

А. В. Фахреева (асп.)¹, В. В. Носов (нач. упр.)^{2а},
А. И. Волошин (д.х.н., ст. эксп.)^{2б}, В. А. Докичев (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹

СИНТЕЗ ЭТАНОЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ИНГИБИРОВАНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

¹ Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
лаборатория биоорганической химии и катализа
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: alsu.allagulova@mail.ru, dokichev@anrb.ru

² ООО «РН-БашНИПНефть»,
^а управление химизации производственных процессов; ^б бюро старших экспертов
450103, г. Уфа, ул. Бехтерева, 3/1; e-mail: NosovVV-ufa@bnipl.rosneft.ru, VoloshinAI@bnipl.rosneft.ru

A. V. Fakhreeva¹, V. V. Nosov², A. I. Voloshin², V. A. Dokichev¹

SYNTHESIS OF ETHANOLAMMONIUM SALTS OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND THEIR EFFECT ON INHIBITION OF CALCIUM CARBONATE SALT DEPOSITION

¹ Ufa Institute of Chemistry of UfRC RAS
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia, e-mail: alsu.allagulova@mail.ru, dokichev@anrb.ru
² LLC «RN-BashNIPNeft»
3/1, Bekhtereva Str., Ufa, 450103, Russia; e-mail: NosovVV-ufa@bnipl.rosneft.ru, VoloshinAI@ufanipi.ru

Взаимодействием моно-, ди- и триэтаноламина с карбоксиметилцеллюлозой с молекулярной массой 90 тыс. получены этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы с выходами 85–93 %. По данным ЯМР-спектроскопии, этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы в водной среде находятся в равновесии с карбоксиметилцеллюлозой и этаноламинами. В концентрациях 10–30 мг/л полученные соли ингибируют процесс солеотложения CaCO_3 с высокой эффективностью, которая снижается в ряду от моноэтанолламмонийной к диэтанолламмонийной и триэтанолламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы. Полученные с помощью лазерного анализатора размера данные по распределению размеров образующихся кристаллов CaCO_3 показали, что в присутствии синтезированных соединений наблюдается уменьшение среднего размера кристаллов с 49.6 до 15.4–20.2 мкм.

Ключевые слова: ингибирование солеотложения; карбоксиметилцеллюлоза; карбонат кальция; синтез; этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы.

The interaction of mono-, di- and triethanolamine with carboxymethylcellulose with a molecular weight of 90 thousand obtained ethanolammonium salts of carboxymethylcellulose with yields of 85–93 %. According to NMR spectroscopy, ethanolammonium salts of carboxymethylcellulose in an aqueous medium are in equilibrium with carboxymethylcellulose and ethanolamines. At concentrations of 10–30 mg/l, the resulting salt inhibits the process of deposition of CaCO_3 with high efficiency, which is reduced in the range from monoethanolamine to diethanolamine and triethanolamine salt of carboxymethylcellulose. The data obtained with the help of a laser size analyzer on the size distribution of the formed CaCO_3 crystals showed that in the presence of synthesized compounds, the average size of the crystals decreased from 49.6 to 15.4–20.2 μm .

Key words: calcium carbonate; carboxymethylcellulose; ethanolammonium salts of carboxymethylcellulose; inhibition of scale deposition; synthesis.

Дата поступления 02.03.20

Результаты получены по теме №АААА-А17-1170011910021-8 в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (задание №4.2703.2017/ПЧ).

Современные тенденции в области нефтепромышленной химии направлены на создание новых высокоэффективных и экологически безопасных («зеленых») реагентов, применяемых при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений^{1–10}. Применение возобновляемого растительного сырья — природных углеводов и их производных при разработке нефтепромышленных реагентов комплексного действия (ингибиторов газогидратообразования, коррозии и солеотложений) для добычи нефти и газа считается одним из наиболее перспективных направлений нефтегазовой промышленности^{3–8,11}. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) является одним из наиболее доступных водорастворимых полисахаридов, физико-химические свойства которой, такие как термическая устойчивость, биоразлагаемость в аэробных и анаэробных условиях, определяют поиск и создание на ее основе новых «зеленых» нефтепромышленных реагентов комплексного действия^{11–13}.

Данная работа является продолжением наших исследований в области разработки «зеленых» нефтепромышленных реагентов^{4–7} и посвящена получению этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на основе этаноламинов и NaКМЦ с целью создания активной основы для новых ингибиторов солеотложения. Введение различных по своей природе функциональных групп в глюкозный фрагмент целлюлозы приводит, как правило, к повышению ее стабильности в воде разной степени минерализации и устойчивости ее водных растворов к ионам щелочноземельных металлов^{12,13}. Можно ожидать, что введение в молекулу карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) аммонийных групп приведет к увеличению растворимости карбоксиметилцеллюлозы и проявлению более выраженных таких практически важных свойств, как ингибирование солеотложения и коррозии³.

Обсуждение результатов

В настоящей работе на основе доступных реагентов — моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы **1** с молекулярной массой 90 тыс. синтезированы новые полифункциональ-

The results were obtained on topic No.АААА-А17-1170011910021-8 within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia (assignment No.4.2703.2017/PCh).

ные полисахариды, содержащие β -(1→4)-D-глюкозные, карбоксильные и этаноламмонийные фрагменты, и изучено их влияние на кристаллизацию карбоната кальция.

Известен ряд способов получения аммонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, которые получают, как правило, взаимодействием NaКМЦ с гидрохлоридами аминов^{14,15}. Недостатком этих методов является сложность очистки образующегося субстрата от хлорида натрия. Поэтому для синтеза этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы использовали реакцию этаноламинов с карбоксиметилцеллюлозой **2**, полученной путем обработки натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы **1** 20%-ным раствором H_2SO_4 в 70%-ном растворе этанола при комнатной температуре.

Нами установлено, что взаимодействие карбоксиметилцеллюлозы **2** с моноэтаноламином, диэтаноламином и триэтаноламином (схема 1) в мольном соотношении 2 : 1 (в расчете на карбоксильную группу) в течение 5 ч при 80 °С в водной среде приводит к образованию моноэтаноламмонийной **3**, диэтаноламмонийной **4** и четвертичной триэтаноламмонийной **5** солей карбоксиметилцеллюлозы с выходами 85, 89 и 93 % соответственно.

Образующиеся соли высаживали изопропиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Синтезированные полисахариды **3–5** были охарактеризованы спектрами ИК, ЯМР 1H и ^{13}C . Во всех ПМР-спектрах наблюдается сдвиг сигнала метиленовых протонов CH_2N^+ группы по сравнению с аналогичным сигналом в исходных этаноламинах на 0.39–0.5 м.д., а химический сдвиг протонов CH_2O -фрагмента практически не меняется, что однозначно подтверждает образование аммонийных солей. Сигналы углеродных атомов этаноламмонийных групп наблюдаются при δ_C 57.73 (CH_2O) и 41.33 м.д. (CH_2N). Соотношение интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^{13}C сигналов свободного COO^- и связанного COO^-N^+ карбоксилатаниона составляет 1:1 и свидетельствует о том, что происходит быстрый обмен этаноламинов, находящихся в виде соли и не в связанном состоянии.

Наблюдаемые в спектре ПМР полисахарида **5** 4 триплетных сигнала при δ_H 3.24, 3.48,

3.86 и 3.95 м.д., относящиеся к метиленовым протонам (CH_2N) триэтанольного фрагмента, два из которых удвоенной интенсивности, говорит о том, что два из трех CH_2CH_2 -фрагментов эквивалентны. Двумерный спектр ^1H , ^{13}C -HSQC триэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы **5** подтверждает отнесение водородных атомов углеродным атомам в триэтаноламмонийном фрагменте: 3.24 м.д. ^1H – 48.95 м.д. ^{13}C , 3.48 м.д. ^1H – 55.06 м.д. ^{13}C , 3.86 м.д. ^1H – 56.54 м.д. ^{13}C , 3.95 м.д. ^1H – 55.34 м.д. ^{13}C (рис. 1).

В ИК-спектрах полученных соединений **3–5** валентные колебания O–H групп проявляются в широком интервале частот 2900–3650 см^{-1} . Полосы поглощения характерные

для карбоксилатаниона наблюдаются в области 1582–1588 см^{-1} , а для аммониевого фрагмента при 2870 см^{-1} (рис. 2). Данные ИК спектроскопии в области 1582–1590 см^{-1} свидетельствуют о том, что аммонийные соединения **3–5**, как и NaKMC являются солями в кристаллическом состоянии.

В технологических процессах разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений солеотложение на скважинном нефтепромысловом оборудовании и в призабойной зоне пласта является одним из наиболее распространенных видов осложнений **1–3**. В группу наиболее распространенных солевых отложений входят различные полиморфы минерала CaCO_3 **3**. В зарубежной и отечественной прак-

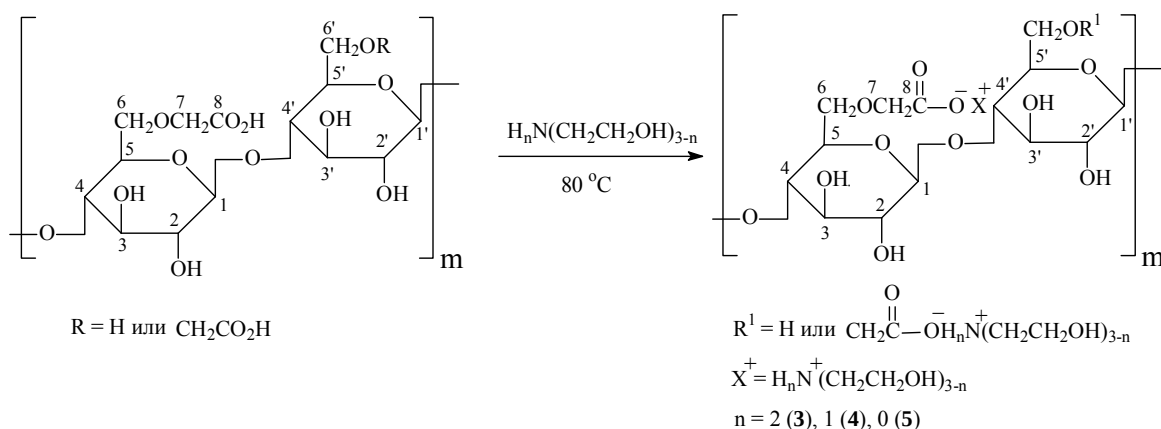


Схема 1

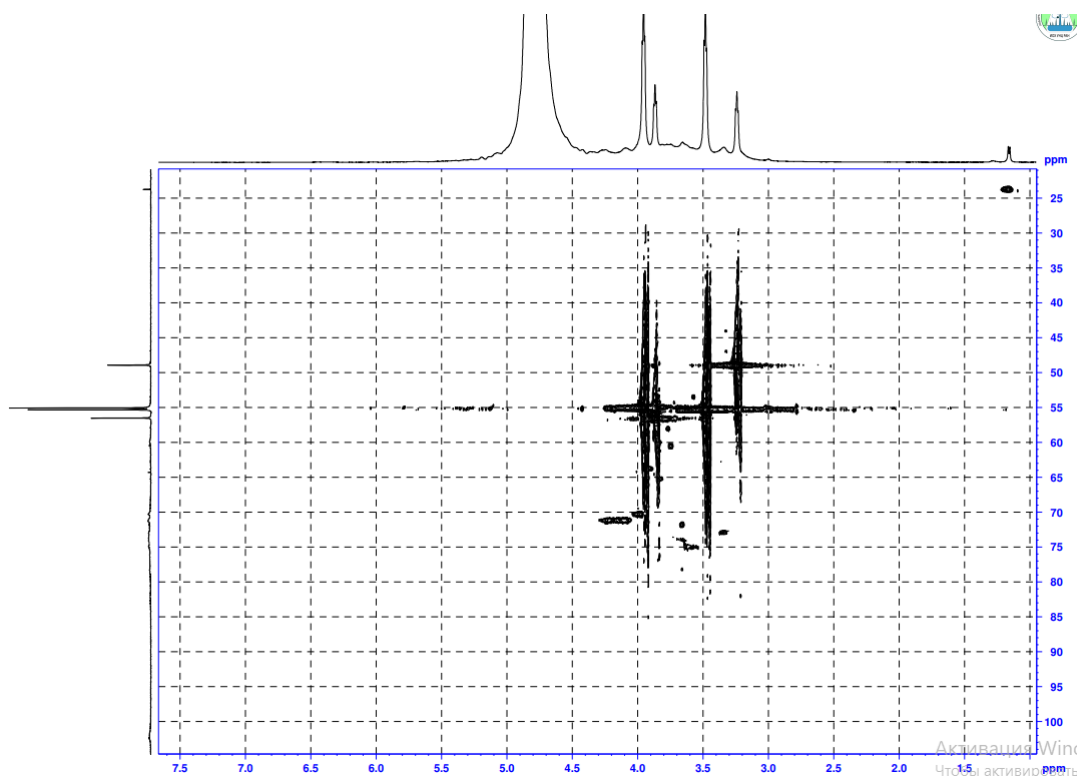


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H , ^{13}C -HSQC триэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы **5**.

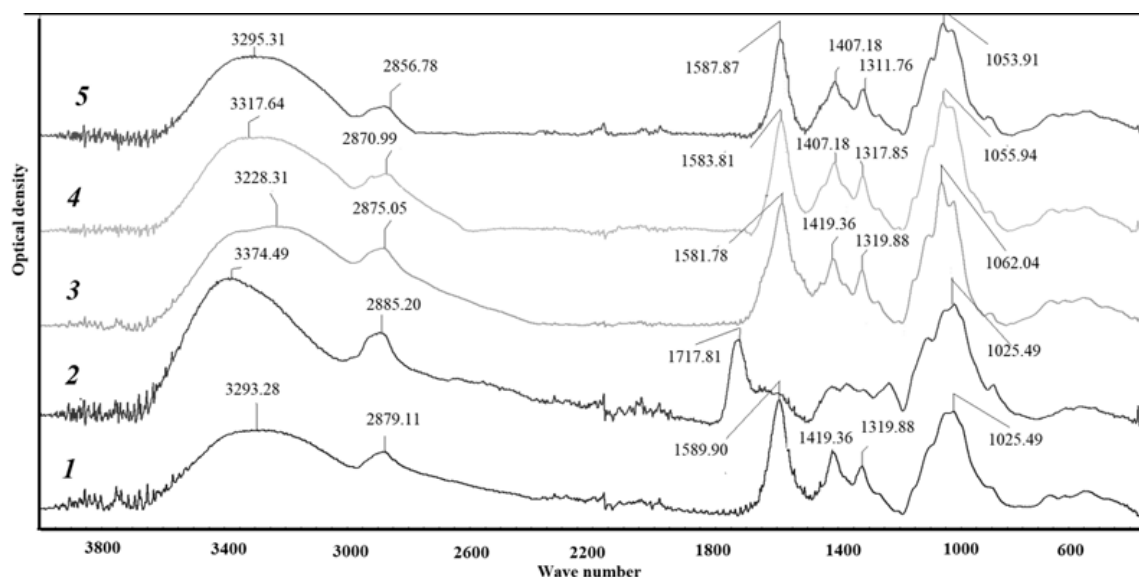


Рис. 2. ИК-спектры полисахаридов 1–5.

тике добычи нефти для предупреждения солеобразования широкое применение находит химический метод ингибирования с использованием фосфорсодержащих нефтепромысловых реагентов и органических полимеров ^{1–3}, недостаткам которых можно отнести малую термическую стойкость, чувствительность к содержанию ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и высокую токсичность.

Известно, что NaKMЦ может образовывать достаточно устойчивые и малорастворимые комплексы с ионом Ca^{2+} ¹⁶. Поэтому, предположив, что соли КМЦ с моноэтаноламинами также могут препятствовать процессам агрегации и агломерации кристаллов CaCO_3 из пересыщенных водных растворов и ингибировать солеотложение, мы изучили их влияние на процесс кристаллизации CaCO_3 .

Исследование солей КМЦ с этаноламинами **3–5**, как ингибиторов солеотложений, методом капиллярного тестирования при температуре 80 °С показало, что при концентрации 10–30 мг/л реагенты ингибируют процессы солеотложения CaCO_3 и их эффективность составляет 53–80 % (рис. 3, табл. 1).

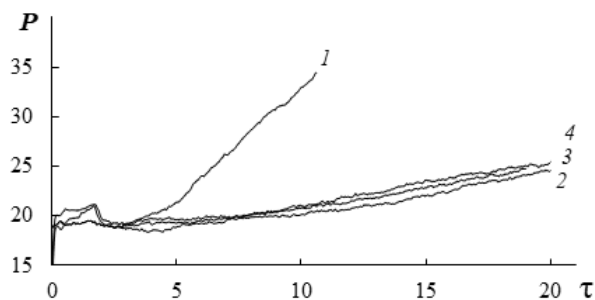


Рис. 3. Влияние полисахарида **3** на процесс солеотложения CaCO_3 (при 80 °С) при его концентрациях: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50 мг/л; P – давление (кПа), τ – время (мин).

Эффективность ингибирования кристаллизации карбоната кальция при концентрации полисахаридов 10 мг/л снижается в ряду моноэтаноламмонийная **3**, диэтаноламмонийная **4**, триэтаноламмонийная **5** и натриевая соль КМЦ ¹. Следует отметить, что моноэтаноламмонийная соль КМЦ **3** по эффективности ингибирования в 2 раза превосходит NaKMЦ .

Таблица 1
Эффективность ингибирования CaCO_3 полисахаридами **1, 3–5**.

Полисахарид	Концентрация, мг/л		
	10	30	50
1	42	74	70
3	80	77	75
4	60	62	62
5	53	53	26

Полученные с помощью лазерного дифракционного анализатора данные по размерам образующихся кристаллов CaCO_3 показали, что в присутствии синтезированных аммонийных солей наблюдается уменьшение среднего размера кристаллов с 49.6 до 15.4–20.2 мкм.

Таким образом, взаимодействием этаноламинов с карбоксиметилцеллюлозой получены аммониевые соли КМЦ, которые концентрациях 10–30 мг/л с высокой эффективностью ингибируют процесс солеотложения CaCO_3 .

Экспериментальная часть

В работе использовали натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы **1** (Aldrich) с молекулярной массой 90 тыс., степень замещения 0.7; моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин (Aldrich); соли CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , NaHCO_3 квалификации «ч.д.а.» (Химреактивснаб).

Влияние производных КМЦ на процесс ингибирования кристаллизации карбоната кальция проводили на модели минеральной воды типичной для месторождений Западной Сибири следующего ионного состав: Ca^{2+} – 250.8, Mg^{2+} – 85.3, Na^+ – 3120.2, Cl^- – 4492.1, HCO_3^- – 1720.5 мг/л (МПВ – модель пластовой воды Приобского месторождения).

Спектральные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре *Bruker Avance-III 500* [с рабочими частотами 500.13 (^1H), 125.47 (^{13}C)] с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом PABBO при постоянной температуре образца 298 К в D_2O , внутренний стандарт Me_4Si . ИК спектры снимали на спектрометре Фурье «*Nicolet iS 10*» с математическим обеспечением «*OMNIC*» в интервале частот 400–4000 см^{-1} . Температуры плавления определяли на приборе «*STUART SMP10*». Данные элементного анализа получали на СННС-анализаторе *Euro EA3000 HEKAtech GmbH*. Размеры образующихся кристаллов CaCO_3 регистрировали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц *Analysette 22 NanoTec plus*.

Эффективность полисахаридов **1**, **3–5** в качестве ингибиторов солеотложения определяли при температуре 80 °С и концентрациях 10, 30 и 50 мг/л методом, основанным на блокировании стального капилляра, образующимися кристаллами карбоната кальция. Модель пластовой воды, содержащей ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- и HCO_3^- прокачивали со скоростью 1 мл/мин через капилляр из нержавеющей стали длиной 2,5 м и внутренним диаметром 1 мм и фиксировали динамику перепада давления в капилляре, вызванную осаждением CaCO_3 .

Эффективность ингибирования определяли по формуле (1):

$$\text{Эд} = 100 \cdot (\Delta P_1 - \Delta P_2) / \Delta P_1 \quad (1)$$

где ΔP_1 – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ без полисахарида;

ΔP_2 – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ с полисахаридом.

Карбоксиметилцеллюлоза 2.

К 140 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 в 70%-ном растворе этанола ($\text{pH}=2-2.5$) добавляли 5.0 г натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы **1** и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 20 мин. Осадок отфильтровывали на фильтре «синяя лента», промывали 70% этиловым спиртом до отрицательного теста на сульфат ионы, сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 4.51 г (97%). Белое мелкокристаллическое вещество. Температура начала разложения 148–150 °С. Физико-химические характеристики соединения **2** соответствовали литературным данным ^{13,17}.

Общая методика взаимодействия карбоксиметилцеллюлозы 2 с этаноламинами.

К суспензии 1 г КМЦ в 40 мл дистиллированной воды в трехгорлой колбе объемом 100 мл добавили этаноламин из расчета 2 моль на одну карбоксильную группу и перемешивали в течение 5 ч при температуре 80 °С. Высаживали изопропиловым спиртом, выпавший твердый продукт отфильтровывали и промывали на фильтре Шотта изопропиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Моноэтаноламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы (3).

Из 1 г КМЦ и 0.422 (6.9 ммоль) моноэтаноламина получили 1.034 г (85%). Кристаллическое вещество белого цвета, желтеющее при 140–145 °С и обугливающееся при 200 °С. Найдено (%): С, 35.55; Н, 6.75; N, 3.0. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1062, 1320, 1419, 1582, 2875, 2900–3650 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.99 т (2Н, NCH_2C), 3.67 т (2Н, OCH_2), 3.5–4.3 м (глюкозный фрагмент, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 41.33 (CH_2N); 57.73 (CH_2OH); 59.91 (C-7); 62.75 (C-7'); 70.35 (C-6); 71.21 (C-6'); 72.98–83.08 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-2', C-3', C-4', C-5'); 101.6, 102.32 (C-1, C-1'); 177.85, 178.82 (C-8, C-8').

Диэтаноламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы (4).

Из 1 г Н-КМЦ и 0.727 (6.9 ммоль) диэтаноламина получили 1.222 г (89%). Кристаллическое вещество белого цвета, желтеющее при 140–145 °С и обугливающееся при 200 °С. Найдено (%): С, 38.3; Н, 6.15; N, 2.8. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1056, 1355, 1318, 1407, 1584, 2871, 2900–3650 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.14 т (4Н, NCH_2C), 3.77 т (4Н, OCH_2), 3.2–4.18 м (глюкозный фрагмент, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 48.94 (CH_2N); 56.54 (CH_2OH); 59.88 (C-7); 62.80 (C-7');

70.36 (C-6'); 71.26 (C-6); 73.01 (C-5'); 73.65 - 83.13 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-2', C-3', C-4'); 102.12, 102.28 (C-1, C-1'); 177.84, 178.78 (C-8, C-8').

Триэтаноламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы (5).

Из 1 г Н-КМЦ и 1.033 (6.9 ммоль) триэтанолamina получили 1.414 г (93%). Кристаллическое вещество белого цвета, желтеющее при 140–145 °С и обугливающееся при 200 °С. Найдено (%): С, 39.1; Н, 6.05; N, 2.65. ИК

спектр, ν , см⁻¹: 1054, 1312, 1407, 1588, 2857, 2900–3650 (ОН). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 3.24 т (4Н, NCH₂C), 3.48 т (2Н, NCH₂C), 3.86 т (4Н, OCH₂), 3.95 т (2Н, OCH₂), 3.2–4.18 м (глюкозный фрагмент, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 48.95 (CH₂N); 56.54 (CH₂OH); 59.97 (C-7); 62.75 (C-7'); 70.32 (C-6'); 71.21 (C-6); 72.99 - 83.08 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-2', C-3', C-4', C-5'); 102.06, 102.37 (C-1, C-1'); 177.79, 178.80 (C-8, C-8').

Литература

1. Fink J. Oil Field Chemicals.— Gulf Professional Publishing, 2003.— 495 p.
2. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство.— Владивосток: Дальнаука, 2011.— 288 с.
3. Волошин А.И., Гусаков В.Н., Фахреева А.В., Докичев В.А. Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче // Нефтепромысловое дело.— 2018.— №11.— С.60-72.
4. Фахреева А.В., Гусаков В.Н., Волошин А.И., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А. О влиянии натрий- карбоксиметилцеллюлозы на ингибирование солеотложения карбоната и сульфата кальция // ЖПХ.— 2016.— Т.89, №12.— С.1541-1545.
5. Докичев В.А., Фахреева А.В., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Ишмиyarov Э.Р., Грабовский С.А. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы как базовый реагент для создания линейки «зеленых» нефтепромысловых реагентов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса.— 2018.— №5.— С. 43-48.
6. Ишмуратов Ф.Г., Рахимова Н.Т., Ишмиyarov Э.Р., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А. Новый «зеленый» полисахаридный ингибитор газогидратообразования на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // ЖПХ.— 2018.— Т.91, №4.— С.584-587.
7. Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Musin F.F., Telin A.G., Dokichev V.A. Carboxymethylcellulose sodium salt — effective «green» reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.— 2019.— V.525, no.012050.
8. Xu Z., Zhao Y., Wang J., Chang H. Inhibition of calcium carbonate fouling on heat transfer surface using sodium carboxymethyl cellulose // Applied Thermal Engineering.— 2018.— V.148.— Pp.1074-1080.
9. Sastri V.S. Green corrosion inhibitors: theory and practice.— Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.— 328 p.
10. Kesavan D., Gopiraman M., Et. Sulochana N. Green inhibitors for corrosion of metals: a review // Chemical Science Review and Letters.— 2012.— V.1.— Pp.1-8.

References

1. Fink J. [Oil Field Chemicals]. Gulf Professional Publishing, 2003, 495 p.
2. Markin A. N., Nizamov R. E., Sukhoverkhov S. V. *Neftpromyslovaya khimiya: prakticheskoe rukovodstvo* [Oilfield chemistry: a practical guide]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2011, 288 p.
3. Voloshin A.I., Gusakov V.N., Fakhreeva A.V., Dokichev V.A. *Ingibitory dlya predotvrashcheniya soletlozheniya v nefte dobyche* [Scaling prevention inhibitors in oil production] *Neftpromislovoe delo* [Oil field], 2018, no.11, pp.60-72. doi: 10.30713/0207-2351- 2018-11-60-72.
4. Fakhreeva A.V., Gusakov V.N., Voloshin A.I., Tomilov Y.V., Nifant'ev N.E., Dokichev V.A. [Effect of sodium-carboxymethylcellulose on inhibition of scaling by calcium carbonate and sulfate] *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no.12, pp1955-1959. doi:10.1134/s1070427216120053.
5. Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Ishmiyarov E.R., Grabovsky S.A. *Natriyevaya sol' karboksimetilsellyulozy kak bazovyy reagent dlya sozdaniya lineyki «zelenykh» neftepromyslovykh reagentov* [Natrium salt of carboxymethyl cellulose as a basic reagent for creating a line of "green" oilfield reagents]. *Oborudovaniye i tekhnologii dlya neftegazovogo kompleksa* [Equipment and technologies for oil and gas complex], 2018, no.5, pp.43-48. doi: 10.30713/1999-6934-2018-5-43-48.
6. Ishmuratov F.G., Rakhimova N.T., Ishmiyarov E.R., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Tomilov Y.V., Nifant'yev N.E. Dokichev V.A. [New «Green» Polysaccharidal Inhibitor of Gas Hydrate Formation on the Basis of Carboxymethylcellulose Sodium Salt]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol.91, no.4, pp.653-656. doi:10.1134/s1070427218040183.
7. Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Musin F.F., Telin A.G., Dokichev V.A. [Carboxymethylcellulose sodium salt — effective «green» reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol.525, no.012050. doi: 10.1088/1757-899x/525/1/012050.
8. Xu Z., Zhao Y., Wang J., Chang H. [Inhibition of calcium carbonate fouling on heat transfer surface using sodium carboxymethyl cellulose] *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol.148,

11. Fraser-Reld B.O., Tatsuta K., Thlem J. et al. Glycoscience. Chemistry and Chemical Biology.— Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.— 2946 p.
12. Pettignano A., Charlot A., Fleury E. Carboxyl-functionalized derivatives of carboxymethyl cellulose: towards advanced biomedical applications // *Polymer Reviews*.— 2019.— V.59, is.3.— Pp.510-560.
13. Heinze T., Koschella A. Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch — A Review // *Macromolecular Symposia*.— 2005.— V.223, №1.— Pp.13-40.
14. European Patent № 0170053 B1. Quaternary ammonium salts of carboxymethylcellulose / Namikoshi H., Ohmiya T. // 1985.
15. Patent US №4 617 385. Quaternary ammonium salts of carboxymethylcellulose / Namikoshi H., Ohmiya T. // 1986.
16. Алексеев Ю.Е., Гарновский А.Д., Жданов Ю.А. Комплексы природных углеводов с катионами металлов // *Успехи химии*.— 1998.— Т.67.— С.723-744.
17. Kono H., Yunoki S., Shikano T., Fujiwara M., Erata T., Takai, M. CP/MAS 13C NMR Study of Cellulose and Cellulose Derivatives. 1. Complete Assignment of the CP/MAS 13C NMR Spectrum of the Native Cellulose // *Journal of the American Chemical Society*.— 2002.— V.124, №25.— Pp.7506-7511.
9. Sastri V. S. [Green corrosion inhibitors: theory and practice]. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons Inc., 2011, 328 p.
10. Kesavan D., Gopiraman M., Et. Sulochana N. [Green inhibitors for corrosion of metals: a review]. *Chemical Science Review and Letters*, 2012, vol.1, pp.1-8.
11. Fraser-Reld B.O., Tatsuta K., Thlem J. et al. [Glycoscience. Chemistry and Chemical Biology]. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2008, 2946 p.
12. Pettignano A., Charlot A., Fleury E. [Carboxyl-functionalized derivatives of carboxymethyl cellulose: towards advanced biomedical applications]. *Polymer Reviews*, 2019, vol.59, is.3, pp.510-560. doi:10.1080/15583724.2019.1579226.
13. Heinze T., Koschella A. [Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch — A Review] *Macromolecular Symposia*, 2005, vol.223, no.1, pp.13-40. doi: 10.1002/masy.200550502.
14. Namikoshi H., Ohmiya T. [Quaternary ammonium salts of carboxymethylcellulose]. European Patent, no.0170053 B1, 1985.
15. Namikoshi H., Ohmiya T. [Quaternary ammonium salts of carboxymethylcellulose]. Patent US, no.4617385, 1986.
16. Alekseev Y.E., Garnovskii A.D., Zhdanov Y.A. [Complexes of natural carbohydrates with metal cations]. *Russian Chemical Reviews*, 1998, vol.67, no.8, pp. 649-669. doi:10.1070/rc1998v067n08abeh000343.
17. Kono H., Yunoki S., Shikano T., Fujiwara M., Erata T., Takai, M. [CP/MAS 13C NMR Study of Cellulose and Cellulose Derivatives. 1. Complete Assignment of the CP/MAS 13C NMR Spectrum of the Native Cellulose]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, vol.124, no.25, pp.7506-7511. doi: 10.1021/ja010704o.