的计算引擎，使用了多种比较成熟的分子力学和 MD 方法。Discover 模块是以细致推导的力场作为基础，是完全可以准确地计算出最低能量构型，可以准确地计算出分子体系的结构，也可以准确地给出动力学运动轨迹等。Discover 模块提供了强大有力的分析工具，可以对模拟结果进行有效的分析，从而得到各类结构参数、力学和热力学性质、动力学量以及振动强度等性质，使人们对物质的研究比较方便，更深入微观领域。

Amorphous Cell 模块：此模块的主要功能是建立模拟计算与分析非晶型聚合物体系。可以用来研究内聚能密度、末端距、状态方程行为、链堆砌以及局部链运动等性质。Amorphous Cell 的使用需要 Discover 分子动力学引擎的支持来完成。

第三章 咪唑啉分子反应活性的 DFT 研究

3.1 引言

众所周知,对有机缓蚀剂缓蚀性能影响的决定性因素是有机缓蚀剂的分子结构。因此研究缓蚀剂分子结构与缓蚀性能之间的关系对理解缓蚀机理和开展缓蚀剂分子设计具有重要的实际意义。随着相关理论的日趋完善和计算机硬件水平的提高,DFT 已成为重要的量化计算方法。DFT 可以提供精确的几何构型和电子分布等信息,通过计算 HOMO 和 LUMO、Fukui 指数等内部特征参量,从而从定量的角度分析有机缓蚀剂分子的反应活性及选择性,进而研究缓蚀剂的有关缓蚀机理。

本章以 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂作为研究对象,采用密度泛函理论的 DMol³ 方法,通过计算前线轨道分布、活性参数等,并分析分子的反应活性和选择性,并为研究液相条件下缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为打下基础。

3.2 计算方法

计算工作在 Accelrys 公司的 Material Studio 的 Dmol³ 程序包中进行。Dmol³ 是基于密度泛函理论的从头算的量子力学程序,该方法能够比较快速、准确地预测出包括电荷密度、几何结构、光学性质以及过渡态在内的多种性质,可见该方法的有效性^[39]。基组采用双值扩展基(DNP),电子交换关联函数采用密度泛函广义梯度近似(GGA)和 BLYP 泛函相结合的方法,在计算过程中,quality 设为 fine,优化收敛精度取程序内定值^[40]。本论文选择 Dmol³ 计算咪唑啉缓蚀剂分子的总能量,主要是由于以下列几点原因^[41]:(1) Dmol³ 是以 DFT 为基础的,原子中心网格的数值函数为原子基,原子的基函数由不同原子的密度泛函方程求得,并且储存为一系列的三次样条函数。(2) 在 Dmol³ 中电子密度以原子为中心的多极部分密度展开,从而可以精确地表示密度。通过求解 Poisson 方程会比较快速的中心势能快速估算取代耗时的库仑势计算,从而使计算所用的时间与体系的大小成线性正比。(3) Dmol³ 的算法允许对数值积分过程进行高效的并行处理。

3.3 结果与讨论

3.3.1 分子结构优化

6 种 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂分子 A~F 优化后的几何结构如图 3-1 所示。由

计算结果可知：6种缓蚀剂的分子中N(4)-C(8)的平衡距离约为0.139 nm，明显为单键结构；N(7)-C(8)之间的键长约为0.130 nm，为双键结构。双键的键长要小于单键的键长，这也说明计算方法是正确的，是可靠的。各个缓蚀剂分子咪唑环中原子之间的键长均介于0.130~0.156 nm之间，咪唑环的内键角在101.3°~115.9°之间。键长和键角的计算结果数值与Cruz等人^[42]利用B3LYP/6-311G**方法所计算缓蚀剂分子所得到的结构参数是基本相吻合的，表明本论文所运用的计算方法是合理可行的。

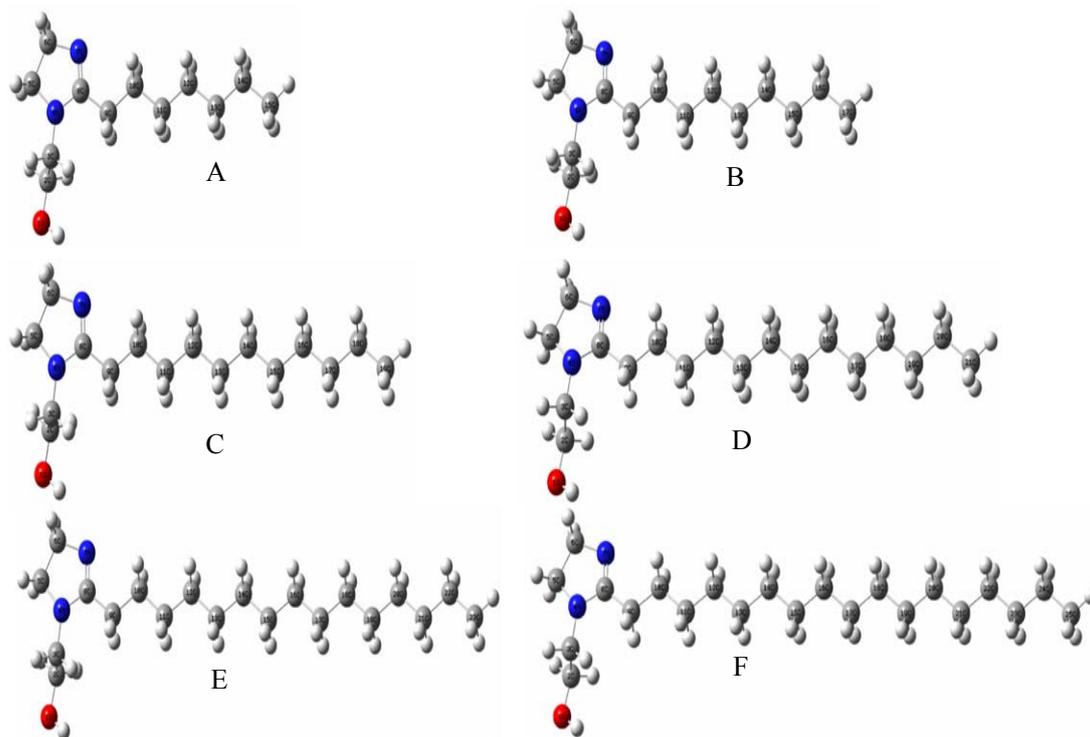


图 3-1 A~F 分子优化后的几何构型

Fig3-1 Optimized structures for A~F molecules

3.3.2 前线轨道分布

由前线轨道理论可知：反应物之间的相互作用仅仅是发生在分子的前线轨道之间。由于本文需要分析缓蚀剂分子在 Fe 表面的吸附行为，所以有必要考虑缓蚀剂分子的 HOMO 和 LUMO。1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂分子 A~F 的 HOMO 和 LUMO 分布图见图 3-2。从图 3-2 中可以得出，6 种不同烷基链长的咪唑啉缓蚀剂分子的最高占有轨道和最低未占有轨道均具有相同的分布中心，并且主要在咪唑环上，当吸附发生时咪唑环会比较先吸附，故咪唑啉缓蚀剂分子在 Fe 表面的吸附会比较稳定；咪唑环的优先吸附还促使缓蚀剂分子的烷基链在金属表面形成一层疏水的保护膜，可有效阻碍腐蚀介质粒子向金属表面的扩散，从而起到减缓腐蚀的效果。

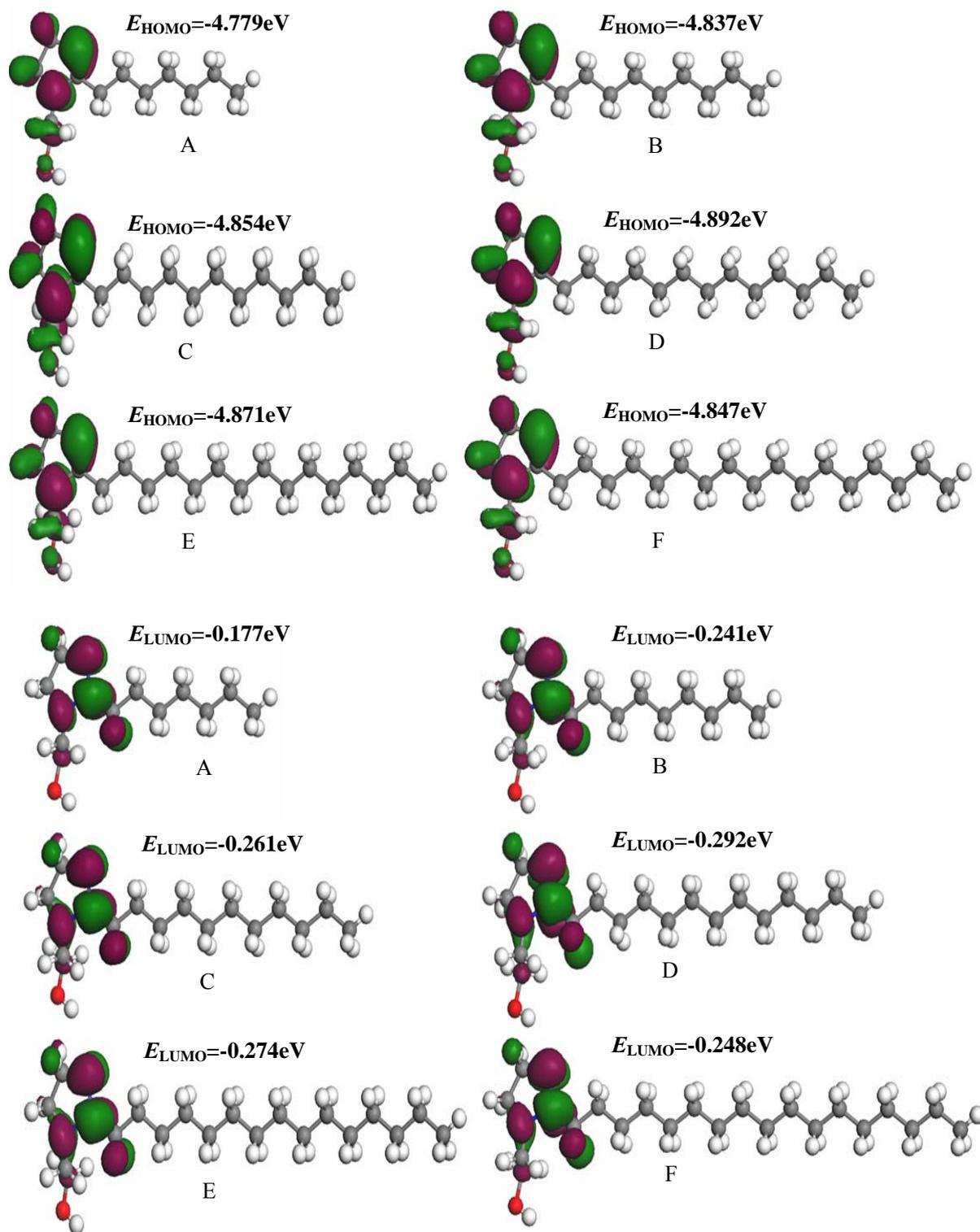


图 3-2 6 种咪唑啉分子 A~F 的 HOMO 和 LUMO 分布图

Fig3-2 Distribution of HOMO and LUMO of six kinds of imidazoline molecules A~F

3.3.3 反应活性和活性位点

前线轨道分布表明，6种缓蚀剂分子的活性区域主要分布在咪唑环上，为确定分子

可能的吸附位点，需采用Fukui指数对分子的反应活性做进一步的研究。Fukui指数是研究有机化合物的亲电或亲核反应性以及确定分子的活性部位的有效方法^[43]。在外加势场 $v(\bar{r})$ 一定的条件下，Fukui函数 $f(\bar{r})$ 可以定义为电子密度 ($\rho(\bar{r})$) 对电子数 (N) 的一阶偏导：

$$f(\bar{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\bar{r})}{\partial N} \right)_{v(\bar{r})} \quad (3-1)$$

利用有限差分近似， $f(\bar{r})$ 可以表示为：

$$f_i(\bar{r})^+ = q_i(N+1) - q_i(N) \quad (3-2)$$

$$f_i(\bar{r})^- = q_i(N) - q_i(N-1) \quad (3-3)$$

其中， $q_i(N)$ 代表分子为中性分子时所带的电量， $q_i(N+1)$ 代表分子为阴离子时所带的电量、 $q_i(N-1)$ 代表分子为阳离子时所带的电量， $f_i(\bar{r})^+$ 为亲核攻击指数， $f_i(\bar{r})^-$ 为和亲电攻击指数，他们表示得/给电子能力的强弱，数值越大得/给电子的能力越强。

Fukui指数可以采用DFT方法结合Mulliken布局分析得出，计算数据见表3-1。从表3-1中的数据可以发现，随着烷基链长的增加，咪唑啉缓蚀剂分子的反应活性位点及各原子的Fukui指数大小基本没有发生变化，这表明分子局部反应活性对咪唑啉缓蚀剂的烷基链长并没有什么影响。通过前面对Fukui指数的分析可以明显知道，6种不同烷基链长的咪唑啉缓蚀剂分子的活性位点表现出相同，缓蚀剂咪唑环中的N(4)、N(7)的 $f(\bar{r})^-$ 最大，分别介于0.138~0.145和0.195~0.199之间，表明这2原子是亲电反应中心。而C(8)和N(7)具有最大的 $f(\bar{r})^+$ 数值，并且分别处在0.222~0.229和0.175~0.178之内，表明这2原子是亲核反应位点。综合以上分析，可以得出咪唑啉缓蚀剂分子具有N(4)、N(7)及C(8)这3个活性位点，并且都分布在咪唑环上，这有对咪唑啉分子的头部优先吸附在金属表面上是很有利的，使缓蚀剂分子在金属表面形成稳定吸附，从而有利于提高缓蚀剂的缓蚀效率^[44]。

缓蚀剂分子的最高占据轨道能量(E_{HOMO})是分子给电子能力的量度， E_{HOMO} 越低则该轨道中的电子会越稳定，给电子的能力越小；相反，最高占据轨道能量越高，分子越容易提供电子来参与亲核的反应。分子的 E_{LUMO} 与的电子亲和能有关， E_{LUMO} 值越低分子接受电子的能力是越强的。LUMO与HOMO的能量差 ΔE 是分子稳定性的一个非常重要的指标，其中 $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ 。有关研究表明： ΔE 的数值越大，缓蚀剂分子的稳定性会越强；相反， ΔE 的数值越小，缓蚀剂分子会越不稳定，越容易参与有关的化学反应。

6种缓蚀剂分子的 E_{HOMO} 值计算结果分别为-4.779、-4.837、-4.854、-4.892、-4.871、-4.847 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， E_{LUMO} 的计算结果分别为-0.177、-0.241、-0.261、-0.293、-0.274、-0.248 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， ΔE 的值分别为4.602、4.596、4.593、4.599、4.597、4.599 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算数值相差不大，这充分表明：6种缓蚀剂分子的反应活性及活性区域变化很小，烷基链长对缓蚀剂分子的整体反应活性基本不会产生什么影响。

表 3-1 A~F 咪唑啉缓蚀剂分子的 Fukui 指数
Table3-1 Fukui Functions for A~F inhibitor molecules

缓蚀剂分子	$f_i(\bar{r})^+$		$f_i(\bar{r})^-$	
A	N(4)	0.026	O(1)	0.032
	N(7)	0.175	N(4)	0.138
	C(8)	0.222	N(7)	0.199
B	N(4)	0.026	O(1)	0.038
	N(7)	0.177	N(4)	0.145
	C(8)	0.225	N(7)	0.196
C	N(4)	0.028	O(1)	0.040
	N(7)	0.176	N(4)	0.144
	C(8)	0.226	N(7)	0.197
D	N(4)	0.029	O(1)	0.036
	N(7)	0.178	N(4)	0.144
	C(8)	0.229	N(7)	0.197
E	N(4)	0.033	O(1)	0.037
	N(7)	0.178	N(4)	0.141
	C(8)	0.229	N(7)	0.195
F	N(4)	0.026	O(1)	0.038
	N(7)	0.176	N(4)	0.145
	C(8)	0.226	N(7)	0.198

3.4 结论

运用密度泛函理论(DFT)的 Dmol³ 方法对 6 种咪唑啉缓蚀剂分子的结构和性质进行了理论研究，得到如下的结论：

(1) 通过前线轨道分布可以知道：6 种咪唑啉缓蚀剂分子的最高占据轨道和最低空轨道均具有相同的分布中心，缓蚀剂分子的分布中心主要集中在咪唑环上，这对咪唑啉缓蚀剂分子与 Fe 表面之间形成配位键和反馈键是有利的，有利于使缓蚀剂分子在 Fe 表面形成比较稳定的吸附；

(2) 由反应活性可以得出：6 种不同烷基链长的缓蚀剂分子具有相似的活性位点。

N(4)和 N(7)是亲电反应中心，C(8)和 N(7)是亲核反应中心，并且这三个活性中心都分布在咪唑环上，可以使咪唑啉分子的头部比尾链先吸附在金属表面上；缓蚀剂分子头部的吸附对烷基链在金属表面形成疏水保护膜是十分有利的，可以阻碍腐蚀介质粒子向金属表面的扩散；

(3) 由前线轨道分布及反应活性的分析可以明显的知道，6 种不同烷基的缓蚀剂分子的反应活性和活性区域变化都是非常小的，这说明烷基碳链的长度对分子的反应活性几乎不会造成什么影响。

第四章 缓蚀剂分子在Fe表面吸附行为的MD模拟研究

4.1 引言

有机缓蚀剂因在抑制金属腐蚀方面具有经济、高效等优点，被广泛应用于化学清洗、工业用水、机械设备等工业领域，并成为工业生产中不可缺少的防腐蚀材料^[45]。大多数有机缓蚀剂为吸附型缓蚀剂，在金属表面吸附时会形成保护膜，阻止腐蚀介质与金属表面的接触，从而达到减缓金属腐蚀的目的。缓蚀剂分子的物理、化学性质在阻碍金属腐蚀上起着重要的作用，虽然各种实验和理论方法被用来研究缓蚀剂分子的结构性质，但是对缓蚀剂分子与金属表面之间的相互作用却了解甚少^[46]。因此研究缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为，对深入开展缓蚀剂机理研究具有重要的理论指导意义。

随着计算机硬件水平的提高和相关理论的完善，分子动力学（Molecular Dynamics，简称 MD）模拟方法已成为在分子水平上研究吸附行为的一种有效手段，该方法可在一定程度上提供分子水平上的详细信息，为研究吸附行为的微观机理提供依据，进而为从理论上合理解释实验结果创造了条件，故被广泛应用于吸附质的运动特征及各种热力学性能的研究^[47-49]。目前，MD 模拟已成为研究物质间相互作用的有效方法，但采用 MD 模拟方法开展缓蚀剂在金属表面吸附行为的研究工作还比较少，如：Andreas Kornherr 等^[50-52]采用 MD 模拟方法研究了有机硅烷在 ZnO 表面的吸附行为；夏树伟等^[45]采用 MD 模拟方法研究了 CO₂ 饱和溶液中 2 种咪唑啉缓蚀剂在 Fe(Q235)表面的吸附行为；张军平等^[46]采用 MD 模拟方法研究了 CO₂ 饱和溶液中 2 种 2-巯基苯并噻唑衍生物在 Fe(N80) 表面的吸附行为。目前，有关缓蚀剂在金属表面吸附行为的分子动力学模拟研究虽取得了一些成果，但总体来看还非常薄弱，所以本文开展液相条件下缓蚀剂在金属表面吸附行为的研究工作具有一定的创新性。

1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉是一类比较优良的缓蚀剂，可以有效抑制 H₂S 对碳钢的腐蚀，但对其缓蚀机理没有深入分析^[18,47]。为深入探讨咪唑啉类缓蚀剂在 Fe 表面的吸附行为，本论文采用 MD 模拟方法研究了 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂（见表 1-1）单分子及缓蚀剂膜在 Fe 表面的吸附行为。通过分析缓蚀剂单分子在 Fe 表面吸附构型的变化，单分子与 Fe 表面的结合能及单分子的溶剂化能，缓蚀剂膜在金属表面的覆盖程度，有无缓蚀剂条件下水分子的数密度分布等，并对缓蚀剂分子在 Fe 表面吸附行为的微观机理进行分析。在计算结果和分析讨论的基础上，将 6 种缓蚀剂

缓蚀性能的理论评价结果与实验结果进行比较。

4.2 计算方法

本章的计算采用 Accelrys 公司的材料计算软件 Material Studio^[37]。力场模型选用出自量子力学从头计算的 COMPASS 力场^[53]。利用 Visualizer 模块构建 Fe 晶体、缓蚀剂分子及水分子，能量优化^[54]及 MD 模拟均由 MS 软件包中的 Discover 模块完成。模拟温度的控制采用 Andersen 恒温器进行控制^[55]，取温度恒为 298 K，各分子都有一个初速度，初速度的产生利用 Maxwell-Boltzmann^[56]的随机分布。范德华作用采用 Group Based 算法，库仑相互作用也采用 Group Based 算法，截断半径 R 取 1.5 nm(样条宽度: 0.10 nm, 缓冲宽度: 0.05 nm)，模拟立方体的边长大于 2 倍的截断半径^[57,58]。

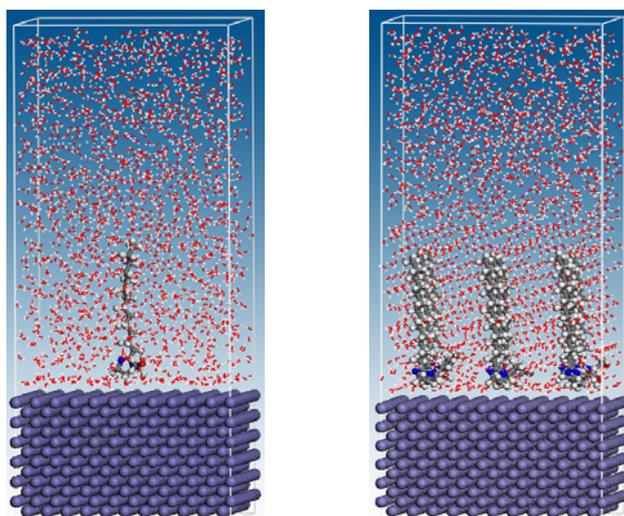


图 4-1 液相条件下 D 缓蚀剂分子在 Fe(001)表面的初始吸附构型

(a):单个缓蚀剂分子; (b):9个缓蚀剂分子

Fig4-1 The initial configurations of inhibitor molecule D adsorbed on Fe (001)surface in solution

(a) a single inhibitor molecule; (b) nine inhibitor molecules

缓蚀剂分子与 Fe 表面相互作用的计算模型如图 4-1 所示。选取 Fe 晶体的(001)晶面为吸附表面，表面体系体系大小为 $3.1530 \text{ nm} \times 3.1530 \text{ nm} \times 1.5765 \text{ nm}$ ，厚度为 12 层共计 1452 个 Fe 原子，模拟过程中“冻结” Fe 表面体系中的所有原子。中间层分为 2 类，均利用 Amorphous Cell 模块构建完成，一类是包含 1000 个 H_2O 分子和 1 个缓蚀剂分子的体系（密度为 1.0 g/cm^3 ），另一类是包含 1000 个 H_2O 分子和 9 个缓蚀剂分子的体系（密度约为 0.96 g/cm^3 ）^[59]。最上层水体系的构建也通过 Amorphous Cell 模块实现，其包含 500 个水分子（密度为 1.0 g/cm^3 ），模拟过程中“冻结”该层所有的原子坐标，使

其形成“一面墙”，可有效抑制中间层的分子向上扩散。

缓蚀剂在 Fe 表面吸附行为的模拟计算通过 Discover 模块中的 NVT 系综实现。对于图 4-1(a)体系，模拟时间为 500 ps，步长为 1.0 fs，每 1000 步输出 1 帧，通过分析体系温度和能量随时间演化曲线可知：300 ps 后，温度波动在 298 ± 10 K 范围内，能量偏差在 0.5% 左右，表明体系已达到平衡，故选择后 100 ps 进行取样平均，求得各参量的统计平均值。而对于图 4-1(b)体系，由于缓蚀剂分子间存在相互作用，体系达到平衡所需时间较长，因此选取模拟时间为 1000 ps，步长为 1.0 fs，每 1000 步输出 1 帧，同样分析温度和能量随时间演化曲线可知可选择后 100 ps 进行取样平均，求得各参量的统计平均值^[60]。分析其他 5 种咪唑啉缓蚀剂单分子及缓蚀剂膜与金属表面的相互作用也可得到相同的结论。

4.3 结果和讨论

此部分将首先讨论单个缓蚀剂分子在 Fe 表面的吸附行为，然后讨论缓蚀剂膜在 Fe 表面的吸附行为，并对 6 种缓蚀剂分子的缓蚀性能进行理论评价。

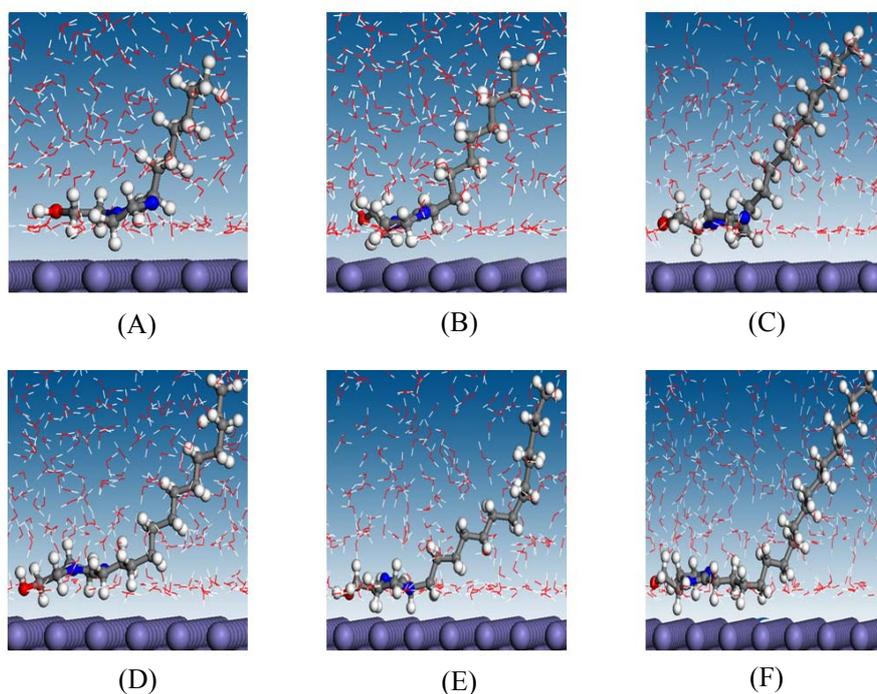


图4-2 缓蚀剂单分子在Fe表面吸附的平衡构型图

Fig4-2 The equilibrium configurations of a single molecule adsorbed on Fe surface

4.3.1 缓蚀剂分子在Fe表面的平衡吸附构型

图4-2为液相条件下6种缓蚀剂分子A~F在Fe表面的平衡吸附构型。从图中可以看出，

与初始构形（见图4-1）相比较，平衡时缓蚀剂分子的咪唑环倾向于平行吸附在Fe表面上，且烷基长链发生弯曲形变并以一定的倾角指向溶液。这种吸附方式既有利于缓蚀剂分子在Fe表面形成化学吸附，改变金属表面的电荷分布和界面性质，从而提高腐蚀反应的活化能，减缓腐蚀速率；又有利于烷基碳链在金属表面形成疏水性的保护膜，阻碍腐蚀介质向金属表面的转移，起到减缓腐蚀的作用。

表4-1 咪唑啉分子A~F在铁表面的取向角(β)、吸附角(θ)、距离(d)、吸附能($E_{\text{adsorption}}$)和溶剂化能(E_{solvent})的统计平均值

Table4-1 Statistic average value of orientation angle (β), adsorption angle (θ), distances (d), adsorption energy ($E_{\text{adsorption}}$) and solvation energy (E_{solvent}) on iron surface for A~F imidazoline molecules

缓蚀剂分子	取向角 $\beta/(\text{°})$	吸附角 $\theta/(\text{°})$	距离 d/nm	吸附能 $E_{\text{adsorption}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	溶剂化能 $E_{\text{solvent}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
A	11.25	29.96	0.295	306.51	120.87
B	10.59	34.24	0.299	315.12	137.56
C	14.27	37.71	0.297	318.25	152.90
D	11.09	39.96	0.289	322.23	175.13
E	12.75	42.61	0.294	326.77	198.75
F	14.19	45.92	0.288	328.52	211.24

表4-1给出了缓蚀剂咪唑环的取向角(β)、咪唑环质心到Fe表面的距离(d)及烷基长链在Fe表面上的吸附角(θ)的统计平均值。从表中数据可知：6种缓蚀剂分子咪唑环取向角的统计平均值均小于14.27°，表明咪唑环具有平行吸附的趋势，这与杨怀玉等人的研究结论^[61]是一致的，主要是咪唑环上具有N(4)，N(7)和C(8)三个反应活性位点^[62]，使咪唑环以近似平行Fe表面的取向发生吸附，说明极性头部可驱替水分子而稳定的吸附在Fe表面上；咪唑环质心与Fe表面的距离(d)变化不大，这进一步说明咪唑环可稳定吸附在Fe表面上；烷基长链与Fe表面形成一定的吸附角，并且随烷基链长增加吸附角增大，表明烷基链有倒向金属表面的趋势，原因是由于烷基碳链与金属表面之间存在范德华作用，使碳链有向金属表面倾倒的趋势。值得注意的是：真空条件下，咪唑环取向角及吸附角的统计平均值均很小，整个缓蚀剂分子倾向于平行吸附在Fe表面上^[62]，而溶液中的缓蚀剂分子与真空条件下的相比则存在明显差异，这主要是受溶剂水存在的影响。

与水分子相比，缓蚀剂分子的头部具有更大的反应活性，缓蚀剂分子的头部可以驱替水分子而比较稳定的吸附在金属表面上；由于烷基链受水分子作用的影响，在水的作用下烷基长链会扭曲变形，并且形变程度随烷基链长的增长而越剧烈；与非极性的烷基

链相比，水分子则比较容易吸附在金属表面上，这将会影响缓蚀剂分子烷基长链向金属表面倾倒，故烷基长链会与 Fe 表面形成一定的吸附角。因此，相对于真空条件下，溶液中的缓蚀剂分子的吸附形态发生了明显变化，而吸附形态的变化将直接影响缓蚀剂分子与金属表面的结合方式及结合强度。

4.3.2 缓蚀剂分子与 Fe 表面的相互作用

液相条件下，缓蚀剂分子 A~F 在 Fe 表面的平衡吸附构型存在明显的差异，为进一步描述缓蚀剂与 Fe 表面的相互作用，计算了 A~F 分子在 Fe(001) 表面的吸附能($E_{\text{adsorption}}$)。吸附能可以反映缓蚀剂分子与金属表面的结合强度，其数值越大，则分子的吸附越稳定，缓蚀剂的缓蚀性能就越好。缓蚀剂分子在 Fe 表面的吸附能由如下公式计算得出^[63]：

$$E_{\text{adsorption}} = (E_{\text{Fe}} + E_{\text{inhibitor}}) - E_{\text{Fe+inhibitor}} \quad (4-1)$$

其中， E_{Fe} 是未吸附分子时金属表面体系的能量； $E_{\text{inhibitor}}$ 是缓蚀剂分子的能量； $E_{\text{Fe+inhibitor}}$ 是吸附的缓蚀剂分子和金属表面体系的总能量；单位皆为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

6 种缓蚀剂分子在 Fe 表面的吸附能见表 4-1。从表中可以看出随烷基链长的增加，缓蚀剂分子的吸附能逐渐增大，即缓蚀剂分子与 Fe 表面之间的结合越稳定，缓蚀效率也就越高，这与文献实验结果（见表 1-1）相吻合。水分子在 Fe 表面的吸附能^[62]为 $23.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，A~F 分子在 Fe 表面的吸附能均明显大于水分子的，说明缓蚀剂分子均可驱替水分子而吸附在金属表面。但相比真空条件下，在真空体系中，吸附能仅来源于缓蚀剂分子与 Fe 表面的相互作用，而在溶液体系中，溶剂的存在会影响缓蚀剂分子的吸附形态，导致缓蚀剂分子与金属表面的相互作用发生变化。

当缓蚀剂分子置入时，水分子会包围在缓蚀剂分子周围，进而产生溶剂化效应。溶剂化效应能减弱缓蚀剂分子与金属表面之间的相互作用。溶剂化能(E_{solvent})是缓蚀剂分子与水体系的相互作用能，能反映缓蚀剂分子与水溶剂的相互作用强弱，可由如下公式计算得出^[64]：

$$E_{\text{solvent}} = (E_{\text{inhibitor}} + E_{\text{water}}) - E_{\text{inhibitor+water}} \quad (4-2)$$

式中， E_{water} 是没有缓蚀剂分子的水体系的能量； $E_{\text{inhibitor}}$ 是缓蚀剂分子的能量； $E_{\text{inhibitor+water}}$ 是有一个缓蚀剂分子在内的水体系的能量；各量的单位皆为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。6 种缓蚀剂分子在溶液中溶剂化能的数值见表 4-1，由表 4-1 中的数据可以知随烷基链长的增加溶剂化能的绝对值也是增大的，这说明烷基链长越长，缓蚀剂分子与溶剂水的相互

作用越强。

4.3.3 缓蚀剂膜的吸附

在研究了缓蚀剂单分子在Fe表面吸附的基础上，通过构建包含9个缓蚀剂分子的模拟体系，来分析缓蚀剂膜在Fe表面的吸附行为，明确缓蚀剂膜的缓蚀性能。

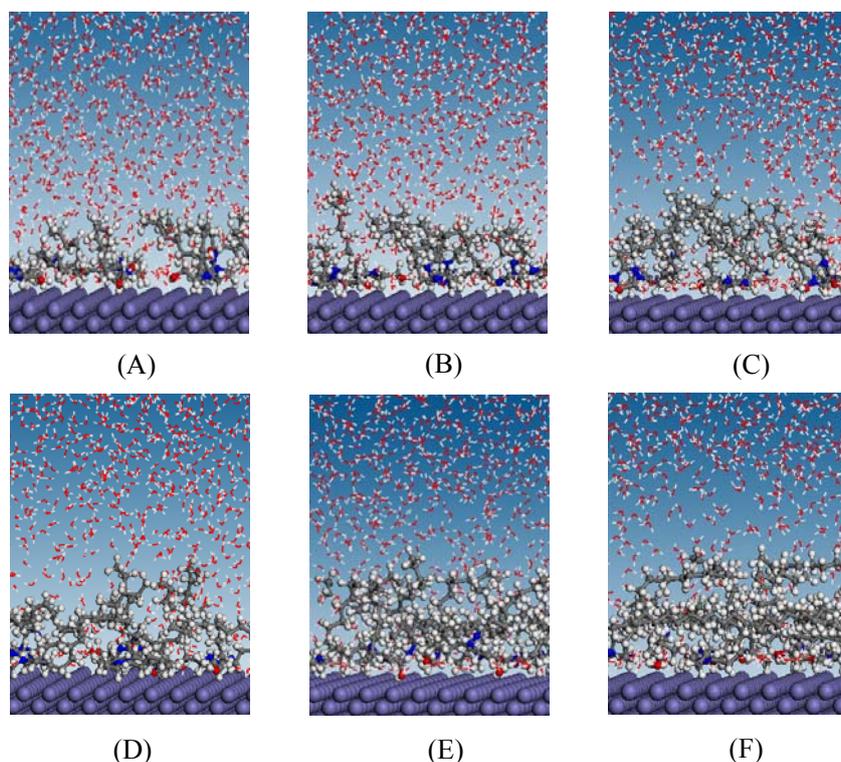


图 4-3 缓蚀剂在 Fe 表面吸附成膜的平衡构型

Fig4-3 The equilibrium configurations of inhibitor membranes adsorbed on Fe surface

图4-3为A~F缓蚀剂多分子分别在Fe表面成膜的平衡吸附构型。从图4-3中可以看出，缓蚀剂分子的极性头部趋于靠近金属表面，随烷基链长的增加烷基链之间交织更明显，缓蚀剂分子在Fe表面的覆盖程度也越来越高^[65]。缓蚀剂分子烷基链长较短时，由于缓蚀剂分子的尾链具刚性而尾链没有交织，此时的缓蚀剂膜是很疏松的，并带有孔隙，不能很好的覆盖在Fe表面上，腐蚀介质粒子会经缓蚀剂膜内的空隙向Fe表面迁移，所以腐蚀还会继续进行，缓蚀剂膜的缓蚀性能也就较差；随烷基链长的增加，烷基长链之间交织现象将进一步加强，当链长达到17时，烷基长链之间相互交织形成高度致密的疏水膜，可有效阻碍腐蚀介质粒子向金属表面的扩散。因此，随烷基链长的增加，缓蚀剂膜的致密性越好，缓蚀效率也就越高，这和实验结果是相符的。

为进一步描述缓蚀剂膜在 Fe 表面的吸附行为，以缓蚀性能最好的缓蚀剂分子 F 为

例，计算了在有/无缓蚀剂条件下溶剂中水分子的浓度随距 Fe 表面高度的分布^[66]（如图 4-4 所示）。从图 4-4 中可以看出：添加缓蚀剂前后，均在距 Fe 表面 0.26 nm 的高度处出现水分子数密度曲线的第一个峰值；与没添加缓蚀剂时相比，添加缓蚀剂后的数密度峰值明显减小，从 6.14 下降至 2.07，可知缓蚀剂分子的咪唑环吸附并且能覆盖在 Fe 表面上，使 Fe 表面附近的水分子远离 Fe 表面，进而减弱了溶剂水的层状分布；添加缓蚀剂后，在距铁表面 0.411~1.740 nm 高度的区间内水分子数密度值均有所降低，主要是由于具有疏水性的烷基链聚集在一起可以排斥该层的水分子远离 Fe 表面；同时发现随距 Fe 表面距离的增大，添加缓蚀剂后水分子数密度与在 0.411~1.740 nm 区间内的恰恰相反，均大于无缓蚀剂时，这是由于烷基长链驱替 0.411~1.740 nm 区间内的水远离金属表面所致，同时也能很好的说明最终缓蚀剂分子会吸附在金属表面上，烷基长链能交织成膜，能有效阻碍腐蚀介质向金属表面的迁移，可达到阻碍或延缓腐蚀的目的。

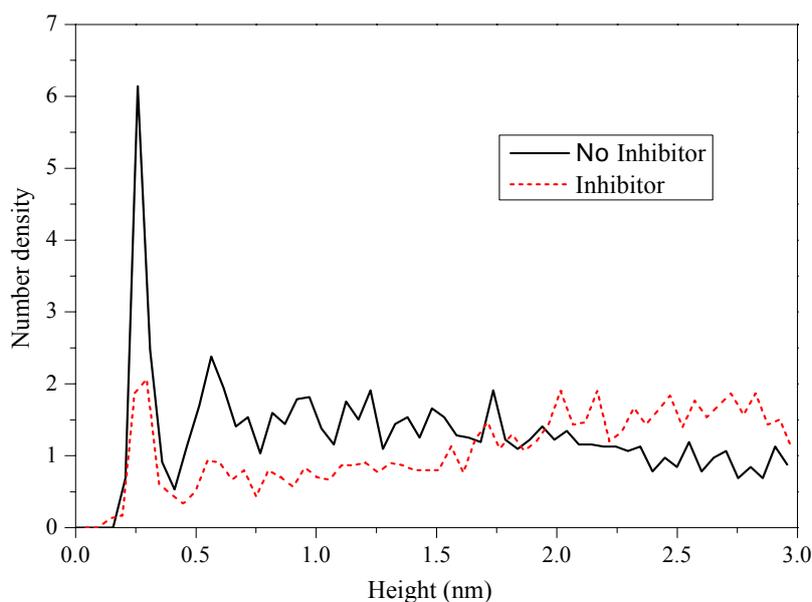


图 4-4 添加缓蚀剂前后水分子在金属表面的数密度分布
 Fig4-4 The number density profile of water on metal surfaces

综合上述分析，可以明显发现在缓蚀剂分子的结构和活性位点相似的情况下，影响缓蚀剂分子吸附行为的主要因素是缓蚀剂的烷基链长。随着缓蚀剂分子烷基链长的逐渐增长，不仅缓蚀剂分子与金属基体的结合更加强烈、稳定，而且缓蚀剂膜自身的致密性也逐渐增强，缓蚀剂的缓蚀效率也相应越高，缓蚀效率的理论评价结果顺序为 $A < B < C < D < E < F$ ，这一结论与缓蚀效率的文献实验结果是完全一致的。

4.4 结论

本章采用分子动力学模拟的方法，对液相条件下 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂在 Fe 表面的吸附行为进行了研究，分析了烷基链长对缓蚀剂吸附稳定性以及吸附行为的影响。研究表明：缓蚀剂分子的咪唑环以近似平行金属表面的取向同金属表面发生相互作用；在溶剂水分子的影响下，非极性的烷基长链背离金属表面并以一定的倾角指向液相；随烷基链长的增加，缓蚀剂分子与 Fe 表面的结合更稳定，缓蚀剂分子之间可相互交织形成高度致密的疏水膜，能有效覆盖金属表面，具有更好的缓蚀性能；缓蚀效率的理论评价结果的顺序为 $A < B < C < D < E < F$ ，理论评价结果与文献实验结果完全相吻合。

第五章 腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为

5.1 引言

在众多的工业防腐蚀方法中，有机缓蚀剂因具有成本低、缓蚀效率高和低毒等优点被广泛应用，并逐渐成为研究的重点。大多数有机缓蚀剂为吸附型缓蚀剂，它在金属表面吸附时会形成保护膜，该膜能阻碍腐蚀介质向金属表面的扩散，抑制金属腐蚀的动力学过程，从而达到减缓金属腐蚀的目的^[62]。腐蚀介质在缓蚀剂膜中的扩散能力越弱，说明缓蚀剂膜对该腐蚀介质的阻碍性能越强，缓蚀性能就越好；反之缓蚀性能则越差。因此系统研究缓蚀剂膜抑制腐蚀介质的扩散行为，对深入开展缓蚀机理研究和设计新型有机缓蚀剂分子具有重要的理论指导意义。

目前，由于受技术水平的限制，实验研究还不能细致描述微小时间尺度内粒子的动态扩散过程。随着计算机硬件水平的提高和相关理论的完善，分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟方法已成为研究扩散过程的一种有效手段，该方法可以跟踪复杂体系随时间的动态演化过程，描述微小时间尺度内粒子的动态扩散行为，为研究扩散行为的微观机理提供依据，进而为从理论上合理解释实验结果创造了条件^[67,68]。近年来，国内外研究人员采用 MD 方法对粒子扩散的微观机理进行了多方面的研究^[69-74]，但采用 MD 方法研究腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为报道甚少。

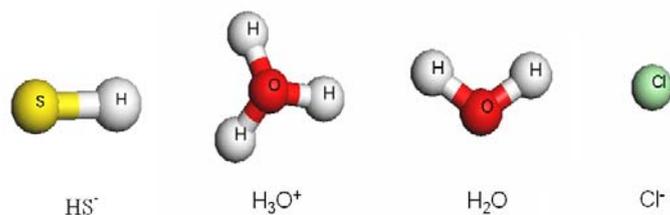


图 5-1 4 种腐蚀粒子的结构图

Fig5-1 The structural diagram of 4 corrosion particle

1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉是一类比较优良的缓蚀剂，可以很好的减缓 H_2S 对碳钢的腐蚀，Zamudio-Rivera 等人^[18]利用失重法对此类缓蚀剂的缓蚀性能进行了相关的评价，但是对缓蚀机理仍没有深入详细分析。为深入探讨咪唑啉类缓蚀剂的缓蚀性能，本文采用 MD 方法模拟 H_2S 腐蚀环境中存在的 4 种腐蚀介质粒子 (H_2O 、 H_3O^+ 、 HS^- 和 Cl^- ，如图 5-1 所示) 在 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂 (见表 1-1) 膜中的扩散行为，计算腐蚀介质粒子在不同缓蚀剂膜中的扩散系数、膜的自由体积分数、粒子与膜的相互作用能等，并对缓蚀剂膜抑制腐蚀介质粒子扩散行为的微观机理进行分

析。在计算结果和分析讨论的基础上,对 6 种缓蚀剂抑制 H_2S 腐蚀的缓蚀性能进行理论评价。

5.2 模拟方法及步骤

本章计算采用 Accelrys 公司的材料计算软件 Material Studio, 力场模型选用出自量子力学从头计算的 COMPASS 力场^[53]。模拟过程中,温度的控制采用 Andersen^[55]算法,压力的控制采用 Berendsen^[75]算法。本文所用到的范德华作用采用 Group Based 算法,库仑相互作用也是采用 Group Based 算法^[57], R 取为 1.5 nm(样条宽度: 0.10 nm, 缓冲宽度: 0.05 nm), 模拟立方体边长的长度大于 2 倍的截断半径的长度。

最先采用 Visualizer 构建缓蚀剂分子模型, 并对该模型运用 Minimizer 进行 5000 步的优化; 然后用 Amorphous Cell 构建包含 50 个缓蚀剂分子的结构, 并对体系在 298 K 下进行 200 ps 等温等压系综(NPT)的动力学计算, 平衡后统计体系密度的平均值(见表 5-1); 最后根据 NPT 动力学计算得到的密度值, 运用 Amorphous Cell 构建 1 个腐蚀介质粒子置在 50 个缓蚀剂分子中的结构, 对每一种体系同时构建 10 个不同的具有三维周期性边界条件的无定形组织结构, 根据“能量最低原则”选择结构最优的 1 个结构作为模拟单元, 采用 COMPASS 力场, 利用 Smart Minimizer 方法对模拟单元进行结构优化即得到模拟计算所需要的初始构型(如图 5-2 所示)。

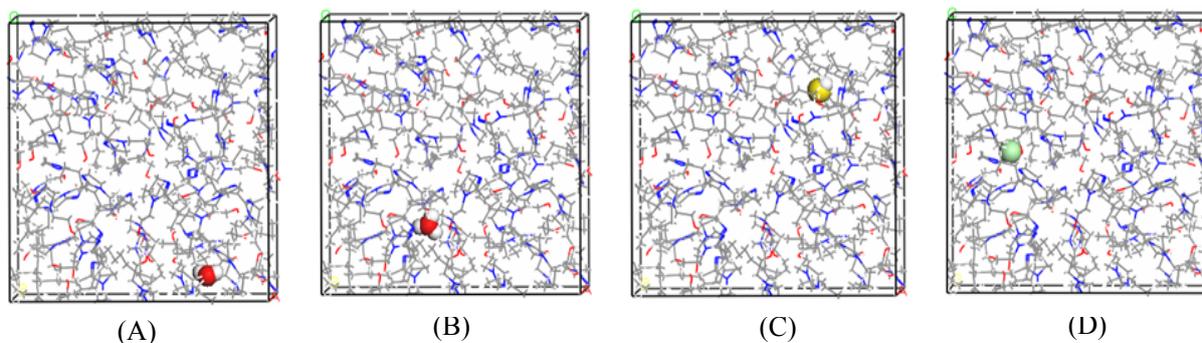


图 5-2 1 个粒子在缓蚀剂膜中的结构

Fig5-2 The structure of inhibitor membranes with a particle

(A): H_2O ; (B): H_3O^+ ; (C): HS^- ; (D): Cl^-

4 种腐蚀介质粒子在膜中扩散行为的模拟计算通过 Discover 模块中的正则系综(NVT)来实现。模拟温度取为 298 K, 模拟总时间为 2000 ps, 步长为 1.0 fs, 每 1000 步输出一帧。体系是否平衡由温度和能量来判别。图 5-3 为 H_2O 分子与 D 缓蚀剂分子作用体系的能量和温度随时间的演化曲线。可见, 500 ps 后温度波动为 (298 ± 10) K 范围内,

表明体系温度确已达到平衡；1500 ps 后能量波动平缓，能量偏差在 0.5%左右，表明体系能量已达到平衡。根据以上两个判据，可以判断 H₂O 与缓蚀剂分子 D 所组成的体系在 1500 ps 时已达到平衡，因此取后 500 ps 的结果进行分析是可靠的；分析其他腐蚀介质粒子与各种缓蚀剂膜组成的体系也可得到相同的结论^[60]。

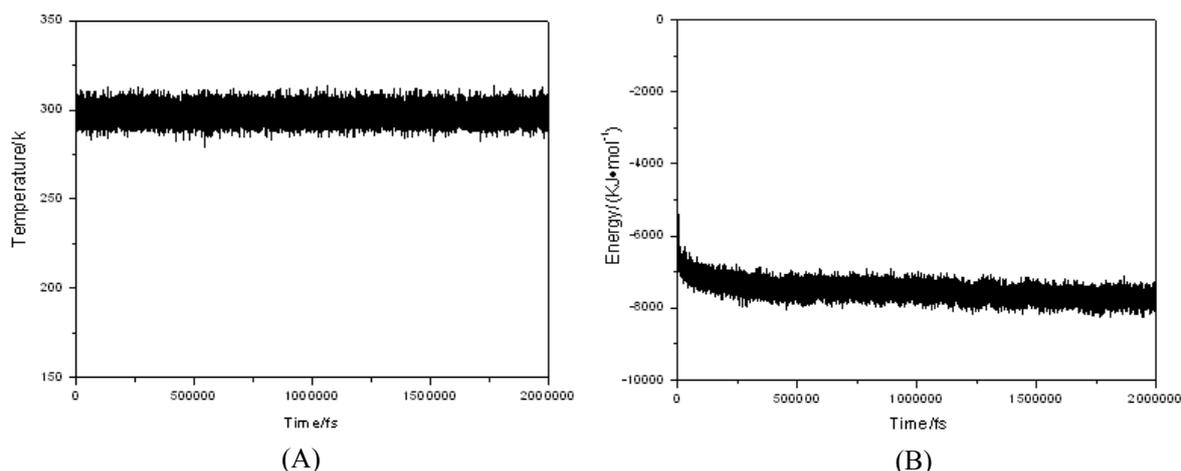


图 5-3 H₂O 分子在 D 缓蚀剂膜体系的温度和能量波动曲线

Fig5-3 Temperature fluctuation curve (A) and energy fluctuation curve (B) of H₂O in membrane D

5.3 结果与讨论

5.3.1 腐蚀介质粒子在膜中的扩散

在对体系的模拟过程中，体系中各种粒子的位置是在不断发生运动变化的，变化的强弱程度可以由均方位移来描述。均方位移(MSD)可以运用下式来表示^[76]：

$$MSD = \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (5-1)$$

式中， $R_i(t)$ 为第 i 个粒子在 t 时刻的位置， $R_i(0)$ 为第 i 个粒子在初始时刻的位置。H₂O、H₃O⁺、HS⁻和 Cl⁻四种粒子在 6 种不同烷基链长咪唑啉缓蚀剂膜中的 MSD 曲线见图 5-4。

从图 5-4 中可以看出：随烷基链长的增加，4 种粒子的 MSD 曲线的倾斜度均呈逐渐下降的趋势；H₂O 分子在膜中的 MSD 曲线倾斜度相对于其他粒子的最大。这种现象表明不同烷基链长的缓蚀剂对腐蚀介质粒子扩散的抑制能力存在差异，为定量描述这种差异，计算了腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散系数。扩散系数是粒子在体系中扩散迁移能力最直接的量度，扩散系数越大，说明粒子的扩散迁移能力越强，反之则越弱。根据爱因斯坦关系式扩散系数(D)可以表示为^[16]：

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (5-2)$$

其中, $R_i(t)$ 为第 i 个粒子在 t 时刻的位置, $R_i(0)$ 为第 i 个粒子在初始时刻的位置。首先计算出纯水的扩散系数为 $2.3920 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 与文献中的实验值^[17] $2.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 基本是差不多的, 从而验证了计算方法的可行性。4 种粒子在 H_2O 中及缓蚀剂膜中扩散系数的计算数值见表 5-1。

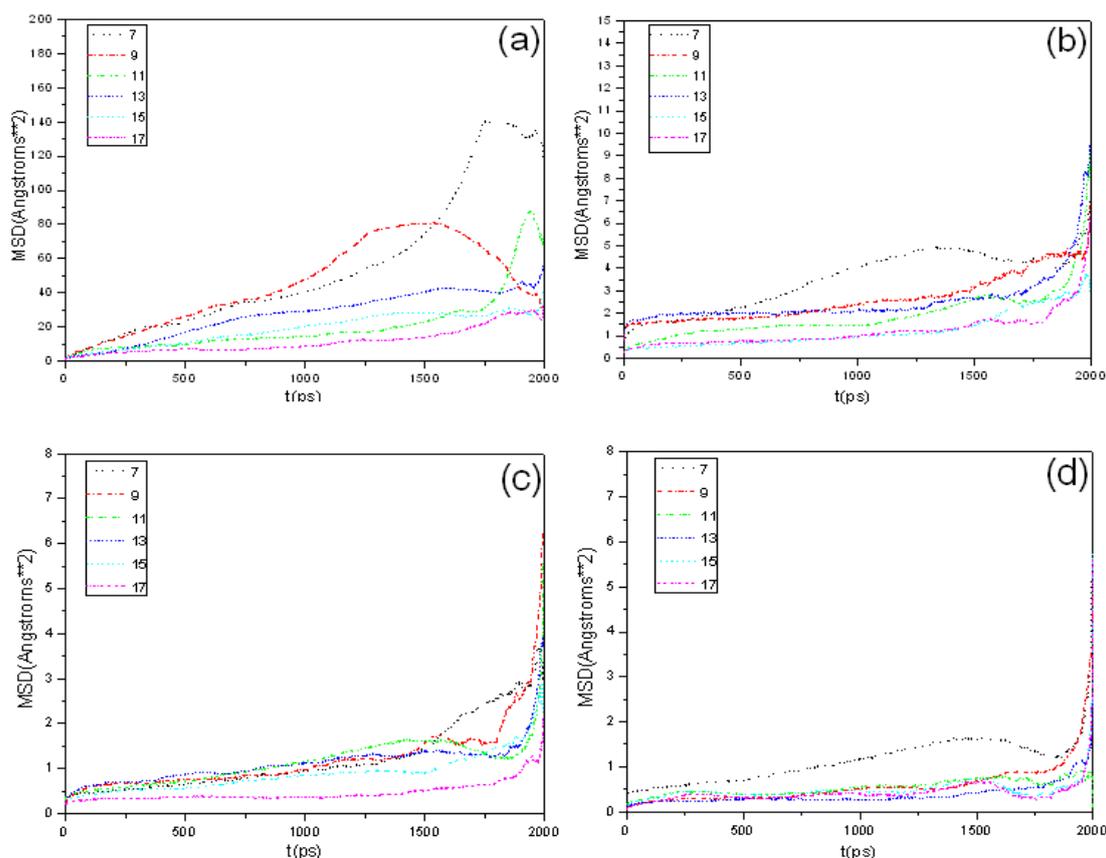


图 5-4 粒子在缓蚀剂膜中的 MSD 曲线

Fig5-4 MSD of particles in inhibitor membrane

从表 5-1 可以看出: 与在水中的扩散系数相比, 粒子在缓蚀剂膜中的明显大幅度下降, 表明缓蚀剂膜能有效抑制粒子的迁移, 阻碍腐蚀介质向金属表面的扩散, 从而减缓腐蚀; 对于同一缓蚀剂膜, H_2O 分子在缓蚀剂膜中的扩散系数远大于带电粒子 (H_3O^+ 、 HS^- 和 Cl^-) 在膜中的的扩散系数, 说明缓蚀剂膜对正负离子具有更强的抑制能力; 对于同一粒子, 随缓蚀剂烷基链长的增加, 扩散系数有减小的趋势, 这说明随烷基链的增长, 粒子在膜中的扩散迁移能力变弱, 即膜的缓蚀性能增强。

表 5-1 4 种粒子在缓蚀剂膜中及 H₂O 中的扩散系数

Table5-1 The Diffusion coefficients of 4 particles in inhibitor membranes and water

Membrane	Average density/(g•cm ⁻³)	Diffusion coefficient/(10 ⁻⁹ m ² •s ⁻¹)			
		H ₂ O	H ₃ O ⁺	HS ⁻	Cl ⁻
H₂O	0.9978	2.3920*	0.8310	0.3933	0.3220
A	0.8936	0.0807	0.0033	0.0020	0.0013
B	0.9016	0.0563	0.0027	0.0017	0.0010
C	0.9047	0.0398	0.0027	0.0012	0.0005
D	0.9065	0.0375	0.0023	0.0010	0.0005
E	0.9103	0.0248	0.0022	0.0010	0.0003
F	0.9107	0.0192	0.0018	0.0009	0.0002

*: taken from reference [77]. In this reference, the experiment value of the diffusion coefficient of water is 2.34×10⁻⁵ cm²/s.

5.3.2 自由体积分数

自由体积分数 (Fractional Free Volume, 简称 *FFV*) [78~80] 可衡量缓蚀剂膜体系的致密性, 在一定程度上反映膜中粒子扩散的难易程度, 其值等于膜中的自由体积占总体积的百分数。自由体积的大小具有一定的相对性, 不同的粒子在同一体系中可具有不同的自由体积, 这主要取决于粒子的性质和粒子尺寸的大小。因此, 为求得各粒子在膜中的自由体积, 须先求得相应粒子的范德华半径。

为了简化, 将 4 种腐蚀介质粒子按硬球模型来处理。构建包含 500 个水分子与 1 种腐蚀介质粒子 (H₂O、H₃O⁺、HS⁻ 或 Cl⁻) 的体系, 采用 NVT 系综, 在 298 K 进行 2000 ps 的分子动力学模拟使体系充分达到平衡, 通过分析 4 种腐蚀介质粒子与水体系中 O 原子的径向分布函数 [81,82], 计算得到 H₂O、H₃O⁺、HS⁻ 和 Cl⁻ 的范德华半径分别为: 0.1425、0.1375、0.1725、0.1835 nm, 其中 H₂O、Cl⁻ 的范德华半径与实验结果 [83] 0.1450 nm、0.1810 nm 相差分别为 1.72%、1.38%, 这充分说明计算方法是可靠的。以这 4 种粒子作试探分子, 根据各粒子的范德华半径, 计算出 4 种粒子在不同缓蚀剂膜中的自由体积分数 (见表 5-2)。

从表 5-2 中可以看出, 对于同种缓蚀剂膜, 4 种腐蚀介质粒子在其中的自由体积分数满足 $FFV_{H_3O^+} > FFV_{H_2O} > FFV_{HS^-} > FFV_{Cl^-}$ 的关系。这主要是由于自由体积的大小与粒子的范德华半径有密切关系, 随粒子范德华半径的增大, 体系中的自由体积相应减小, 因此自

由体积分数随粒子范德华半径的增大而减小。

表 5-2 粒子在缓蚀剂膜中的 *FFV*
Table5-2 *FFV* of particles in inhibitor membranes

Membrane	Average density/(g·cm ⁻³)	<i>FFV</i> /%			
		H ₂ O	H ₃ O ⁺	HS ⁻	Cl ⁻
A	0.8936	9.35	10.17	5.47	5.24
B	0.9016	8.16	9.31	5.15	4.90
C	0.9047	7.63	9.04	4.46	4.14
D	0.9065	7.48	8.89	4.06	3.61
E	0.9103	6.98	8.66	3.81	3.56
F	0.9107	6.54	8.41	3.65	3.48

而对于同种粒子，它们在不同缓蚀剂膜中的自由体积分数则随烷基链长的增加而逐渐减小。分析原因可知：烷基链长较短时，链不易弯曲，构型近似短棒形式。当众多分子聚集在一起能够形成膜，膜内会出现许多的孔洞结构，孔洞结构的和很好的相通性，使的粒子具有很大的运动空间，所以自由体积分数较大。随烷基链长的增加，烷基链相互交织，形成的空洞越来越小，使腐蚀介质粒子不容易通过，所以随烷基链长的增加，自由体积分数逐渐减小，缓蚀剂膜对腐蚀介质粒子扩散的抑制能力增强，缓蚀剂膜的缓蚀性能越好。

5.3.3 腐蚀介质与缓蚀剂膜的作用

当腐蚀介质粒子在膜中扩散时，膜与粒子之间会发生相互作用，相互作用的存在对粒子的扩散行为有很大的影响。粒子与膜的相互作用能 E_{int} 可以表示为^[84]：

$$E_{\text{int}} = E_{\text{film-particle}} - E_{\text{film}} - E_{\text{particle}} \quad (5-3)$$

式中, $E_{\text{film-particle}}$ 是包含一个粒子的膜体系的能量, E_{film} 是不包含粒子的膜体系的能量, E_{particle} 是孤立粒子的能量。

图 5-5 为 4 种粒子与缓蚀剂膜的相互作用能随烷基链长变化的关系曲线。从图 5-5 可以看出 3 种阴阳离子与缓蚀剂膜的相互作用强度远大于 H₂O 分子与膜的相互作用强度。这是什么原因呢？粒子与膜之间的相互作用主要包括库仑作用和范德华作用两种非键作用。

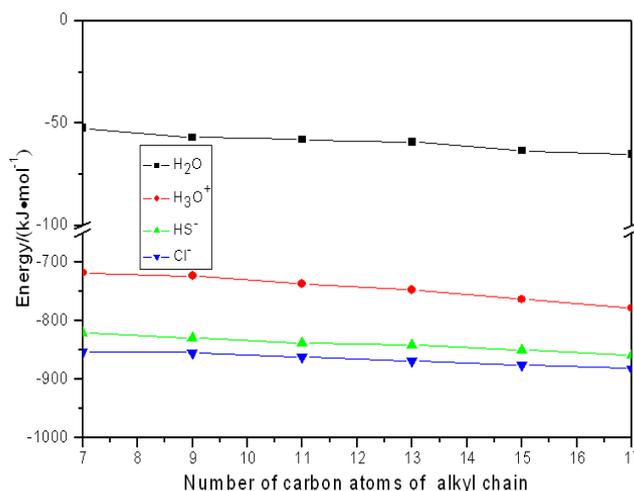


图 5-5 相互作用能与链长之间的关系

Fig5-5 The relationship between interaction energy and chain length

表 5-3 粒子与缓蚀剂膜之间的相互作用能数值

Table5-3 The interaction energy between particles and membranes(kJ·mol⁻¹)

Particle	E_{total}	E_{total}	
		E_{vdw}	$E_{coulomb}$
H₂O	-63.48	-2.05	-61.43
H₃O⁺	-758.63	31.85	-790.48
HS⁻	-849.71	48.11	-897.82
Cl⁻	-872.95	43.31	-916.26

表 5-3 给出了 4 种腐蚀介质粒子与缓蚀剂膜之间的相互作用能以及各组成部分的具体数值（以链长 15 的缓蚀剂所组成的膜为例）。分析两种能量占总能量的比例可以明显发现，在粒子与膜发生作用时，库仑作用起着主导作用。与水分子有所不同，3 种阴阳离子都是带电的，它们与缓蚀剂膜之间存在着强烈的库仑相互作用。由于水分子的正负电荷中心是不重合的，故为极性分子，也就是带有电性。水分子本来与缓蚀剂膜有较强的库仑作用，但由于其正负电荷中心相距很近，以至于它与缓蚀剂膜的排斥和吸引作用在一定程度上相互抵消了，所以水分子与膜的库仑相互作用较弱。因此带电粒子与缓蚀剂膜的作用强度比 H₂O 分子与膜的作用强度要大的多。

从图 5-5 中还可知，随烷基链长的增加，粒子与缓蚀剂膜的相互作用能均呈下降趋势（相互作用能的绝对值增加），即随烷基链长的增加粒子与缓蚀剂膜的相互作用增强。对于同一种粒子，当它与膜发生作用时，具有相同的作用形式，此时其关键因素的是自

由体积。可以由表 5-2 看出，同种粒子在膜中的自由体积分数随烷基链长的增加而逐渐减小。自由体积分数比较小时离子与膜相距是比较接近的，我们知道库仑作用与距离是成反比的，所以随距离的减小库仑相互作用是增强的，即粒子与膜间的相互作用增强，粒子在膜中就越不容易扩散。此外，还计算了 H_2O 、 H_3O^+ 、 HS^- 、 Cl^- 的相互作用能随烷基链长变化曲线的斜率，数值依次为 -1.196、-6.178、-3.675、-3.037。随着烷基链长增加， H_3O^+ 、 HS^- 或 Cl^- 与缓蚀剂膜的相互作用能递减程度明显大于 H_2O 的，而对于同一缓蚀剂膜， H_3O^+ 、 HS^- 或 Cl^- 与其相互作用能也明显小于 H_2O 的，由此可知，随烷基链长增加， H_3O^+ 、 HS^- 或 Cl^- 的扩散系数随烷基链长的递减程度要小于 H_2O 的，这与表 5-1 中扩散系数的变化规律是一致的。综合分析可知：烷基链越长，缓蚀剂膜阻碍腐蚀介质粒子扩散的能力越强，即缓蚀效率越高。

5.3.4 膜的自扩散性能

腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散行为不但取决于腐蚀介质粒子它自身的结构和性质等；而且缓蚀剂膜的自扩散性能对腐蚀介质粒子的扩散行为也会产生较大的影响。因此有必要从缓蚀剂膜的自扩散性能方面研究缓蚀剂膜对缓蚀剂介质粒子扩散行为的抑制作用。图 5-6 为缓蚀剂分子的均方位移曲线及自扩散系数随烷基链长变化的关系曲线图。

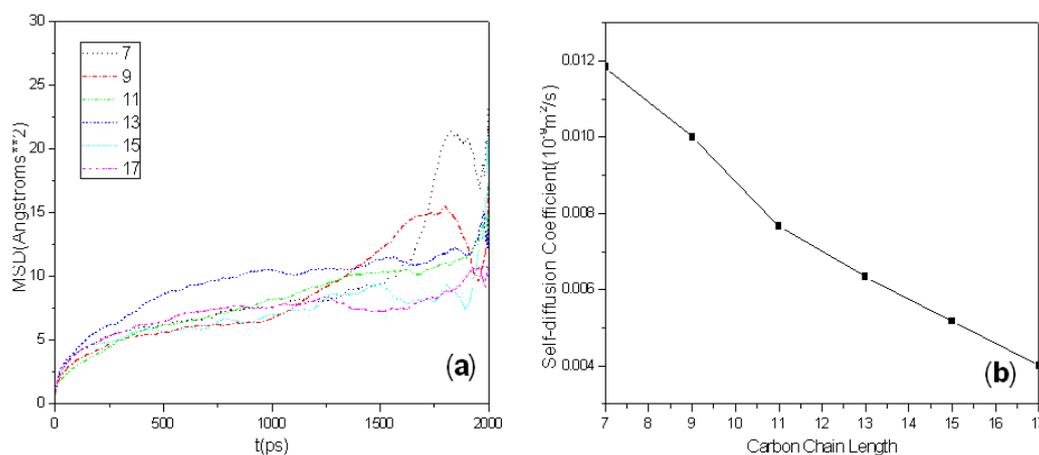


图 5-6 缓蚀剂分子链长的变化对 MSD、自扩散系数的影响

Fig5-6 Relationship between chain length and MSD, self-diffusion coefficient of inhibitors

从图 5-6(a)可以看出，随烷基链长的增加，MSD 曲线的倾斜度逐渐下降，说明缓蚀剂膜的自扩散能力逐渐减弱，膜内所包覆的腐蚀介质粒子的运动迁移受到膜的限制，即使粒子自身具有较强的扩散能力也因膜的牵制作用而降低。图 5-6(b)显示自扩散系数随

链长的增加逐渐减小,这验证了 *MSD* 曲线的变化情况,同时也说明随烷基链长的增加,缓蚀剂膜的自扩散能力变弱。因此,随烷基链长的增加,膜对粒子的抑制能力增强,缓蚀剂膜的缓蚀效率就越高,与通过对粒子在缓蚀剂膜的自由体积分数及粒子与膜的相互作用的分析所得结论是一致的。

5.4 结论

本章采用分子动力学模拟的方法,研究了 4 种腐蚀介质粒子 (H_2O 、 H_3O^+ 、 HS^- 和 Cl^-) 在 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂膜中的扩散行为。研究表明:6 种缓蚀剂膜均能有效抑制腐蚀介质粒子向金属表面的扩散,从而可达到抑制或减缓 H_2S 对碳钢腐蚀的目的;随缓蚀剂烷基链长的增加,腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散迁移能力减弱,缓蚀剂膜的缓蚀性能越好;与中性的 H_2O 分子相比,缓蚀剂膜对阴阳离子 (H_3O^+ 、 HS^- 和 Cl^-) 的抑制作用更加明显;随烷基链长的增加,缓蚀剂膜的缓蚀效率越高,缓蚀效率的理论评价结果的顺序为 $\text{A}<\text{B}<\text{C}<\text{D}<\text{E}<\text{F}$,理论评价结果与文献实验结果完全吻合。

结 论

采用密度泛函理论和分子动力学模拟等方法,以 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂为研究对象,对缓蚀剂抑制碳钢 H₂S 腐蚀的缓蚀机理的模拟研究。通过系统的理论研究,可得到以下主要结论:

(1) 6 种缓蚀剂分子的 HOMO 和 LUMO 都具有相同的分布中心,主要在咪唑环上,可以既形成配位键又能形成反馈键,有利于缓蚀剂与金属表面之间发生作用,使缓蚀剂分子的头部在金属表面稳定吸附。6 种缓蚀剂分子的反应活性及活性区域变化均是很小的,这表明烷基链长对分子的反应活性基本不会产生影响。6 种缓蚀剂分子具有相同的活性位点, N(4)、N(7)和 C(8)三个活性中心均在咪唑环上,可使缓蚀剂分子的头部优先吸附在金属的表面上,从而阻碍腐蚀介质粒子向金属表面的扩散。

(2) 液相条件下,采用分子动力学模拟方法,对 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂在 Fe 表面的吸附行为进行了模拟研究。6 种不同烷基链长的咪唑啉缓蚀剂分子的咪唑环均以近似平行金属表面的取向同金属表面发生相互作用;在溶剂水的影响下,烷基长链背离金属表面并以一定的倾角指向溶液;随着烷基链长的增加,缓蚀剂分子之间可形成相互交织的疏水膜,可以有效覆盖金属表面,缓蚀剂分子与 Fe 表面的结合更稳定,具有更好的缓蚀性能。

(3) 缓蚀剂膜的自由体积分数、腐蚀介质粒子与缓蚀剂膜的相互作用以及膜的自扩散性能是影响腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中扩散行为的三个因素。6 种缓蚀剂膜均可有效抑制腐蚀介质粒子向金属表面的扩散,从而可有效减缓 H₂S 对碳钢的腐蚀;随烷基链长的增加,腐蚀介质粒子在缓蚀剂膜中的扩散迁移能力逐渐减弱,缓蚀性能越好;缓蚀剂膜对阴阳离子的抑制作用比对中性的 H₂O 分子的抑制作用能力更强,其中,阴阳离子包括 H₃O⁺、HS⁻和 Cl⁻三种粒子。

综上所述,通过对 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂进行多尺度的模拟研究,丰富了 H₂S 对 Fe 腐蚀的缓蚀机理,明确了利用多尺度模拟技术开展缓蚀剂缓蚀性能理论评价的优势。分子模拟技术可以弥补实验研究的不足,为研究缓蚀剂的缓蚀机理在分子水平上提供理论指导。因此,本论文的研究对深入认识缓蚀机理和开展缓蚀剂分子设计具有重要的理论意义。

参考文献

- [1] 刘伟, 蒲晓林, 白小东等. 油田硫化氢腐蚀机理及防护的研究现状及进展[J]. 石油钻探技术, 2008, 36(1): 83-86.
- [2] 卢绮敏. 石油工业中的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 88-89.
- [3] 潘卫军. 埋地管道材料的H₂S应力腐蚀研究[M]. 南京: 南京工业大学, 2004: 6-7.
- [4] 王成达, 严密林, 赵新伟等. 油气田开发中 H₂S/CO₂ 腐蚀研究进展[J]. 西安石油大学学报 (自然科学版), 2005, 20(5): 66-70.
- [5] 张绍举. 石油管道硫化氢腐蚀与防护对策分析[J]. 石油化工设备技术, 2007, 28(6): 35-38.
- [6] Fierro G, Ingo G. M., Mancina F. XPS investigation on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel in CO₂-H₂S-Cl⁻¹ environments[J]. Corrosion, 1989, 45(10): 814-823.
- [7] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 15-16.
- [8] 刘秀晨, 安成强. 金属腐蚀学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 302-305.
- [9] Desai M. N. Inhibition of the corrosion of 63/37 Brass in HNO₃[J]. Anti-Corrosion, 1968, 15(12): 9-14.
- [10] Desai M. N. Corrosion inhibitors for Cu[J]. Anti-Corrosion, 1970, 17(6): 17-25.
- [11] Vosta J., Eliasek J. Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry[J]. Corrosion Science, 1971, 11(4): 223-229.
- [12] Salch R. M. Corrosion inhibition by naturally occurring substances VII, the effect of aqueous extracts of some leaves & fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acid[J]. British Corrosion, 1982, 17(3): 131-132.
- [13] Fouda A. S. The role of some thiocarbamide derivatives in the corrosion inhibition of Al in HCl[J]. Corrosion Science, 1988, 26(9): 719-725.
- [14] Growcock F. B. The inhibition of steel corrosion in HCl with 3-phenyl-2-propynol[J]. Corrosion Science, 1988, 28(4): 834-840.
- [15] 曹楚南, 陈家坚. 取代基咪唑啉分子结构与缓蚀性能的实验研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 15(2): 33-37.
- [16] 宋诗哲, 唐子龙. Al-Mg合金在不同pH值的NaCl溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与

- 防护学报, 1995, 15(3): 229-232.
- [17] 赵福祥, 范荣增, 范旭波等. DPI-03 型钻井液缓蚀剂的研制[J]. 油田化学, 1996, 13(1): 37-40.
- [18] Luis S. Z. R., Estrada A., Benavides A., et al. Control de la corrosion de acero al carbon en ambientes de acido sulfhdrico por 1-(2-Hidroxietyl)-2-Alquil-Imidazolinis y sus correspondientes precursores amldicos[J]. Revista de la Sociedad Quimica de Mexico, 2002, 46(4): 335-340.
- [19] 苏文娜, 靳晓霞, 滕厚开. 环境友好型缓蚀剂的研究进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(3): 16-19.
- [20] 朱玉巧, 龚利华. 新型酸性介质有机缓蚀剂研究进展[J]. 清洗世界, 2009, 25(6): 15-19.
- [21] 张学锋. 高效低毒的复配油井缓蚀剂 GC-O₂[J]. 油田化学, 2004, 21(2): 162-164.
- [22] 高秋英, 梅平, 陈武等. 咪唑啉类缓蚀剂的合成及应用研究进展[J]. 化学工程师, 2006, 128(5): 18-24.
- [23] 郭睿, 张春生, 包亮等. 新型咪唑啉缓蚀剂的合成与应用[J]. 应用化学, 2008, 25(4): 494-498.
- [24] 朱镛, 于萍, 罗运柏. 咪唑啉缓蚀剂的研究与应用进展[J]. 材料保护, 2003, 36(12): 4-7.
- [25] Yurko D., Roberto G. R., Mo'nica G., et al. Corrosion Inhibitors: Design, Performance, and Computer Simulations[J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(47): 22674-22684.
- [26] 范洪波. 新型缓蚀剂的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10-11.
- [27] Hackerman N., Cook E. Effect of adsorbed polar organic compounds on activity of steel in acid solution[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1950, 97(1): 1-9.
- [28] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 103-104.
- [29] Khaled K. F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(9): 3484-3492.
- [30] 林梦海. 量子化学计算方法与应用[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2004: 96-100.
- [31] 黄美纯. 密度泛函理论的若干进展[J]. 物理学进展, 2000, 20(3): 199-219.
- [32] Klaus B. S., James M. G., Gerry W. Z., et al. Spectroscopic Study and Simulation from

- recent structural models for eumelanin: II. oligomers[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(41): 11558-11562.
- [33] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 38-45.
- [34] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 13-14.
- [35] Frenkel, Smit. 分子模拟—从算法到应用[M]. 汪文川. 北京: 化学工业出版社, 2002: 51-65.
- [36] Leach A. R. *Molecular modeling principles and applications 2nd ed*[M]. 北京, 世界图书出版公司, 2003: 353-394.
- [37] Accelrys Materials Studio, Version 4.1.0.0[CP], Accelrys Software Inc., San Diego, 2006.
- [38] 陈正隆. 《分子模拟的理论与实践》讲习班教材[A]. 2002: 169-178.
- [39] 张旭, 储伟, 陈建钧等. 甲醇钠引发的环氧乙烷开环聚合反应过程[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(3): 451-456.
- [40] Jorge S. G., Pablo A. D., Hahn F. E. Assessment of density functional methods for the study of vanadium and rhenium complexes with thiolato ligands[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2010, 941(1/3): 1-9.
- [41] 张朝阳, 舒远杰, 黄奕刚. 二硝基多咪唑类气态标准生成热的计算, *含能材料*, 2005, 13(3): 162-165.
- [42] Cruz J., Martínez-Aguilera L. M. R., Salcedo R., et al. Reactivity properties of derivatives of 2-Imidazoline: An ab initio DFT study[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2001, 85(4/5): 546-556.
- [43] 江南, 杨儒, 邱瑾等. 2, 2-二羟甲基丁醛的结构和性质的理论研究[J]. *北京化工大学学报*, 2006, 33(1): 46-49.
- [44] 张军. 咪唑啉类缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[D]: 东营: 中国石油大学（华东）, 2008.
- [45] Xia Shu-wei, Qiu Meng, Yu Liang-min, et al. Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(7): 2021-2029.
- [46] Zhang J. P., Zhang Q. Y., Ren H., et al. Inhibition performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives in CO₂ saturated solution and its adsorption behavior at Fe surface[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253 (18): 7416-7422.

- [47] Khaled K. F., Amin M. A. Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives-Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(9): 1964-1975.
- [48] 韩振为, 廖川, 周薇. 分子动力学模拟聚赖氨酸在晶格界面上的吸附[J]. *计算机与应用化学*, 2007, 24(5): 703-708.
- [49] Piyush S., Walter G. C., Paul E. L. Molecular dynamics simulation of oxygen transport through ω -Alkoxy-n-alkanethiolate self-assembled monolayers on gold and copper[J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 2689-2895.
- [50] Andreas K., Selma H. Molecular dynamics simulations of the adsorption of industrial relevant silane molecules at a zinc oxide surface[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(18): 9719-9728.
- [51] Andreas K., Samuel A. F., Alexey A. S., et al. Interaction of adsorbed organosilanes with polar zinc oxide surfaces: a molecular dynamics study comparing two models for the metal oxide surface[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 393(1/3): 107-111.
- [52] Andreas K., Gerhard E. N. Adsorption of organosilanes at a zn-terminated ZnO(0001) surface: Molecular dynamics study[J]. *Langmuir*, 2006, 22(19): 8036-8042.
- [53] Sun H., Ren P., Fried J R. The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes[J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998, 8(1/2): 229-246.
- [54] Zhang Xue-fen, Lu Gui-wu, Wen Xiao-ming, et al. Molecular dynamics investigation into the adsorption of oil-water-surfactant mixture on quartz[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(13/14): 6493-6498.
- [55] Andrea T. A., Swope W. C., Andersen H. C. The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water[J]. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79(4): 4576-4584.
- [56] Ahunbay M G, Karvan O., Erdem-Şenatalar A. MTBE adsorption and diffusion in silicalite-1[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 115(1/2): 93-97.
- [57] Prathab B, Subramanian V., Aminabhavi T. M. Computation of surface energy and surface segregation phenomena of perfluorinated copolymers and blends-A molecular modeling approach[J]. *Polymer*, 2007, 48(1): 417-424.

- [58] Andersen H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [59] Wu Chao-fu, Xu Wei-jian. Atomistic simulation study of absorbed water influence on structure and properties of crosslinked epoxy resin[J]. *Polymer*, 2007, 48(18): 5440-5448.
- [60] 刘林法, 刘金祥, 张军等. 缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散行为的分子动力学模拟[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(3): 537-541.
- [61] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南等. H₂S水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23(2): 75-78.
- [62] 张军, 胡松青, 王勇等. 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[J]. *化学学报*, 2008, 66(22): 2469-2475.
- [63] Li Yu-qi, Li Xin, Li Ying, et al. Selective recognition of veterinary drugs residues by artificial antibodies designed using a computational approach[J]. *Biomaterials*, 2009, 30(18): 3205-3211.
- [64] Kornherr A., Tortschanoff A., Portuondo-Campa E., et al. Modelling of aqueous solvation of eosin Y at the rutile TiO₂ (110)/water interface[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 430(4/6): 375-379.
- [65] Katrice A. L., Lane C. S., Raymond D. M. Molecular dynamics simulations of alkylsilane stationary-phase order and disorder[J]. *Anal. Chem*, 2005, 77(24): 7862-7871.
- [66] Imrea A. R., Kraska T. Estimation of spinodals from the density profile of the vapor-liquid interface[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, 284(1): 31-37.
- [67] 张曙光, 陈瑜, 王风云. 苯并三氮唑及其羧酸脂衍生物对铜缓蚀机理的分子动力学模拟研究[J]. *化学学报*, 2007, 65 (20): 2235-2242.
- [68] 刘丹, 张晓彤, 桂建舟等. 分子模拟分子筛催化研究中的应用[J]. *石油化工高等学校学报*, 2004, 17(3): 9-13.
- [69] 石剑, 张敏华, 董秀芹. 超临界CO₂中甲醇和乙醇无限稀释扩散系数的分子动力学模拟与实验测定[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(3): 518-521.
- [70] 刘清芝, 杨登峰, 胡仰栋. 水和盐分子在反渗透膜内扩散过程的分子模拟[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(3): 568-572.

- [71] 何岩, 张敏华, 姜浩锡. 纯CO₂体系扩散性质的分子动力学模拟[J]. 化学工业与工程, 2009, 24(1): 57-61.
- [72] Yang J. Z., Chen Y., Zhu A. M., et al. Analyzing diffusion behaviors of methanol/water through MFI membranes by molecular simulation[J]. J. Membrane. Sci, 2008, 318(1/2): 327-333.
- [73] Hofmann D., Fritz L., Ulbrich J., et al. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides[J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000, 10(5): 419-436.
- [74] Sylvie N., David B. Molecular dynamics simulations of oxygen transport through a fully atomistic polyimide membrane[J]. Macromolecules, 2008, 41(7): 2711-2721.
- [75] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., Funsteren, W. F. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. Journal of Chemical Physics, 1984, 81(4): 3684-3690.
- [76] Lin Y. C., Chen X. Investigation of moisture diffusion in epoxy system: experiments and molecular dynamics simulations[J]. Chemical Physics Letters, 2005, 412(4): 322-326.
- [77] Yang H., Liu Y., Zhang H., et al. Diffusion of single alkane molecule in carbon nanotube studied by molecular dynamics simulation[J]. Polymer, 2006, 47(21): 7607-7610.
- [78] Zhang Q. G., Liu Q. L., Chen Y., et al. Microstructure dependent diffusion of water-ethanol in swollen poly(vinyl alcohol): A molecular dynamics simulation study[J]. Chem. Eng. Sci., 2009, 64(1): 334-340.
- [79] Zhou J. H., Zhu R. X., Zhou J. M., et al. Molecular dynamics simulation of diffusion of gases in pure and silica-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP][J]. Polymer, 2006, 47(14): 5206-5212.
- [80] Pan F. S., Peng F. B., Jiang Z. Y. Diffusion behavior of benzene/cyclohexane molecules in poly(vinyl alcohol)-graphite hybrid membranes by molecular dynamics simulation[J]. Chem. Eng. Sci., 2007, 62(3): 703-710.
- [81] Babu C. S. , Lim C. A new interpretation of the effective Born radius from simulation and experiment[J]. Chem. Phys. Lett., 1999, 310(1/2): 225-228.
- [82] Arnau C., Olle E., Juan J. P. Effect of Ions on a dipalmitoyl phosphatidylcholine bilayer: A molecular dynamics simulation study[J]. J. Phys. Chem. B, 2008, 112(7): 1397-1408.
- [83] Lehmann A., Konig G., Rieder K. H. Water adsorption on perfect CaF₂(111) studied with

he scattering: Experimental evidence for ordering of nanoclusters[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 73(23): 3125-3128.

- [84] Pan F. S., Peng F. B., Lu L. Y., et al. Molecular simulation on penetrants diffusion at the interface region of organic–inorganic hybrid membranes[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63(4): 1072-1080.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

发表的文章:

- [1] 刘林法, 刘金祥, 张军, 尤龙, 于立军, 乔贵民. 缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散的分子动力学模拟[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 537-541.
- [2] 刘林法, 张军, 刘金祥, 尤龙, 乔贵民. 缓蚀剂膜中腐蚀性粒子扩散行为的分子模拟. 齐鲁研究生学术论坛. (会议论文)
- [3] Jun Zhang, Jinxiang Liu, Weizhao Yu, Youguo Yan, Long You, **Linfu Liu**. Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline [J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 2059-2065.
- [4] 尤龙, 刘金祥, 张军, **刘林法**, 于立军, 乔贵民. 咪唑啉缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散行为的MD研究[J]. 化学学报. 2010, 68(8):747-752.

参与的课题:

- (1) 中石油中青年创新基金《有机缓蚀剂的缓蚀机理研究及缓蚀剂分子设计》(07E1021)。
- (2) 山东省自然科学基金项目《有机缓蚀剂缓蚀机理的理论研究》(Y2006B35)。
- (3) 中石油中青年创新基金《高含 H₂S、CO₂ 油气田缓蚀剂的设计与合成》(2008D-5006-02)。

致 谢

转眼间，三年的硕士研究生学习生活即将结束。回忆起这段时间，学到了许多让我受益无穷的东西；庆幸的是处在一个良好的环境中，遇到了很多良师益友，他们给了我很多的指引和帮助，使我能够顺利地完成学业，在此向他们表示衷心的感谢！

本论文是在导师张军老师的悉心指导下完成的，导师严谨的治学态度、渊博的学术知识、踏实的工作作风，令我受益非浅；在生活上给予的关怀和教诲更是铭记于心。导师对待科研一丝不苟，让我学到了很多做学问的科学思想和正确态度。在论文完成之际，向张老师致以最诚挚的谢意，真心祝愿他身体健康，阖家幸福。

感谢胡松青老师，燕友果老师及其他老师在思想、学习和生活上的教导和帮助；感谢刘金祥、尤龙、胡建春、石鑫、于立军、任振甲等同学在生活和学习上给予的支持、帮助、鼓励和建议。

最后，感谢我的父母，感谢他们给我的无私奉献和默默关怀，在此表达对他们诚挚的感谢！