

环境效应与防护

纤维素基缓蚀剂的缓释机理与应用进展

惠芯蕊, 郭娜, 刘涛

(上海海事大学, 上海 201306)

摘要: 简要介绍了纤维素及其衍生物的分类及其特性, 综述归纳了纤维素的缓蚀机理, 系统概述了植物纤维素及其衍生物, 纳米纤维素在缓蚀系统中的多种缓蚀作用, 同时以植物纤维素和纳米纤维素的结构特性为依据, 讨论了细菌纤维素在金属缓蚀系统中的应用前景。最后提出羧甲基纤维素与羟乙基纤维素及它们各自的衍生物应用范围广, 但受温度影响较大。纤维素纳米晶体在金属防护方面有很好的应用前景, 也是未来研究的重点。细菌纤维素有望成为一种高效、绿色的新型缓蚀剂, 但目前还未引起研究人员足够的重视, 对其制备方法和缓释机理还需要进行深入研究。

关键词: 纤维素; 纳米纤维素; 细菌纤维素; 缓蚀剂

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.12.008

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)12-0047-07

Mechanism and Application Progress of Cellulosic Corrosion Inhibitor

HUI Xin-rui, GUO Na, LIU Tao

(Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: The classification and properties of cellulose and its derivatives were briefly introduced and the corrosion inhibition mechanism of cellulose was reviewed and summarized. Then, the various corrosion inhibition effects of plant cellulose and its derivatives as well as nano-cellulose in the corrosion inhibition system were systematically summarized. At the same time, based on the structural characteristics of plant cellulose and nano-cellulose, the application prospect of bacterial cellulose in metal corrosion inhibition system was discussed. Finally, it was proposed that carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose and their derivatives were widely used, but greatly affected by temperature. Cellulose nanocrystals have good application prospects in metal protection, and are also the focus of future research. Bacterial cellulose is expected to be a new type of corrosion inhibitor with high efficiency and green property, but has not been paid enough attention by researchers. The preparation method and slow-release mechanism of bacterial cellulose need to be further studied.

KEY WORDS: cellulose; nano-crystalline cellulose; bacterial cellulose; corrosion inhibitor

收稿日期: 2020-07-24; 修订日期: 2020-08-15

Received: 2020-07-24; Revised: 2020-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(41976039, 42006039); 上海市自然科学基金(19ZR1422100); 上海深远海洋装备材料工程技术研究中心专项(19DZ2253100)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (41976039, 42006039), Shanghai Natural Science Fund (19ZR1422100) and Shanghai Engineering Technology Research Centre of Deep Offshore Material (19DZ2253100)

作者简介: 惠芯蕊(1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物腐蚀与缓蚀剂应用。

Biography: HUI Xin-rui (1998—), Female, Master, Research focus: microbial corrosion and application of corrosion inhibitor.

通讯作者: 郭娜(1983—), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为海洋工程材料。

Corresponding author: GUO Na (1983—), Female, Doctor, Engineer, Research focus: marine engineering materials.

金属材料因为具有导电性、导热性、伸长性、光线性优良,硬度高,强度大等特点,被广泛应用于各种工程领域和生活领域中。同时,金属的腐蚀问题一直是人们研究的焦点,腐蚀不仅仅是一种资源的浪费,同时也伴随着巨大的经济损失,甚至影响着人们的生命安全。从热力学角度,金属腐蚀是一种不可避免的过程,人们所能做到的是尽可能地减缓金属的腐蚀,延长其工作寿命。目前金属腐蚀防护的方法有很多,如电化学保护法(牺牲阳极保护法、外加电流的阴极保护法)、隔离法(化学转化膜、非金属涂层衬里)、金属钝化法(具备氧化能力的金属,暴露在腐蚀环境中,在表面形成一层均匀致密的氧化物或氢氧化物膜)。以上方法存在缓蚀效率低、资源浪费、环境不友好等缺点。还有一种常见的腐蚀防护方法就是添加缓蚀剂,这种方法因其具有添加量少、效果显著、经济便捷的特点,近年来逐渐成为人们研究开发的重点。

随着人们环保意识的增强,研发经济高效,绿色环保的缓蚀剂成为此领域的研究重点,目前已经被发现并成功应用的绿色缓蚀剂有:树胶、淀粉、果胶、壳聚糖及其衍生物、海藻酸、糊精和单宁酸等。文中将重点综述一种广泛存在于环境中、具备优良缓蚀特性的有机聚合物:纤维素及其衍生物。纤维素广泛分布于植物和海洋生物中,甚至很多微生物也可以分泌产生纤维素,是较为丰富易获取的绿色有机材料。因其具有比表面积大、稳定性好、光学性好、易交织成网状结构、易改性等优点,目前有关纤维素在金属腐蚀防护领域已有相关研究,且个别种类纤维素及其衍生物(羧甲基纤维素 CMC,羟乙基纤维素 HEC)已经拥有较为完备的应用技术。

1 纤维素及其衍生物的分类及其特性

植物纤维素是植物细胞壁的主要结构成分,不溶于水和一般有机溶剂,是世界上储备量最为丰富的天然高分子化合物。纤维素的化学结构是由葡萄糖基单元以 β -1,4-糖苷键连接成的大分子,每个葡萄糖单元的 C_2 、 C_3 、 C_6 上有羟基,在纤维素大分子的分子内和分子间可能形成氢键,因此纤维素分子可以形成结晶结构^[1]。纤维素是天然大分子物质,拥有诸多优点的同时,也具有结晶度较高、难溶于水等劣势。因此在应用时,人们通常先对其进行改性,利用其分子终端存在活泼的羟基基团与硼酸等酸性物质发生酯化反应,或者与硫酸酯、氯代烷发生醚化反应,还可以通过机械法、化学法、生物法将原细纤维从纤维素聚集态中剥离出来,制作成为纳米级纤维素,以增强材料的杨氏模量、拉伸强度和结晶度等,满足人们对于材料高强度,抗拉伸等要求。

目前在工业领域应用较为广泛的是羧甲基纤维

素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)和醋酸纤维素(CA)及其衍生物。羧甲基纤维素是纤维素与一氯乙酸醚化制得的阴离子型纤维素醚类物质,具备易溶于水、呈中性或碱性、光学稳定且吸湿性较强的特点,溶解后溶液无色透明,可作为增稠剂、稀释剂、乳化剂等。其衍生物羧甲基纤维素钠被称之为“工业味精”,广泛应用于食品、造纸、石油开采等领域。HEC是纤维素与环氧乙烷醚化反应制得的非离子型纤维素醚类物质,易溶于水,可作为表面活性剂、胶粘剂、分散剂、乳化剂等。目前越来越多的研究证明,以上两种纤维素衍生物可以在强酸、强碱环境条件下应用于金属缓蚀系统。另外还有CA是以醋酸作为溶剂,醋酐作为乙酰化剂,酯化得到的材料。研究结果显示,其可以提高其他缓蚀材料的缓蚀性^[2]。

纳米级纤维素是指直径为纳米尺度(1~100 nm)、长度较大且具有一定长径比的线状材料。目前常用的纳米级纤维素主要分为:纤维素纳米纤维(CNF)、纤维素纳米晶体(CNC)、细菌纳米纤维素(BNC)^[3]。随着纳米材料科学与技术的发展,越来越多的方法可以用来制备纳米级纤维素。如高压均质法、超声波法、球磨法、静电纺丝法等机械方法和TEMPO介导氧化法等方法,甚至还可以利用微生物的新陈代谢来制备纳米级纤维素。因为纳米纤维素是纳米级尺寸,存在小尺寸效应、宏观量子隧道效应,且表面羟基丰富,表面积大,所以容易与纳米颗粒、聚合物、无机物等反应,制成功能纳米材料,广泛应用于医药、化工的提纯、过滤过程中。最近研究发现,纳米级纤维素还可以在金属缓蚀系统中发挥作用。

细菌纤维素(BC)是细菌以葡萄糖和醇类物质等作为底物进行新陈代谢而产生的纳米级天然多糖物质^[4]。用于合成BC的细菌多为革兰氏阴性菌,如木醋杆菌、土壤杆菌、根瘤菌等。其中木醋杆菌具有较高的合成效率,一个木醋杆菌细胞每秒可以聚合多达20万个葡萄糖分子^[5]。BC与植物纤维素相比,不存在半纤维素、木质素等杂质,洁净度、纯度更高,所以其机械强度、柔韧性更强,而且BC的分子直径比植物纤维素小几百倍,呈纳米尺寸。这使其拥有高渗透性和强蓄能力,其表面存在的大量羟基基团,更加有助于纳米材料颗粒或者生物分子黏附,使聚合物有较高的改性能力和生物相容性。目前BC已经广泛应用于伤口敷料、组织工程支架、药物传递载体等医药领域,同时也可以作为食品基料和膳食纤维等^[6]。

2 缓蚀机理

目前缓蚀剂的缓蚀机理有很多,如吸附型、沉淀型,还有一种基于钝化原理的钝化型。

吸附型缓蚀是大多数缓蚀剂的机理^[7],即材料以各种方式吸附在金属表面上,阻碍腐蚀介质与金属的

接触,从而减缓金属的腐蚀进程。能够使材料成为优异的吸附型缓蚀剂的因素可归纳以下几个方面。

1) 存在含有 N、O、S 等的异质原子。一方面,产生孤对电子与金属发生反应;另一方面,杂原子 O、N 等具备较高的局部活性,进而提高吸附位点的活性^[8]。

2) 存在易与金属离子等螯合连接的有机官能团: 羟基、羧基、氨基。这些基团有较多的负电荷,可向金属的空轨道提供电子。

3) 分子具有较大的尺寸结构,具备含有 π 键结构的活化基团。因 π 键的稳定性较 σ 键低,易与周围原子连接,是化学反应中较为积极的参与者,该键的存在加强了缓蚀剂与材料的亲和性^[9]。

4) 具备形成紧密膜的能力,大面积覆盖在金属表面。

沉淀型缓蚀是另一种常见的缓释机理,即缓蚀剂与金属相互作用或者缓蚀剂单独作用,在金属表面形成较厚的沉淀膜,从而阻碍金属与腐蚀物质之间的接触,进而减缓金属的腐蚀进程。常见的沉淀型缓蚀剂有硅酸盐、锌盐等^[10]。

钝化型缓蚀剂的缓释机理是将缓蚀剂施加在金属表面,使其具备表面氧化的能力,从而形成一层均匀致密的氧化物或氢氧化物膜。这层膜能够阻挡金属基体与腐蚀介质的接触,限制金属阳极反应产生的金属离子向溶液扩散,从而金属处于被动钝化状态,减缓腐蚀进程。Suma 课题组^[11]在 2019 年研究发现,钝化也可以由微生物 *P. putida* 来提供,即微生物作为一种生物缓蚀剂对碳钢可以进行长期缓蚀。

3 纤维素及其衍生物在缓蚀系统中的应用

3.1 改性纤维素及其衍生物

3.1.1 羧甲基纤维素及其衍生物

羧甲基纤维素(CMC)是一种混合型缓蚀剂。在酸性环境下,CMC 的质子化过程由分子中存在的羰基开始,形成的聚阳离子可以与金属表面水化的阴离子反应,从而达到吸附缓蚀的作用,在缓蚀领域有较为广泛的应用。在碳钢缓蚀体系中,CMC 在酸性溶液中会产生聚阳离子,这种聚阳离子会被碳钢表面的库仑力吸引,进而吸附在碳钢表面,达到缓蚀效果。这种物理吸附可以减少金属与腐蚀介质作用的区域,并且降低碳钢的活化能^[12]。大量研究发现,其他物质的加入也可以加强 CMC 的缓蚀效果。Solomo^[13]以 CMC 为基质,加入银纳米粒子,可以原位生成 AgNPs,用于酸性环境下的 St37 钢的缓蚀系统中,发现银纳米粒子可以显著增强 CMC 的缓蚀效率和稳定性。Umoren^[14]在硫酸环境的碳钢缓蚀系统中施加了多种卤化物离子,发现 Br⁻和 I⁻的加入增强了 CMC

的缓蚀效果。因这些卤化物离子具备较大的分子尺寸,易于极化,具备较低的电负性,在金属表面也具备较强的吸附作用,可以与 CMC 分子协同作用,但不会改变 CMC 物理吸附的吸附机制。

因为吸附型缓蚀剂对金属具有不定向选择性,CMC 可以应用在不同的缓蚀系统中。Khairou^[15]将 CMC 作为缓蚀剂加入到金属镉的缓蚀体系中,发现它可以覆盖镉的阳极反应活性位点,减缓镉在酸中的腐蚀。同时,CMC 在缓蚀体系中还可以作为其他缓蚀剂的增强剂,Apparao^[16]在含 Cl⁻的中性水碳钢缓蚀系统中加入 CMC,发现显著提高了作为缓蚀剂的 1-羟基乙醇-1,1-二膦酸(JEDP)-Zn²⁺的缓蚀效果,最高可以提高原缓蚀剂缓蚀效果的 80%。作为 CMC 的衍生物,被称为“工业味精”的羧甲基纤维素钠(CMC-Na)是从纤维素中提取改性后形成的阴离子水溶性聚合物,广泛应用于石油工业、食品工业等。Bayol^[17]研究发现,在酸性环境下,CMC-Na 可作为碳钢的缓蚀剂,但其分子与碳钢表面不存在相互作用,仅仅是形成一层光滑致密的保护膜对碳钢起到缓蚀作用。另外纤维素的衍生物甲基纤维素(MC)在碱性环境下,也可作为阳极缓蚀剂减缓铝-硅合金的溶解^[7]。

3.1.2 羟乙基纤维素及其衍生物

羟乙基纤维素(HEC)是一种混合型缓蚀剂,可以同时对于阴阳两极起到缓蚀作用,因此在缓蚀体系存在着多种用途。例如当 HEC 除了可以作为缓蚀剂,还可以调控其他缓蚀剂的释放效果。羟乙基纤维素分子量较大,骨架上连接有很多羰基和羟基基团,易于覆盖在金属表面上,且存在着多种吸附位点,可以与金属离子发生电子交换,形成复合物,在酸性环境下能够稳定存在,进而起到缓蚀作用。卤化物离子也可以影响 HEC 的缓蚀效果。Arukalam 等^[18]研究发现,Γ⁻可以与 HEC 产生协同作用,加大缓蚀剂的表面覆盖度,从而增强缓蚀能力。这也是 HEC 在 HCl 环境下,比在 H₂SO₄ 环境下具有更强缓蚀效果的原因,因为 Cl⁻吸附在金属表面,使金属电负性更强,提高了材料的吸附特性,从而使缓蚀效果更佳。

羟乙基纤维素还可以应用在碳钢以外的有色金属的缓蚀系统中。Deyab^[19]实验发现,在氯化铵溶液中,HEC 可以通过物理吸附与化学吸附的相互转换,更加坚实地吸附在金属 Zn 表面,进而替代重金属汞作为 Zn-C 电池中 Zn 电极的绿色缓蚀剂,从而延长电池的使用寿命。HEC 的浓度越高,缓蚀效果越好。影响 HEC 缓蚀特性的方法不仅仅可以依靠调控浓度来实现,还可以通过加入阴阳离子和非离子的表面活性剂来控制。Mobin^[20]通过实验发现,聚乙二醇辛基苯基醚(TX)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、十二烷基硫酸钠(SDS)等作为表面活性剂均可提高 HEC 的缓蚀效果,其中以 TX 的效果更佳。

改性是使纤维素具有功能性的常用方法。其中胺

化是 HEC 改性常用的简单方式,且胺化后的 HEC (AHEC) 具备大量的胺基和羟基,两者可以同时参与到材料的吸附过程中。Sangeetha^[21]利用胺化技术对 HEC 进行了改性,发现 AHEC 在酸性介质的条件下,以质子化状态和中性分子的形式同时存在,同时抑制阴阳两极金属的腐蚀,最高缓蚀效果可高达 93%。在生物医学领域,Zhu 等^[22]在人的体液中,将 AHEC 作为人体植入金属的表面剂,其较强的吸附能力和表面较多的活性功能团,使得羟基磷灰石晶体在 AHEC 表面矿化并生长,从而形成 AHEC/羟基磷灰石混合膜,对镁合金进行保护,拓宽了纤维素缓蚀的应用领域。Eid^[23]在甲基纤维素(MC)中引入环氧乙烷取代基制得了一种阴极缓蚀剂:甲基羟乙基纤维素(MHEC),研究发现,MHEC 是一种非离子型的纤维素醚,虽然其在溶液体系中不能产生阴阳离子,但其具有大量的氧原子基团,可以物理吸附在金属表面,在不受溶液 pH 影响的前提下,在铜的缓蚀系统中作为缓蚀剂稳定发挥作用。

3.1.3 其他改性纤维素

乙基纤维素(EC)作为一种常用的疏水聚合物涂层材料,可作为其他缓蚀剂的调控材料应用在金属涂层领域中。Abbaspoor^[24]制作了 EC 纳米胶囊,将其嵌入到有机涂层中,发现该涂层具备良好的自愈能力,且能够克服愈合剂和基质之间的不良反应。其中 EC 控制着缓蚀剂的释放,从而加强了材料的缓蚀特性。基于此原理,Wang^[25]利用 EC 和碳酸钙制成具备自我免疫的微胶囊,并将其应用于钢筋的缓蚀系统中。由于 EC 外壳对于 pH 的敏感性,当外界 pH 改变时,EC 可以及时地释放芯材,使钢筋一直处于钝化状态,因此起到了显著的缓蚀作用。羟丙基纤维素(HPC)是将纤维素进行氧化丙烯反应制备的一种纤维素衍生物,因其具备大量的氧化丙烯单元,所以更易与金属表面发生反应,从而加强了物理吸附的能力。在酸性条件下,HPC 在碳钢的缓蚀系统中主要作为阳极缓蚀剂减缓析氢反应,从而达到缓蚀效果^[26]。硼化氨基化柠檬酸纤维素(BACC)是普通纤维素经过硼酸改性制备的阳极缓蚀剂,因其存在着大量的极性原子,即 N、O 等反应位点,在冷却水系统中可以迅速地吸附在金属上,形成一层保护膜,还可以改变碳酸钙的形态,因此同时具备缓蚀、抗菌、阻垢的效果^[27]。铝在浓酸的系统中会发生钝化,从而自然达到缓蚀的效果,但是在低浓度酸性条件下会产生点蚀,影响金属特性。Andarany 等^[28]研究发现,醋酸纤维素(CA)能够克服该问题,在低浓度盐酸的条件下,CA 可以作为铝的缓蚀剂发挥作用,即使酸的浓度增大,CA 形成的保护膜也能稳定存在,且不会失效。同时,CA 在缓蚀系统中不仅仅可以作为缓蚀剂,还可以作为其他缓蚀剂的承载材料,增强缓蚀剂的效果。Zhong 课题组^[2]将 CA 嵌入到羟基磷灰石(HAP)

和壳聚糖(CHI)涂层中制备成金属涂层,发现该种涂层可以在人体内的生物医学材料上中作为不锈钢的缓蚀剂,且 CA 作为基底材料,可以有效地提高 HAP/CHI 的耐蚀性。同理,将钨酸盐离子和阿莫西林嵌入到 CA 中,可在中性环境下抑制碳钢的腐蚀,这为生物医学中金属材料的应用提供了更多的保障^[29]。

3.2 纳米纤维素

3.2.1 纤维素纳米纤维

纤维素纳米纤维(CNF)在缓蚀体系中,不仅仅可以作为缓蚀剂,还可以作为其他缓蚀剂的载体和释放因子。Akihiro^[30]利用超声技术将 CNF 与缓蚀剂混合后,嵌入到环氧树脂涂层中,发现涂层的缓蚀效果和自愈合能力得到加强,取代了重金属 Pb 在自愈合涂层中的作用。其中 CNF 作为缓蚀剂的释放途径,使涂层在受到外界刺激时,自愈合作用更加敏感和精准。基于以上原理,Akihiro 课题组^[31]又发现溶液的 pH 可以作为调控因子来控制 CNF 的释放速度,以满足不同缓释效果的需求。研究发现,当环境 pH 为 11.4 时,涂层的自愈效果最佳。

3.2.2 纤维素纳米晶体

纤维素纳米晶体(CNC)不仅仅可以作为金属的缓蚀剂,还可以作为一种缓蚀成分与其他缓蚀剂协同作用,使缓蚀剂具备更多的存在状态(盐态、酸态、游离态)。甲苯三唑可作为金属的防锈剂和缓蚀剂,在水处理系统中具有较广泛的应用前景。Garner^[32]发现,甲苯三唑与 CNC 能够协同作用,形成的复合物缓蚀剂在水环境中对金属仍然具备较强的缓蚀效果,且这种效果具有长期性和稳定性。由于唑的价格较为昂贵,所以 Garner^[33-34]利用化学方法对 CNC 进行改性。当它带有负电荷时,可作为阳极缓蚀剂;当它带有正电荷时,可以作为阴极缓蚀剂。不仅调控了 CNC 的缓蚀效果,同时也解决了成本较高的问题,而且这种缓蚀剂可以应用到多种金属的缓蚀体系中。

4 细菌纤维素在缓蚀系统中的应用前景

细菌纤维素(BC)的化学式($C_6H_{10}O_5$)_n与植物纤维素类似,是由微生物产生的 β -1,4-糖苷键组成的线性链,相邻的吡喃葡萄糖的 6 个碳原子呈稳定的椅状立体结构,但不在同一平面上。细菌纤维素的直径是植物纤维素的 1/100~1/200,具备较大的表面积,所以分子结构中存在着大量的羟基官能团。细菌合成 BC 从低分子量的糖或者其他碳水化合物开始,在细菌的胞内产生纳米级纤维素,通过菌体表面的气孔传送到细菌外,在胞外形成直径为 2~4 nm 的原纤维(该过程受气孔的大小和形态控制),然后胞外的原纤维

经过聚合反应形成带状原纤维, 带状原纤维素会在环境的作用下形成密实的类似于凝胶结构的三维立体结构网状膜(该过程受细菌分裂和分泌物的生物合成控制)^[35], 这种主要由 BC 形成的有机膜会在一定程度上保护细菌免受外界缺水、缺氧、辐射等侵害。所以, BC 既具有植物纤维素的易交织成网、易改性等特点, 又具备纳米纤维素的纳米结构和效应, 是一种结合了普通植物纤维素和纳米纤维素优点的聚合物。虽然目前还没有深入研究如何将 BC 应用到金属缓蚀领域中, 但是基于植物纤维素和纳米纤维素具有的缓蚀特性, BC 具有缓蚀作用是具有研究价值和应用前景的。

与植物纤维素相比, BC 拥有较小的微晶尺寸和最强的结晶度(可达 95%), 分子具备更加规则的排列结构。因其分子链间和分子与分子间的氢键密度较高, BC 具有较高的杨氏模量, 其中聚合 BC 的杨氏模量可以达到 134 GPa, 而单个的微纤维也可达到 2 GPa^[36], 可以作为其他材料的底物来增强材料的强度。相对于植物纤维素, BC 不仅可以应用于无机酸性条件下, 由于人体中缺少纤维素酶, BC 在生理介质中溶解度较小, 它还可以用作组织工程和血管支架等功能性生物材料。有研究表明, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 对 BC 进行处理, 其力学特性不会受到影响。可见在生理环境中, BC 可作为缓蚀剂的底物或载体稳定存在, 可以广泛地应用于生物医学材料领域^[37]。与植物纤维素类似, BC 也可以用来制备凝胶材料, 具备一定的材料承载能力。2019 年, Chaiyasat^[38]首次用 BC 以水凝胶的形式制备出一种超吸水材料, 发现其在蒸馏水中的最大持水值 WRV 可达 125 /g, 在盐水中的 WRV 可达 29/g, 可见 BC 有作为其他缓蚀剂载体和释放因子的潜能。BC 在缓蚀体系中具备着多功能性。Yang^[39]以 BC 作为模板基底, 合成 BC/AgNP 纳米复合材料。在这种复合材料中, BC 除了作为缓蚀剂的载体, 还同时作为还原剂、结构导向剂、稳定剂。作为一种功能性材料, 相对于植物纤维素, BC 的提纯分离更加容易, 而且人们可以通过改变微生物的培养条件(湿度、pH、培养形式(静态、震荡)等)制备不同形态的 BC(薄膜状、椭球状、棒状等), 以满足不同的材料要求^[40]。同时, 我们可以在微生物培养皿中加入营养物质(羧甲基纤维素、海藻酸、琼脂等)来提高 BC 的产量。可见 BC 在缓蚀系统中具备较大的应用潜能。

国内, 将 BC 应用于金属缓蚀系统已有初步的研究。2019 年, Liu 课题组^[41]将海洋细菌假交替单胞菌 *P. lipolytica* 的纤维素过量分泌突变株 EPS+投入到碳钢的缓蚀系统中, 实验发现, 在培养初期, 微量的 BC 可以快速吸附在碳钢上。由于物理吸附减少了腐蚀反应区域, 进而减缓了碳钢的腐蚀, 这与大多数的植物纤维素的缓蚀机理无异。随着 BC 分泌量不断增

多, 过量的 BC 会在碳钢表面形成一层生物纤维素膜, 进而为碳酸钙的形成提供了更多的成核位点, 加速了有机/无机杂化膜(胞外多糖/碳酸钙)的形成, 显著增强了碳钢的缓蚀效果。可见 BC 在碳钢的缓蚀系统中, 不仅具备物理吸附缓蚀的作用, 同时还具备生物缓蚀特性。

5 结语

纤维素及其衍生物作为绿色缓蚀体系中的一员, 资源总量大, 且种类繁多, 可根据不同的缓蚀要求进行改性。但如何在保证稳定、高效缓释效果的同时, 注重可持续发展的需求, 从生产开发和废弃回收的角度降低环境的负荷^[42], 还需要作出进一步的探索。

1) 目前应用最广泛的纤维素基缓蚀剂主要是羧甲基纤维素与羟乙基纤维素及它们各自的衍生物, 但这类缓蚀剂受温度影响较大, 随着环境温度的升高, 缓蚀效率会明显降低, 与金属的匹配也有一定的局限性, 这些都限制了此类缓蚀剂的应用效果。

2) 纤维素纳米晶体由于其尺寸效应, 不仅仅可以作为金属的缓蚀剂, 还可以作为一种缓蚀成分与其他缓蚀剂协同作用, 使缓蚀剂具备更多的存在状态, 在金属防护方面有很好的应用前景, 也是未来研究的重心。

3) 细菌纤维素兼具植物纤维素和纳米纤维素优点, 不仅具有易交织成网、易改性等特点, 还拥有纳米结构和效应, 而且制备方法简单, 成本较低, 有望成为一种高效、绿色的新型缓蚀剂。但目前还未引起研究人员足够的重视, 对其制备方法和缓释机理还需要进行深入研究。

参考文献:

- [1] 付时雨. 纤维素的研究进展[J]. 中国造纸, 2019, 38(6): 54-64.
FU Shi-yu. Research Progress of Cellulose[J]. Chinese Papermaking, 2019, 38(6): 54-64.
- [2] ZHONG Zhen-yu, QIN Jin-li, MA Jun. Cellulose Acetate/Hydroxyapatite/Chitosan Coatings for Improved Corrosion Resistance and Bioactivity[J]. Materials Science & Engineering C, 2015, 49: 251-255.
- [3] 符庆金, 王燕云, 梁帅博, 等. 纳米纤维素在功能纳米材料中的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3): 175-182.
FU Qing-jin, WANG Yan-yun, LIANG Shuai-fu, et al. Progress in the Application of Nanocellulose in Functional Nanomaterials[J]. Polymer Materials Science and ENGINEERING, 2020, 36(3): 175-182.
- [4] ZHAO Yu-xiang, SUN Bian-jing, WANG Tao, et al. Synthesis of Cellulose-silica Nanocomposites by in Situ Biomineralization during Fermentation[J]. Cellulose,

- 2020, 27(2): 703-712.
- [5] SCHRAMM M, HESTRIN S. Factors Affecting Production of Cellulose at the Air/Liquid Interface of a Culture of *Acetobacter Xylinum*[J]. *Journal of general microbiology*, 1954, 11(1): 123-129.
- [6] SKVORTSOVA Z N, GROMOVYKH T I, GRACHEV V S, et al. Physicochemical Mechanics of Bacterial Cellulose[J]. *Colloid Journal*, 2019, 81(4): 366-376.
- [7] UMOREN S A, EDUOK U M. Application of Carbohydrate Polymers as Corrosion Inhibitors for Metal Substrates in Different Media: A Review[J]. *Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2016, 140: 314-341.
- [8] 周艳秋. 含酰胺基多吸附位点缓蚀剂的合成及性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- ZHOU Yan-qiu. Synthesis and Performance Evaluation of Amide-containing Multi-adsorption Sites Inhibitor[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [9] 院金星, 郑海英, 刘艳霞. 苯并咪唑衍生物缓蚀机理的理论研究[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(8): 44-50.
- YUAN Jin-xing, ZHENG Hai-ying, LIU Yan-xia. Theoretical Study on Inhibition Mechanism of Benzimidazole Inhibitors[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2018, 15(8): 44-50.
- [10] 胡帅. 沉淀膜型缓蚀剂的机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- HU Shuai. Study on Mechanism of precipitation film corrosion inhibitor[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [11] SUMA M S, BASHEER R, SREELEKSHMY B R, et al. *Pseudomonas Putida* RSS Biopassivation of Mild Steel for Long Term Corrosion Inhibition[J]. *International Biodeterioration & Amp Biodegradation*, 2019, 137: 137-144.
- [12] SOLOMON M M, UMOREN S A, UDOSORO I I, et al. Inhibitive and Adsorption Behaviour of Carboxymethyl Cellulose on Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Solution[J]. *Corrosion Science*, 2009, 52(4): 1317-1325.
- [13] 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): 6376-6389.
- [14] UMOREN S A, SOLOMON M M, UDOSORO I I, et al. Synergistic and Antagonistic Effects between Halide Ions and Carboxymethyl Cellulose for the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 635-648.
- [15] KHAIROU K S, EL-SAYED A. Inhibition Effect of Some Polymers on the Corrosion of Cadmium in a Hydrochloric Acid Solution[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(4): 866-871.
- [16] APPARAO B V, RAJENDRAN S, JOANY R M. Corrosion Inhibition by Carboxymethyl Cellulose-1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid-Zn~(2+) System[J]. *Bulletin of Electrochemistry*, 2002, 18(1): 25-28.
- [17] BAYOL E, GURTEN A A, DURSUN M, et al. Adsorption Behavior and Inhibition Corrosion Effect of Sodium Carboxymethyl Cellulose on Mild Steel in Acidic Medium[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2008, 24(12): 2236-2242.
- [18] ARUKALAM I O, MADUFOR I C, OGBOBO O, et al. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulfuric Acid Medium by Hydroxyethyl Cellulose[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2015, 202(1): 112-122.
- [19] DEYAB M A. Hydroxyethyl Cellulose as Efficient Organic Inhibitor of Zinc-Carbon Battery Corrosion in Ammonium Chloride Solution: Electrochemical and Surface Morphology Studies[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 280.
- [20] 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.
- [21] SANGEETHA Y, MEENAKSHI S, SAIRAM SUNDARAM C. Corrosion Inhibition of Aminated Hydroxyl Ethyl Cellulose on Mild Steel in Acidic Condition[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150: 13-20.
- [22] ZHU Bo-wu, XU Yi-meng, SUN Jing, et al. Preparation and Characterization of Aminated Hydroxyethyl Cellulose-induced Biomimetic Hydroxyapatite Coatings on the Az31 Magnesium Alloy[J]. *Metals*, 2017, 7(6): 214.
- [23] EID S, SOBHI M. 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.
- [24] ABBASPOOR S, ASHRAFI A, ABOLFARSI R. Development of Self-healing Coatings Based on Ethyl Cellulose Micro/Nano-Capsules[J]. *Surface Engineering*, 2019, 35(3): 273-280.
- [25] WANG Yan-shuai, DING Wei-jian, FANG Guo-hao, et al. Feasibility Study on Corrosion Protection of Steel Bar in a Self-immunity System Based on Increasing OH⁻ Content[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 125(30): 742-748.
- [26] RAJESWARI V, KESAVAN D, GOPIRAMAN M, et al. Physicochemical Studies of Glucose, Gellan Gum, and Hydroxypropyl Cellulose—Inhibition of Cast Iron Corrosion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 95(1): 288-294.
- [27] FENG Zhen-fei, HU Hua-yu, YANG Mei-ni, et al. Synthesis, Characterization, and Application of a Multifunctional Cellulose Derivative as an Environmentally Friendly Corrosion and Scale Inhibitor in Simulated Cooling Water Systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(32): 10786-10797.
- [28] ANDARANY K S, ANDARANY K S, SAGIR A, et al. Cellulose Acetate Layer Effect Toward Aluminium Corrosion Rate in Hydrochloric Acid Media[J]. *IOP Confer-*

- ence Series: Materials Science and Engineering, 2017, 237(1): 12-42.
- [29] SCHOLANT M C, COUTINHO E F, DIAS S P, et al. Corrosion Inhibition of AISI 1020 Steel Based on Tungstate Anion and Amoxicillin as Corrosion Inhibitors in 0.05 mol·L⁻¹ NaCl Solution or Inserted into Cellulose Acetate Films[J]. Surface and Interface Analysis, 2015, 47(2): 192-197. .
- [30] AKIHIRO Y, AKIHIRO K, INDRA W F. Self-healing Polymer Coatings with Cellulose Nanofibers Served as Pathways for the Release of a Corrosion Inhibitor[J]. Corrosion Science, 2014, 85: 141-146.
- [31] AKIHIRO Y, TATSUNORI S, INDRA W F. pH-controlled Self-healing Polymer Coatings with Cellulose Nanofibers Providing an Effective Release of Corrosion Inhibitor[J]. Corrosion Science, 2016, 103: 117-123.
- [32] GARNER A. Corrosion Inhibitor Comprising Azole and Cellulose Nanocrystals: US, 201313935483[P]. 2014-02-13.
- [33] GARNER A. Use of Cellulose Nanocrystals as a Corrosion Inhibitor: US, 201313935477[P]. 2014-01-09.
- [34] Nanohibitor Technology Inc. Use of Charged Cellulose Nanocrystals for Corrosion Inhibition and a Corrosion Inhibiting Composition Comprising the Same: US, 201615174903[P]. 2016-12-15.
- [35] ZHANG Q C, LEI Z L, PENG M X, et al. Enhancement of Mechanical and Biological Properties of Calcium Phosphate Bone Cement by Incorporating Bacterial Cellulose[J]. Materials Technology, 2019, 34(13): 800-806.
- [36] SCHUMANN D A, WIPPERMANN J, KLEMM D O, et al. Artificial Vascular Implants from Bacterial Cellulose: Preliminary Results of Small Arterial Substitutes[J]. Cellulose, 2009, 16(5): 877-885.
- [37] MCKENNA B A, MIKKELSEN D, WEHR J B, et al. Mechanical and Structural Properties of Native and Alkali-treated Bacterial Cellulose Produced by Gluconacetobacter Xylinus Strain ATCC 53524[J]. Cellulose, 2009, 16(6): 1047-1055.
- [38] CHAIYASAT A, JEARANAI S, CHRISTOPHER L P, et al. Novel Superabsorbent Materials from Bacterial Cellulose[J]. Polymer international, 2019, 68(1): 102-109.
- [39] YANG Guang, XIE Jian-jian, HONG Feng, et al. Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticle Impregnated Bacterial Cellulose Membrane: Effect of Fermentation Carbon Sources of Bacterial Cellulose[J]. Carbohydrate polymers, 2012, 87(1): 839-845.
- [40] RAJWADE J M, PAKNIKAR K.M, KUMBHAR J V. Applications of Bacterial Cellulose and Its Composites in Biomedicine[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(6): 2491-2511.
- [41] LIU Tao, GUO Zhang-wei, ZNEG Zhen-shun, et al. Marine Bacteria Provide Lasting Anticorrosion Activity for Steel Via Biofilm-induced Mineralization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(46): 40317-40327.
- [42] 徐亚洲, 刘建国, 李自力. 缓蚀剂在流动条件下的缓蚀性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2017, 14(12): 19-23.
- XU Ya-zhou, LIU Jian-guo, LI Zi-li. Research Progress on Corrosion Inhibition of Inhibitor in Flow Conditions[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(12): 19-23.