

УДК 678.045+532.516

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ГИДРОФОБНО-АССОЦИАТИВНЫЙ ПОЛИМЕР ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ ГИДРОРАЗРЫВА С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЗАГУСТИТЕЛЯ

© 2020 г. Yang Shao¹, Jincheng Mao¹, *, Bo Yang¹, **, Jinzhou Zhao¹, Xiaojiang Yang¹

¹State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500 P. R. China

*E-mail: yangboswpu@qq.com

Поступила в редакцию 11.08.2018 г.

После доработки 13.02.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Гидрофобно-ассоциативный полимер широко используется в качестве жидкостей для гидроразрыва, но его стоимость зачастую значительно выше, чем природных полимеров. В работе представлен четвертичный полимер АМ/АА/NVP/MAO-12DAM (AANM), использование которого в процессе гидроразрыва пласта дешевле по сравнению с аналогами. Включение N-винил-2-пирролидона (N-ВПР) в структуру полимера улучшает его термостойкость. Результаты испытаний на реологические свойства и вязкоупругость показали, что жидкости с более низкой концентрацией AANM в отсутствие какого-либо сшивающего агента обладают лучшими характеристиками, чем гуаровая смола с сшивающим агентом. Соответственно, мы предполагаем, что AANM может выступать как более экономичный загуститель жидкости для гидроразрыва, чем гуаровая смола.

Ключевые слова: гидрофобно-ассоциативные полимеры, жидкости для гидроразрыва, загуститель

DOI: 10.31857/S0028242120020112

При добыче ископаемых гидроразрыв пласта (ГРП) осуществляется посредством гидравлического воздействия на пласт для создания трещин, вследствие чего увеличивается объем добычи углеродных ископаемых из нефтяных и газовых скважин. Критическую роль в процессе ГРП играет жидкость для гидроразрыва. Необходимо, чтобы она обладала достаточными характеристиками по вязкости. В состав жидкости для гидроразрыва входит расклинивающий агент, который перемещается в потоке жидкости и закрепляется в пространстве трещины, благодаря чему трещина становится устойчива к нагрузкам и сохраняет высокую проницаемость. В качестве загустителей жидкостей для гидроразрыва применяют гуаровую смолу, поверхностно-активное вещество и модифицированный полиакриламид. Гуаровая смола относится к природным полимерам, обладает хорошей способностью к загущению, она биоразлагаема и биосовместима. Гуаровая смола производится посредством переработки растений, вследствие чего ее производство не стабильно и сильно зависит от природных факторов. Кроме того, в процессе эксплуатации гуаровой смолы образуется большое количество остатков, которые наносят колоссальный вред пластовому резервуару [1].

Вязкоупругое поверхностно-активное вещество (ПАВ) относится к низкомолекулярным загустителям, в процессе ГРП носит название “чистая жидкость для гидроразрыва”. Вязкоупругое ПАВ не наносит вред пластовому резервуару, но дозировка вещества составляет от 3 до 5 мас. %, что примерено в 10 раз выше концентраций других загустителей [2]. Высокая концентрация вязкоупругого ПАВ в значительной степени увеличивает стоимость освоения скважин, тем самым ограничивает возможность его широкого применения. Модифицированный полиакриламид представляет собой искусственно синтезированный полимер. В процессе ГРП дозировка полиакриламида ниже, чем у ПАВ, и при эксплуатации он наносит меньший вред пластовому резервуару по сравнению с гуаровой смолой. Также производство полиакриламида довольно универсальное и может подстраиваться под различные требования [3]. Благодаря своим свойствам полиакриламид широко применяется в процессе ГРП, особенно при высокотемпературном освоении месторождений. Концентрация полиакриламида в жидкостях для гидроразрыва соизмерима с концентрацией гуаровой смолы, но стоимость производства полиакриламида выше, что ограничивает диапазон его применения. В

связи с этим гуаровая смола остается самым популярным продуктом на рынке загустителей жидкостей для гидроразрыва.

Стоимость синтетических жидкостей для гидроразрыва снижают за счет улучшения характеристик по производительности сшивающего агента. Legemah M. и др. предложили новый высокоэффективный сшиватель для жидкостей гидроразрыва с присутствием бора и с низкой концентрацией полимера [4]. При использовании данного сшивателя характеристики по производительности жидкостей для гидроразрыва не изменяются после 20% эксплуатации при 93–121°C. Авторы [5] разработали наносшиватель с аминоксодержащим полимерным покрытием, который позволяет жидкостной системе работать при пониженных концентрациях полимера (2.5–4.5 г/л) по сравнению с коммерческими аналогами (5.0–8.7 г/л), в диапазоне температур 176–205°C. Благодаря данным исследованиям, концентрация полимера в системе была значительно снижена, но стоимость сшивающего агента увеличилась.

В последние годы на месторождениях используют гидрофобные ассоциативные водорастворимые полимеры (ГАВРП) в качестве загустителей жидкости для гидроразрыва пласта. Вязкостные характеристики жидкости увеличиваются за счет образования трехмерной сетчатой полимерной структуры в водном растворе посредством агрегации гидрофобных разветвленных цепей [3, 6], вследствие чего присутствие ГАВРП обеспечивает необходимую вязкость раствора для транспортировки песчаной породы без сшивателя. Несмотря на это, показатели стоимости процесса не изменяются по сравнению с натуральными полимерными аналогами, таким как гуаровая смола.

В работе представлен новый гидрофобно-ассоциативный полимер, присутствие которого снижает стоимость процесса за счет снижения концентрации загустителя при приготовлении жидкости для гидроразрыва. В процессе синтеза термостойкий мономер вводили в структуру молекулы полимера для улучшения характеристик по термостойкости. Также в боковую цепь вводили гидрофобный мономер соли четвертичного аммония для образования гидрофобного блока с высокой гидрофобностью. Чтобы получить полимер с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) и стабильными характеристиками, применялся процесс синтеза RAFT [7, 8]. В итоге разработан гидрофобно-модифицированный полиакриламидный загуститель с высоким показателем по термостойкости, дозировка которого в процессе ГРП значительно ниже по сравнению с аналогами. Эксплуатационные характеристики полимера полностью соответствуют отраслевым стандартам: диапазон температур 90–120°C, дозировка загустителя составляет 0.2–0.3 мас. % при от-

сутствии какого-либо сшивателя. Из предварительных аналитических данных следует, что при использовании данного полимера в процессе ГРП стоимость технологии уменьшится за счет низкой дозировки загустителя и отсутствия сшивающего агента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Акриламид (АМ), акриловая кислота (АА) и персульфат аммония (АPS) приобретены у корпорации химических реагентов Chengdu Kelong (Китай). Дигидрат формальдегидсульфоксилата натрия (NaFS) и N-винил-2-пирролидон (N-ВПП) приобретены у Best-reagent (Китай). N-(3-метакриламидопропил)-N,N-диметилдодекан-1-амин (MAO-12DMA) получали в лаборатории и использовали в качестве гидрофобного функционального мономера. Агент передачи цепи РАМ10-Х1 приготовлен в соответствии с методикой, указанной в литературе [9]. Все химические вещества и реагенты были аналитически чистыми и использовались напрямую без дополнительной очистки.

Синтез ассоциативного полимера. АА (2.75 г, 38.2 ммоль) и NaOH (1.53 г, 38.2 ммоль) вводили в химический стакан, pH раствора около 6–7. Далее, АМ (10.13 г, 142.5 ммоль), N-ВПП (1.06 г, 9.5 ммоль), катионный мономер четвертичного аммония MAO-12DMA (0.24 г, 0.6 ммоль) и агент передачи цепи РАМ10-Х1 (0.2 мл, раствор 0.2 мас. %) смешивали и растворяли в 28.0 мл дистиллированной воды. После этого добавляли инициатор АPS (1 мл, раствор 0.2 мас. %) и NaFS (1 мл, раствор 0.2 мас. %). Реакция проходила при комнатной температуре (25°C). Целевой продукт, который представляет собой молочно-светлый гель, получили через 4 ч. Гель разрезали и промывали 3 раза этанолом, сушили в вакуумной печи и измельчили до мелких частиц. Молекулярная структура полимера представлена рис. 1.

Характеристика и оценка. Спектры ¹H ЯМР получали с помощью ЯМР-спектрометра Bruker 400MHz (AVANCE III HD 400). Раствор ААНМ с концентрацией 1 мг/мл готовили в D₂O и измеряли при 25°C.

Характеристическую вязкость ААНМ определяли с помощью вискозиметра Ubbelohde (0.55 мм). Измерения проводили на водяной бане при 25°C.

Реологические измерения осуществляли в основном в соответствии с методиками SY/T5107-2005. Реологические свойства и вязкоупругость определяли с помощью реометра Rheostess-6000. Реологию раствора полимера определяли в интервале температур 20–130°C: температуру увеличивали с 30°C до заданной температуры в течение 20 мин при постоянной скорости сдвига 170 с⁻¹.

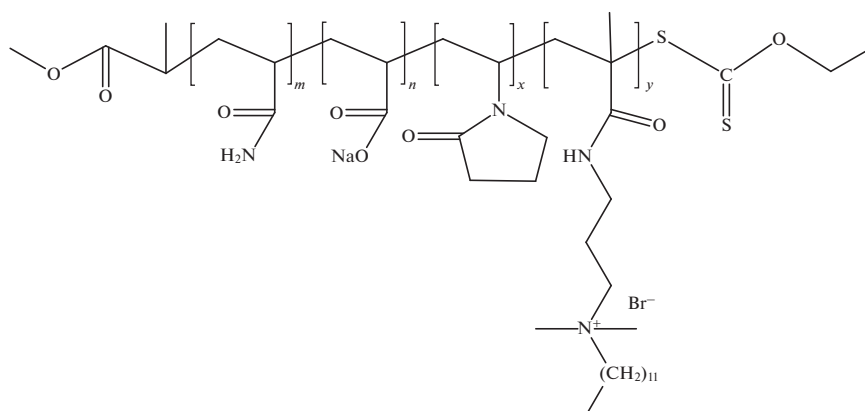


Рис. 1. Молекулярная структура полимера (AANM), синтезированного в данной работе.

Каждое испытание проводилось в течение часа при заданных параметрах. Испытания на вязкоупругость проводили в диапазоне деформации 10^{-1} – 10^3 Па, а диапазон частот составлял 0.1–10 Гц.

Измерение повреждения активной зоны, разрушающей гель жидкости. Образец керна (песчаник Паркера, диаметр 1.0 дюйм, длина 1.8 дюйма) нагревали при 800°C в течение 1 ч, затем дегазировали вакуумным насосом в течение 2 ч и насыщали стандартным рассолом в течение 24 ч. Начальную проницаемость измеряли при 30°C со стандартным рассолом при скорости потока $2\text{ см}^3/\text{мин}$. Разрушающую гель жидкость вводили с противоположного направления в течение 0.5 ч при давлении 8 МПа при комнатной температуре. Далее, восстановленную проницаемость измеряли способом начального измерения проницаемости.

Все растворы полимера готовили путем полного растворения полимерных порошков в дистиллированной воде при механическом перемешивании. Растворы образцов до проведения реологических испытаний были гомогенными и не содержали пузырьков газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Характеристика AANM. Спектры ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O) полимера AANM представлены на рис. 2, распределение пиков приведено в табл. 1. Все пики хорошо идентифицированы, это указывает на то, что синтез полимера прошел успешно.

Определение характеристической вязкости. Измерение молекулярной массы полимера в классическом варианте осуществляется посредством определения характеристической вязкости вещества. В уравнении Марка–Хаувинка представлена зависимость между характеристической вязкостью и молекулярной массой полимера [10]. Характеристическую вязкость раствора AANM

определяли при комнатной температуре при начальной концентрации 1000 мг/л.

Зависимости η_{sp}/C и $\ln\eta_r/C$ от C в 1000 мг/л растворе AANM, содержащем 50% формамида и 0.2 моль/л NaCl, представлены на рис. 3. Численное значение, выраженное продольным перехватом из подобранной линейной кривой, показало, что характеристическая вязкость AANM составляет 1770 мл/г. Средневесовую молекулярную массу AANM рассчитывали по формуле:

$$[\eta] = KM^\alpha.$$

В уравнении K (мл/г) и α (безразмерная величина) – параметры Марка–Хаувинка (поскольку основным компонентом AANM является полиакриламид, значения K и α совпадают со значениями параметров для полиакриламида: $K = 0.182$, $\alpha = 0.586$ [11]). M – средневесовая молекулярная масса полимера [12].

Расчет показал, что средневесовая молекулярная масса AANM составляет 639×10^4 г/моль.

Реологический анализ. Зависимость температуры от вязкости раствора AANM с различными

Таблица 1. Распределение пиков для функциональной группы AANM

Характерный сигнал	ppm	Распределение
a, l	0.8–0.9	– CH_3
b, i	1.3–1.8	– CH_2 –
c	3.2	– $\text{NH}-\text{CH}_2$ –
d	3.3	– $\text{O}-\text{CH}_2$ –
e	3.5	– NH –
f	3.8	– OCH_3
g	2.3	– COCH
h	2.1	– CH
j, k	1.1–1.2	– CHCH_3

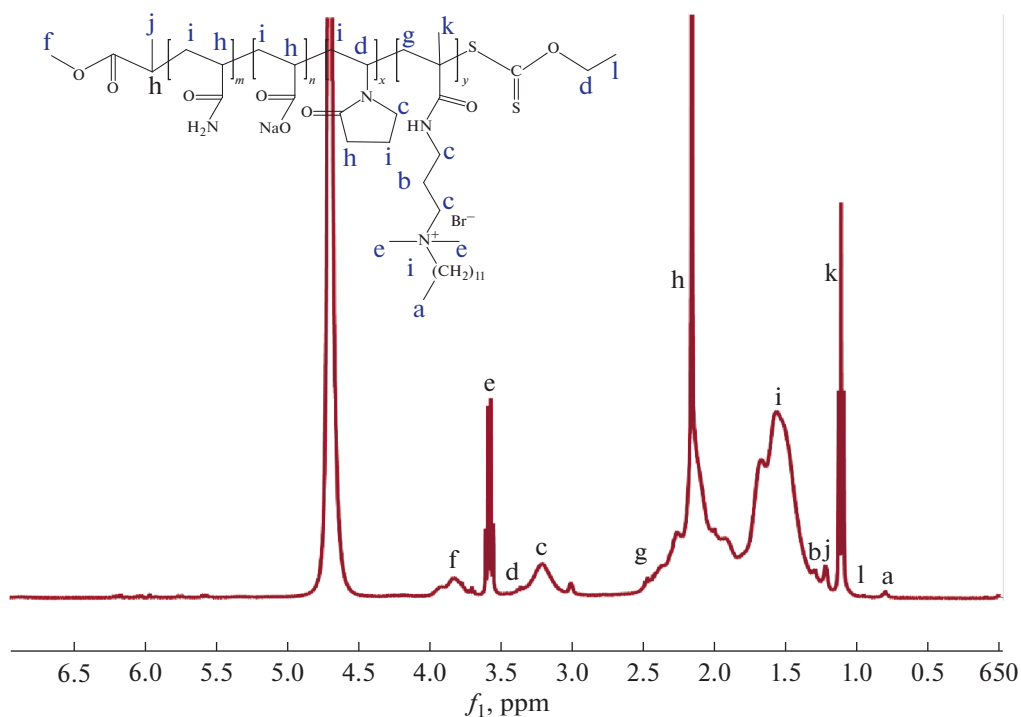


Рис. 2. ¹H ЯМР-спектры AANM с D₂O в качестве растворителя.

концентрациями представлена на рис. 4. Жидкость для гидроразрыва с концентрацией AANM 0.1 мас. % не соответствует требованиям, предъявляемым к соответствующим жидкостям (более 50 мПа с при 170 с⁻¹) [13]. Для раствора с концентрацией полимера 0.2 мас. % вязкость составляет более 50 мПа с при 130°С. При концентрации полимера 0.4 мас. % вязкость достигает 100 мПа с при 130°С.

По механизму образования гидрофобно-ассоциативный полимер схож с вязкоупругим ПАВ. Структура сети формируется в процессе объединения гидрофобной цепи. Следовательно, приемлемость ассоциативной гидрофобной полимерной жидкости может быть оценена по требованиям, применяемым в стандартах для вязкоупругих ПАВ, в которых минимальная вязкость жидкости для гидроразрыва составляет 20 мПа с [13]. Исследование Luo P. и др. показали, что минимальная вязкость жидкостей для гидроразрыва на основе гидрофобно-ассоциативного полимера составляет 30 мПа с; это объясняется более высокой эластичностью гидрофобно-ассоциированных полимерных жидкостей по сравнению с традиционными жидкостями для гидроразрыва [14]. По своим характеристикам жидкость для гидроразрыва с концентрацией AANM 0.1 мас. % удовлетворяет требованиям, представленным в стандартах. По сравнению с концентрацией вязкоупругих ПАВ (обычно 3–5 мас. %), у AANM имеются очевидные преимущества. В жидкостях для гидроразрыва, которые обладают наилучшими характеристиками, концентрация вязкоупругого ПАВ обычно составляет 5 и 6 мас. % в растворе KCl. Вязкость данных жидкостей составляет 100 мПа с в течение 60 мин при 110°С и 170 с⁻¹ [2]. Несмотря на то, что вязкоупругие ПАВ являются низкомолекулярными загустителями и в процессе эксплуатации не наносят вреда пластovому резервуару [15, 16], тот факт, что их кон-

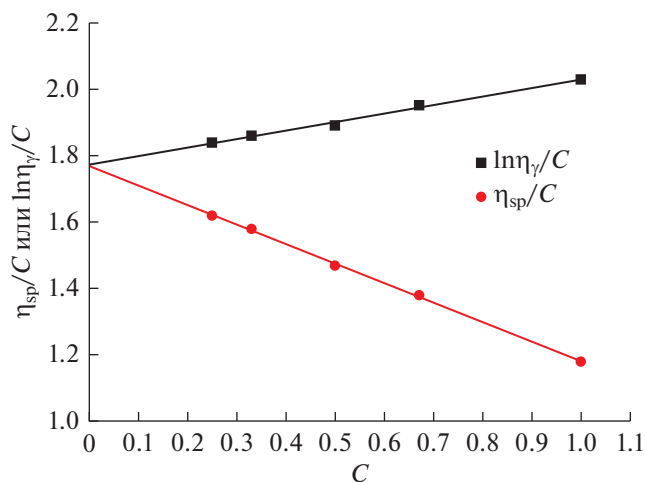


Рис. 3. Зависимости η_{sp}/C и ln η_{sp}/C в 1000 мг/л растворе AANM, содержащем 50 мас. % формамида и 0.2 моль/л NaCl.

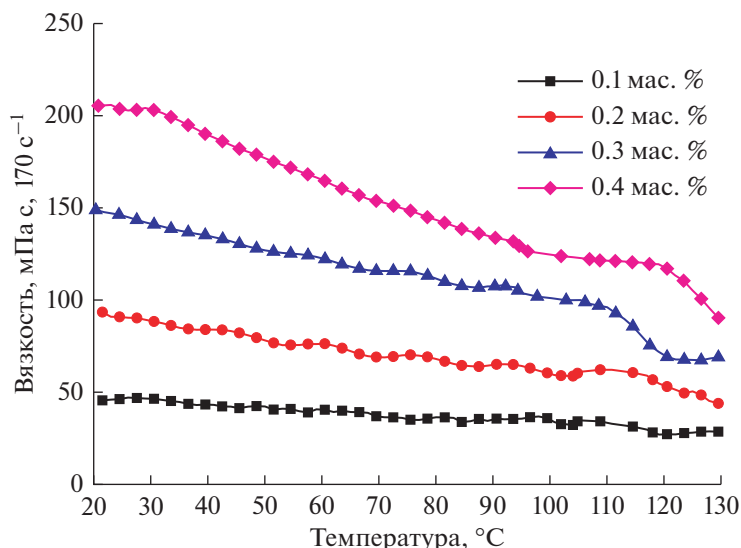


Рис. 4. Вязкость при 170 с^{-1} в зависимости от температуры жидкостей, приготовленных из ассоциативных полимеров AANM с различными концентрациями (изменение температуры $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

центрация в 10 раз превышает концентрацию полимерных загустителей, ограничивает область их применения.

Как уже говорилось, гуаровая смола широко применяется в качестве жидкости для гидроразрыва и стимуляции пласта, однако в процессе эксплуатации образует осадок, наносящий вред пластовому резервуару. Чтобы уменьшить этот негативный эффект, Williams J. и др. предложили жидкость для гидроразрыва с низкой концентрацией полимера, в которой характеристики улучшаются за счет производительности сшивающего агента [17]. Однако, несмотря на то, что в жидкости применялся новый сшивающий агент на основе бора, концентрация гуаровой смолы составила 0.3 мас. % при 110°C .

Результаты сравнения производительности гуаровой смолы и AANM показаны на рис. 5. Скорость сдвига составила 170 с^{-1} , температурный скачок от $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 95°C , после чего температуру поддерживали в течение 1 ч. Вязкость жидкости с концентрацией AANM 0.2 мас. % выше, чем у жидкости с концентрацией гуаровой смолы 0.4 мас. % и 0.3 мас. % сшивающего агента, при постоянной температуре. Концентрация AANM в жидкости в два раза ниже, чем концентрация гуаровой смолы, при отсутствии сшивающего агента. Следовательно, применение жидкостей с полимером AANM значительно дешевле по сравнению с аналогами.

Дальнейшие результаты испытаний показали (рис. 6), что вязкость раствора с 0.2 мас. % AANM поддерживается на уровне около 20 МПа·с, а раствора с 0.3 мас. % AANM — выше 60 МПа·с. Видно, что раствор с 0.3 мас. % AANM соответству-

ет требованиям, предъявляемым по стимуляции пласта при 120°C , следовательно, концентрация AANM также достаточно низкая и при высокой температуре.

Анализ на вязкоупругость проводили для того, чтобы оценить способность переноса фракций проппанта в жидкости с полимером AANM. Чтобы установить линейную вязкоупругую область для AANM и гуаровой смолы, анализ проводили в определенном диапазоне деформации. При давлении деформации 5 Па, AANM и гуаровая смола находятся в линейной вязкоупругой области. Жидкости для гидроразрыва испытывались в системе с конусными пластинами в диапазоне ча-

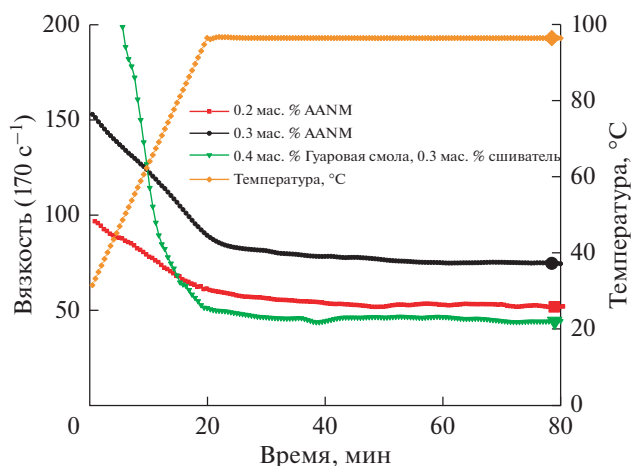


Рис. 5. Вязкость в зависимости от времени при постоянной скорости сдвига (170 с^{-1}) при 90°C (изменение температуры $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

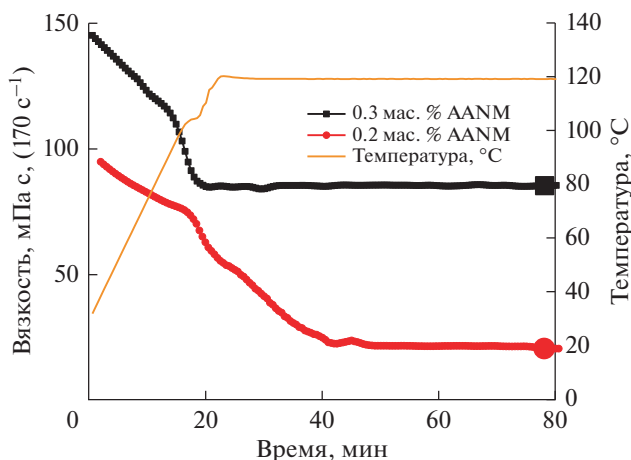


Рис. 6. Вязкость в зависимости от времени, концентрации AANM при постоянной скорости сдвига (170 с^{-1}) и нагреве до 120°C (изменение температуры $3^\circ\text{C}/\text{мин}$).

стот $0.1\text{--}10 \text{ Гц}$ и значении давления деформации 5 Па . Зависимость динамического модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') от частоты представлена на рис. 7. Если G' больше чем G'' , то раствор полимера является достаточно вязкоупругой жидкостью [18, 19]. Из результатов видно, что значения G' и G'' увеличиваются с увеличением частоты. На кривых, которые относятся к раствору полимера AANM, всплеск по увеличению значений G' и G'' более интенсивный. Следовательно, жидкость, приготовленная с AANM, более устойчива к сдвигу, чем гуаровая смола. Показатель вязкоупругости раствора с 0.2 мас. \% AANM

сопоставим по значению с раствором гуаровой смолы 0.4 мас. \% .

Измерение повреждения активной зоны разрушающей гель жидкости. Испытания с воронкообразным потоком проводились для измерения повреждения разрушающей гель жидкости. Гелеобразную жидкость размельчали в герметичном контейнере до 2000 rpm в течение 3 ч при 90°C . Остаточная вязкость для растворов AANM и гуаровой смолы составила 3.5 и 3.8 мПа·с соответственно. Данные показатели соответствуют требованиям, предъявляемым в стандартах для разрушающей жидкости ($<5 \text{ мПа·с}$). Начальная проницаемость и остаточная проницаемость испытанных жидкостей приведены в табл. 2. Результаты показывают, что повреждение активной зоны жидкостной системы AANM (15.1%) ниже, чем у гуаровой смолы (28.2%). Следовательно, гидрофобно-ассоциативная полимерная жидкость для гидроразрыва повреждена в значительной степени меньше.

Таким образом, для того чтобы получить недорогой полимер для процесса ГРП, в работе снижали концентрацию загустителя жидкости для гидроразрыва и исключали присутствие сшивающего агента. Полученный раствор с низкой концентрацией полимера AANM продемонстрировал хорошие эксплуатационные характеристики. В сравнении с природным полимером (гуаровая смола) концентрация AANM без сшивающего агента уменьшена на 50 мас. \% . Вязкость жидкости для гидроразрыва с 0.2 мас. \% AANM оставалась более 50 мПа·с , после сдвига в течение 1 ч при 170 с^{-1} и 90°C также вязкость оставалась более 50 мПа·с при 120°C , когда концентрация AANM составляла 0.3 мас. \% . По своим характе-

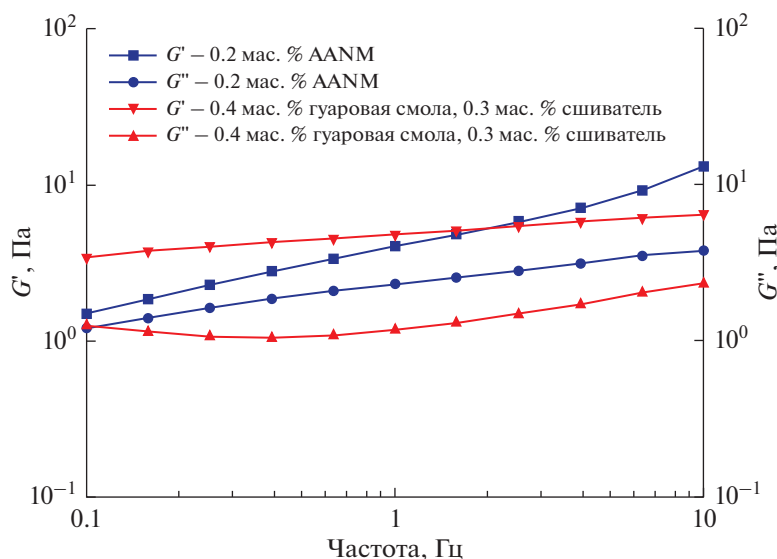


Рис. 7. Зависимость динамического модуля упругости G' и модуля потерь G'' от частоты.

Таблица 2. Результаты испытаний на повреждение активной зоны разрушающей гелевой жидкости

Наименование образцов	Начальная проницаемость, 10^{-3} мкм ²	Остаточная проницаемость, 10^{-3} мкм ²	Степень деструкции, %
0.2 мас. % ААНМ	24.3	20.6	15.1
0.3 мас. % гуаровой смолы	32.8	22.8	28.2

ристикам синтетический полимер ААНМ значительно лучше, чем природный – гуаровая смола. При использовании ААНМ в качестве загустителя жидкости для гидроразрыва в процессе ГРП требуется вдвое меньшая концентрация вещества по сравнению с гуаровой смолой при идентичных показателях по производительности и отсутствию сшивающего агента. Данные преимущества делают ААНМ более конкурентоспособным на рынке загустителей по сравнению с аналогами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование частично поддержано Sichuan Youth Science & Technology Foundation (2017JQ0010), National High Technology Research & Development Program (2016ZX05053), Key Fund Project of Educational Commission of Sichuan Province (16CZ0008), Explorative Project Fund (G201601) of State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation (Southwest Petroleum University), the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (51490653) and 973 Program (2013CB228004).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Jingcheng Mao <https://orcid.org/0000-0003-0301-1322>

Bo Yang <https://orcid.org/0000-0003-3659-3621>

Jin Zhou Zhao <https://orcid.org/0000-0003-1686-1828>

Xiaojiang Yang <http://orcid.org/0000-0003-3215-1244>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma X., Wang Z., Da Q., Cheng M., Yao C., Lei G. // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. P. 7894.
2. Mao J., Zhang H., Zhang W., Fan J., Zhang C., Zhao J. // *J. Ind. and Eng. Chem.* 2018. V. 60. P. 133.
3. Zhao Q., Zhao L., Ma C. // *Iranian Polymer J.* 2017. V. 26. P. 589.
4. Legemah M., Guerin M., Sun H., Qu Q. // *SPE J.* 2014. V. 19. P. 737.
5. Liang F., Al-Muntasheri G., Ow H., Cox J. // *SPE J.* 2017. V. 22. P. 622.
6. Ma Q., Shuler P.J., Aften C.W., Tang Y. // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 121. P. 69.
7. Zhao J., Yang B., Mao J., Zhang Y., Yang X., Zhang Z., Shao Y. // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. P. 3039.
8. Jung K., Boyer C., Zetterlund P.B. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 3965.
9. Al-Muntasheri G., Hussein I.A., Nasr-El-Din H.A., Amin M.B. // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2007. V. 55. P. 56.
10. Hiemenz P.C., Lodge T.P. *Polymer Chemistry*. M. Dekker, 1984.
11. Feng R.S., Guo Y.J., Zhang X.M., Li H.B., Yang H.M., Wei J. // *Acta Polymerica Sinica*. 2016. V. 5. P. 621.
12. Ward I.M., Klein P.G. *Polymer Physics*. John Wiley & Sons. Ltd, 2007.
13. General Technical Specifications of Fracturing Fluids; ICS 75.020 E 14; SY, SY/T 6376-2008; National Development and Reform Commission of China, SY/T 6376-2008.
14. Luo P., Guo Y., Liu T. // *Oil & Gas Geology*. 2007. V. 28. P. 511.
15. Luo M., Jia Z., Sun H., Liao L., Wen Q. // *Colloids Surf., A*. 2012. V. 395. P. 267.
16. Lv Q., Li Z., Li B., Li S., Sun Q. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 9468.
17. Williams N.J., Kelly P.A., Berard K.G., Dore E., Emery N.L., Williams C.F., Mukhopadhyay S. *SPE Int. Symp. and Exhibition on Formation Damage Control*, Louisiana. February 15-17, 2012.
18. Gouveia L.M., Paillet S., Khoukh A., Grassl B., Muller A.J. // *Colloids Surf., A*. 2008. V. 322. P. 211.
19. Castillo-Tejas J., Castrejon-Gonzalez O., Carro S., Gonzalez-Coronel V., Alvarado J.F.J., Manero O. // *Colloids Surf., A*. 2016. V. 491. P. 37.