



化工新型材料
New Chemical Materials
ISSN 1006-3536, CN 11-2357/TQ

《化工新型材料》网络首发论文

题目：壳聚糖基作为缓蚀剂的研究进展
作者：冯辉霞，张晨
收稿日期：2020-03-26
网络首发日期：2021-05-12
引用格式：冯辉霞，张晨. 壳聚糖基作为缓蚀剂的研究进展. 化工新型材料. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210511.1654.529.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

收稿日期：2020-03-26

壳聚糖基作为缓蚀剂的研究进展

冯辉霞*, 张晨

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要 壳聚糖作为自然界中第二大丰富的资源, 因其具有无毒、可降解和成本低等优点, 被广泛应用于金属的防腐蚀领域, 已成为绿色缓蚀剂中性能优异的一员。本文综述了壳聚糖基对金属在腐蚀介质中缓蚀行为的应用研究进展, 包括壳聚糖及其复配物、不同改性壳聚糖和壳聚糖复合材料三大类。总结了目前壳聚糖基在金属防腐蚀缓蚀剂领域中存在的问题, 希望深入研究壳聚糖基作为缓蚀剂的缓蚀作用机理, 获得缓蚀效率更高和更加实用环保的壳聚糖基缓蚀剂。

关键词 壳聚糖, 缓蚀剂, 复配, 改性, 复合

Research progress of chitosan-based as corrosion inhibitor

Feng Huixia*, Zhang Chen

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstracts As the second most abundant resource in nature, chitosan is widely used in the field of anticorrosion of metals due to its non-toxicity, degradability and low cost. It has become a member of the excellent performance of green corrosion inhibitors. This article reviews the progress in the application of chitosan-based to the corrosion inhibition behavior of metals in corrosive media, including three major categories of chitosan and its complexes, different modified chitosan and chitosan composite materials. The current problems of chitosan group in the field of metal anticorrosion and corrosion inhibitor are summarized. It is hoped that in-depth study of the corrosion inhibition mechanism of chitosan-based as a corrosion inhibitor, to obtain a more effective and environmentally friendly chitosan-based corrosion inhibitor.

Keywords chitosan, corrosion inhibitor, compound, modified, complex

金属腐蚀会带来一系列严重的环境问题, 需要大量的资金投入和人力保障才能得到有效的补救, 因此金属防腐工作显得尤为重要。为了减少该过程中金属的腐蚀, 缓蚀剂^[1-3]的使用是最佳实用方法之一。许多研究报道了含 O、N、S、P 原子有机缓蚀剂在防腐领域的应用, 它们通过吸附金属表面从而有效地防止腐蚀^[4-8]。随着人们对保护地球环境的意识提高, 绿色、高效、环境友好型的缓蚀剂备受瞩目。天然大分子缓蚀剂^[9-14]具有可再生、化学稳定性强、可生物降解和生态友好等优点, 再因其较高的机械强度和多个活性吸附点可以保护金属表面与基体。

壳聚糖 (CTS) 作为第二大丰富的自然资源, 广泛地存在于甲壳类动物的外壳中, 由于其具有无毒、可降解、生物相容性、成膜性、吸附等特性, 在许多领域具有光明的应用前景^[15-18]。CTS 的耐腐蚀性能可以从其分子结构中得到反映 (图 1),

基金项目: 国家自然科学基金 (21664009 和 51063003)

作者简介: 冯辉霞 (1966-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 功能复合材料研究及应用, E-mail: fenghx@lut.cn

它具有富含电子的-OH 和-NH₂ 可与金属表面配位^[19,20], 被广泛地应用于防腐蚀领域, 然而 CTS 自身溶解性不好, 限制了它在缓蚀剂领域的使用范围。因此, 研究人员开展了壳聚糖基缓蚀剂的研究, 对 CTS 进行复配、改性或复合, 充分发挥它在缓蚀剂领域的潜能。

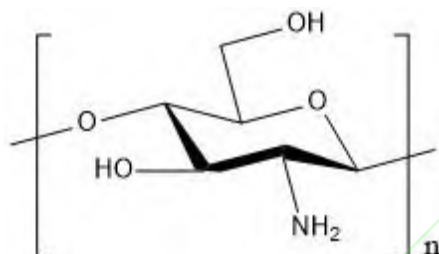


图 1 CTS 的分子结构

1 壳聚糖及其复配物缓蚀性能的研究

1.1 壳聚糖

CTS 使用在酸性介质中具有良好的缓蚀性能, 也可用于海水或油田中, 对铜和铁均起到保护作用。

Taher Rabizadeh 等^[21]采用不同的方法研究了脱乙酰度为 85% 的 CTS 对 ST37 碳钢在 0.1M HCl 中的缓蚀性能。通过失重实验可知, 在 298 K 时, 将 CTS 浓度从 0.3 mM 提高到 1.8 mM, 使低碳钢的腐蚀速率从 95.5 ± 5 mpy 降低到 7.5 ± 5 mpy。然而, 从 298 K 提高到 328 K, 降低了缓蚀效果, 最佳浓度 (1.8 mM) 缓蚀效率从 92.1% 降低至 67%。极化测试显示了腐蚀电流密度的降低, 还表明 CTS 具有阳极化倾向的混合行为, 缓蚀效率最大为 92.8%; 这与电化学阻抗谱测量的电荷转移电阻的增加是一致的, 缓蚀效率是 90.9%。AFM 分析了样品的表面形貌, 发现有 CTS 存在下, 试样的腐蚀程度明显降低, 且 EDS 证实了 CTS 在碳钢上的吸附。

O.S.I. Fayomi 等^[22]概述了 CTS 作为缓蚀剂对碳钢在 3.65% NaCl 中的保护作用。极化测试结果表明, 随着浓度的增加 (0.3g ~ 1.2g), 缓蚀效率增大, 最高浓度时, 缓蚀效率为 90.19%, CTS 同时抑制了阳极和阴极反应, 具有混合型的特性。还使用失重法研究了 CTS 的缓蚀效率, 与极化法的结果相似。吸附模型符合 Langmuir 等温线, R^2 可达 0.9957, 具有很好的匹配效果。

Saviour A. Umoren 等^[23]采用电化学阻抗谱和动电位极化技术研究了商业缓蚀剂及两种天然聚合物 CTS 和羧甲基纤维素 (CMC) 作为单组分缓蚀剂, 对 API 5L X60 管线钢在含饱和 CO₂ 的 3.5% NaCl 溶液中的缓蚀性能。电化学阻抗谱结果表明, 当

添加量为 100 ppm 时, CTS 和 CMC 缓蚀效率分别为 45%、39%, 相比商业缓蚀剂的缓蚀效果, CTS 和 CMC 的效果不理想。动电位极化测试结果与上述结果相似, 分别为 55% 和 54%。各缓蚀剂在钢表面的吸附符合 Langmuir 等温式。SEM 研究显示, 含有这些缓蚀剂溶液中的碳钢表面形成了防腐蚀膜, 显示出更均匀、更光滑的形貌。

Khadija El Mouaden 等^[24]研究了 CTS 在不同浓度和浸泡时间的条件下, 对铜在含 20 ppm 硫化物 (Na_2S) 的合成海水中的缓蚀性能。极化测试表明, 当添加量为 800 ppm 时, 缓蚀效率达到最大, 为 85.49%。阻抗测试表明, 随着 CTS 浓度的增大, 电荷转移电阻增大, 最大浓度时其缓蚀效率为 90.53%。浸泡 90 天后, CTS 对铜依然有着缓蚀效果。

A. Jmiai 等^[25]利用电化学测试手段评价了生物聚合物海藻酸钠 (SA) 和 CTS 在 1M HCl 介质中对铜的缓蚀行为。极化测试结果表明, 随着 SA 和 CTS 浓度的增加 ($5 \times 10^{-3} \text{ mg/L} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mg/L}$), 缓蚀作用增强, 它们都属于阴极抑制型缓蚀剂。当浓度增至最大时, 缓蚀效率分别为 82%、87%。电化学阻抗法结果具有一致性, 最大缓蚀效率分别是 81%、87%。通过量子化学和蒙特卡罗模拟方法, 描述了分子结构与缓蚀能力之间的关系, 更好地理解吸附机理。缓蚀剂在金属表面的吸附与分子边界轨道 (HOMO 和 LUMO) 之间的能隙有关, 它们在铜表面吸附具有自发性。比较两者表明, 从 CTS 到金属的电荷转移更有利, 且它与铜表面的结合键能大于 SA 与铜的结合键能。

1.2 壳聚糖与复配物

提高 CTS 的效率, 降低成本, 与其他物质复配进行协同抑制是一种有效的方案。

唐旭东^[26]研究了 CTS 与十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 复配缓蚀剂对 Q235 碳钢在 1M HCl 中的缓蚀性能。失重测试表明, 在 30°C 时, CTS 添加量为 0.2 g/L 时, 即达最大缓蚀效率 (88.52%)。交流阻抗法和极化曲线法结果与上述测试结果相近, 最大缓蚀效率分别为 88.74%、88.59%, 没有改变腐蚀机理表现为混合型缓蚀剂的特点。与 CTAB 复配后, 进一步提高了缓蚀性能, 缓蚀效率皆超过 90%。两者在钢表面上的吸附机理不同但互相配合, 于是复配后缓蚀效果增强。

Neeraj Kumar Gupta 等^[27]研究了 CTS 作为缓蚀剂单独使用和与 KI 复配使用对碳钢在 1M 氨基磺酸介质中的缓蚀行为。失重实验表明, 在 308 K 下, 单独使用 CTS 在 200 ppm 浓度下显示 73.8% 的缓蚀效率, 与 KI (5 ppm) 配合使用, 能够达到 90.3% 的缓蚀效率。电化学实验结果与失重测试结果体现一致性。极化研究表明, 无论是单一 CTS 还是 CTS 复配 KI 混合物都通过阻断碳钢表面的活性位点, 减缓阳极和阴极反应, 并作为抑制阴极为主的混合型抑缓蚀剂。阻抗研究表明, 极化电阻随着缓

蚀剂浓度的增加而增加，增加了金属/溶液界面上的电荷转移电阻。CTS 的吸附遵循 Langmuir 吸附等温线。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 表面研究发现金属表面上形成了保护膜。

2 改性壳聚糖缓蚀性能的研究

2.1 降解壳聚糖

通过降解法将有效降低 CTS 的分子量，以提高其水溶性，得到分子量为几百到几千的低分子量 CTS，称为降解壳聚糖或者壳寡糖。

Harmami Harmami 等^[28]以虾皮和贝壳为原料先制得粗制壳聚糖，再经 H_2O_2 氧化降解合成两种水溶性壳聚糖 (WSC)。采用失重法和极化法研究 WSC 缓蚀剂对锡板在 2% NaCl 溶液中的缓蚀作用。实验结果表明，在 10~1500 mg/L 浓度范围内，缓蚀效率随浓度增大先提高后降低，浓度在 1300 mg/L 时，可达到最大的缓蚀效率。由虾皮制得的 WSC，最大缓蚀效率分别为 72.73% (失重法) 和 91.41% (极化法)，而由贝壳制得的 WSC，最大缓蚀效率仅为 54.55% (失重法)。极化结果还表明，WSC 是一种混合型缓蚀剂，符合 Freundlich 吸附等温式。

Cai Wang 等^[29]先合成改性壳寡糖 (MCO)，再采用失重法、电化学测试、SEM/EDX、AFM 和 XPS 等方法，探讨了 MCO 和硅酸钠 (SS) 在 3.5 wt% NaCl 溶液中对碳钢的缓蚀行为。极化测试表明，MCO 作为混合型缓蚀剂具有良好的抑制性能，但在较高的温度、较长的浸泡时间或较差的流动条件下，保护效果不理想。在 333K、600 rpm 转速和 48 h 浸泡时间下，MCO 的缓蚀效率分别为 81.86%、82.73% 和 82.11%。采用 MCO 与 SS 复配的方法，提高了整体的防腐性能，缓蚀效率分别为 96.93%、96.36% 和 98.25%。SEM/EDX 和 AFM 观察直观地显示缓蚀剂的保护作用，XPS 表征进一步证实了缓蚀剂在钢表面的吸附，建立了基于碳钢表面 MCO 不完全覆盖和 SS 局部腐蚀控制的机理。

2.2 羧甲基化壳聚糖

CTS 在碱性条件下经羧甲基化后也具有良好的水溶性，新引入了 -COOH，有利于吸附在金属表面形成保护膜。

Hao Sun 等^[30]为了延长电极的使用时间，研究了羧甲基壳聚糖 (CMC) 作为 Q235 碳钢的缓蚀剂在电镀废水处理过程中的应用和评价。与尿素、壳聚糖、二甲基甲酰胺相比，CMC 对钢阳极的缓蚀效率最大，为 38.02%。电化学阻抗谱测试表明，CMC 的电荷转移电阻为 $502.87 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ，而空白组的电荷转移电阻仅为 $16.82 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ，20 次重复实验结果表明缓蚀效率稳定在 21% 左右。通过 SEM 可知，存在 CMC 的情况下，碳钢表面的点蚀比空白组少。XRD 和 XPS 表征进一步表明，CMC 的吸附可以

隔离碳钢和溶液，从而减缓钝化层的形成。

Ruza Gabriela 等^[31]将 CTS 改性为水溶性羧甲基壳聚糖 (CMC)，将其作为 1020 碳钢在 3.5% NaCl 中的缓蚀剂。采用电化学测试手段分析了不同浓度 (10、20、40、80 ppm) 下 CMC 的缓蚀性能。在所研究的最大浓度 (80 ppm) 下，用 Tafel 曲线外推法测得的缓蚀效率为 85%，CMC 表现为阳极型缓蚀剂。然而，电化学阻抗测试获得的最大缓蚀效率为 67%，与极化测试的结果匹配一般。用几种模型对电化学测试得到的数据进行分析，发现与 Langmuir 等温线具有最佳关联，且推测出是化学吸附机理。

2.3 壳聚糖季铵盐

卤代烷烃可与 CTS 结构中的氨基反应，或是含有环氧烷烃的季铵盐与 CTS 中的羟基反应，上述两种方法都可以得到壳聚糖季铵盐。

Y. Sangeetha 等^[32]合成了 N-(2-羟基-3-三甲基铵)丙基壳聚糖季铵盐 (HTACC)，并利用失重法和电化学实验研究了 HTACC 作为碳钢在 1M HCl 中缓蚀剂的效果。用 FTIR 和 NMR 对合成的化合物进行了表征。缓蚀效率随浓度的增加而增加，随温度的升高呈负的趋势，在 500 ppm 浓度下缓蚀效率最大是 91.4% (失重法)。极化研究表明，HTACC 是一种混合型缓蚀剂，兼具抑制阳极反应和阴极反应的双重作用。电化学阻抗研究证实 HTACC 是通过吸附在金属表面上进行的。Langmuir 等温线对缓蚀剂的吸附性质提供了较好的描述。SEM 分析表明，HTACC 在金属表面形成了保护膜。

Guodong Cui 等^[33]合成了 N-苄基壳聚糖寡糖季铵盐 (BHC) 和 N-丙基壳聚糖寡糖季铵盐 (PHC)，并将这两者作为 P110 钢在 80℃ 下在含 3.5% NaCl 的 CO₂ 饱和溶液中的缓蚀剂。失重法和电化学分析的结果表明，两种缓蚀剂浓度越高，缓蚀效率越高，当浓度最大时 (100 mg/L)，缓蚀效率皆超过 80%。能量色散 X 射线和接触角测试结果表明，两种缓蚀剂都成功吸附到 P110 钢的表面上。极化结果表明，BHC 和 PHC 均为以抑制阴极为主的混合型缓蚀剂。

2.4 酰基化壳聚糖

CTS 的酰化反应既可在羟基上发生，生成酯，也可在氨基上发生，生成酰胺。

Y. Sangeetha 等^[34]通过失重法和电化学分析法评估了合成的 O-富马酰-壳聚糖 (OFC) 作为低碳钢在 1M HCl 中的缓蚀剂的性能。结果表明，随着 OFC 浓度的增加，缓蚀效率也增大，当加入量为 500 ppm 时，缓蚀效率最大，两种方法测试数据皆超过 90%。极化测试结果提供了 OFC 是混合型缓蚀剂的信息。计算并讨论了热力学和动力学参数。本质上是物理吸附方式，遵循 Langmuir 吸附等温线。

S. M. Elsaed 等^[35]以 CTS 为原料，通过与对甲苯磺酸 (PTSA) 的相互作用先

制备得到离子液体。然后，用系列脂肪酸（C：12~18）对其进行酰胺化，月桂酸、肉桂酸、棕榈酸和硬脂酸，得到4种壳聚糖酰化产物。研究了它们作为X-65碳钢在1M HCl溶液中的缓蚀性能，缓蚀剂效果的大小顺序为：月桂酸>肉桂酸>棕榈酸>硬脂酸。缓蚀效率随浓度的增加而提高，表现为碳钢腐蚀速率下降。另一方面，缓蚀效率随温度的升高而降低。从析氢法、极化法、阻抗法和失重法得到的结果有很好的匹配趋势。SEM和EDX分析表明缓蚀作用是由于在表面上形成保护膜。

2.5 壳聚糖席夫碱

利用CTS分子中的氨基与醛类或酮类物质反应，新生成具有亚胺结构的物质，即为壳聚糖席夫碱。

Chen N L等^[36]合成了水杨醛（SD）改性壳聚糖的席夫碱，用于对Q235碳钢在1M HCl中的保护。使用失重法和电化学法对壳聚糖席夫碱（CsSD）进行缓蚀性能分析，并用扫描电镜对Q235钢表面形貌进行了表征，证明CsSD在金属表面形成了保护膜。随CsSD浓度的增加，缓蚀效率提高，腐蚀速率降低。失重法表明，使用2000 ppm的CsSD达到了92.72%的最大缓蚀效率，但使用电化学法测定的缓蚀效率为80%左右。极化法测试表明，CsSD起到抑制阳极和阴极反应的作用，为混合型缓蚀剂。电化学阻抗法证实CsSD吸附在金属表面，符合Langmuir等温吸附。

K.R. Ansari等^[37]也通过CTS与水杨醛的反应，合成了水杨醛壳聚糖席夫碱（SCSB）。采用失重法和电化学法分析了SCSB在65℃下对J55钢在含饱和CO₂的3.5% NaCl中的缓蚀效果。结果表明，在150 mg/L浓度下，SCSB作为混合型抑制剂，有效地降低了腐蚀过程，缓蚀效率分别为95.4%（失重法）、95.2%（阻抗法）、94.2%（极化法）。扫描电镜、AFM和XPS分析证明SCSB主要以质子化的形式吸附在J55钢表面。合成的SCSB可以作为一种很好的油气缓蚀剂。

2.6 其他改性壳聚糖

此外，还可以对CTS进行硫脲改性或接枝与交联改性，使其缓蚀效率得到提高。

Dheeraj Singh Chauhan等^[38]合成了两种有机功能化壳聚糖大分子，即壳聚糖-硫代氨基硫脲（CS-TS）和壳聚糖-二氨基硫脲（CS-TCH），并将其作为新型缓蚀剂，用于对低碳钢在1M HCl中腐蚀进行评价。当浓度为200 mg/L时，CS-TS和CS-TCH最大缓蚀效率皆超过92%。该缓蚀剂符合Langmuir吸附等温线，表现出物理和化学吸附两种模式。电化学阻抗法的结果表明，极化电阻的增加支持缓蚀剂在碳钢表面上的吸附。Tafel数据显示缓蚀剂具有阴极优势的混合型行为。量子化学计算和分子动力学模拟数据支持了实验结果，缓蚀剂主要是通过抑制分子的质子化进行，均以平面平行取向在Fe(110)表面上吸附。

Vandana Srivastava等^[39]通过壳聚糖与聚乙二醇（PEG）的交联合成了化学官能

化壳聚糖 (CS-PEG), 作为缓蚀剂应用于碳钢在 1M HCl 中。失重法和电化学法测试结果表明, 缓蚀效率随 CS-PEG 浓度的增加而提高, 当浓度为 200 mg/L 时, 缓蚀效率都超过 90%。CS-PEG 在低碳钢表面的吸附表现出物理和化学吸附两种模式, 吻合 Langmuir 等温线。通过极化分析可知 CS-PEG 是具有阴极优势的混合型缓蚀剂。

Dheeraj Singh Chauhan 等^[40]使用 4-氨基-5-甲基-1, 2, 4-三唑-3-硫醇 (AMT) 对壳聚糖进行接枝改性, 得到三唑改性壳聚糖 (CS-AMT), 并评价了它在 1M HCl 中对碳钢缓蚀性能的影响。失重法测试表明, CS-AMT 在 200 mg/L 浓度下缓蚀效率为 92.6%。碳钢上的 CS-AMT 吸附符合 Langmuir 等温线, 同时表现出物理吸附和化学吸附。随着浓度的增加, 阻抗数据显示极化电阻增加。塔菲尔分析结果表明, 该缓蚀剂具有阴极优势的混合型行为。分子动力学模拟表明, CS-AMT 具有较高的结合能, 易于吸附在金属表面。

3 壳聚糖复合材料缓蚀性能的研究

CTS 还可以和多种物质 (如: 银纳米粒子、环糊精和聚苯胺) 进行复合, 得到缓蚀性能优异的复合材料。

Moses M. Solomona 等^[41]以天然蜂蜜为还原剂, 原位聚合法制备了壳聚糖/银纳米粒子 (AgNPs/CTS) 复合材料, 并通过多种测试手段对 St37 钢在 15% HCl 溶液中的缓蚀效果进行了评价。极化测试结果表明, 当 AgNPs/CTS 浓度为 1000 ppm 时, 缓蚀效率最大 (86.88%), 是一种有效的阴极型缓蚀剂。它能够通过形成保护膜来保护金属表面, SEM、AFM 和 EDS 证实了吸附膜的形成。AgNPs/CTS 吸附遵循 Temkin 吸附等温线, 吸附自由能的值表明, 它在钢表面的吸附既有物理吸附又有化学吸附过程。此课题组^[42]继续研究壳聚糖/银纳米粒子 (AgNPs-Chi) 复合物对 15% H₂SO₄ 溶液中 St37 钢腐蚀的缓蚀性能。阻抗结果表明, 当 AgNPs-Chi 浓度为 1000 ppm 时, 缓蚀效率超过 94%。极化结果显示, AgNPs-Chi 是一种混合型缓蚀剂, 吸附行为符合 Langmuir 吸附等温线。

Yuan Liu 等^[43]采用失重法、动电位极化法、电化学阻抗谱、SEM/EDS 等方法研究了 β -环糊精复合壳聚糖 (β -CD-CTS) 对 Q235 碳钢在 0.5M HCl 溶液中的缓蚀作用。结果表明, 在 298 K 时, 缓蚀剂浓度越高, 缓蚀效率越大。从失重法和电化学实验中得到的结果是一致的。极化曲线表明, β -CD-CTS 是一种混合缓蚀剂, 最大可达缓蚀率为 96.02%, 吸附符合 Langmuir 吸附等温线, 包括物理吸附和化学吸附两个过程。SEM 和 EDS 的研究结果进一步证实了缓蚀作用, 形成了保护膜。

Peipei Kong 等^[44]通过化学氧化法得到聚苯胺再与壳聚糖复合, 得到了聚苯胺/壳聚糖 (PANI/CTS) 复合材料, 并对其在 0.5M HCl 中对 Q235 碳钢的缓蚀性能进行

了评价。电化学测试结果发现，添加量在 200 ppm 时，缓蚀效率在 80% 左右。极化测试进一步表明，PANI/CTS 在本质上是一种混合型缓蚀剂，主要抑制阴极过程。量子化学计算表明，PANI/CTS 的 N、O、C=N 基团和芳香环是其能够在钢表面吸附的原因。他们^[45]还将水杨醛改性壳聚糖与聚苯胺进行复合，用电化学技术评价了聚苯胺/水杨醛改性壳聚糖（PANI/Sd-CTS）的缓蚀效果。实验结果表明，PANI/Sd-CTS 浓度的增加会提高缓蚀效率，但整体的效果及匹配性不够理想，缓蚀效率在 55%~83% 之间。

4 结语

综上所述，CTS 本身具有多种优点，以它为基底进行复配、改性或复合能够得到性能良好的缓蚀剂。然而，壳聚糖基材料在缓蚀性能的研究方面仍呈现较多亟待解决的问题，例如：改性方法较多但缓蚀机理的研究较少；应用范围不够广泛，依赖体系和金属的选择；部分改性的成本较高。因此，需要将 CTS 扬长避短，开发实用、环保、水溶性好的壳聚糖基缓蚀剂，深入研究缓蚀作用机理，具有重要的理论指导意义。

参考文献

- [1] 刘红.基于盐酸酸洗的含氮有机缓蚀剂制备,缓蚀性能及机理研究[D].西南石油大学, 2015.
- [2] Dwivedi D, Lepková K, Becker T. Carbon steel corrosion: A review of key surface properties and characterization methods[J]. RSC Advances, 2017, 7(8): 4580-4610.
- [3] 任铁钢,苏慧双,刘月.金属缓蚀剂的研究进展[J].化学研究, 2018, (4):331-342.
- [4] Katava R, Zorko F, Mance A D, et al. Synthesis and structure of 4-methyl-1-N-(p-tolyl) imidazole as organic corrosion inhibitor[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2017, 642(1): 29-37.
- [5] Ahmed M H O, Al-Amiery A A, Al-Majedy Y K, et al. Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid[J]. Results in physics, 2018, 8:728-733.
- [6] Erami R S, Amirnasr M, Meghdadi S, et al. Carboxamide derivatives as new corrosion inhibitors for mild steel protection in hydrochloric acid solution[J]. Corrosion Science, 2019, 151:190-197.
- [7] Salim R, Ech-Chihbi E, Oudda H, et al. A review on the assessment of imidazo [1, 2-a] pyridines as corrosion inhibitor of metals[J]. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 2019, 5(1): 14.
- [8] Tang Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2019.
- [9] Solomon M M, Gerengi H, Umoren S A, et al. Gum arabic-silver nanoparticles composite as a green anticorrosive formulation for steel corrosion in strong acid media[J]. Carbohydrate polymers, 2018, 181:43-55.
- [10] 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.
- [11] Mobin M, Rizvi M. Adsorption and corrosion inhibition behavior of hydroxyethyl cellulose and synergistic surfactants additives for carbon steel in 1 M HCl[J]. Carbohydrate polymers, 2017, 156:202-214.
- [12] Lahrou 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.
- [13] Ma X, Wang J, Xu J, et al. Sunflower Head Pectin with Different Molecular Weights as Promising Green Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. ACS Omega, 2019,

4(25):21148-21160.

- [14] 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: Gravimetric, electrochemical and surface studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 141:137-149.
- [15] 马准, 李治学, 王小濛. 改性壳聚糖离子交换膜制备研究进展[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18: 131-139.
- [16] 孔佩佩, 陈娜丽, 白德忠. 壳聚糖及其衍生物的制备与缓蚀性能的研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2018, 38(5): 409-414.
- [17] 董林红, 蔡昌兰, 刘亚. 壳聚糖在生物医学和药物应用方面的研究进展[J]. *药物生物技术*, 2019, (2).
- [18] 殷晓春, 师玉卓, 思广慧. 壳聚糖基纳米材料在水处理应用的研究进展[J]. *高分子通报*, 2019(3):17-28.
- [19] El-Haddad M N. Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 55:142-149.
- [20] Umoren S A, Eduok U M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review[J]. *Carbohydrate polymers*, 2016, 140:314-341.
- [21] Rabizadeh T, Khameneh Asl S. Chitosan as a green inhibitor for mild steel corrosion: Thermodynamic and electrochemical evaluations[J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 70(4): 738-748.
- [22] Fayomi O, Akande I, Oluwole O, et al. Effect of water-soluble chitosan on the electrochemical corrosion behaviour of mild steel[J]. *Chemical Data Collections*, 2018, 17:321-326.
- [23] 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, 117:1017-1028.
- [24] El Mouaden K, El Ibrahim B, Oukhrib R, et al. Chitosan polymer as a green corrosion inhibitor for copper in sulfide-containing synthetic seawater[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119:1311-1323.
- [25] Jmiai A, El Ibrahim 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, 22:12-15.
- [26] 唐旭东, 刘金彦. 壳聚糖与 CTAB 复合缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀性能研究[J]. *日用化学工业*, 2017, 11: 21-25.
- [27] Gupta N K, Joshi P, 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, 106:704-711.
- [28] Harmami H, Ulfen I, Sakinah A H, et al. Water-soluble chitosan from shrimp and mussel shells as corrosion inhibitor on tinplate in 2% NaCl[J]. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2019, 15(2): 212-217.
- [29] Wang C, Chen J, Hu B, et al. Modified chitosan-oligosaccharide and sodium silicate as efficient sustainable inhibitor for carbon steel against chloride-induced corrosion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 238:117823.
- [30] 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.
- [31] De Araújo Macedo R G M, Do Nascimento Marques N, Tonholo J, et al. Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium[J]. *Carbohydrate polymers*, 2019, 205:371-376.
- [32] Sangeetha Y, Meenakshi S, Sairamsundaram C. Corrosion mitigation of N-(2-hydroxy-3-trimethyl ammonium) propyl chitosan chloride as inhibitor on mild steel[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 72:1244-1249.
- [33] Cui G, Guo J, Zhang Y, et al. Chitosan oligosaccharide derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon-dioxide-saturated chloride solution[J]. *Carbohydrate polymers*, 2019, 203:386-395.
- [34] Sangeetha Y, Meenakshi S, Sundaram C S. Interactions at the mild steel acid solution interface in the presence of O-fumaryl-chitosan: Electrochemical and surface studies[J]. *Carbohydrate polymers*,

2016, 136:38-45.

- [35] Elsaied S, El Sayed H, Ashour H, et al. Corrosion and hydrogen evolution rate control for X-65 carbon steel based on chitosan polymeric ionic liquids: Experimental and quantum chemical studies[J]. RSC Advances, 2018, 8(66): 37891-37904.
- [36] 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): 27.
- [37] Ansari K, Chauhan D S, Quraishi M, 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, 144:305-315.
- [38] Chauhan D S, Ansari K, Sorour A, et al. Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107:1747-1757.
- [39] Srivastava V, Chauhan D S, Joshi P G, et al. PEG-functionalized chitosan: A biological macromolecule as a novel corrosion inhibitor[J]. ChemistrySelect, 2018, 3(7): 1990-1998.
- [40] Chauhan D S, Quraishi M, Sorour A, et al. Triazole-modified chitosan: A biomacromolecule as a new environmentally benign corrosion inhibitor for carbon steel in a hydrochloric acid solution. RSC Advances [J], 2019, 9(26): 14990-15003.
- [41] 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, 2017, 5(1): 809-820.
- [42] Solomon M M, Gerengi H, Kaya T, et al. Enhanced corrosion inhibition effect of chitosan for St37 in 15% H₂SO₄ environment by silver nanoparticles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104:638-649.
- [43] Liu Y, Zou C, Yan X, et al. β- cyclodextrin modified natural chitosan as a green inhibitor for carbon steel in acid solutions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(21): 5664-5672.
- [44] Kong P, Feng H, Chen N, et al. Polyaniline/chitosan as a corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium[J]. RSC Advances, 2019, 9(16): 9211-9217.
- [45] Kong P, Chen N, Lu Y, et al. Corrosion by polyaniline/salicylaldehyde modified chitosan in hydrochloric acid solution[J]. Int J Electrochem Sci, 2019, 14:9774-9784.