

УДК 547.415.3:675.043.84:665.7.038.5:544.723

DOI 10.29039/2413-1725-2025-11-3-302-313

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ПРОТИВ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СОЛЯНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТАХ

Езовских Д. Н., Терёшкина А. А., Николайчук П. А., Шаров А. В.

*Курганский государственный университет, Курган, Россия
E-mail: sharow84@gmail.com*

Синтезированы три основания Шиффа из хитозана и салицилового, 5-хлорсалицилового альдегида и 2-гидрокси-1-нафталальдегида. Структура соединений была изучена с помощью УФ- и ИК-спектроскопии. Ингибирующая способность синтезированных соединений против коррозии низкоуглеродистой стали Ст3 в 0,5 М растворах соляной и фосфорной кислот исследована гравиметрическим методом. Было показано, что ингибирующая активность соединения увеличивается с увеличением его концентрации в растворе. Добавление 4 мг/л соединений снижает скорость коррозии на 5–10 %, а 2500 мг/л – на 80–90 %. Сорбция соединения на поверхности металла подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра, а природа адсорбции является смешанной. Синтезированные соединения могут быть эффективным средством для ингибирования коррозии стали в кислых средах.

Ключевые слова: хитозан, основания Шиффа, ингибитор коррозии, изотерма адсорбции.

ВВЕДЕНИЕ

Вещества природного и биологического происхождения, такие как хитозан, являются экологически безопасной альтернативой синтетическим ингибиторам коррозии [1]. Однако, применение хитозана в качестве ингибитора коррозии в водных средах затруднено из-за его ограниченной растворимости [2]. Поэтому большое внимание уделяется исследованиям ингибирующих свойств химически модифицированных производных хитозана [3–5]. Свободные аминогруппы хитозана легко реагируют с алифатическими и ароматическими карбонильными соединениями, образуя соответствующие основания Шиффа, поэтому среди всех производных хитозана именно они наиболее часто оцениваются как антикоррозионные материалы [6]. Иминные фрагменты таких соединений действуют как π -акцепторы, обеспечивая прочную связь с d-орбиталями металлов, благодаря чему основания Шиффа взаимодействуют с металлической поверхностью и образуют эффективную антикоррозионную плёнку. Кроме того, иминные производные хитозана в растворе образуют хелаты с атомами металлов, тем самым изменяя их потенциалы свободной коррозии.

Отлично зарекомендовали себя в качестве ингибиторов коррозии производные хитозана с кротоновым альдегидом [7], тиафен-2-карбоксальдегидом [8],

тиосемикарбазидом и тиокарбогидразидом [9, 10], бензальдегидом, 4-(диметиламино)бензальдегидом и 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидом [11], салициловым альдегидом [12, 13], формальдегидом и 4-амино-5-метил-1,2,4-триазол-3-тиолом [14], формальдегидом и аминотриазолтиолом [15], изоникотиновым альдегидом [16], коричневым альдегидом [17, 18] и ванилином [19].

Целью настоящей работы является изучение ингибирующих свойств оснований Шиффа на основе хитозана, модифицированного 5-хлорсалициловым альдегидом и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом против коррозии низкоуглеродистой стали Ст3 в соляной и фосфорной кислотах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Хитозан (ООО «Объединенная компания «ОК» Россия), 5-хлорсалициловый альдегид и 2-гидрокси-1-нафталальдегид (Macklin, Китай), соляная, уксусная и фосфорная кислоты (АО «ЭКОС-1», Россия), ацетон (АО «ЭКОС-1», Россия), 95 % этанол (ООО «Гиппократ», Россия) использовались без дополнительной очистки. Салициловый альдегид (Merck KGaA, Германия) подвергался предварительной перегонке. Прутки из стали Ст3 (ООО «Металлснаб», Россия) диаметром 5 мм разрезались на части высотой 30 мм, их поверхность шлифовалась наждачной бумагой и обезжиривалась этанолом.

Дистиллированная вода производилась при помощи аквадистиллятора Liston A1204 (ООО «Листон», Россия). Для взвешивания использовались аналитические весы НТ-224RCE (Schinko Denshi Co. Ltd., Япония). Колебательные спектры записывались при помощи ИК-спектрометра ФТ-801 (ООО «Симекс», Россия) в таблетках KBr в интервале волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешающей способностью 4 см^{-1} и числом сканов 32. Электронные спектры записывались при помощи УФ-спектрометра ХРОМАТРОН ХТ-500D (ООО «ЛабТех», Россия) в интервале длин волн $200\text{--}800\text{ нм}$ с шагом 1 нм в кварцевых кюветах.

Синтез модифицированных хитозанов проводился по методу, изложенному в работе [20]: навеску хитозана 0,5 г растворяли в 100 мл 1 % раствора уксусной кислоты при постоянном перемешивании в течение 4 часов. После этого добавляли навеску 150 мг салицилового альдегида, 5-хлорсалицилового альдегида или 2-гидрокси-1-нафталальдегида. Реакционную смесь продолжали перемешивать при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ почти до полного выпаривания растворителя. К полученному вязкому раствору добавляли 5 мл ацетона для осаждения полимера, фильтровали осадок через бумажный фильтр с диаметром пор 12 нм, затем промывали его 20–30 мл 95 % этанола и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Схема реакции хитозана с альдегидами представлена на рис. 1.

Исследование скорости коррозии производилось гравиметрическим методом в средах 0,5 М HCl и 0,5 М H_3PO_4 , в которые добавлялись производные хитозана с салициловым альдегидом, 5-хлорсалициловым альдегидом или 2-гидрокси-1-нафталальдегидом таким образом, что концентрация производных хитозана в растворах варьировалась от 4 до 2500 мг/л. Предварительно подготовленные, измеренные и взвешенные образцы подвешивались на нитке и погружались в

коррозионные среды на 72 ч. Перемешивание коррозионной среды не производилось. По окончании испытания образцы промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались.

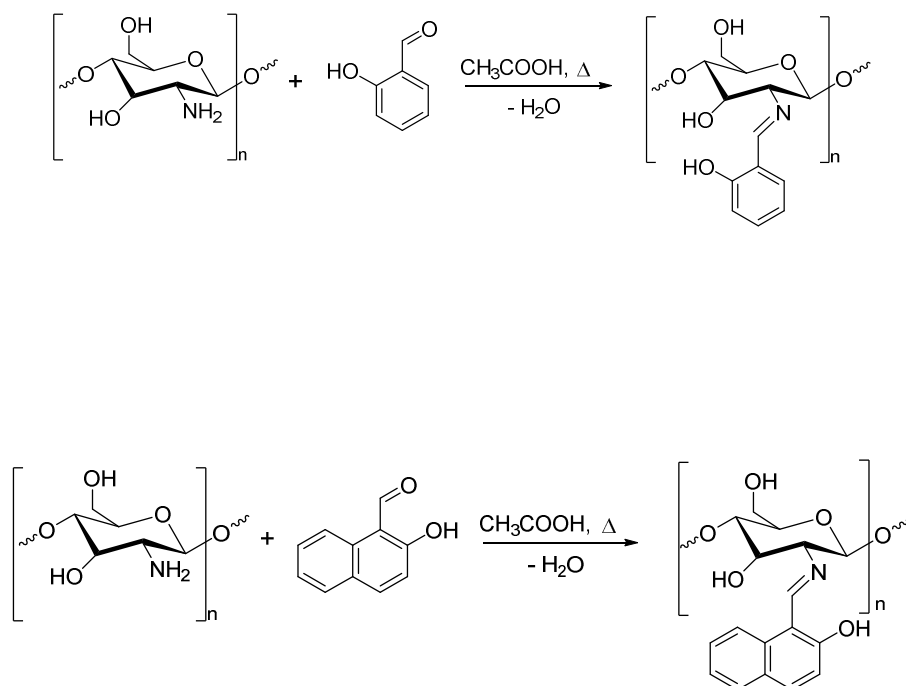


Рис. 1. Схема реакции хитозана с салициловым альдегидом, 5-хлорсалициловым альдегидом и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения получения производных хитозана записывались колебательные спектры полученных продуктов реакции. ИК-спектры представлены на рис. 2. На спектрах зафиксированы характеристические полосы поглощения в области 1620 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям азометиновой группы $\text{C}=\text{N}$, что подтверждает успешное протекание реакции модификации.

На рисунке 3 представлены электронные спектры растворов производных хитозана в соляной и фосфорной кислотах. На всех УФ-спектрах наблюдаются характеристические полосы: пики в области 250–350 нм характеризуют связь $\text{C}=\text{N}$, поглощение в области ~220 нм характерно для переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ в ароматических кольцах. Таким образом, анализ ИК- и УФ-спектров позволяет сделать вывод об однозначном наличии продуктов реакций аминогрупп хитозана с исследуемыми альдегидами.

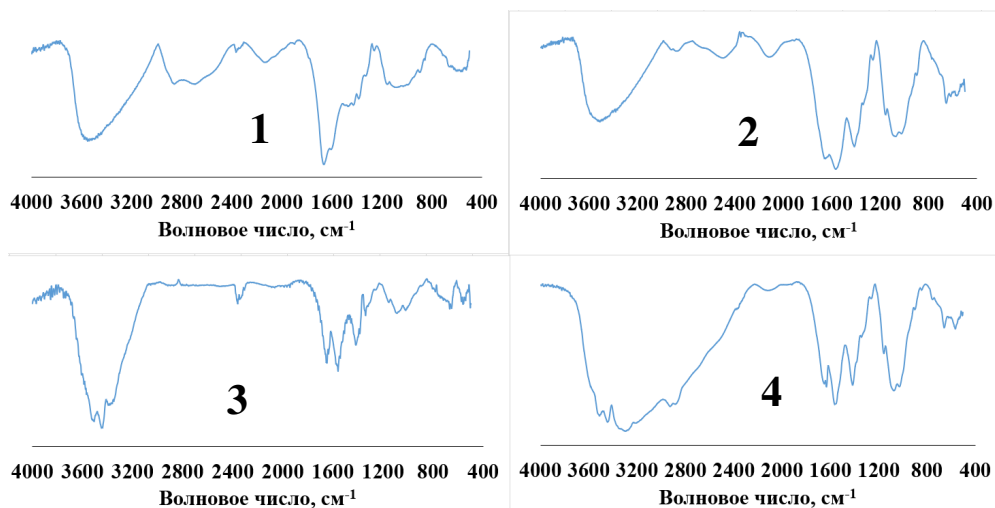


Рис. 2. ИК-спектры хитозана (1) и его соединений с салициловым (2), 5-хлорсалициловым альдегидом (3) и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом (4).

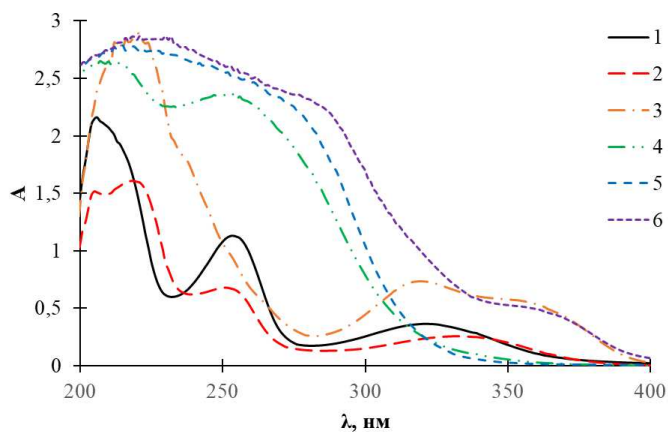


Рис. 3. УФ-спектры растворов в 0,5 М НСl соединений хитозана с салициловым альдегидом (1), 5-хлорсалициловым альдегидом (2) и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом (3); в 0,5 М Н₃РО₄ соединений хитозана с салициловым альдегидом (4), 5-хлорсалициловым альдегидом (5) и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом (6).

По данным потерь масс (Δm , г), площадей поверхности образцов (S , м²), времени выдержки (t , ч) и плотности стали Ст3 ($\rho = 7,85 \cdot 10^6$ г/м³) вычислялись скорости коррозии (ω , мм / год):

$$\omega = \frac{8,766 \cdot 10^6 \cdot \Delta m}{S \cdot t \cdot \rho}. \quad (1)$$

Эффективность ингибирования (η) для каждого из соединений вычислялась по значениям скоростей коррозии в отсутствии (ω_0) и присутствии (ω) ингибитора:

$$\eta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Результаты испытаний ингибиторов представлены в таблице 1.

Таблица 1.
Скорости коррозии стали Ст3 в растворах 0,5 М HCl и 0,5 М H₃PO₄ в присутствии добавок производных хитозана

Среда	Ингибитор	с, мг/л	2500	2000	1500	1000	500	100	20	4	0
0,5 М HCl	X + СА	ω , мм/год	5,36	7,06	8,64	12,01	14,88	15,73	22,08	24,10	26,34
		η , %	79,6	73,1	67,1	54,3	43,4	40,2	16,1	8,5	–
	X + 5ХСА	ω , мм/год	5,61	7,63	10,58	13,21	14,81	15,87	17,47	24,06	26,34
		η , %	78,6	71,0	59,8	49,8	43,7	39,7	33,7	8,7	–
	X + 2Г1НА	ω , мм/год	5,11	6,35	8,06	11,24	16,20	20,86	23,65	25,35	26,34
		η , %	80,5	75,8	69,3	57,3	38,4	20,8	10,2	3,7	–
0,5 М H ₃ PO ₄	X + СА	ω , мм/год	15,82	20,55	25,65	31,96	46,79	63,66	76,40	83,93	92,83
		η , %	82,9	77,8	72,3	65,5	49,5	31,4	17,7	9,5	–
	X + 5ХСА	ω , мм/год	11,05	13,58	18,99	25,36	40,10	59,22	73,89	84,46	92,83
		η , %	88,0	85,3	79,5	72,6	56,8	36,2	20,3	9,0	–
	X + 2Г1НА	ω , мм/год	11,87	15,83	25,62	44,17	61,97	75,25	85,06	89,25	92,8
		η , %	87,2	82,9	72,3	52,4	33,6	18,9	8,3	3,8	–

Описание адсорбции производных хитозана на поверхности стали выполнено в рамках адсорбционной модели Ленгмюра. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра линеаризовали в виде:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{адс}} + c, \quad (3)$$

в котором c , мг/л – концентрация раствора производного хитозана, $K_{адс}$, л/г – константа равновесия адсорбции-десорбции, θ – процент поверхности, покрытой ингибитором, который принимали равным эффективности ингибирования. Экспериментальные изотермы адсорбции и зависимости c/θ от c показаны на рисунке 4.

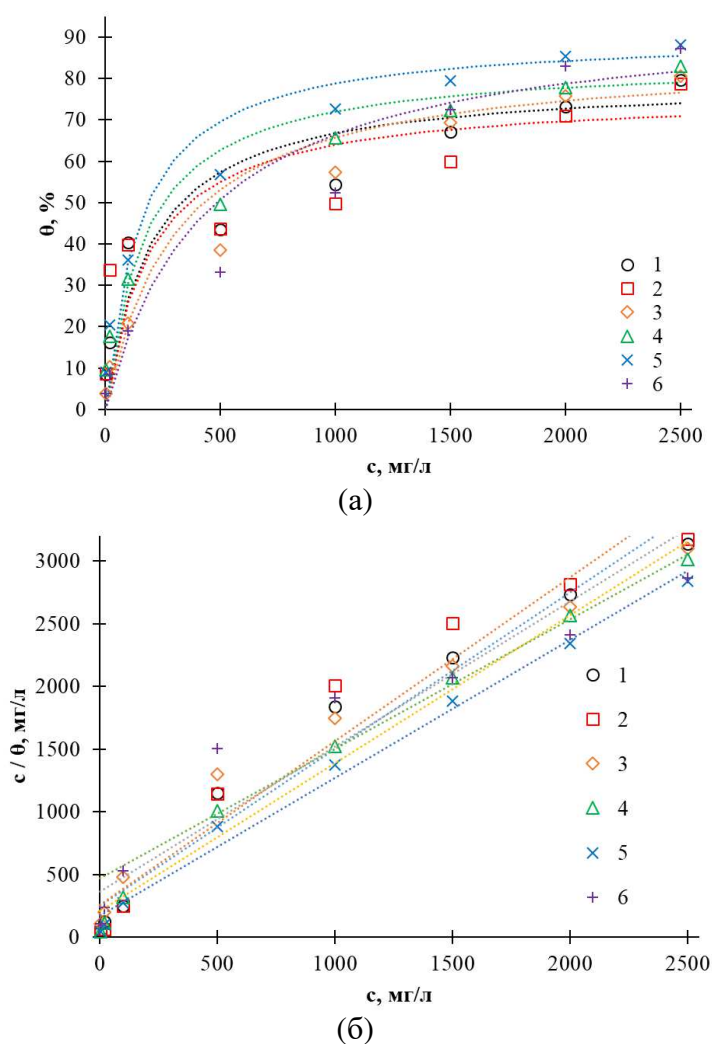


Рис. 4. Изотермы адсорбции (а) и зависимости c/θ от c (б) для растворов в 0,5 М НСl соединений хитозана с салициловым альдегидом (1), 5-хлорсалициловым альдегидом (2) и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом (3); в 0,5 М Н₃РO₄ соединений хитозана с салициловым альдегидом (4), 5-хлорсалициловым альдегидом (5) и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом (6).

Обработка данных проводилась методом наименьших квадратов, константы равновесия $K_{\text{адс}}$ определяли как отрезки, отсекаемые уравнениями регрессии на оси ординат. Изменение энергии Гиббса сорбции оценивали по уравнению

$$\Delta_{\text{адс}}G = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{адс}} \cdot c_{\text{вода}}), \quad (4)$$

в котором $c_{\text{вода}} = 10^6$ мг/л – концентрация воды в растворах ингибитора. Результаты представлены в таблице 2. В этой же таблице представлены данные об ингибирующих свойствах других оснований Шиффа на основе хитозана [7–19].

Таблица 2
Ингибирующие свойства различных оснований Шиффа на основе хитозана

Карбонильное соединение	Металл	Коррозионная среда	Концентрация ингибитора, мг/л	Эффективность ингибирования, %	$K_{\text{адс}}$, л/г	$-\Delta_{\text{адс}}G$, кДж/моль	Ссылка
Кротоновый альдегид	Сплав Mg – Al – Zn	3% NaCl	30 – 75	20 – 80	Не указана	Не указана	[7]
тиофен-2-карбоксальдегид	Низкоуглеродистая сталь	1M HCl	100 – 1500	45 – 65	220	35	[8]
Тиосемикарбазид	Низкоуглеродистая сталь	2% CH_3COOH	30	55	Не указана	Не указана	[9]
Тиокарбогидразид	Низкоуглеродистая сталь	2% CH_3COOH	20 – 60	50 – 90	Не указана	Не указана	[9]
Тиосемикарбазид	Низкоуглеродистая сталь	1M HCl	40 – 200	55 – 85	52	28	[10]
Тиокарбогидразид	Низкоуглеродистая сталь	1M HCl	40 – 200	55 – 90	75	29	[10]
бензальдегид	Низкоуглеродистая сталь	1M HCl	5 – 150	75 – 85	1050	35	[11]
4-(диметиламино)-бензальдегид	Низкоуглеродистая сталь	1M HCl	5 – 150	80 – 90	1150	35	[11]
4-гидрокси-3-метокси-бензальдегид	Низкоуглеродистая сталь	1M HCl	5 – 150	80 – 90	1200	35	[11]
Салициловый альдегид	Легированная сталь (Fe – Cr – Mn)	3,5% NaCl + CO_2 при 65 °C	30 – 150	65 – 90	50	30	[12]
Салициловый альдегид	Легированная сталь (Fe – Mn – Si)	1M HCl	100 – 2000	85 – 95	60	38	[13]
Формальдегид и 4-амино-5-метил-1,2,4-триазол-3-тиол	Высокоуглеродистая сталь	1M HCl	55 – 250	65 – 90	65	28	[14]
Формальдегид и аминотриазолтиол	Высокоуглеродистая сталь	3,5% NaCl	10 – 1000	55 – 95	Не указана	31	[15]
Изоникотиновый альдегид	Легированная сталь (Fe – Mn – Si)	1M HCl	10 – 200	75 – 90	950	34	[16]
Изоникотиновый альдегид и бромид бензила	Легированная сталь (Fe – Mn – Si)	1M HCl	10 – 200	90 – 95	340	34	[16]
Коричный альдегид	Медь	1M HCl	50 – 1000	10 – 80	Не указана	Не указана	[17]

Продолжение таблицы 1

Коричный альдегид	Высокоуглеродистая сталь	15% HCl	50 – 600	65 – 85	Не указана	27	[18]
Ванилин	Высокоуглеродистая сталь	15% HCl	50 – 600	60 – 95	60	28	[19]
Салициловый альдегид	Низкоуглеродистая сталь	0,5 М HCl	4 – 2500	10 – 80	7 ± 3	37 ± 1	Данная работа
Салициловый альдегид	Низкоуглеродистая сталь	0,5 М H ₃ PO ₄	4 – 2500	10 – 80	6 ± 3	38 ± 1	Данная работа
5-хлорсалициловый альдегид	Низкоуглеродистая сталь	0,5 М HCl	4 – 2500	10 – 80	4 ± 2	38 ± 2	Данная работа
5-хлорсалициловый альдегид	Низкоуглеродистая сталь	0,5 М H ₃ PO ₄	4 – 2500	10 – 90	7 ± 2	39 ± 2	Данная работа
2-гидрокси-1-нафталальдегид	Низкоуглеродистая сталь	0,5 М HCl	4 – 2500	5 – 80	3 ± 1	37 ± 1	Данная работа
2-гидрокси-1-нафталальдегид	Низкоуглеродистая сталь	0,5 М H ₃ PO ₄	4 – 2500	5 – 85	2 ± 1	36 ± 1	Данная работа

По значениям энергии Гиббса адсорбции из таблицы 2 видно, что адсорбция производных хитозана с исследуемыми альдегидами имеет смешанную природу, и включает в себя как электростатическое взаимодействие между поверхностью металла и ингибитором, так и образование координационных соединений между ними. В целом, ингибирующие свойства исследованных производных хитозана сопоставимы с таковыми для оснований Шиффа с другими альдегидами [7–19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены основания Шиффа на основе хитозана и трёх альдегидов: салицилового, 5-хлорсалицилового и 2-гидрокси-1-нафталальдегида. Структура полученных соединений исследована методами УФ- и ИК-спектроскопии.

Гравиметрическим методом исследована ингибирующая способность синтезированных соединений против коррозии стали Ст3 в средах соляной и фосфорной кислот. Показано, что уже при добавлении 4 мг/л любого из соединений скорость коррозии снижается на 5–10 %, а добавление 2500 мг/л увеличивает ингибирующий эффект до 80–90 %. Согласно литературным данным, ингибирующие свойства полученных соединений сопоставимы с защитными свойствами других оснований Шиффа на основе хитозана. Это делает производные хитозана перспективными соединениями для снижения скорости коррозии низкоуглеродистой стали в кислых средах.

Настоящее исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, номер проекта 1023041400091-5-3.2.10;2.4.2.

Список литературы

1. Dou X. Research progress on chitosan and its derivatives in the fields of corrosion inhibition and antimicrobial activity / X. Dou, N. Fan, J. Yang, Z. Zhang, B. Wu, X. Wei, S. Shi, W. Zhang, Y. Feng // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2024. – Т. 31, № 21. – С. 30353–30369.
2. Umoren S. A. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel / S. A. Umoren, A. A. Al-Ahmary, Z. M. Gasem, M. M. Solomon // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2018. – Т. 117. – С. 1017–1028.
3. Chauhan D. S. PEG cross-linked chitosan: a biomacromolecule as corrosion inhibitor for sugar industry / D. S. Chauhan, V. Srivastava, P. G. Joshi, M. A. Quraishi // *International Journal of Industrial Chemistry*. – 2018. – Т. 9, №. 4. – С. 363–377.
4. Luckachan G. E. Anti-corrosion behavior of layer by layer coatings of cross-linked chitosan and poly (vinyl butyral) on carbon steel / G. E. Luckachan, V. Mittal // *Cellulose*. – 2015. – Т. 22, №. 5. – С. 3275–3290.
5. Pozzo L. Y. Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets / L. Y. Pozzo, T. F. da Conceição, A. Spinelli, N. Scharnagl, A. T. N. Pires // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Т. 181. – С. 71–77.
6. Verma C. Corrosion inhibition potential of chitosan based Schiff bases: Design, performance and applications / C. Verma, M. A. Quraishi, A. Alfantazi, K. Y. Rhee // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – Т. 184. – С. 135–143.
7. Mohamed R. R. Antimicrobial and anticorrosive activity of adsorbents based on chitosan Schiff's base / R. R. Mohamed, A. M. Fekry // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2011. – Т. 6, №. 7. – С. 2488–2508.
8. Menaka R. Chitosan Schiff base as effective corrosion inhibitor for mild steel in acid medium / R. Menaka, S. Subhashini // *Polymer International*. – 2017. – Т. 66, №. 3. – С. 349–358.
9. Li M. Simple preparation of aminothioureia-modified chitosan as corrosion inhibitor and heavy metal ion adsorbent / M. Li, J. Xu, R. Li, D. Wang, T. Li, M. Yuan, J. Wang // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Т. 417. – С. 131–136.
10. Chauhan D. S. Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution / D. S. Chauhan, K. R. Ansari, A. A. Sorour, M. A. Quraishi, H. Lgaz, R. Salghi // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2018. – Т. 107. – С. 1747–1757.
11. Haque J. Microwave-induced synthesis of chitosan Schiff bases and their application as novel and green corrosion inhibitors: experimental and theoretical approach / J. Haque, V. Srivastava, D. S. Chauhan, H. Lgaz, M. A. Quraishi // *ACS Omega*. – 2018. – Т. 3, № 5. – С. 5654–5668.
12. Ansari K. R. Chitosan Schiff base: an environmentally benign biological macromolecule as a new corrosion inhibitor for oil & gas industries / K. R. Ansari, D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, M. A. J. Mazumder, A. Singh // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Т. 144. – С. 305–315.
13. Chen N. L. Corrosion mitigation of chitosan Schiff base for Q235 steel in 1.0 M HCl / N. L. Chen, P. P. Kong, H. X. Feng, Y. Y. Wang, D. Z. Bai // *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. – 2019. – Т. 5, № 1. – С. 27.
14. Chauhan D. S. Triazole-modified chitosan: a biomacromolecule as a new environmentally benign corrosion inhibitor for carbon steel in a hydrochloric acid solution / D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, A. A. Sorour, S. K. Saha, P. Banerjee // *RSC Advances*. – 2019. – Т. 9, № 26. – С. 14990–15003.
15. Chauhan D. S. Aminotriazolethiol-functionalized chitosan as a macromolecule-based bioinspired corrosion inhibitor for surface protection of stainless steel in 3.5 % NaCl / D. S. Chauhan, K. E. L. Mouaden, M. A. Quraishi, L. Bazzi // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Т. 152. – С. 234–241.
16. Zhang Q. H. Two novel chitosan derivatives as high efficient eco-friendly inhibitors for the corrosion of mild steel in acidic solution / Q. H. Zhang, B. S. Hou, Y. Y. Li, G. Y. Zhu, H. F. Liu, G. A. Zhang // *Corrosion Science*. – 2020. – Т. 164. – С. 108346.

17. Mouaden K. E. L. Cinnamaldehyde-modified chitosan as a bio-derived corrosion inhibitor for acid pickling of copper: Microwave synthesis, experimental and computational study / K. E. L. Mouaden, D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, L. Bazzi, M. Hilali // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – T. 164. – C. 3709–3717.
18. Chauhan D. S. Chitosan-cinnamaldehyde Schiff base: A bioinspired macromolecule as corrosion inhibitor for oil and gas industry / D. S. Chauhan, M. A. J. Mazumder, M. A. Quraishi, K. R. Ansari // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – T. 158. – C. 127–138.
19. Quraishi M. Vanillin modified chitosan as a new bio-inspired corrosion inhibitor for carbon steel in oil-well acidizing relevant to petroleum industry / M. A. Quraishi, K. R. Ansari, D. S. Chauhan, S. A. Umoren, M. A. J. Mazumder // *Cellulose*. – 2020. – T. 27, №. 11. – C. 6425–6443.
20. dos Santos J. E. Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives / J. E. dos Santos, E. R. Dockal, É. T. G. Cavalheiro // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. – T. 60, №. 3. – C. 277–282.

INHIBITORY PROPERTIES OF THE SCHIFF BASES OF CHITOSAN AGAINST CORROSION OF MILD STEEL IN HYDROCHLORIC AND PHOSPHORIC ACIDS

Yezovskikh D. N., Tereshkina A. A., Nikolaychuk P. A., Sharov A. V.

*Kurgan State University, Kurgan, Russia
E-mail: sharow84@gmail.com*

Much attention is paid to studies of the inhibitory properties of chemically modified chitosan derivatives. Free amino groups of chitosan readily react with aliphatic and aromatic carbonyl compounds to form the corresponding Schiff bases, which is why among all chitosan derivatives they are most often evaluated as anticorrosive materials. The aim of this work is to study the inhibitory properties of Schiff bases based on chitosan modified with 5-chlorosalicylic aldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde against corrosion of low-carbon steel in hydrochloric and phosphoric acids. Three Schiff bases were synthesized from chitosan and salicylic, 5-chlorosalicylic aldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. Chitosan was dissolved in 1 % acetic acid, aldehydes were added to the solution. The reaction mixture was continued to stir at a temperature until the solvent almost completely evaporated. Acetone was added to the resulting viscous solution to precipitate the polymer, the precipitate was filtered, washed with ethanol and dried in air at room temperature to constant weight. The structure of the compounds was studied using UV and IR spectroscopy. The corrosion rate was studied gravimetrically in 0.5 M HCl and 0.5 M H₃PO₄ media, to which chitosan derivatives with salicylic aldehyde, 5-chlorosalicylic aldehyde or 2-hydroxy-1-naphthaldehyde were added so that the concentration of chitosan derivatives in the solutions varied from 4 to 2500 mg/l. Preliminarily prepared, measured and weighed samples were suspended on a thread and immersed in corrosion media for 72 h. The corrosion medium was not stirred. Upon completion of the test, the samples were washed with distilled water, dried and weighed. The description of the adsorption of chitosan derivatives on the steel surface is carried out within the framework of the Langmuir adsorption model. It was shown that the inhibitory

activity of the compound increases with its concentration in the solution. Addition of 4 mg/l of the compounds reduces the corrosion rate by 5–10 %, and 2500 mg/l – by 80–90 %. Sorption of the compound on the metal surface obeys the Langmuir adsorption isotherm, and the nature of adsorption is mixed. According to the values of the Gibbs energy of adsorption, it is evident that the adsorption of chitosan derivatives with the studied aldehydes has a mixed nature and includes both the electrostatic interaction between the metal surface and the inhibitor and the formation of coordination compounds between them. In general, the inhibitory properties of the studied chitosan derivatives are comparable to those of Schiff bases with other aldehydes. The synthesized compounds can be an effective means for inhibiting steel corrosion in acidic environments.

Keywords: chitosan, Schiff bases, corrosion inhibitor, adsorption isotherm.

References

1. Dou X., Fan N., Yang J., Zhang Z., Wu B., Wei X., Shi S., Zhang W., Feng Y. Research progress on chitosan and its derivatives in the fields of corrosion inhibition and antimicrobial activity, *Environmental Science and Pollution Research*, **31**(21), 30353 (2024).
2. Umoren S. A., Al-Ahmary A. A., Gasem Z. M., Solomon M. M. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel, *International Journal of Biological Macromolecules*, **117**, 1017 (2018).
3. Chauhan D. S., Srivastava V., Joshi P. G., Quraishi M. A. PEG cross-linked chitosan: a biomacromolecule as corrosion inhibitor for sugar industry, *International Journal of Industrial Chemistry*, **9**(4), 363 (2018).
4. Luckachan G. E., Mittal V. Anti-corrosion behavior of layer by layer coatings of cross-linked chitosan and poly (vinyl butyral) on carbon steel, *Cellulose*, **22**(5), 3275 (2015).
5. Pozzo L. Y., da Conceição T. F., Spinelli A., Scharnagl N., Pires A. T. N. Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets, *Carbohydrate Polymers*, **181**, 71 (2018).
6. Verma C., Quraishi M. A., Alfantazi A., Rhee K. Y. Corrosion inhibition potential of chitosan based Schiff bases: Design, performance and applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, **184**, 135 (2021).
7. Mohamed R. R., Fekry A. M. Antimicrobial and anticorrosive activity of adsorbents based on chitosan Schiff's base, *International Journal of Electrochemical Science*, **6**(7), 2488 (2011).
8. Menaka R., Subhashini S. Chitosan Schiff base as effective corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Polymer International*, **66**(3), 349 (2017).
9. Li M., Xu J., Li R., Wang D., Li T., Yuan M., Wang J. Simple preparation of aminothiurea-modified chitosan as corrosion inhibitor and heavy metal ion adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, **417**, 131 (2014).
10. Chauhan D. S., Ansari K. R., Sorour A. A., Quraishi M. A., Lgaz H., Salghi R. Thiosemicarbazide and thiocarbonylhydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution, *International Journal of Biological Macromolecules*, **107**, 1747 (2018).
11. Haque J., Srivastava V., Chauhan D. S., Lgaz H., Quraishi M. A. Microwave-induced synthesis of chitosan Schiff bases and their application as novel and green corrosion inhibitors: experimental and theoretical approach, *ACS Omega*, **3**(5), 5654 (2018).
12. Ansari K. R., Chauhan D. S., Quraishi M. A., Mazumder M. A. J., Singh A. Chitosan Schiff base: an environmentally benign biological macromolecule as a new corrosion inhibitor for oil & gas industries, *International Journal of Biological Macromolecules*, **144**, 303 (2020).
13. Chen N. L., Kong P. P., Feng H. X., Wang Y. Y., Bai D. Z. Corrosion mitigation of chitosan Schiff base for Q235 steel in 1.0 M HCl, *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, **5**(1), 27 (2019).

14. Chauhan D. S., Quraishi M. A., Sorour A. A., Saha S. K., Banerjee P. Triazole-modified chitosan: a biomacromolecule as a new environmentally benign corrosion inhibitor for carbon steel in a hydrochloric acid solution, *RSC Advances*, **9**(26), 14990 (2019).
15. Chauhan D. S., Mouaden K. E. L., Quraishi M. A., Bazzi L.. Aminotriazolethiol-functionalized chitosan as a macromolecule-based bioinspired corrosion inhibitor for surface protection of stainless steel in 3.5% NaCl, *International Journal of Biological Macromolecules*, **152**, 234 (2020).
16. Zhang Q. H., Hou B. S., Li Y. Y., Zhu G. Y., Liu H. F., Zhang G. A.. Two novel chitosan derivatives as high efficient eco-friendly inhibitors for the corrosion of mild steel in acidic solution, *Corrosion Science*, **164**, 108346 (2020).
17. Mouaden K. E. L., Chauhan D. S., Quraishi M. A., Bazzi L., Hilali M. Cinnamaldehyde-modified chitosan as a bio-derived corrosion inhibitor for acid pickling of copper: Microwave synthesis, experimental and computational study, *International Journal of Biological Macromolecules*, **164**, 3709 (2020).
18. Chauhan D. S., Mazumder M. A. J., Quraishi M. A., Ansari K. R. Chitosan-cinnamaldehyde Schiff base: A bioinspired macromolecule as corrosion inhibitor for oil and gas industry, *International Journal of Biological Macromolecules*, **158**, 127 (2020).
19. Quraishi M. A., Ansari K. R., Chauhan D. S., Umoren S. A., Mazumder M. A. J. Vanillin modified chitosan as a new bio-inspired corrosion inhibitor for carbon steel in oil-well acidizing relevant to petroleum industry, *Cellulose*, **27**(11), 6425 (2020).
20. dos Santos J. E., Dockal E. R., Cavaleiro É. T. G. Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives, *Carbohydrate Polymers*, **60**(3), 277 (2005).