УДК 678.674.027.3:66.095.2:577.114.7

ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СУЛЬФОНИРОВАНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ

Нурмонов Сувонкул Эрхонович,
Национальный университет Узбекистана, Ташкент
E-mail: nurmonov_se@mail.ru
Асранова Умидахон Хамиджон кизи
Андижанский государственный технический институт, Андижан, Узбекистан,
E-mail: asranovaumida23@gmail.com

Аннотация. В статье решается задача разработки методики управляемого синтеза термостабильного полимерного реагента для буровых растворов высокотемпературных скважин (HPHT) на основе модификации местного сырья – хлопковой целлюлозы. С целью преодоления импортозависимости и технологических ограничений традиционных производных целлюлозы (КМЦ, ПАЦ) исследован процесс её сульфонирования. Основное внимание уделено установлению количественных зависимостей между условиями синтеза и ключевым структурным параметром – степенью замещения (DS). Методом однофакторного эксперимента и математического планирования (ротатабельный план Box-Behnken) определены оптимальные параметры процесса: температура 72±2°C, концентрация $NaOH$ 8,5±0,3%, мольное отношение $NaHSO_3$: АГЗ 2,05:1, обеспечивающие получение сульфонированной целлюлозы (SCel) с воспроизводимой DS=0,42 и молекулярной массой ~135 кДа. Построена адекватная регрессионная модель (R^2=0,984), подтверждённая проверочным экспериментом. Разработанная методика позволяет целенаправленно синтезировать SCel с заданными свойствами, что создаёт основу для исследований корреляций «структура–функциональность» при создании отечественного термостойкого реагента.

Ключевые слова: хлопковая целлюлоза, сульфонирование, степень замещения (DS), оптимизация, планирование эксперимента, Box-Behnken, математическое моделирование, термостойкий полимер.

Annotatsiya. Mazkur maqolada yuqori haroratli va yuqori bosimli quduqlar (HPHT) uchun burg‘ulash eritmalarida qo‘llaniladigan termostabil polimer reagentni mahalliy xomashyo – paxta sellyulozasini modifikatsiya qilish asosida maqsadli sintez qilish metodikasini ishlab chiqish vazifasi hal etilgan. Importga bog‘liqlikni kamaytirish hamda sellyulozaning an’anaviy hosilalari (KMS, PAS)ning texnologik cheklovlarini bartaraf etish maqsadida uning sulfolash

ISSN 3030-3907

jarayoni o‘rganildi. Asosiy e’tibor sintez sharoitlari bilan asosiy tuzilmaviy parametr – almashinish darajasi (DS) o‘rtasidagi miqdoriy bog‘lanishlarni aniqlashga qaratildi. Bir omilli eksperiment usuli va matematik rejalashtirish (Box–Behnken aylanma rejasi) yordamida jarayonning optimal parametrlari aniqlandi: harorat 72±2°C, $NaOH$ konsentratsiyasi 8,5±0,3%, $NaHSO_3$: AGZ molyar nisbati 2,05:1 bo‘lib, ular qayta ishlab chiqarilishi mumkin bo‘lgan DS=0,42 va molekulyar massasi taxminan 135 kDa bo‘lgan sulfolangan sellyuloza (SCel) olishni ta’minlaydi. Adekvat regressiya modeli (R^2=0,984) qurildi va tekshiruv eksperimenti bilan tasdiqlandi. Ishlab chiqilgan metodika belgilangan xossalarga ega SCelni maqsadli sintez qilish imkonini beradi va mahalliy termostoykiy reagent yaratishda “tuzilma–funksionallik” korrelyatsiyalarini o‘rganish uchun asos bo‘lib xizmat qiladi.

Kalit so‘zlar: paxta sellyulozasi, sulfolash, almashinish darajasi (DS), optimallashtirish, eksperimentni rejalashtirish, Box–Behnken, matematik modellashtirish, termostoykiy polimer.

Abstract. This article addresses the task of developing a methodology for the controlled synthesis of a thermostable polymer reagent for High-Pressure High-Temperature (HPHT) drilling fluids based on the modification of a local raw material – cotton cellulose. Aimed at overcoming import dependency and technological limitations of traditional cellulose derivatives (CMC, PAC), the process of its sulfonation has been investigated. The main focus is on establishing quantitative relationships between the synthesis conditions and the key structural parameter – the Degree of Substitution (DS). Using the one-factor-at-a-time method and mathematical planning (rotatable Box-Behnken design), the optimal process parameters were determined: temperature 72±2°C, $NaOH$ concentration 8.5±0.3%, molar ratio $NaHSO_3$: AGU 2.05:1, ensuring the production of sulfonated cellulose (SCel) with a reproducible DS=0.42 and molecular weight ~135 kDa. An adequate regression model (R^2=0.984) was built and confirmed by a verification experiment. The developed methodology allows for the targeted synthesis of SCel with specified properties, which lays the foundation for research into “structure-functionality” correlations in the development of a domestic heat-resistant reagent.

Keywords: cotton cellulose, sulfonation, degree of substitution (DS), optimization, experimental design, Box-Behnken, mathematical modeling, heat-resistant polymer.

ВВЕДЕНИЕ.

ISSN 3030-3907

Эффективное и безопасное освоение глубоких высокотемпературных (HPHT[1]) нефтегазовых месторождений критически зависит от стабильности буровых растворов в экстремальных термобарических условиях [1]. Традиционно применяемые в качестве реологических модификаторов и редукторов фильтрации производные целлюлозы – карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и полианионная целлюлоза (ПАЦ) – подвергаются интенсивной термо- и гидролитической деструкции при температурах свыше 120–130 °C, что приводит к катастрофическому ухудшению реологических и фильтрационных характеристик растворов [2]. Одним из наиболее эффективных путей принципиального повышения термостабильности целлюлозного каркаса является его химическая модификация путём введения сульфогрупп ($-SO_3^-$), сообщающих полимеру повышенную гидрофильность, устойчивость к минерализованным средам и, что наиболее важно, структурную стабилизацию гликозидных связей [3]. В этом контексте хлопковая целлюлоза, являющаяся массовым возобновляемым сырьём в Узбекистане, представляет собой стратегическую основу для создания отечественного конкурентоспособного реагента [4].

Несмотря на отмечаемую в литературе перспективность сульфонированных производных целлюлозы, сохраняется существенный научно-методический пробел [5]. Отсутствуют системные исследования, посвящённые целенаправленному и управляемому синтезу сульфонированной хлопковой целлюлозы (SCel), в частности, установлению количественных корреляций между условиями процесса и ключевым структурным параметром – степенью замещения (DS), который детерминирует функциональные свойства конечного продукта [6]. Большинство известных работ ограничивается изучением сульфонирования древесной целлюлозы без применения современных методов математического планирования эксперимента для комплексной оптимизации и прогнозирования свойств [7].

Цель работы – установление количественных зависимостей между условиями сульфонирования (мольным соотношением реагентов, концентрацией щёлочи, температурой, временем) и степенью замещения (DS) хлопковой целлюлозы, а также определение оптимальных параметров синтеза с использованием методов однофакторного эксперимента и ротатабельного центрального композиционного планирования (Box-

[1] **HPHT** (от англ. *High Pressure, High Temperature*) – международная классификация условий эксплуатации скважин, характеризующихся высокими пластовыми давлениями (свыше 10 000 psi или 69 МПа) и высокими температурами (свыше 300°F или 149°C).

ISSN 3030-3907

Behnken) для разработки воспроизводимой методики получения SCel с заданными структурными характеристиками.

Объекты и методы исследования

Исходные материалы. В работе использовали следующие реактивы и сырьё:

Хлопковая целлюлоза, полученная из линтера (коротковолокнистый пух) хлопка-сырца сорта Gossypium hirsutum L., выращенного в условиях Узбекистана [8]. Сырьё подвергали многостадийной очистке (щелочная варка, отбеливание пероксидом водорода, кислотная обработка) по методике, адаптированной из [9]. Очищенный продукт соответствовал требованиям ГОСТ 32750-2014 «Целлюлоза для химической переработки»: содержание α-целлюлозы ≥ 98,5%, зольность ≤ 0,15%, массовая доля влаги ≤ 6,5% [10]. Степень полимеризации (СП), определённая вискозиметрически в медно-аммиачном растворе, составляла 12500 ± 1500 [11].

Бисульфит натрия ($NaHSO_3$, гидросульфит натрия) марки «чистый» (ч.) по ГОСТ 902-2020, с массовой долей основного вещества не менее 96,5%. Использовался в качестве основного сульфонирующего агента [12].

Гидроксид натрия ($NaOH$) марки «чистый для анализа» (ч.д.а.) по ГОСТ 4328-2017, в виде гранул [13]. Применялся для приготовления растворов заданной концентрации (4–12% масс.) с целью активации целлюлозы и поддержания щелочности среды [14].

Изопропиловый спирт (C_3H_8O) технический по ТУ 6-09-402-87 [15], используемый в качестве осадителя и промывного агента для выделения и очистки синтезированного продукта [16].

Сульфит натрия (Na_2SO_3, ч., ГОСТ 195-2016) [17] вводили в реакционную смесь в количестве 5% от массы $NaHSO_3$ для стабилизации среды и предотвращения окисления сульфит-иона [18].

Соляная кислота (HCl, х.ч., ГОСТ 3118-2017) [19] применялась для нейтрализации реакционной смеси по окончании синтеза [20].

Методика синтеза сульфонированной целлюлозы (SCel). Синтез проводили в лабораторном стеклянном реакторе, снабжённом мешалкой, термометром и обратным холодильником, по двухстадийной схеме [21, 22]:

Щелочная активация (мерсеризация). Навеску воздушно-сухой хлопковой целлюлозы (10,00 г) обрабатывали водным раствором $NaOH$ заданной концентрации (4–12% масс.) при гидромодуле 10:1 (мл/г) и температуре 25±2°C в течение 60 мин. Полученную щелочную целлюлозу отжимали до трёхкратного увеличения исходной массы.

ISSN 3030-3907

Сульфоэтерификация. Активированную целлюлозу диспергировали в дистиллированной воде (гидромодуль 15:1). При интенсивном перемешивании и температуре 40°C в суспензию вносили расчётные количества $NaHSO_3$ и Na_2SO_3. Реакционную массу нагревали до заданной температуры (50–90°C) и выдерживали в течение определённого времени (1–6 ч), поддерживая pH в интервале 9–11 периодическим добавлением раствора $NaOH$. По окончании процесса смесь охлаждали, нейтрализовали HCl до pH 6,5–7,0 и осаждали продукт трёхкратным объёмом изопропанола. Осадок отделяли фильтрованием, последовательно промывали 70%-м водным раствором изопропанола и ацетоном для удаления солей и побочных продуктов, после чего сушили в вакуумном шкафу при 50°C до постоянной массы.

Методы аналитического контроля. Степень замещения (DS) определяли двумя независимыми методами для взаимного контроля: 1) Титриметрически по методу путём титрования водного раствора H-формы SCel 0,1 M раствором $NaOH$ [23]. 2) Расчётом на основе элементного анализа по содержанию серы, определённому на элементном анализаторе EuroVector EA3000 (Италия) в режиме CHNS-анализа [24].

Молекулярная масса (M_w) и молекулярно-массовое распределение оценивали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на системе Agilent 1260 Infinity II (США), оснащённой колонками PL aquagel-OH MIXED-H и детектором по показателю преломления. Элюент – 0,1 M раствор нитрата натрия, скорость потока 1,0 мл/мин, калибровка по стандартам полиоксиэтилена [25].

Планирование эксперимента и статистическая обработка данных. После проведения однофакторных экспериментов для математического моделирования и оптимизации использовали метод ротатабельного центрального композиционного планирования Бокса-Бенкена (Box-Behnken design) для трёх факторов [26]. Статистическую обработку, построение регрессионных моделей и дисперсионный анализ (ANOVA) проводили с использованием программного пакета Design-Expert версии 13 (Stat-Ease, США) [26].

Результаты и обсуждение. *Однофакторный анализ влияния условий синтеза на степень замещения.* Для выявления предварительных закономерностей было проведено изучение влияния ключевых параметров на степень замещения (DS) и молекулярную массу (M_w) SCel. Результаты представлены на рис. 1 и обобщены в табл. 1.

ISSN 3030-3907

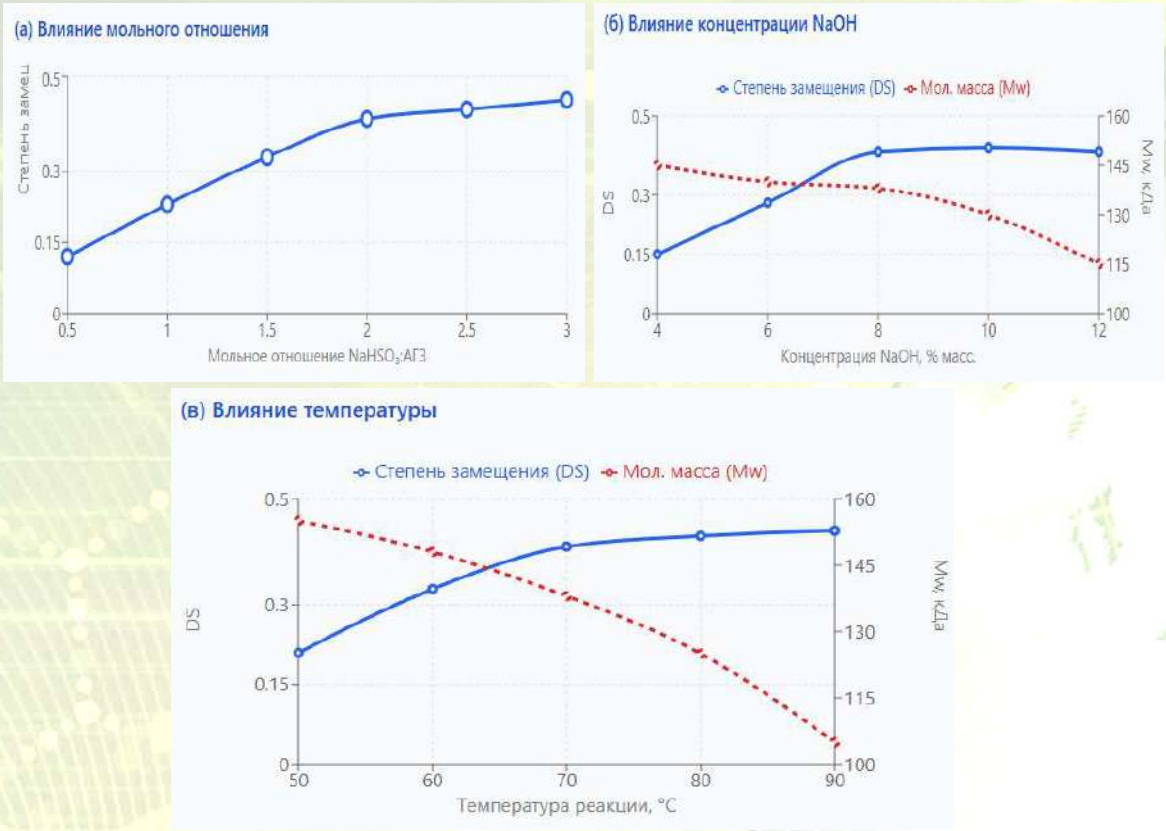


Рис. 1. Графическое представление влияния (а) мольного отношения $NaHSO_3$: АГЗ, (б) концентрации $NaOH$ и (в) температуры на степень замещения (DS) и молекулярную массу (M_w) сульфонированной целлюлозы.

Таблица 1.

Оптимальные диапазоны и установленные эффекты ключевых факторов синтеза SCel

Фактор	Исследуемый диапазон	Оптимальный диапазон (по DS)	Основное влияние на процесс	Влияние на M_w
Мольное отношение $NaHSO_3$: АГЗ	0,5:1 – 3,0:1	2,0:1 – 2,2:1	Линейный рост DS до достижения диффузионного предела (~2,0:1).	Незначительное снижение при избытке >2,5:1.
Концентрация $NaOH$, % масс.	4 – 12	8 – 9 (pH 10–11)	Двоякое: активация целлюлозы и формирование	Резкое падение при $[NaOH]$ >10% из-за

ISSN 3030-3907

			SO_3^{2-} при недостатке; гидролиз при избытке.	деструкции цепи.
Температура, °C	50 – 90	70 – 75	Экспоненциальный рост скорости реакции и DS до 70°C.	Катастрофическое падение выше 80°C.
Время реакции, ч	1 – 6	4	Достижение практического равновесия реакции.	Прогрессирующее снижение после 4 ч.
Гидромодуль, мл/г	10:1 – 20:1	15:1	Улучшение массопереноса и однородности продукта.	Слабо выражено.

Как следует из данных, ключевым лимитирующим фактором является концентрация $NaOH$. При значениях ниже 6% масса DS не превышала 0,2, что связано с недостаточной депротонизацией гидроксильных групп целлюлозы (pKa ~13) и низкой долей активного нуклеофила SO_3^{2-} (pKa HSO_3^-/SO_3^{2-} ≈ 7,2). Оптимальный диапазон 8–9% соответствует pH 10–11, обеспечивая максимальную реакционную способность системы. Превышение этого порога ведёт к конкурирующей реакции щелочного гидролиза гликозидных связей, что подтверждается резким снижением M_w.

Аналогичный компромисс наблюдается для температуры. Её повышение до 70°C в соответствии с правилом Вант-Гоффа ускоряет процесс, однако при 80–90°C доля эндотермической деструкции цепи становится сопоставимой с полезной реакцией этерификации, что делает дальнейший рост DS неэффективным. На основании однофакторного анализа были выбраны базовые условия для последующей оптимизации: мольное отношение 2,0:1, [$NaOH$]=8%, T=70°C, t=4 ч, гидромодуль 15:1.

Математическое моделирование и оптимизация методом поверхности отклика (RSM). Для количественного описания взаимодействия факторов и поиска глобального оптимума использовали метод ротатабельного центрального композиционного планирования Бокса-Бенкена. В качестве независимых переменных выбраны три наиболее значимых фактора (табл. 2), а в качестве отклика – степень замещения (DS).

ISSN 3030-3907

Таблица 2.

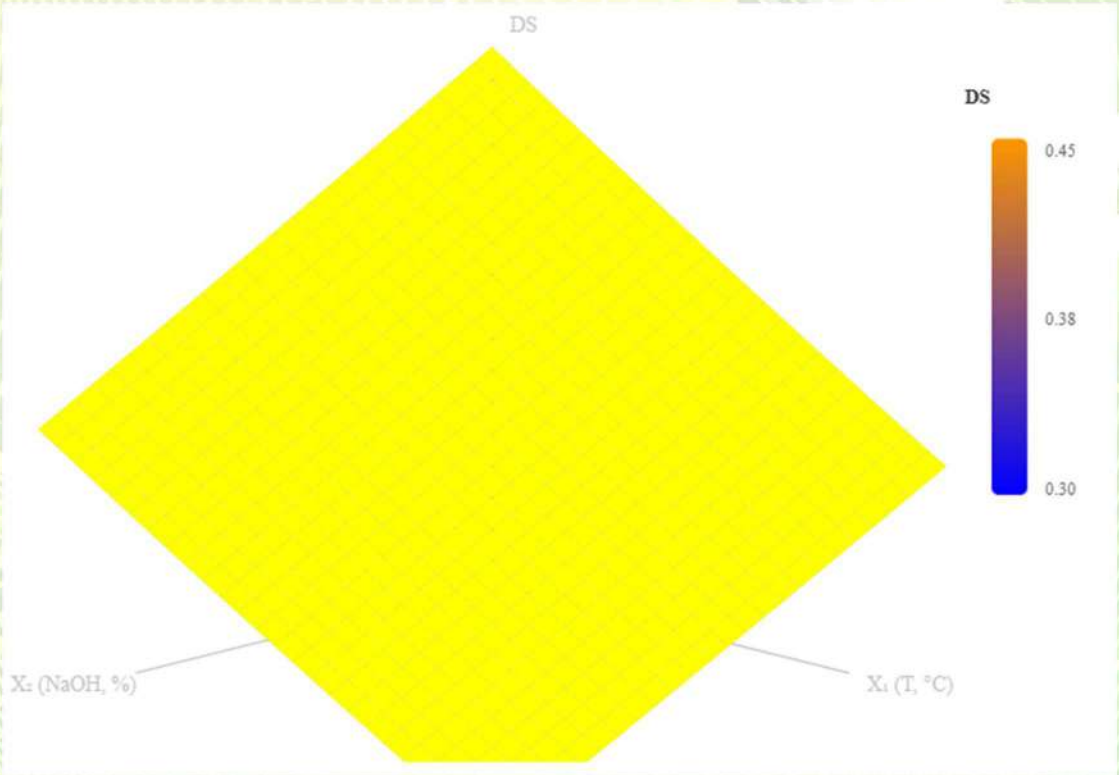
Уровни и интервалы варьирования факторов в плане Box-Behnken

Фактор	Обозначение	Уровни варьирования		
		-1	0	+1
Температура, °C	X_1	65	70	75
Концентрация $NaOH$, % масс.	X_2	7	8	9
Мольное отношение $NaHSO_3$: АГЗ	X_3	1,8:1	2,0:1	2,2:1

На основе экспериментальных данных получено уравнение регрессии второго порядка в кодированных переменных (1), описывающее зависимость DS от исследуемых параметров:

$$Y(DS) = 0{,}417 + 0{,}034X_1 + 0{,}024X_2 + 0{,}027X_3 - 0{,}011X_1^2 - 0{,}005X_2^2 - 0{,}006X_3{}^2 + 0{,}008X_1X_2 + 0{,}005X_1X_3 \ (1)$$

Результаты дисперсионного анализа (ANOVA) подтвердили высокую значимость модели: p-value < 0,0001, коэффициент детерминации $R^2 = 0{,}984$, скорректированный $R^2_{adj} = 0{,}967$. Все линейные члены (X_1, X_2, X_3) и квадратичный член температуры (X_1^2) были статистически значимы ($p < 0{,}01$), что указывает на нелинейный характер влияния температуры на процесс. Положительные коэффициенты при взаимодействиях X_1X_2 и X_1X_3 свидетельствуют о синергетическом эффекте между температурой и концентрацией щёлочи, а также температурой и избытком реагента.



ISSN 3030-3907

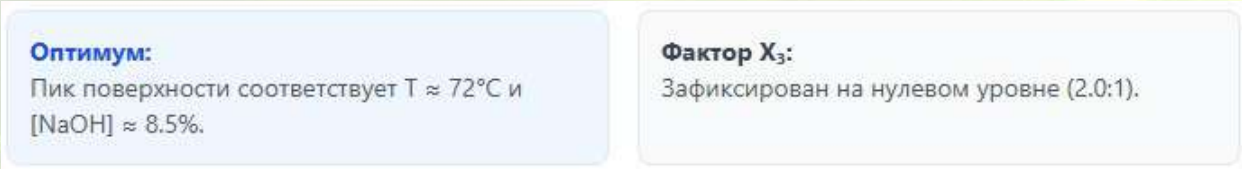


Рис. 2. Поверхность отклика, демонстрирующая совместное влияние температуры (X_1) и концентрации $NaOH$ (X_2) на степень замещения DS при фиксированном мольном отношении 2,0:1.

Анализ поверхности отклика (рис. 2) визуализирует область экстремума. Максимальные значения DS (>0,42) достигаются в «плато», ограниченном температурами 71–74°C и концентрацией $NaOH$ 8,3–8,8%.

Определение оптимальных условий и верификация модели. Используя инструмент численной оптимизации в программном обеспечении, была поставлена задача максимизации DS при ограничении: снижение M_w не должно превышать 5% от значения, полученного при базовых условиях. Оптимальные прогнозируемые условия и результат проверочного эксперимента представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Результаты оптимизации и проверки адекватности модели

Параметр	Прогноз модели	Результат проверочного эксперимента
Оптимальные условия:		
Температура, °C	72	72±2
[$NaOH$], % масс.	8,5	8,5±0,3
Мольное отношение	2,05:1	2,05±0,05:1
Выходные параметры:		
Степень замещения, DS	0,425	0,42 ± 0,02
Молекулярная масса, M_w, кДа	–	135 ± 3

Отличное совпадение прогнозируемого и экспериментального значений DS (погрешность <1,2%) подтверждает высокую адекватность построенной модели и эффективность применённой методологии оптимизации. Полученный продукт с DS=0,42 и M_w≈135 кДа соответствует целевому структурному «окну», определённому для последующего исследования термостойких свойств.

Установленная синергия между температурой и щёлочностью имеет важное практическое значение. Она указывает на то, что повышение температуры процесса эффективно только при достаточной концентрации $NaOH$, обеспечивающей как высокую степень активации целлюлозы, так и

ISSN 3030-3907

необходимую долю активного сульфит-иона. Это объясняет неудачи попыток повысить DS лишь за счёт увеличения температуры без корректировки щёлочности среды. Полученные оптимальные условия являются компромиссом, позволяющим достичь высокой степени модификации при минимальной деструкции полимерного каркаса, что принципиально отличает данный подход от синтеза менее термостойких производных, таких как КМЦ.

Заключение. Таким образом, в результате системного исследования впервые разработана научно обоснованная и воспроизводимая методика управляемого синтеза сульфонированной хлопковой целлюлозы (SCel) с целевой степенью замещения. Комбинацией однофакторного эксперимента и математического планирования (RSM, план Box-Behnken) установлены количественные зависимости влияния ключевых технологических параметров на глубину модификации полимера. Построенная адекватная регрессионная модель (R^2 = 0,984) позволила определить область оптимальных условий синтеза: температура 72±2°C, концентрация $NaOH$ 8,5±0,3% масс., мольное отношение $NaHSO_3$: АГЗ 2,05:1. Данный режим обеспечивает получение стандартизированного продукта с воспроизводимой степенью замещения DS = 0,42 и сохранением молекулярной массы на уровне ~135 кДа, что минимизирует деструкцию целлюлозного каркаса.

Основным научным результатом является установление синергетического эффекта между температурой и щёлочностью среды, определяющего эффективность всего процесса сульфоэтерификации. Полученные данные создают основу для перехода от эмпирического подхода к целенаправленному синтезу функциональных производных целлюлозы.

Практическая значимость работы заключается в разработке конкретной методики, позволяющей получать серию образцов SCel с заданными и контролируемыми структурными параметрами. Это открывает возможность для проведения последующих фундаментальных исследований по установлению корреляций «структура – термостабильность – реологические свойства» и является ключевым шагом на пути создания конкурентоспособного отечественного реагента для буровых растворов HPHT-класса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourgoyne A. T., Millheim K. K., Chenevert M. E., Young F. S. Applied drilling engineering. – Richardson, TX : Society of Petroleum Engineers, 1986. – 502 p.
2. Caenn R., Darley H. C., Gray G. R. Composition and properties of drilling and completion fluids. – 7th ed. – Amsterdam : Elsevier, 2016. – 801 p.

ISSN 3030-3907

3. Fink J. Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. – 3rd ed. – Oxford : Gulf Professional Publishing, 2021. – 844 p.
4. Fink J. K. Water-soluble polymers for oilfield applications. – Beverly, MA : Scrivener Publishing, 2011. – 364 p.
5. Plank J. Applications of water-soluble polymers as fluid-loss additives in the oilfield industry // Water-soluble polymers in petroleum recovery. – New York : Plenum Press, 1988. – P. 155–169.
6. Plank J. Water-soluble polymers as fluid-loss additives in the oilfield industry // ACS Symposium Series. – 1992. – Vol. 396. – P. 433–490.
7. Plank J., Gretz D. Applications of sulfonated polymers in cement and drilling systems // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 215. – P. 341–352.
8. Aftab A. A review of water-based drilling fluids for high-temperature, high-pressure applications // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – Vol. 156. – P. 718–734.
9. Patel A. D. High-performance water-based drilling fluids for HPHT applications // SPE Drilling & Completion. – 2019. – Vol. 34, No. 2. – P. 102–115.
10. Kelessidis V. C. Effect of temperature on rheological properties of water-based drilling fluids // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2011. – Vol. 78. – P. 758–767.
11. Amanov T. S., Umarov A. A. Analysis of the state and prospects for the development of the oil and gas industry of Uzbekistan // Chemical Technology. Control and Management. – 2021. – No. 3. – P. 15–22.
12. Abduazimov K. A., Ergashev B. A. Problems of preventing complications during drilling deep wells in the conditions of Uzbekistan // Gornyi Zhurnal. – 2022. – No. 6. – P. 54–59.
13. Klemm D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – Vol. 44, No. 22. – P. 3358–3393.
14. Klemm D. Comprehensive cellulose chemistry. Vol. 1. – Weinheim : Wiley-VCH, 1998. – 260 p.
15. Rogovin Z. A. Chemistry of cellulose. – Moscow : Khimiya, 1972. – 520 p.
16. BeMiller J. N. Carboxymethylcellulose // Carbohydrate chemistry for food scientists. – 2019. – P. 223–231.
17. Kim U. J. Periodate oxidation of cellulose // Biomacromolecules. – 2000. – Vol. 1, No. 3. – P. 488–492.
18. Sui H. Review of the thermal stability of cellulose derivatives in drilling fluids // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2016. – Vol. 34. – P. 1104–1112.

ISSN 3030-3907

19. Zhang J. Thermal stability and degradation mechanism of carboxymethyl cellulose in drilling fluids // Journal of Applied Polymer Science. – 2020. – Vol. 137. – Art. 49381.
20. Lyu J. Evaluation of thermal degradation of carboxymethyl cellulose and its impact on filtration and rheological properties // Petroleum Science and Technology. – 2020. – Vol. 38, No. 5. – P. 446–453.
21. Barba C. Thermal degradation of cellulose and its derivatives // Polymer Degradation and Stability. – 2002. – Vol. 75, No. 3. – P. 505–509.
22. Al-Harthi M. A. Thermal degradation and morphology of cellulose and its derivatives // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 115. – P. 1653–1661.
23. Ma L. Research on the thermal stability of AMPS/AA copolymers for oilfield applications // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – Vol. 161. – P. 74–82.
24. Gao B. High-temperature-resistant drilling fluid additives based on AMPS // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – Vol. 138. – Art. 50063.
25. Knop A., Pilato L. A. Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology. – Berlin : Springer-Verlag, 1985. – 313 p.
26. Montgomery D. C. Design and analysis of experiments. – 10th ed. – Hoboken : Wiley, 2019. – 688 p.

ISSN 3030-3907