

壳聚糖在缓蚀剂领域的应用研究进展

冯辉霞¹ 张 晨¹ 徐海东¹ 孔佩佩²

(1.兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050;2.东南大学交通学院,南京 211189)

摘 要 壳聚糖作为天然绿色高分子中第二大丰富的资源,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。综述了壳聚糖基缓蚀剂的应用研究进展,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缓蚀剂在金属防腐蚀缓蚀领域中存在的问题,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

中图分类号 TG174.42

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)07-0216-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.07.048

Application and research progress of chitosan in corrosion inhibitor

Feng Huixia¹ Zhang Chen¹ Xu Haidong¹ Kong Peipei²

(1.School of Petrochemical Engineering,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050;
2.School of Transportation,Southeast University,Nanjing 211189)

Abstract As the second most abundant resource in nature green polymers,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.The progress in the application of chitosan-based corrosion inhibitor to the corrosion inhibition behavior of metals in corrosive media was reviewed,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 were summarized.It was hoped that in-depth study of the corrosion inhibition mechanism of chitosan as a corrosion inhibitor,to obtain a more effective and environmentally friendly chitosan-based corrosion inhibitor.

Key words chitosan,corrosion inhibitor,compound,modification,complex

缓蚀剂^[1-3]是金属防腐蚀中最佳的实用方法。很多文献报道了含 O、N、S、P 原子有机缓蚀剂在防腐领域的应用^[4-8],通过将其吸附在金属表面达到减缓金属腐蚀的目的。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而备受瞩目,而且因其具有较高的机械性能和多个活性吸附点,可用于金属保护。

壳聚糖(CTS)作为天然绿色高分子中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,以其无毒、可降解、生物相容性和吸附等特性,在许多领域具有广阔的应用前景^[15-18]。CTS 的耐腐蚀性能主要是因为具有孤电子对的—OH 和 —NH₂ 可与金属表面配位^[19-20]。但 CTS 自身溶解性较差,

限制了其在缓蚀剂领域的应用。因此,研究人员对 CTS 进行复配、改性等研究,以充分发挥其在缓蚀剂领域的应用潜能。

1 CTS 及其复配物缓蚀性能的研究

1.1 CTS

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

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 0.1mol/L HCl 中的缓蚀性能。通过失重实验发现,在 298K 时,将 CTS 浓度从 0.3mmol/L 提高到 1.8mmol/L,可使低碳钢的腐蚀速率从 95.5±5mpy 降低到 7.5±

收稿日期:2020-03-26;修回日期:2021-04-29

基金项目:国家自然科学基金(21664009,51063003)

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

5mpy。然而,当温度从 298K 提高到 328K 时,缓蚀效果降低,最佳浓度(1.8mmol/L)时缓蚀效率从 92.1%降低至 67%。

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,随着缓蚀剂添加量的增加(0.3~1.2g),添加量为 1.2g 时的缓蚀效率最大(90.19%)。其属于混合型缓蚀剂,吸附模型符合 Langmuir 等温线。

Umoren 等^[23]研究了 CTS 和羧甲基纤维素(CMC)两种天然聚合物作为单组分缓蚀剂对 API 5L X60 管线钢在饱和 CO₂ 的 3.5% NaCl 溶液中的缓蚀性能。当添加量为 100×10⁻⁶ 时,CTS 和 CMC 缓蚀效率分别为 45%和 39%,相比商业缓蚀剂,CTS 和 CMC 的缓蚀效果不理想。扫描电子显微镜(SEM)研究显示,含有 CTS 或 CMC 缓蚀剂溶液中的碳钢表面形成了防腐膜,显示出更均匀、更光滑的形貌。

El Mouaden 等^[24]研究了 CTS 在不同浓度和浸泡时间条件下,对铜在含 20×10⁻⁶ 硫化物(Na₂S)的合成海水中的缓蚀性能。当 CTS 添加量为 800×10⁻⁶ 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 90d 后,CTS 对铜依然具有缓蚀效果。

Jmial 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 1mol/L HCl 介质中对铜的缓蚀行为。实验发现,SA 和 CTS 的浓度增加至最大时,缓蚀效率分别为 82%、87%,属于阴极抑制型缓蚀剂。研究表明,SA 和 CTS 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,它们在铜表面的吸附均具有自发性,从 CTS 到金属的电荷转移更为有利,且它与铜表面的结合键能大于 SA。

1.2 CTS 与复配物

将 CTS 与其他物质复配进行协同抑制是一种有效的提高缓蚀效率,降低成本方案。

唐旭东等^[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 1mol/L HCl 中的缓蚀性能。在 30℃ 和 CTS 添加量为 0.2g/L 时,即达最大缓蚀效率(88.52%),属于混合型缓蚀剂。与 CTAB 复配后,在实验条件下,缓蚀效率皆超过 90%。CTS 与 CTAB 在钢表面上的吸附机理不同,但互相配合,复配后缓蚀效果明显增强。

Gupta 等^[27]研究了 CTS 作为缓蚀剂单独使用,以及与 KI 复配使用对碳钢在 1mol/L 氨基磺酸介质中的缓蚀行为。在 308K 下,单独使用 CTS 在 200×10⁻⁶ 浓度下,显示 73.8%的缓蚀效率;与 KI (5×10⁻⁶) 配合使用后,能够达到 90.3%的缓蚀效率。极化研究表明,无论是单一 CTS 还是 CTS 复配 KI 混合物都是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。通过 SEM 和原子力显微镜(AFM)研究发现,该复配缓蚀剂在金属表面上形成了保护膜。

2 改性 CTS 缓蚀性能的研究

2.1 降解 CTS

通过降解法可有效降低 CTS 的分子量,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 CTS 或者壳寡糖(MCO)。

Harmami 等^[28]以虾皮和贝壳为原料先制得粗制 CTS,再经 H₂O₂ 氧化降解合成两种水溶性壳聚糖(WSC),研究了 WSC 缓蚀剂对锡板在 2% NaCl 溶液中的缓蚀作用。研究发现,在 10~1500mg/L 浓度范围内,缓蚀效率随浓度增大先提高后降低,浓度在 1300mg/L 时,缓蚀效率达到最大。由虾皮制得的 WSC,最大缓蚀效率为 72.73%(失重法);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。

Wang 等^[29]先合成改性 MCO,研究了 MCO 和硅酸钠(SS)在 3.5%(wt,质量分数)NaCl 溶液中对碳钢的缓蚀行为,发现采用 MCO 与 SS 复配的方法,可提高整体的防腐性能,在 333K、600r/min 转速和 48h 浸泡时间下,缓蚀效率最高可达 98.25%。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,保护效果并不理想。

2.2 羧甲基化 CTS

CTS 在碱性条件下经羧甲基化后也具有良好的水溶性,因新引入了一COOH,有利于其吸附在金属表面形成保护膜。

Sun 等^[30]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、CTS、二甲基甲酰胺相比,在 2.5g/L NaCl 溶液中 CMC 对钢阳极的缓蚀效率达到最大(38.02%)。通过 SEM 可知,存在 CMC 的情况下,碳钢表面的点蚀比空白组少。X 射线衍射

(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征进一步表明,CMC 的吸附可以隔离碳钢和溶液的接触,从而减缓钝化层的形成。

Ruza 等^[31]将 CTS 改性为水溶性 CMC,将其作为 1020 碳钢在 3.5% NaCl 中的缓蚀剂。实验发现,最大浓度 80×10^{-6} 下缓蚀效率为 85%,CMC 表现为阳极型缓蚀剂。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,且推测出其遵循化学吸附机理。

2.3 CTS 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 CTS 季铵盐。

Sangeetha 等^[32]合成了 *N*-(2-羟基-3-三甲基铵)丙基壳聚糖季铵盐(HTACC),并研究了碳钢在 1mol/L HCl 中缓蚀剂的效果。发现 HTACC 在 500×10^{-6} 浓度下的缓蚀效率最大,达到 91.4%。HTACC 是一种混合型缓蚀剂。

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),并将两者作为 P110 钢 80℃ 下在含 3.5% NaCl 的 CO₂ 饱和溶液中的缓蚀剂。实验发现,两种缓蚀剂的浓度越高,缓蚀效率越高,当浓度最大时(100mg/L),缓蚀效率皆超过 80%。BHC 和 PHC 均为以抑制阴极为主的混合型缓蚀剂。

2.4 酰基化 CTS

CTS 的酰化反应既可在羟基上发生,生成对应的酯;也可在氨基上发生,生成对应的酰胺。

Sangeetha 等^[34]评估了 O-富马酰壳聚糖(OFC)对低碳钢在 1mol/L HCl 中的缓蚀性能。发现随着 OFC 浓度的增加,缓蚀效率增大,当加入量为 500×10^{-6} 时,缓蚀效率最大,超过 90%。OFC 是混合型缓蚀剂,属于物理吸附方式,遵循 Langmuir 吸附等温线。

Elsaeed 等^[35]以 CTS 为原料,通过与对甲苯磺酸(PTSA)的相互作用制备得到离子液体;然后分别用月桂酸、肉桂酸、棕榈酸和硬脂酸对其进行酰胺化,得到 4 种 CTS 酰化产物。研究了 X-65 碳钢在 1mol/L HCl 溶液中的缓蚀性能,发现缓蚀剂效果的大小顺序为:月桂酸>肉桂酸>棕榈酸>硬脂酸。并且缓蚀效率随浓度的增加而提高,随温度的升高而降低。

2.5 CTS 席夫碱

利用 CTS 分子中的氨基与醛类或酮类物质反

应,生成具有亚胺结构的物质,即为 CTS 席夫碱。

Chen 等^[36]合成了水杨醛(SD)改性 CTS 的席夫碱(CsSD),用于对 Q235 碳钢在 1mol/L HCl 中的保护。对得到的 CsSD 进行了缓蚀性能分析,发现使用 2000×10^{-6} 的 CsSD 可达到 92.72% 的最大缓蚀效率。CsSD 为混合型缓蚀剂,符合 Langmuir 等温吸附。

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。发现 SCSB 浓度为 150mg/L 时的缓蚀效率达到最大,为 95.4%。SCSB 属于混合型抑制剂,是一种很好的油气缓蚀剂。

2.6 其他改性 CTS

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。

Chauhan 等^[38]合成了两种有机功能化 CTS 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),并将它们作为缓蚀剂,评价对低碳钢在 1mol/L HCl 中的缓蚀行为。发现当浓度为 200mg/L 时,CS-TS 和 CS-TCH 的最大缓蚀效率皆超过 92%。两种缓蚀剂均符合 Langmuir 吸附等温线,表现出物理和化学吸附两种模式。

Srivastava 等^[39]通过 CTS 与聚乙二醇(PEG)的交联合成了化学官能化 CTS(CS-PEG),作为缓蚀剂应用于碳钢在 1mol/L HCl 中的缓蚀评价。发现缓蚀效率随 CS-PEG 浓度的增加而提高,当浓度为 200mg/L 时,缓蚀效率超过 90%。CS-PEG 是具有阴极优势的混合型缓蚀剂,在低碳钢表面的吸附表现出物理和化学吸附两种模式,与 Langmuir 等温线吻合。

Chauhan 等^[40]使用 4-氨基-5-甲基-1,2,4-三唑-3-硫醇(AMT)对 CTS 进行接枝改性,得到三唑改性 CTS(CS-AMT),并评价了它在 1mol/L HCl 中对碳钢的缓蚀行为。发现 CS-AMT 在 200mg/L 浓度下的缓蚀效率为 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。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 CTS 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。

Solomon 等^[41]以天然蜂蜜为还原剂,原位聚合制备了 CTS/银纳米粒子(AgNPs/CTS)复合材料,研究了其对 St37 钢在 15% HCl 溶液中的缓蚀效果。实验发现,当 AgNPs/CTS 浓度为 1000×10^{-6} 时,缓蚀效率最大,为 86.88%,是一种有效的阴极型缓蚀剂。AgNPs/CTS 吸附遵循 Temkin 吸附等温线。此课题组^[42]继续研究 CTS/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,发现当 AgNPs-Chi 浓度为 1000×10^{-6} 时,缓蚀效率超过 94%。AgNPs-Chi 是一种混合型缓蚀剂,吸附行为符合 Langmuir 吸附等温线。

Liu 等^[43]研究了 β -环糊精复合壳聚糖(β -CD-CTS)对 Q235 碳钢在 0.5 mol HCl 溶液中的缓蚀作用。结果表明,在 298K 时,缓蚀剂浓度越高,缓蚀效率越大。 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。

Kong 等^[44]通过化学氧化法得到聚苯胺(PAN)再与 CTS 复合,得到了 PANI/CTS 复合材料,并对其在 0.5 mol/L HCl 中对 Q235 碳钢的缓蚀性能进行了评价。实验发现,当 PANI/CTS 复合材料添加量为 200×10^{-6} 时,缓蚀效率在 80% 左右。PANI/CTS 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 中的 N、O、C=N 基团和芳香环是其能够在钢表面吸附的原因。此课题组^[45]还将水杨醛改性 CTS(Sd-CTS)与 PANI 进行复合,评价了 PANI/Sd-CTS 的缓蚀效果,发现 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,以它为基础进行复配、改性或复合能够得到性能良好的缓蚀剂。然而,CTS 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,其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,需要扬长避短,开发实用、环保、水溶性好的 CTS 基缓蚀剂,深入研究缓蚀作用机理,这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].成都: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 1M 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, 23(4): 100759.
- [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 1MHCl [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 1MHCl [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 1MHCl 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,2019,26(2):178-181.
- [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 1M 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] Ruza G M, 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-fumaroyl-chitosan: electrochemical and surface studies[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 38-45.
- [35] Elsaedi 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 1.0MHCl[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 thiocarbonylhydrazide 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[J]. RSC Advances, 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.