

天然多糖及衍生物在金属缓蚀剂中的研究进展

郑云香, 王向鹏, 宗丽娜

(中国石油大学胜利学院 化学工程学院, 山东 东营 257061)

摘 要: 缓蚀剂是一种减缓金属在外界环境中发生腐蚀反应的有效物质。随着人类绿色环保意识的增强, 来源广、可再生、易降解、含有大量活性吸附中心的天然大分子链多糖物质已成为目前环境友好型缓蚀剂的研究热点之一。概述了近几年国内外天然多糖及衍生物和复合材料在抑制金属腐蚀方面的研究, 重点综述了淀粉、纤维素、壳聚糖和其他天然多糖类物质的分子结构特点及在不同腐蚀环境中对金属的缓蚀性能。在此基础上, 梳理了各类天然多糖物质的化学改性合成方法及改性后各衍生物的缓蚀能力, 简要介绍了部分基于多糖物质或其衍生物制备的复合材料在缓蚀领域的研究进展。同时, 从吸附模型及吸附方式(物理吸附、化学吸附)等方面, 归纳了多糖类物质保护金属的作用机制。最后, 分析了各类多糖及衍生物在金属缓蚀方面所存在的几点不足, 如单一未改性的天然物质缓蚀效果差, 部分改性产品溶解性差, 部分改性方法复杂, 缓蚀机理研究较少等, 并展望了各类多糖及衍生物在未来缓蚀剂领域的发展趋势。

关键词: 缓蚀剂; 天然多糖; 淀粉; 纤维素; 壳聚糖; 衍生物; 缓蚀机制; 缓蚀性能

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0221-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.022

Advance on Natural Polysaccharides and Its Derivatives in Metal Corrosion Inhibition

ZHENG Yun-xiang, WANG Xiang-peng, ZONG Li-na

(College of Chemical Engineering, Shengli College China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

ABSTRACT: Corrosion inhibitor is an effective material to slow down the corrosion reaction of metals in the external environment. With the increasing awareness of environmental protection, the natural macromolecular chain polysaccharides, which are widely sourced, renewable, easy to degrade and contain a large number of active adsorption centers, have become one of the research hot spots of environmental friendly corrosion inhibitors. In this paper, the application of natural polysaccharides, its derivatives and composite materials in metal corrosion inhibition at home and abroad in recent years was summarized. The molecular structure characteristic and their corrosion resistance to metal in different corrosion environments of starch, cellulose,

收稿日期: 2020-06-06; 修订日期: 2020-07-30

Received: 2020-06-06; Revised: 2020-07-30

基金项目: 大学生创新创业计划训练项目(2020007); 中国石油大学胜利学院教学研究项目(JGYB201908)

Fund: Supported by the Innovation and Entrepreneurship Program for College Students (2020007), Teaching Research Project of Shengli College China University of Petroleum (JGYB201908)

作者简介: 郑云香(1989—), 女, 硕士, 主要研究方向为腐蚀与防护。

Biography: ZHENG Yun-xiang (1989—), Female, Master, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 王向鹏(1989—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为腐蚀与防护。邮箱: 664115245@qq.com

Corresponding author: WANG Xiang-peng (1989—), Male, Master, Lecturer, Research focus: corrosion and protection. E-mail: 664115245@qq.com

引文格式: 郑云香, 王向鹏, 宗丽娜. 天然多糖及衍生物在金属缓蚀剂中的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 221-231.

ZHENG Yun-xiang, WANG Xiang-peng, ZONG Li-na. Advance on natural polysaccharides and its derivatives in metal corrosion inhibition[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 221-231.

chitosan and other natural polysaccharides were reviewed. On this basis, the synthetic methods of chemical modification of various natural polysaccharides and corrosion inhibition efficiency of the modified polysaccharides were summarized. The application of some composite materials based on polysaccharide or its derivatives in the field of corrosion inhibition was introduced. At the same time, the mechanism of protecting metals by polysaccharides was summarized from the aspects of adsorption model and adsorption mode (physical adsorption and chemical adsorption). Finally, some shortcomings of various polysaccharides and their derivatives in metal corrosion inhibition were analyzed, such as poor inhibition effect of single unmodified natural substance, poor solubility of some modified products, complex modification methods and less research on corrosion inhibition mechanism, and the development trend in the field of corrosion inhibitors in the future was prospected.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; natural polysaccharide; starch; cellulose; chitosan; derivative; corrosion inhibition mechanism; corrosion inhibition performance

在工业生产及生活中,由金属腐蚀所造成的经济损失不容小觑。目前,减缓腐蚀的技术手段多种多样,其中添加缓蚀剂被公认为是解决金属腐蚀问题的一种最高效且低成本的手段^[1-3]。无机盐(如铬酸盐、亚硝酸盐等)是早期在国内外工业防腐过程中应用最多的缓蚀剂^[4-5],但在使用过程中,人们逐渐意识到这些无机物质对金属的腐蚀反应虽然起到了较好的抑制作用,但对外界环境和人类健康造成了极大的危害。因此研究者筛选并制备了一系列具有缓蚀功能或特殊基团的有机物质,替代了无机盐类缓蚀剂^[6-8]。然而,大部分具有优异缓蚀性能的有机缓蚀剂是利用不同试剂经多步有机反应制备得到的,这就意味着其生产工艺复杂、成本较高,且大多数有机合成物质毒性相对较大,对外界环境也会存在一定的危害,因而逐渐被禁用。近年来,随国际形势的变化和人类环保意识的加强,绿色友好型缓蚀产品成为科研人员研发的重点。天然提取物(特别是天然多糖及衍生物)由于含有大量的活性吸附中心,缓蚀效果较佳且符合绿色环保要求,备受研究者的关注^[9-11]。

天然多糖主要来源于自然界中的动植物或农副产品的提取物,来源广泛,价格低廉,可再生,易降解^[12-14]。这类独特的高聚物分子体积较大且含有大量活性吸附中心,能很好地与金属离子发生络合作用,像一张巨大的“毯子”覆盖在金属表面,使金属免受腐蚀性分子和离子的攻击,从而起到保护作用^[15-18]。当然,生物多糖聚合物作为缓蚀剂的功效也因其种类而异,主要取决于相对分子质量、环数量、成键基团

(例如磺酸基团)的可用性和吸附中心(例如杂原子)的丰富度,这些因素决定了物质分子在金属表面吸附层的厚度、致密性、稳定性。本文针对不同种类天然多糖及衍生物在不同腐蚀环境中对金属的缓蚀性能及缓蚀机理进行了综述,以期制备缓蚀性能优异的多糖衍生物类缓蚀剂提供设计思路,并为其实际应用提供借鉴。

1 天然多糖及衍生物的缓蚀性能

淀粉、纤维素、壳聚糖等天然多糖物质的分子中含有较多的活性吸附基团—OH 或—NH₂,且符合作为绿色缓蚀剂的要求,目前已得到较为广泛的研究。为进一步提高天然产物的缓蚀性能,通常对其进行化学改性,引入更多的活性吸附位点,或者与其他缓蚀增效剂一起复配使用。

1.1 淀粉类缓蚀剂

淀粉是一类常见的高分子碳水化合物,由葡萄糖单体聚合而成,分子式为(C₆H₁₀O₅)_n。天然淀粉中含有 20%~25%的直链淀粉和 75%~80%的支链淀粉,图 1 为结构示意图。直链淀粉为无分支的螺旋结构;支链淀粉在 α-1,6-糖苷键处存在支链。淀粉是较早作为金属缓蚀物质的天然多糖聚合物,其分子中含有多个—OH, O 原子上的孤对电子可与铁的空 d 轨道形成配位键,发生化学吸附,符合作为缓蚀剂的分子特征,曾被用作钢铁及金属铝在酸性及中性盐溶液中的缓蚀剂。

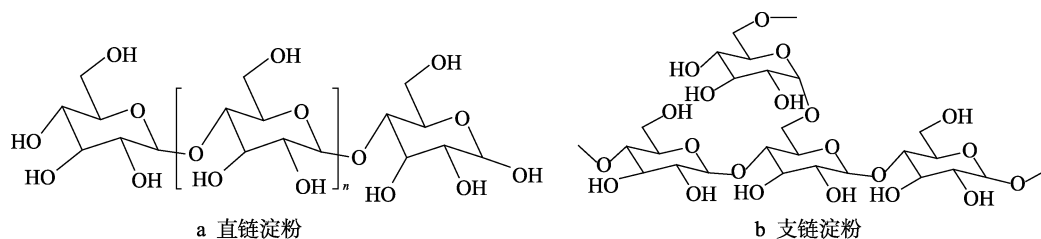


图 1 淀粉的结构式

Fig.1 Structure of starch: a) amylose; b) amylopectin

1.1.1 淀粉

淀粉在自然界中来源最为广泛且成本低廉，人们最早对其缓蚀性能进行了探讨。Charitha 等^[19]研究了在 0.1 mol/L 的 HCl 中，生物高聚物淀粉作为环境友好型缓蚀剂对 6061 铝合金的腐蚀控制能力。在实验条件测试范围内，缓蚀率随缓蚀剂浓度的增加及温度的升高，都呈现上升的趋势。50 ℃下，质量浓度为 800 mg/L 的淀粉最大缓蚀率为 62.89%，缓蚀效果较差。

为进一步改善淀粉的缓蚀效果，研究者通常采用溶剂萃取、机械挤压、预糊化处理等物理方法对高淀粉含量的原料进行处理。Othman 等^[20]用 90%的二甲基亚砷溶解并萃取了薯类块茎中的淀粉，制得了绿色缓蚀剂（GTS），实验证明，GTS 在 0.6 mol/L NaCl 溶液中对金属有较好的保护作用，缓蚀率达 86.3%。Anyiam 等^[21]采用机械挤压法制得甘薯淀粉（PMS），并研究了其在 1 mol/L HCl 溶液中对镀锌钢的缓蚀作用。结果表明，PMS 的缓蚀效果随浓度的增加而升高，随浸泡时间和腐蚀温度的增加而降低。当 PMS 的质量浓度为 0.7 g/L 时，抑制腐蚀率最高可达 64.26%。Nwanonenyi 等^[22]考察了在 0.5 mol/L H₂SO₄ 介质中预糊化小麦淀粉对碳钢的缓蚀能力，质量浓度为 800 g/L 时，缓蚀效率最高可达 90.48%。此外，探讨了缓蚀性能随时间的变化关系，发现在 30 ℃下浸泡 1~5 天，在第 3 天的缓蚀效率最高。

通过对照上述几组实验数据可以发现：经物理方法处理过的淀粉，缓蚀效果有所提高，但与实际应用还有很大的差距，需要通过化学改性来提高缓蚀性能。

1.1.2 淀粉衍生物

淀粉分子结构中含有大量的糖苷键和—OH，可利用糖苷键的断裂或—OH 的活性对其化学改性，引入具有缓蚀功能的基团来提高缓蚀性能。淀粉接枝共聚物是对淀粉进行化学改性所制备的一类新型高分子材料，它以亲水半刚性链的淀粉大分子链为骨架，与烯类单体接枝共聚，引入不同的功能性基团，既保留了淀粉原有特征，又增加了官能团的功效，可以有效地提高聚合物整体的缓蚀性能。

利用丙烯酰胺中的不饱和双键与淀粉的羟基发生反应，可以制备二元共聚物。付惠等^[23]采用氧化还原引发体系制备了木薯淀粉-丙烯酰胺二元接枝共聚物（SGA）。SGA 对冷轧钢具有良好的缓蚀作用，当质量浓度为 50 mg/L 时，在 1.0 mol/L HCl 溶液中对冷轧钢的缓蚀率为 84.6%。经化学改性后，木薯淀粉的缓蚀效果得到了明显的提高。但在此二元共聚物制备过程中选择改性剂时，对环保问题考虑较少。为此，Lahrouf 等^[24]利用绿色单体甘油与玉米淀粉合成了环保型的甘油-淀粉接枝生物共聚物，测试了在 1.0 mol/L HCl 溶液中对 C-Mn 钢的缓蚀行为。结果表明，质量浓度为 300 mg/L 时，缓蚀效果最高可达 94.25%。该

缓蚀剂缓蚀效果较好，对自然环境和人类健康无毒害作用，表现出较好的实际应用前景。

在淀粉二元接枝共聚物的研究基础上，可以通过加入第三种含缓蚀基团的物质（如烯丙基磺酸钠）来制备分子体积更大且具有更多吸附中心的三元接枝共聚物。Li 等^[25]采用原位聚合法合成了木薯淀粉-烯丙基磺酸钠-丙烯酰胺三元接枝共聚物（CS-SAS-AAGC）。失重法测得 50 mg/L 的 CS-SAS-AAGC 在 1.0 mol/L HCl 溶液中对冷轧钢的缓蚀率高达 97.2%，缓蚀性能均优于单体 CS、SAS 和 AA。此外，CS-SAS-AAGC 三元接枝共聚物的缓蚀效果明显优于上述木薯淀粉-丙烯酰胺二元接枝共聚物（SGA），即单体烯丙基磺酸钠 SAS 的加入有效地增加了聚合物的整体缓蚀作用。为进一步探讨缓蚀协同作用，Li 等^[26]又评价了在 1.0 mol/L HCl 中 CS-SAS-AAGC 对金属铝的缓蚀作用，得到了同样的结论。同时，为验证上述结果，分别测试了 CS 与 SAS 或 AA 简单混合后的缓蚀性能，结果见表 1。由表可知，CS/SAS 混合物的缓蚀作用最差，CS/AA 混合物和 CS/SAS/AA 混合物的缓蚀作用中等，这说明 CS、AA 和 SAS 之间不存在协同效应，而 CS 与 AA 和 SAS 制备的接枝共聚物缓蚀效果最好。对比上述淀粉二元及三元接枝共聚物缓蚀效果，进一步说明在聚合物中引入功能性基团是提高聚合物缓蚀率的一种有效方法。

表 1 各物质在 20 ℃的 1.0 mol/L HCl 中对金属的铝缓蚀效果（腐蚀时间为 2 h）

Tab.1 Inhibitive efficiency of each substance in 1.0 mol/L HCl solution at 20 ℃ (2 h) to metallic aluminium

Samples	Corrosion rate/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	Corrosion inhibition rate/%
Blank 1.0 mol/L HCl solution	49.37	—
100 mg/L CS+100 mg/L AA	17.08	65.4
100 mg/L CS+100 mg/L SAS	31.69	35.8
100 mg/L CS+100 mg/L SAS+100 mg/L AA	16.20	67.2
100 mg/LCS-SAS-AAGC	1.83	96.3

为了进一步提高淀粉的缓蚀性能，人们也尝试将淀粉与其他增效剂进行复配。Nwanonenyi 等^[27]用预糊化的谷子淀粉与碘化钾进行复配，对照了谷子淀粉及其与碘化钾复配缓蚀剂在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对低碳钢的缓蚀效果。发现缓蚀率由原来的 87.14%提高到 94.03%，证明了碘化钾对谷子淀粉缓蚀作用表现出协同增强效应。

复配研究为提高淀粉类产品的缓蚀效果提供了新的研究思路，虽然淀粉直接与增效剂复配后缓蚀效果可能仍不理想，但后续研究者可以利用性能较佳的

化学改性淀粉进一步与增效剂复配使用,以期达到理想效果。

1.2 纤维素类缓蚀剂

纤维素也是由葡萄糖组成的大分子多糖,以纤维二糖为重复单元,来源丰富,绿色环保,其结构式见图 2。纤维素每个结构单体上都含有三个—OH,丰富

的 O 原子可与金属原子形成配位键,阻碍腐蚀性介质与金属的接触而减缓金属腐蚀。但单纯的纤维素分子聚合度较大,水溶性很差,这严重影响其作为缓蚀剂的使用。考虑到纤维素的分子结构中包含大量活性反应基团—OH,可以通过化学改性来提高其溶解性和缓蚀性能,因此功能化的纤维素成为其应用的重点。

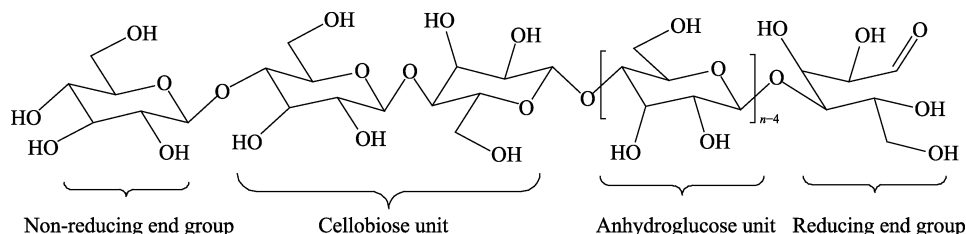


图 2 纤维素结构式
Fig.2 Structure of cellulose

1.2.1 纤维素衍生物

通过化学修饰可以在纤维素分子中引入甲基、羟乙基、羟丙基、羧甲基等基团,以此来改善纤维素的水溶性及缓蚀性能。Nwanonenyi 等^[28]研究了在 0.5 mol/L HCl 和 2 mol/L H₂SO₄ 溶液中,羟丙基纤维素(HPC)在铝表面的吸附与缓蚀性能。结果表明,HPC 是一种混合型缓蚀剂,在盐酸及硫酸介质中对铝都有一定的保护作用,但在硫酸中的缓蚀效果更有优势。Sobhi 等^[29]研究了甲基羟乙基纤维素在盐酸溶液中对铜的缓蚀性能。甲基羟乙基纤维素的缓蚀能力随浓度的提高和腐蚀时间的延长而增加,可以有效地吸附在铜表面,阻碍铜表面电荷转移,从而保护铜表面免受攻击性离子的影响。

羧甲基属于水溶性基团,在纤维素分子中引入羧甲基来制备羧甲基纤维(结构如图 3 所示)可以提高产品在水中的溶解度,扩大应用范围。Umoren 等^[30]在含饱和 CO₂ 的 3.5% NaCl 中性溶液中,对照了羧甲基纤维素(CMC)和商用缓蚀剂对 API 5L X60 管线钢的缓蚀行为。实验表明,在 25 °C 下,100 mg/L 的 CMC 缓蚀率仅为 54%,远远低于同等条件下的商用缓蚀剂(93%),难以满足实际应用。Nwanonenyi 等^[31]研究了 CMC 在酸性和碱性溶液中对碳钢的缓蚀能力,CMC 在两种环境中均能在一定程度上抑制碳钢

的腐蚀。质量浓度为 2.5 g/L 时,CMC 在酸性和碱性环境中的缓蚀率分别为 79.7%和 71.10%,说明 CMC 在酸性环境下表现出更好的缓蚀能力。单独使用 CMC 时,在酸性、中性和碱性条件下的缓蚀效果均不理想。

氨基中含有 N 原子,可吸附在金属表面,是一种具有缓蚀作用的官能团。在改性纤维素的基础上继续引入氨基,可进一步提高其缓蚀效果。Sangeetha 等^[32]利用 2-氯乙基二乙胺盐酸盐改性羟乙基纤维素合成了氨基化的羟乙基纤维素(AHEC),合成路线如图 4 所示,并采用化学和电化学手段测定了其在 1 mol/L HCl 溶液中对低碳钢的缓蚀能力。当 AHEC 的质量浓度为 900 mg/L 时,缓蚀效率达到 91.8%,随着 AHEC 浓度的增加,缓蚀率增加。但随着温度

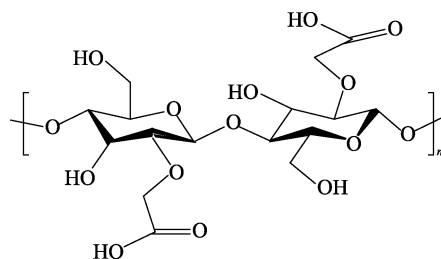


图 3 羧甲基纤维的结构式
Fig.3 Structure of carboxymethyl cellulose

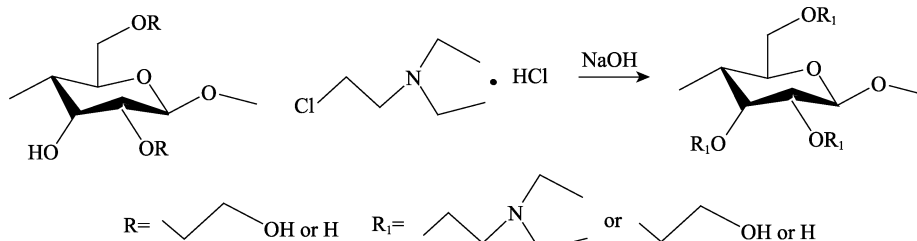


图 4 氨基化的羟乙基纤维素(AHEC)的合成
Fig.4 Synthesis of AHEC

升高,缓蚀效率有所降低,这是因为环境温度的升高加速了 AHEC 分子在碳钢表面的解吸。

1.2.2 纤维素类复配缓蚀剂

单一化学改性纤维素类的缓蚀剂在不同环境中对金属的缓蚀效率远不能满足防腐蚀的要求,为进一步提高缓蚀效率,研究者将纤维素型高分子与卤离子、表面活性剂、金属纳米离子、六次甲基四胺、蛋氨酸、其他增效剂等协同使用,提高了聚合物缓蚀剂的稳定性和缓蚀性能,并研究了在不同体系中对金属的缓蚀效率。

碘化钾是常用的无机缓蚀增效剂。Nwanonenyi 等^[33]研究了在 0.5 mol/L 硫酸溶液中,羟丙基纤维素(HPC)及其与 KI 的复配对碳钢腐蚀的抑制性能。结果表明,HPC 及其与 KI 的复合物在硫酸环境中具有良好的缓蚀作用,缓蚀率分别为 76.43%和 89.73%,添加卤化物后,产生的协同效应提高了缓蚀效率。Sovizi 等^[34]研究了 CMC 与碘化钾的协同作用对铝在硫酸溶液中腐蚀行为的影响,证实在铝表面加上碘化物离子后,会使更多的 CMC 分子吸附在铝表面,从而提高 CMC 的缓蚀效率。但纤维素型高分子与 KI 复配后,缓蚀率仍较低。

表面活性剂,特别是季铵盐类物质,本身具有一定的缓蚀作用,且水溶性好,常被用作增效剂使用。Aslam 等^[35]研究了在 1 mol/L HCl 溶液中,羧甲基纤维素钠盐(NaCMC)和可生物降解双子表面活性剂 *m*-E2-*m* (*m*=12、14、16)复合物对低碳钢的缓蚀效果。NaCMC 和 *m*-E2-*m* 的分子结构如图 5 所示。结果表明,缓蚀率随着表面活性剂烷基链的增长而升高,这是由于较长的烷基链增加了分子在金属表面的覆盖面积,从而更有效地保护金属。30 °C 下,500 mg/L 的 NaCMC 的缓蚀率为 57.3%,而加入 1 mg/L 的 16-E2-16 后,缓蚀率升至 90.1%。说明极少量的双子

表面活性剂能有效提高 NaCMC 的缓蚀性能,两者具有极好的协同增强效应。

CMC 是常见的纤维素改性高聚物,研究者多将 CMC 作为主剂进行复配研究。文家新等^[36]研究了 CMC 与六次甲基四胺(HMTA)复合缓蚀剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 介质中对 Q235 钢的缓蚀效果。CMC 单独使用时,对碳钢的缓蚀效果很差,仅达 33.44%,但将 CMC 与 HMTA 同时添加,缓蚀效果明显提高。在含 60 mg/L HMTA 的介质中添加 40 mg/L CMC 时,缓蚀效果最高为 95.63%,两者表现出很好的协同增强效应。文家新等^[37]也探讨了 CMC 与蛋氨酸(Met)在 0.5 mol/L HCl 介质中对铝合金的缓蚀作用。Met 与 60 mg/L 的 CMC 混合使用后,缓蚀效果显著提高,能达到 92.96%~97.58%,复配缓蚀剂的加入提高了腐蚀反应的能量壁垒,有效抑制了腐蚀反应的进行。为提高 CMC 的缓蚀效率和稳定性,Solomon 等^[38]在 CMC 基质中加入 AgNO₃ 原位还原生成的银纳米粒子(AgNPs),制备了 CMC/AgNPs 复合材料。结果表明,CMC/AgNPs 的性能优于 CMC,在 25 °C 时,1000 mg/L 的 CMC/AgNPs 的最佳缓蚀率为 93.94%,失重法测得其在 60 °C 下的缓蚀率为 96.37%。

以上研究表明,将纤维素衍生物与其他增效剂复配使用时,缓蚀效果明显优于单独使用的情况,因此寻找更好的复配增效剂来提高环境普适性及缓蚀效果仍是纤维素类缓蚀剂的研究重点。

1.3 壳聚糖类缓蚀剂

壳聚糖(结构如图 6 所示)是一种含有大量的伯仲—OH 和—NH₂、糖酐键等极性官能团以及孤对电子的天然多糖化合物,易与金属离子形成配位键而发生吸附作用,在金属表面形成一层保护性覆盖膜。从分子结构来看,其完全符合缓蚀剂的特点,且可自然降解,环境友好,符合绿色缓蚀剂的要求。

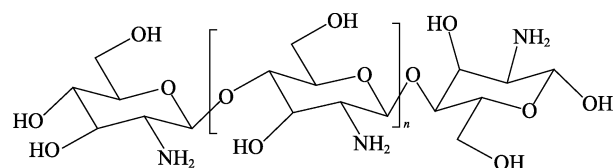


图 6 壳聚糖分子结构
Fig.6 Structure of chitosan

1.3.1 壳聚糖

研究者首先评价了未改性的壳聚糖在不同腐蚀介质中对金属的缓蚀性能。Yang 等^[39]研究了壳聚糖对不锈钢的缓蚀作用,结果表明,壳聚糖在 3.5% NaCl 溶液和 FeCl₃ 溶液中,对 2205 双相不锈钢均具有一定的缓蚀作用,但缓蚀效率较低。作者未对壳聚糖在酸性介质中的缓蚀性能进行评价。Jmiais 等^[40]研究了壳聚糖(CC)在盐酸溶液中对铜的缓蚀行为,实验

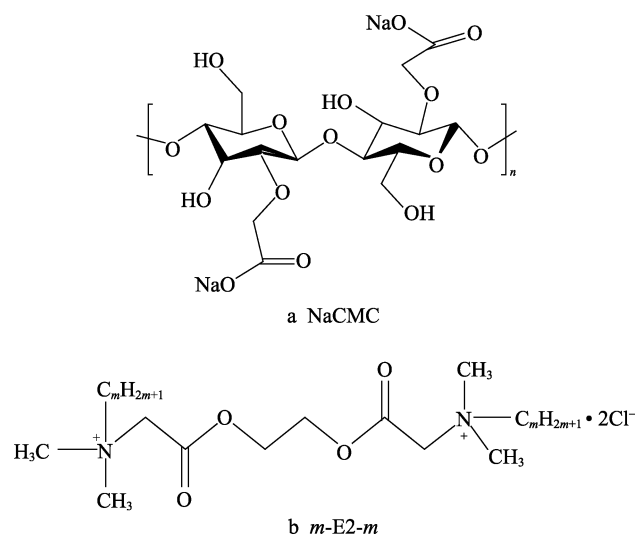


图 5 NaCMC 和 *m*-E2-*m* 的分子结构
Fig.5 Structure of NaCMC and *m*-E2-*m*

表明, 0.1 mg/L 的 CC 在 1 mol/L 盐酸中对铜的缓蚀率为 87%, 通过分子中活性位吸附在铜表面, 阻碍了腐蚀分子与金属的接触。

虽然壳聚糖对金属的腐蚀反应具有一定程度的抑制作用, 但缓蚀效果一般, 且分子中含有大量的羟基, 这些羟基会形成分子内或分子间氢键, 使壳聚糖分子间的相互作用力增大, 导致壳聚糖分子的溶解能力降低, 在使用前还需要先在弱酸中溶解, 这限制了其作为缓蚀剂的应用。

1.3.2 壳聚糖衍生物

为解决壳聚糖的应用缺陷, 研究人员对壳聚糖分子中活泼的—OH 以及—NH₂ 进行化学改性, 在其分子链上引入其他具有缓蚀性能的活性基团, 制备了一系列壳聚糖功能化的衍生物, 如水溶性羧甲基壳聚糖、磺化壳聚糖、三唑改性壳聚糖缓蚀剂、壳聚糖席夫碱等, 扩大了其应用范围。

引入水溶性基团可以改善壳聚糖的溶解性, 进而提高缓蚀性能。Macedo 等^[41]制备并测试了水溶性羧甲基壳聚糖 (CMC) 在氯化钠介质中的缓蚀性能, 其中 CMC 的合成路线如图 7 所示。电化学实验表明, 水溶性 CMC 在 3.5% NaCl 介质中对 1020 碳钢具有很

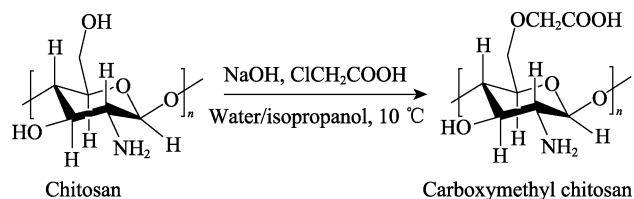


图 7 CMC 的合成路线
Fig.7 Synthesis of CMC

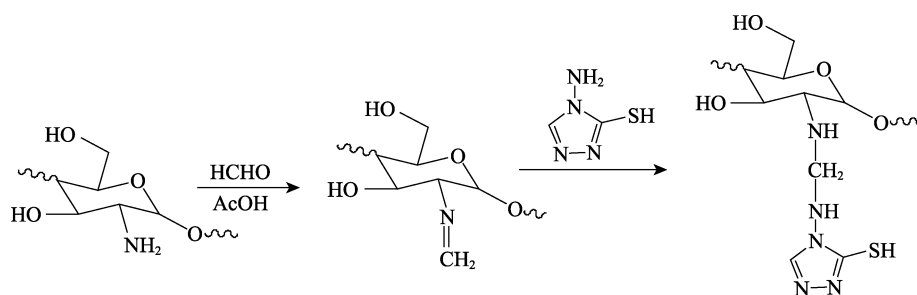


图 9 CS-AMT 的合成路线
Fig.9 Synthesis of CS-AMT

利用壳聚糖中的氨基与含有缓蚀基团的醛类化合物反应, 可以制备壳聚糖席夫碱, 以此提高产品的缓蚀效果。Chen 等^[44]合成了一种基于水杨醛改性壳聚糖席夫碱的绿色环保缓蚀剂, 并研究了在 1 mol/L HCl 中对 Q235 钢的缓蚀性能, 随着席夫碱浓度的增加, 腐蚀速率降低, 缓蚀效率提高, 质量浓度为 2000 mg/L 时, 缓蚀能力高达 92.72%。SEM 分析表明, 壳聚糖席夫碱在金属表面形成了保护膜。另外,

好的缓蚀作用, 25 °C 时, 在最大质量浓度 (80 mg/L) 下, 缓蚀率为 85%, 根据极化曲线推断 CMC 为抑制阳极型缓蚀剂。

Farhadian 等^[42]合成了磺化壳聚糖 (SCS) 缓蚀剂 (合成路线见图 8), 并评价了其在 25 °C 下, 在 2 mol/L HCl 中对碳钢的缓蚀作用。失重实验表明, SCS 具有良好的缓蚀性能, 质量浓度为 5000 mg/L 时, 缓蚀率约为 95.6%。电化学实验证明, SCS 能够增加极化电阻, 降低腐蚀电流密度, 可有效地减缓腐蚀速率, 降低碳钢表面粗糙度。

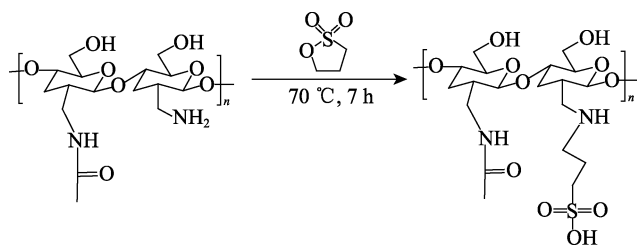


图 8 SCS 的合成路线
Fig.8 Synthesis of SCS

三唑环中含有的 N 原子、S 原子、不饱和键都是理想的活性吸附位点, 若在壳聚糖高分子链上引入三唑环, 会进一步提高其缓蚀效果。Chauhan 等^[43]首次合成了一种新型的三唑改性壳聚糖缓蚀剂 (CS-AMT), 合成路线如图 9 所示, 并测定了 CS-AMT 在 1 mol/L HCl 环境中对碳钢的防腐能力。失重法实验得知, 当 CS-AMT 质量浓度为 200 mg/L 时, 其缓蚀率可达 92.6%。从吸附指数分析可以看出, 最易与金属表面形成配位键的是 N、S 杂原子, 这表明杂环三唑环是 CS-AMT 在金属表面的主要吸附中心。

对壳聚糖席夫碱进行化学修饰可引入更多的活性吸附位点。Zhang 等^[45]利用壳聚糖与吡啶-4-甲醛制备了壳聚糖席夫碱 (CS-1), 又将 CS-1 与苒溴反应, 制备了壳聚糖席夫碱的衍生物 (CS-2), 两种物质的合成路线如图 10 所示。结果表明, 在 1 mol/L HCl 中, CS-2 比 CS-1 对 Q235 钢表现出更好的缓蚀性能, CS-2 在质量浓度为 150 mg/L 时, 缓蚀率达到 98.0%, 远高于已被报道的壳聚糖衍生物。

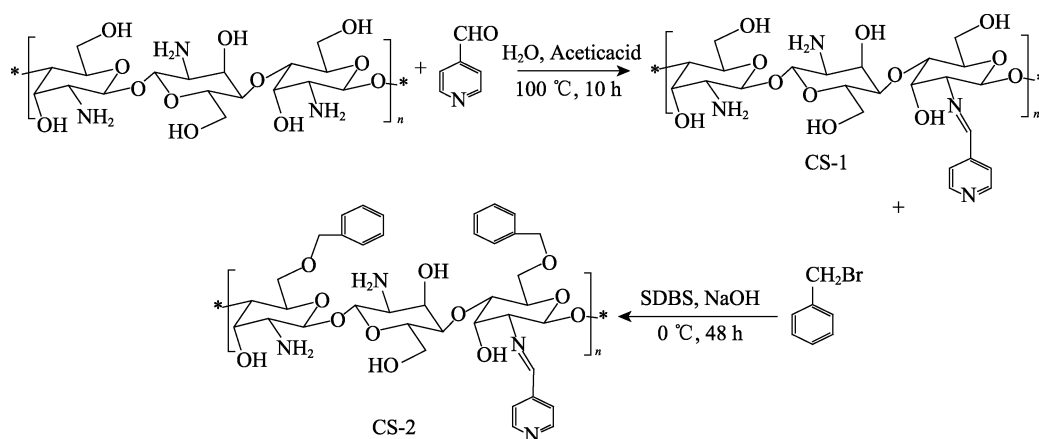


图 10 CS-1 和 CS-2 的合成路线
Fig.10 Synthesis of CS-1 and CS-2

壳聚糖经功能化修饰后,溶解性及缓蚀效果均得到了较大程度的提高,这类产品大多是添加到腐蚀溶液中,通过吸附在金属表面而形成保护层。

1.4 其他天然高分子类

除淀粉、纤维素、壳聚糖三大类天然多糖常被用作缓蚀剂以外,其他天然多糖类物质在抑制金属腐蚀方面也有报道,如明胶、果胶、卡拉胶、黄原胶、马尾藻提取物、海藻酸钠等。

Kushwah 等^[46]研究了明胶在 0.5 mol/L 硫酸中对低碳钢的缓蚀性能。研究表明,单一明胶具有一定的缓蚀作用,但效果不佳,需要与其他增效剂复配使用,与氯离子复配后,缓蚀率可由 43.78%提高至 94.36%。Fares 等^[47]研究了卡拉胶天然聚合物在盐酸介质中对铝的缓蚀作用,扫描电镜图像显示,卡拉胶能在金属铝表面形成光滑连续的吸附膜,腐蚀实验结果证实,在 2.0 mol/L HCl 中,卡拉胶对铝具有较好的保护作用。Halambek 等^[48]提取了番茄皮中的果胶(TPP),作为金属锡的缓蚀剂,并评价 TPP 的防腐性能。结果表明,TPP 与商品化苹果果胶(CAP)的防腐效果相差不大。此外,果胶本身具有增稠作用,即使在较低浓度下,缓蚀效果仍可达 60.05%~65.5%。Mobin 等^[49]研究了在 30~60 °C 下天然高分子黄原胶(XG)作为缓蚀剂对低碳钢的缓蚀性能。结果表明,在 30 °C 下,质量浓度为 1000 mg/L 时,XG 在 1.0 mol/L HCl 中的缓蚀率最高可达 74.24%。分别加入极少量的表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、聚乙二醇辛基苯基醚(TX),都能增强 XG 的缓蚀作用,其中 SDS 的增效作用最为明显。Nadi 等^[50]首次研究了在 HCl 介质中褐藻马尾藻提取物(ESM)对碳钢(CS)的缓蚀作用。腐蚀实验评价表明,在 1.0 mol/L HCl 中,ESM 对碳钢基体具有良好的缓蚀效果,缓蚀率达 97%。Al-Bonayan^[51]研究了海藻酸钠的缓蚀作用,电化学极化实验清楚地揭示了海藻酸钠改变了析氢和金属溶解的机理,起到了混

合型抑制剂的作用。在 0.5 mol/L HCl 中,300 mg/L 的海藻酸钠对碳钢的缓蚀率为 80%左右,缓蚀效果较好,环境污染风险低。

除以上提到的几种物质以外,其他天然高分子的缓蚀性能也有所涉及,但尚未形成完整、系统的研究体系,大多数研究尚处于实验室尝试阶段,寻求更廉价、更绿色、更高效的天然多糖及其衍生物是接下来的研究重点。

2 天然多糖及衍生物缓蚀机理

淀粉、纤维素、壳聚糖等天然大分子及其衍生物,一方面,含有丰富的 N、O、S 等元素,其中的孤对电子可以与金属的空 d 轨道通过电子对的授受形成配位键,另一方面,分子中的—OH 和—NH₂在酸性腐蚀介质中容易发生质子化,与吸附有负离子的金属表面发生静电吸引作用,分别以化学及物理吸附两种形式吸附在金属表面,形成一层或多层致密的保护膜,抑制外界腐蚀介质与金属的腐蚀反应^[52-53]。此外,研究人员对多糖及其衍生物在金属表面的吸附行为进行了热力学拟合分析,发现这类缓蚀剂在金属表面的吸附通常与 Langmuir 模型相符^[54-55]。电化学实验表明,多糖及其衍生物多为混合型缓蚀剂,能同时抑制阴阳两极的腐蚀反应^[56-57]。

李向红等^[58]研究了阳离子木薯淀粉接枝共聚物(CCSGC)的缓蚀机理,证实了 CCSGC 在碳钢表面的吸附为混乱度增加与放热的混合吸附过程,通过“几何覆盖效应”,同时抑制了阴阳两极的腐蚀反应,是一种混合抑制型缓蚀剂。

Ansari 等^[59]将水杨醛-壳聚糖席夫碱(SCSB)在金属表面的覆盖率(θ)与不同吸附模型相拟合,结果发现,SCSB 的吸附行为与 Langmuir 等温线吻合度最高,并进一步计算了其吸附自由能(ΔG_{ads})。SCSB 的 ΔG_{ads} 为 -30.43 kJ/mol, $\Delta G_{\text{ads}} < 0$,说明分子能够自发吸附在金属表面。当 $|\Delta G_{\text{ads}}| < 20$ kJ/mol 时,分子在

金属表面以物理吸附为主；当 $|\Delta G_{\text{ads}}| > 40 \text{ kJ/mol}$ 时，分子在金属表面以化学吸附为主；当 $|\Delta G_{\text{ads}}|$ 介于 20~40 kJ/mol 时，两种吸附形式并存^[60]。由此得知，SCSB 在金属表面的吸附行为涉及物理吸附与化学吸附，说明 SCSB 分子与带电的 J55 钢表面存在静电相互作用，并能与 J55 钢表面的铁离子形成配位键。Macedo 等^[41]研究了 CMC 在中性氯化钠介质中的缓蚀机理，结果表明，CMC 在金属表面的吸附符合 Langmuir 等温模型，计算出 $\Delta G_{\text{ads}} \sim -45 \text{ kJ/mol}$ ，说明 CMC 主要是通过化学吸附方式吸附在金属表面，这种化学吸附力主要来自氨基中氮原子以及羟基和羧基中氧原子中的孤电子对铁原子空三维轨道间的相互作用。

Zhang 等^[45]研究表明，壳聚糖衍生物 CS-1 和 CS-2 在吸附前， Cl^- 首先吸附在带有正电荷的钢表面。同时，CS-1 和 CS-2 分子中的 N、O 原子在酸性环境中质子化，然后质子化的聚合物分子通过静电相互作用吸附在带有 Cl^- 的钢表面，此为物理吸附作用。CS-1 和 CS-2 分子结构中 N、O 杂原子的孤对电子会与铁的空 d 轨道通过电子对的授受形成配位键，这种吸附形式属于化学吸附作用，吸附机理如图 11 所示。此外，CS-2 比 CS-1 表现出更好的缓蚀性能，这可能是由于存在疏水性的苯基，一方面增加了缓蚀剂分子与金属表面吸附的活性位，另一方面，分子体积的增大也增加了在 Q235 钢表面的覆盖率。

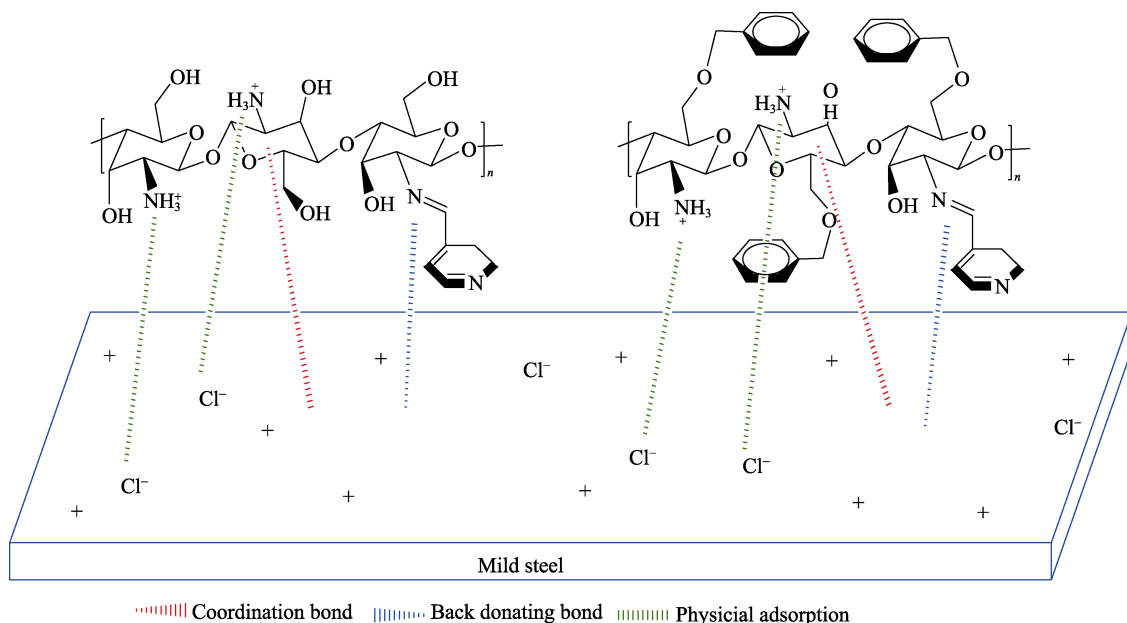


图 11 CS-1 和 CS-2 在碳钢表面的吸附机理

Fig.11 Absorption mechanism of CS-1 and CS-2 on mild steel surface

当然，缓蚀机理与腐蚀介质及缓蚀剂分子结构均相关，目前对于酸性介质中的缓蚀机理研究较多，而在中性及碱性介质中的研究较少。一般来说，大分子结构中的活性吸附位越多，吸附作用就越强，通过物理或化学吸附，在金属表面形成的保护层越厚或者越致密，更易将金属基底与外界腐蚀分子或离子隔离，缓蚀效果更好。

3 结论与展望

各类天然多糖大分子结构中的 O、N 杂原子使其具有更多的活性吸附中心，作为缓蚀剂的效果较为理想。其中，淀粉和纤维素来源广泛，价格低廉，含有大量的活性吸附位—OH，自身及其衍生物对金属具有一定的保护作用。壳聚糖主要来源于甲壳素，制备工艺相对较为复杂，成本较高，但由于其分子中同时含有丰富的—OH 和—NH₂，一方面活性吸附位点增

加，另一方面对其进行化学改性而引入功能性基团的途径增多，可制备出具有多种功能的壳聚糖衍生物，缓蚀效率往往高于淀粉和纤维素，在缓蚀剂领域的研究也最为广泛，相对来说具有更好的发展应用前景。

随着社会形势的不断变化，绿色、安全、环保的观念深入人心，缓蚀剂的绿色环保化在金属防腐领域也显得尤为重要。天然多糖高分子具有来源广、环境友好、易获得、易降解等优点，将成为未来缓蚀剂及其技术发展的重要方向。但目前对于天然多糖及其衍生物在抑制金属腐蚀方面的研究及应用还存在诸多问题：

- 1) 单纯的天然多糖缓蚀率不高，无法满足实际应用。
- 2) 物理改性缓蚀效率较低，化学改性方法研究较多，但思路不明确。
- 3) 缓蚀机理研究较少。
- 4) 改性后衍生物的溶解性仍然较差。

针对以上问题,作者建议其研究未来主要应该从以下几方面进行:

1) 尝试更多的天然多糖化合物,寻找缓蚀性能更佳的产品作为进一步化学改性或复配研究的基体。

2) 运用分子设计、量子化学或先进的分析仪器,加强缓蚀机理的研究,特别是针对目前研究较少的中性介质的缓蚀机理问题研究。

3) 在明确缓蚀机理的基础之上,归纳形成较为系统的化学改性指导方法,并探求更加合理、绿色的改性路线。

4) 在多糖分子链上引入合适的亲水基团,提高水溶性的同时增强缓蚀效果。

相信在科研工作者不懈努力下,多糖及其衍生物缓蚀剂将拥有更加广阔的应用领域及发展前景。

参考文献:

- [1] WU X C, WIAME F, MAURICE V, et al. 2-Mercapto-benzothiazole corrosion inhibitor deposited at ultra-low pressure on model copper surfaces[J]. Corrosion science, 2020, 166: 108464-108470.
- [2] HASSAN R M, IBRAHIM S M, SALMAN S A, et al. A promising water-soluble synthetic polymer of high efficiency and low cost as inhibitor for inhibition of metals corrosion: inhibition of magnesium corrosion by poly (ethylene glycol) in acidic media[J]. Journal of bio-and tribo-corrosion, 2019, 5(4): 101-110.
- [3] 李金灵, 蔡锐, 付安庆, 等. 环氧纳米粉末涂层现场应用评价与缓蚀剂技术研究[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 312-319.
- [4] LI J L, CAI R, FU A Q, et al. Field application of epoxy nano powder coating and corrosion inhibitor technology[J]. Surface technology, 2019, 48(12): 312-319.
- [5] OKENIYI J O, OMOTOSHO O A, AJAYI O O, et al. Effect of potassium chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media[J]. Construction and building materials, 2014, 50: 448-456.
- [6] RYU H S, SINGH J K, LEE H S, et al. An electrochemical study to evaluate the effect of calcium nitrite inhibitor to mitigate the corrosion of reinforcement in sodium chloride contaminated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution[J]. Advances in materials science and engineering, 2017, 2017: 1-14.
- [7] DAOUD D, DOUADI T, HAMANI H, et al. Corrosion inhibition of mild steel by two new s-heterocyclic compounds in 1M HCl: Experimental and computational study[J]. Corrosion science, 2015, 94(1): 21-37.
- [8] LAI C, XIE B, LIU C L, et al. A study of N,N-diethylammonium $\text{O}_3\text{O}'$ -di(p-methoxyphenyl) dithiophosphate as new corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. The international journal of corrosion, 2016, 58(12): 1-8.
- [9] HEGAZY M A, BADAWI A M, EL REHIM S S A, et al. Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-ammonium bromide during acid pickling[J]. Corrosion science, 2013, 69: 110-122.
- [10] BHAWNA C, KUMAR S A, DEEPAK P, et al. Relation of degree of substitution and metal protecting ability of cinnamaldehyde modified chitosan[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 234: 1159445.
- [11] AL-RUBAIEY N A, KADHIM F S, ALBRAZANJY M G. The effect of adding carboxymethyl cellulose and zinc sulfate on the corrosion characteristics of the drilling fluid[J]. Al-khwarizmi engineering journal, 2019, 15(1): 125-133.
- [12] BLANDA G, BRUCATO V, CARFI F, et al. Chitosan-coating deposition via galvanic coupling[J]. ACS biomaterials science & engineering, 2019, 5(4): 1715-1724.
- [13] JMIAI A, IBRAHIMI B E, TARA A, et al. Chitosan as an ecofriendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium: protocol and characterization[J]. Cellulose, 2017, 24(9): 1-25.
- [14] SHI W Q, TAN W Q, WANG L J, et al. Removal of microcystis aeruginosa using cationic starch modified soils[J]. Water research, 2016, 97(15): 19-25.
- [15] MENAKA R, SUBHASHINI S. Chitosan schiff base as effective corrosion inhibitor for mild steel in acid medium[J]. Polymer international, 2017, 66(3): 349-358.
- [16] YANG S, WEN Y, YI P, et al. Effects of chitosan inhibitor on the electrochemical corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel[J]. International journal of minerals, metallurgy, and materials, 2017, 24(11): 1260-1266.
- [17] SRIVASTAVA V, CHAUHAN D S, JOSHI P G, et al. PEG-functionalized chitosan: A biological macromolecule as a novel corrosion inhibitor[J]. Chemistry select, 2018, 3(7): 1990-1998.
- [18] SUN H, WANG H, WANG H, et al. Enhanced removal of heavy metals from electroplating wastewater through electrocoagulation using carboxymethyl chitosan as corrosion inhibitor for steel anode[J]. Environmental science: Water research & technology, 2018, 4(8): 1105-1113.
- [19] YAKOUT S M, MOSTAFA A A. A novel green synthesis of silver nanoparticles using soluble starch and its antibacterial activity[J]. International journal of clinical and experimental medicine, 2015, 8(3): 3583-3585.
- [20] CHARITHA B P, RAO P. Starch as an ecofriendly green inhibitor for corrosion control of 6061-Al alloy[J]. Journal of materials environmental science, 2017, 8(1): 78-89.
- [21] OTHMAN N K, SALLEH E M, DASUKI Z, et al. Dimethyl sulfoxide-treated starch of dioscorea hispida as

- a green corrosion inhibitor for low carbon steel in sodium chloride medium[J]. Corrosion inhibitors, principles and recent applications, 2018(2): 73552.
- [21] ANYIAM C K, OGOBO O, OGUZIE E E, et al. Corrosion inhibition of galvanized steel in hydrochloric acid medium by a physically modified starch[J]. SN applied sciences, 2020, 2(4): 1-11.
- [22] NWANONENYI S C. Protection of mild steel corrosion in sulphuric acid environment using wheat starch[J]. International journal of engineering and technologies, 2017, 10(10): 11-22.
- [23] 付惠, 李向红, 李云仙, 等. 木薯淀粉接枝共聚物在盐酸介质中对冷轧钢的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(4): 265-269.
- FU H, LI X H, LI Y X, et al. Corrosion inhibition of cassava starch graft acryl amide copolymer for cold rolled steel in hydrochloric acid[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2011, 31(4): 265-269.
- [24] LAHROUR S, BENMOUSSAT A, BOURAS B, et al. Glycerin-grafted starch as corrosion inhibitor of C-Mn steel in 1 M HCl solution[J]. Applied sciences, 2019, 9(21): 4684.
- [25] LI X H, DENG S D, LIN T, et al. Cassava starch ternary graft copolymer as a corrosion inhibitor for steel in HCl solution[J]. Journal of materials research and technology, 2020, 9(2): 2196-2207.
- [26] LI X H, DENG S D, LIN T, et al. Cassava starch-sodium allylsulfonate-acryl amide graft copolymer as an effective inhibitor of aluminum corrosion in HCl solution[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 86(5): 252-269.
- [27] NWANONENYI S C, MADUFOR I, UZOMA P, et al. Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid environment using millet starch and potassium iodide[J]. International research journal of pure and applied chemistry, 2016, 12(2): 1-15.
- [28] NWANONENYI S C, OBASI H C, EZE I O. Hydroxypropyl cellulose as an efficient corrosion inhibitor for aluminium in acidic environments: Experimental and theoretical approach[J]. Chemistry africa, 2019, 2(3): 471-482.
- [29] SOBHI M, EID S. Chemical, electrochemical and morphology studies on methyl hydroxyethyl cellulose as green inhibitor for corrosion of copper in hydrochloric acid solutions[J]. Protection of metals and physical chemistry of surfaces, 2018, 54(5): 893-898.
- [30] UMOREN S A, ALAHMARY A A, GASEM Z M, et al. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel[J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 117(6): 1017-1028.
- [31] NWANONENYI S C, OBASI H C, CHIDIEBERE A M, et al. Inhibitive performance of carboxymethyl cellulose and additives on corrosion of carbon steel in acidic and alkaline environments[J]. Journal of bio- and tribo-corrosion, 2018, 4(3): 31.
- [32] SANGEETHA Y, MEENAKSHI S, SUNDARAM C S, et al. Corrosion inhibition of aminated hydroxyl ethyl cellulose on mild steel in acidic condition[J]. Carbo hydrate polymers, 2016, 150(5): 13-20.
- [33] NWANONENYI S C, OGOBO O, MADUFOR I C, et al. Inhibitive performance of hydroxypropyl cellulose and potassium iodide on the corrosion of mild steel in sulphuric acid environment[J]. American chemical science journal, 2016, 16(2): 1-12.
- [34] SOVIZI M R, ABBASI R. Effect of carboxymethyl cellulose on the corrosion behavior of aluminum in H₂SO₄ solution and synergistic effect of potassium iodide[J]. Journal of adhesion science and technology, 34(15): 1664-1678.
- [35] ASLAM R, MOBIN M, ASLAM J, et al. Inhibitory effect of sodium carboxymethylcellulose and synergistic biodegradable gemini surfactants as effective inhibitors for MS corrosion in 1 M HCl[J]. Journal of materials research and technology, 2019, 8(5): 4521-4533.
- [36] 文家新, 刘云霞, 刘克建, 等. 六次甲基四胺与羧甲基纤维素钠的缓蚀协同效应研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(6): 601-606.
- WEN J X, LIU Y X, LIU K J, et al. Synergistic corrosion inhibition effect of hexamethylenetetramine and carboxymethyl cellulose sodium[J]. Corrosion science and protection technology, 2018, 30(6): 601-606.
- [37] 文家新, 张欣, 刘云霞, 等. 蛋氨酸与羧甲基纤维素钠复配缓蚀剂在盐酸介质中对 2024 铝合金的协同缓蚀作用[J]. 材料保护, 2018, 51(9): 49-53.
- WEN J X, ZHANG X, LIU Y X, et al. Synergistic inhibition of methionine and carboxymethylcellulose sodium for 2024 aluminum in hydrochloric acid solution[J]. Materials protection, 2018, 51(9): 49-53.
- [38] SOLOMON M M, GERENGI H, UMOREN S A. Carboxymethyl cellulose/silver nanoparticles composite: Synthesis, characterization and application as a benign corrosion inhibitor for St37 steel in 15% H₂SO₄ medium[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(7): 1-48.
- [39] YANG S F, WEN Y, YI P, et al. Effects of chitosan inhibitor on the electrochemical corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel[J]. Journal of mineral metallurgy and materials, 2017, 24(11): 1260-1266.
- [40] JMIAI A, EL IBRAHIMI B, TARA A, et al. The effect of the two biopolymers "sodium alginate and chitosan" on the inhibition of copper corrosion in 1 M hydrochloric acid[J]. Materials today: proceedings, 2020, 22(1): 12-15.
- [41] MACEDO R G M, MARQUES N N, TONHOLO J, et al.

- Water-soluble carboxymethyl chitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 205(2): 371-376.
- [42] FARHADIAN A, VARFOLOMEEV M A, SHAABANI A, et al. Sulfonated chitosan as green and high cloud point kinetic methane hydrate and corrosion inhibitor: Experimental and theoretical studies[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 236: 116035.
- [43] CHAUHAN D S, QURAISHI M A, SOROUR A A, et al. Triazole modified chitosan: A biomacromolecule as a new environmentally benign corrosion inhibitor for carbon steel in a hydrochloric acid solution[J]. RSC advances, 2019, 9(26): 14990-15003.
- [44] CHEN N, KONG P, FENG H, et al. Corrosion mitigation of chitosan schiff base for Q235 steel in 1.0 M HCl[J]. Journal of bio- and tribo-corrosion, 2019, 5(1): 1-8.
- [45] ZHANG Q H, HOU B S, LI Y Y, et al. Two novel chitosan derivatives as high efficient eco-friendly inhibitors for the corrosion of mild steel in acidic solution[J]. Corrosion science, 2020, 164: 108346.
- [46] KUSHWAH R, PATHAK R K. Potentiodynamic study of gelatin as corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid by gelatin as a green inhibitor: Kinetics and thermodynamic studies[J]. Our heritage journal, 2020, 68(1): 10379-10391.
- [47] FARES M M, MAAYTA A K, ALMUSTAFA J, et al. Corrosion inhibition of iota-carrageenan natural polymer on aluminum in presence of zwitterion mediator in HCl media[J]. Corrosion Science, 2012, 65(8): 223-230.
- [48] HALAMBEK J, CINDRIC I, GRASSINO A N, et al. Evaluation of pectin isolated from tomato peel waste as natural tin corrosion inhibitor in sodium chloride/acetic acid solution[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 234: 115940.
- [49] MOBIN M, RIZVI M. Inhibitory effect of xanthan gum and synergistic surfactant additives for mild steel corrosion in 1 M HCl[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 136: 384-393.
- [50] NADI I, BELATTMANIA Z, SABOUR B, et al. Sargassum muticum extract based on alginate biopolymer as a new efficient biological corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid pickling environment[J]. International journal of biological macromolecules, 2019, 141(8): 13230-13243.
- [51] AL-BONAYAN A M. Sodium alginate as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M HCl solutions[J]. International journal of scientific & engineering research, 2014, 5(4): 611-618.
- [52] 刘芳, 卢勇. 纤维素基缓蚀剂在金属防腐蚀中的应用进展[J]. 材料保护, 2018, 51(5): 115-121.
- LIU F, LU Y. Application progress of cellulosic corrosion inhibitor in metal corrosion resistance[J]. Materials protection, 2018, 51(5): 115-121.
- [53] SOLOMON M M, GERENGI H, KAYA T, et al. Performance evaluation of a chitosan/silver nanoparticles composite on St37 steel corrosion in a 15% HCl solution[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2016, 5(1): 809-820.
- [54] EDUOK U, OHAERI E, SZPUNAR J. Electrochemical and surface analyses of X70 steel corrosion in simulated acid pickling medium: Effect of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan additive[J]. Electrochimica acta, 2018, 278: 302-312.
- [55] RABIZADEH T, KHAMENEH A S. Chitosan as a green inhibitor for mild steel corrosion: Thermodynamic and electrochemical evaluations[J]. Materials and corrosion, 2019, 70(4): 738-748.
- [56] MOBIN M, RIZVI M, OLASUNKANMI L O, et al. Biopolymer from tragacanth gum as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl solution[J]. ACS omega, 2017, 2(6): 3997-4008.
- [57] GUPTA N, JOSHI P G, SRIVASTAVA V, et al. Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry[J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 106(8): 704-711.
- [58] 李向红, 邓书端, 付惠, 等. 阳离子木薯淀粉接枝共聚物对钢在 HCl 中的缓蚀性能[J]. 精细化工, 2017, 34(3): 319-325.
- LI X H, DENG S D, FU H, et al. Corrosion inhibition of cationic cassava starch graft copolymer for steel in HCl solution[J]. Fine chemicals, 2017, 34(3): 319-325.
- [59] ANSARIA K R, CHAUHANA D S, QURAISHI M A, et al. Chitosan schiff base: An environmentally benign biological macromolecule as a new corrosion inhibitor for oil & gas industries[J]. International journal of biological macromolecules, 2020, 144(2): 305-315.
- [60] ZHANG X Y, ZHENG Y X, WANG X P, et al. Corrosion inhibition of N80 steel using novel diquaternary ammonium salts in 15% hydrochloric acid[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2014, 53: 14199-14207.