

УДК 620.169.1

Моделирование теплового старения кабельной полимерной композиции на основе этиленвинилацетата

Д.И. Болотина¹, А.И. Кононенко¹, канд. техн. наук, А.Л. Померанцев^{1,2}, д-р физ.-мат. наук,
А.Г. Циканин¹, канд. техн. наук

¹Научно-исследовательский институт приборов (АО «НИИП») (г. Лыткарино, Московская обл., 140080, Россия)

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова (ФИЦ ФХ РАН) (Москва, 119991, Россия)

E-mail: alikononenko@rosatom.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-6-30-37

Статья поступила в редакцию 14.09.2022

После доработки 23.12.2022

Принята к публикации 02.02.2023

Исследовано старение кабельной полимерной оболочечной композиции на основе этиленвинилацетата. В ходе ускоренных испытаний в температурном диапазоне от 110 до 150 °С отслеживалось изменение механических и термических свойств образцов эластомера. Контроль состояния образцов проводили по измерению относительного удлинения при разрыве (ОУР), модулю упругости при индентировании (МУИ), температуре окислительной индукции, времени окислительной индукции. Для моделирования ОУР в процессе старения использовали эмпирическое кинетическое уравнение, отражающее три стадии старения эластомера: досшивание, ингибированное окисление и не ингибированное окисление. Получено подтверждение разработанной модели и представлен прогноз ОУР оболочечного эластомера для максимальной предусмотренной техническими документами температуре эксплуатации низковольтных кабелей. Показана возможность неразрушающего контроля и прогнозирования состояния этих кабелей по величине МУИ. Разработана система моделей, связанных общими физическими параметрами, которая включает как модели, описывающие изменение механических свойств в процессе теплового старения так и термоокислительных параметров полимерной композиции на основе этиленвинилацетата.

Ключевые слова: время окислительной индукции, моделирование, модуль упругости при индентировании, относительное удлинение при разрыве, полимерная композиция, тепловое старение, температура окислительной индукции, этиленвинилацетат.

Комплекс свойств эластомеров на основе этиленвинилацетата (ЭВА) позволяет применять их в качестве материала для оболочек и изоляций кабельных изделий. Кроме того,

этимися свойствами можно управлять, так как сополимеры ЭВА имеют способность к введению больших количеств наполнителей без заметного ухудшения механических характе-

ристик. Вместе с тем, для эксплуатации важно чтобы основные механические свойства кабельных полимерных материалов сохранялись в заданных пределах на протяжении всего срока эксплуатации изделия, несмотря на процессы старения эластомеров при повышенных окружающих температурах и других внешних воздействующих факторах [1]. Срок эксплуатации низковольтных кабелей определяется достижением предельного значения механических свойств внешней оболочки из-за эффектов старения [2]. Рассмотрим основные механизмы старения.

Ингибированное окисление — основной механизм деградации эластомеров на первой стадии старения [3]. Суть этого процесса очень проста. Исходно материал содержит некоторое количество антиоксиданта (АО), который защищает его от окисления. Со временем АО расходуется со скоростью, зависящей от температуры. Наступает такой момент (называемый индукционным периодом или временем окислительной индукции), когда концентрация АО падает до критического уровня, защита уже не действует и механизм деградации эластомера меняется. Наступает вторая стадия старения, механизм которой весьма сложен и может сильно меняться для эластомеров разного типа. Можно указать только основные направления этой деградации — конкуренция между увеличивающимся числом разрывов цепей и параллельно образующейся структурой поперечных сшивок между цепями. Оба процесса ведут к ухудшению механических свойств материала — падает его эластичность.

Для изучения процесса старения эластомеров мы используем традиционный метод ускоренных испытаний (УИ) [4] в ходе которого измеряются показатели состояния, в частности механические свойства — относительное удлинение при разрыве (ОУР, ϵ) и модуль упругости при индентировании (МУИ, μ). Кроме того, следуя методам описанным в работе [5], мы дополняем прочностные показатели термическими характе-

ристиками состаренных образцов [6]. Они определяются методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который дает нам величину температуры окислительной индукции (ТОИ), характеризующую расход АО.

Характерной особенностью представляемой методики является учет общих параметров процесса старения для разных показателей [7]. Так, например, энергия активации F_a расхода АО присутствует во всех трех моделях, описывающих изменение величин ОУР, МУИ и ТОИ при старении (здесь и далее для энергии активации используется обозначение $F = E/R$, где R — газовая постоянная).

При анализе экспериментальных данных, мы стремимся к тому, чтобы этот параметр был одинаковым. Для этого используется последовательный байесовский подход, описанный ранее в работах [8, 9].

Цель работы — получение расчетной модели для консервативной оценки срока службы низковольтных кабелей по степени старения внешней полимерной оболочки, изготовленной из полимерной композиции на основе этиленвинилацетата, а также разработка методики для периодического контроля состояния кабелей в эксплуатации неразрушающими методами контроля (даже если все хорошо, то раз в 10 лет контроль следует проводить на представительных кабелях, а при нештатных воздействиях на кабель контроль состояния проводить необходимо).

В качестве объектов для исследования использовали образцы, вырубленные из внешней оболочки кабеля марки КСнг(А)-НФ(4×4)+7×(2×0,5), материалом для которой являлась безгалогенная композиция марки Фрагом ПР 555 К1 на основе сополимера ЭВА.

Ускоренное старение проводили при четырех температурах: 110, 130, 140 и 150 °С в сушильных шкафах УТ-4623, точность поддержания температуры не превышала ± 1 °С. Старению подвергали отрезки кабеля длиной около 30 см, из внешней оболочки кото-

рых вырубали образцы для измерения ОУР. После определения величины ОУР, материал образцов использовали для измерения МУИ и ТОИ.

Регрессионный анализ экспериментальных данных проводили с помощью программы Fitter [9]. Для учета зависимости параметров моделей k от температуры T использовали уравнение Аррениуса

$$k = b \exp\left(-\frac{F}{T}\right), \quad (1)$$

в котором b — это предэкспоненциальный фактор, а $F = E/R$ — это нормализованная энергия активации [10].

Измерение относительного удлинения при разрыве проводили на универсальной испытательной машине Н10 К-S производства компании TINIUS OLSEN с бесконтактным лазерным экстензометром. Образцы представляли собой двухсторонние лопатки, длина рабочей части которых составляла 20 мм.

ОУР (ε) — ключевой показатель, определяющий качество эластомера [11]. Он точнее всего отражает изменение состояния материала в ходе естественного или ускоренного старения. Для его моделирования использовали эмпирическое кинетическое уравнение, отражающее три стадии старения:

$$\begin{cases} \varepsilon = c_1 S_1 + c_2 S_2 + c_3 S_3 \\ S_1 = \exp(-k_1 t), S_2 = \exp(-k_2 t), \\ S_3 = \exp[-(k_3 t)^n], \end{cases} \quad (2)$$

где c_1, c_2, c_3 — весовые коэффициенты; t — время.

Первая стадия S_1 — это процесс досшивания эластомера, который часто наблюдается на начальном этапе. Вторая стадия S_2 — это ингибированное окисление, т.е. расход АО, описываемый реакцией 1-го порядка. Третья стадия S_3 — это не ингибированное окисление. Оно моделируется «зонтичной» функцией Авраами—Ерофеева [12, 13], которая часто используется для описания термоокислительных процессов в твердых телах [14].

Константы скорости k_i ($i = 1, 2, 3$) подчиняются закону Аррениуса (1).

Измерение модуля упругости при индентировании кабельным полимерным индентором в настоящее время является одним из апробированных неразрушающих методов оценки состояния внешней полимерной оболочки кабелей [1, 2]. Для измерения МУИ применяли кабельный индентор марки IPAM-2 разработки EPRI, металлический зонд которого имеет форму конуса с углом 35° , его вершина срезана таким образом, что диаметр плоской поверхности равен 0,79 мм, радиус скругления от плоской поверхности к конусу по окружности приблизительно равен 0,1 мм. МУИ определяется при деформации полимера движущимся с постоянной скоростью зондом.

Для моделирования МУИ (μ) также используется трехстадийное уравнение, аналогичное тому, которое применялось для ОУР

$$\begin{cases} \mu = c_1 S_1 + c_2 S_2 + c_3 S_3 \\ S_1 = 1 - \exp(-k_1 t), S_2 = \exp(-k_2 t), \\ S_3 = 1 - \exp[-(k_3 t)^n]. \end{cases} \quad (3)$$

Отличия в этом уравнении состоят в том, что первая (S_1) и последняя (S_3) стадии описывают возрастающие кривые, что соответствует общим закономерностям, когда удлинение падает, модуль растёт.

Константы скорости k_i ($i = 1, 2, 3$) так же подчиняются закону Аррениуса (1), причем все энергии активации F_i совпадают с аналогичными в уравнении (2). Это обеспечивает «связность» моделирования всех процессов, происходящих в материале при его старении [7]. При этом предэкспоненциальные факторы и весовые коэффициенты, естественно, различаются.

Температура окислительной индукции (ТОИ, θ) — важный показатель, характеризующий протекание процесса ингибированного окисления эластомера [1, 2, 15]. Измерение ТОИ проводили на микрообразцах массой несколько миллиграмм на дифференциаль-

ном сканирующем калориметре DSC 3 производства компании METTLER TOLEDO. Скорость нагрева микрообразцов в ячейке прибора ДСК составляла 10 °С/мин. За ТОИ принимали точку пересечения касательной к левому плечу пика окисления с базовой линией на кривой зависимости теплового потока от температуры.

ТОИ определяется из базового уравнения

$$A(t, T) = A_c(T), \quad (4)$$

где $A(t, T)$ — это кинетика изменения концентрации АО, а $A_c(T)$ — это критический уровень АО. Расход АО обычно описывается реакцией 1-го порядка

$$\frac{dA}{dt} = -kA; A(0) = A_0, \quad (5)$$

где A_0 — начальная концентрация АО, k — константа скорости, которая подчиняется закону Аррениуса (1) с предэкспоненциальным фактором k_a и энергией активации F_a . Критический уровень A_c также подчиняется закону Аррениуса (1) с энергией активации F_c и предэкспонентой k_c [5].

В неизотермическом эксперименте ДСК образцы нагревают с постоянной скоростью v , начиная с температуры T_0 , т.е. $T = T_0 + vt$. Тогда ТОИ, θ , находится как решение неявного уравнения [9]

$$v(\theta_n^{-1} - \theta^{-1}) + dF_a \operatorname{ixp}(F_a / \theta) = 0, \quad (6)$$

где функция $\operatorname{ixp}(x)$ это модифицированная интегральная экспонента E_2 («температурный интеграл» [16]), которую можно аппроксимировать относительно простым аналитическим выражением [14]

$$\begin{aligned} \operatorname{ixp}(x) &= x^{-1} E_2(x) \approx \\ &\approx x^{-2} e^{-x} \frac{0,7284x + 0,2387x^2}{1 + 1,2056x + 0,2387x^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Параметры d и θ_n

$$\theta_n = \frac{F_c}{\ln(k_c) - \ln(A_0)} \text{ и } d = \frac{k_a}{F_c} \quad (8)$$

неизвестны и они оцениваются по экспериментальным данным. Их физический смысл будет объяснен далее, а здесь только отметим, что в «правильной» связанной модели ингибированного окисления энергия активации F_a должна совпадать с энергией активации расхода АО, F_2 , определенной в «механических» уравнениях (2) и (3).

Время окислительной индукции (ВОИ, τ) — момент времени, когда концентрация АО достигает предельного значения согласно уравнению (4). Измерение ВОИ, как и ТОИ, проводят на приборе ДСК в изотермическом режиме. Микрообразец полимера сначала нагревается в инертной среде до заданной повышенной температуры, затем окружающая среда заменяется на окислительную — воздушную или кислород. ВОИ определяется как период времени между поступлением в ячейку прибора ДСК окислительной среды и началом окислительного процесса. Начало окисления находится как точка пересечения касательной к левому плечу пика окисления с базовой линией на кривой зависимости теплового потока от времени.

Естественно, что величина ВОИ зависит от температуры T , при которой происходит окисление, а также от энергии активации расхода АО, $F_a = F_2$.

$$\tau(T) = (T^{-1} - \theta_n^{-1}) \frac{\exp(F_a / T)}{d}. \quad (9)$$

Кроме того, τ зависит и от параметров d и θ_n , определенных в уравнении (8). Смысл этих параметров становится ясен из уравнения (9). Параметр θ_n определяет предельную температуру окисления, при которой ВОИ становится равным нулю:

$$\tau(\theta_n) = 0. \quad (10)$$

Для анализа данных использовался метод нелинейного регрессионного анализа, реализованный в программе Fitter [9]. Эта программа является надстройкой для Excel, входящей в стандартный пакет Microsoft Office. Основное преимущество Fitter — это возмож-

ность оценивать значения параметров сложных моделей, задаваемых пользователем в естественной алгебраической записи.

Для совместного поиска общих параметров (например $F_a = F_2$) регрессионных моделей, представленных выше, применялся метод последовательного байесовского оценивания [17].

Данные по изменению ОУР в ходе УИ при четырех повышенных температурах 110, 130, 140 и 150 °С, а также кривые, представляющие теоретические значения, полученные при моделировании этого эксперимента с помощью уравнения (2), представлены на рис. 1. Каждая кривая включает три стадии: первую (S_1) с быстрым падением ОУР, вторую (S_2), в которой удлинение медленно убывает, и третью (S_3), в которой наблюдается резкое изменение механических свойств. Две основные стадии процесса старения S_3 и S_2 согласно уравнению (2) показаны на рис. 1. в качестве дополнительных зависимостей (вынесены отдельно), это кривые 1–4 и 5–8, соответствующие стадиям S_3 и S_2 (тип штриха этих кривых совпадает с типом штриха кривых, описывающих изменение ОУР для разных температур). Видно, что для температур 150 и 140 °С процесс ингибированного окисления уже завершается и начинается быстрая деградация. Окончание периодов индукции для разных условий УИ можно визуальнo оценить так: для 150 °С он равен $\tau = (125 \pm 20)$ ч, для 140 °С, $\tau = (280 \pm 50)$ ч, для 130 °С, $\tau > 600$ ч и для 110 °С, $\tau > 3500$ ч.

Данные по изменению модуля упругости при индентировании (МУИ) в ходе УИ и моделирование этих данных с помощью уравнения (3) представлены на рис. 2. Маркировка данных аналогична показанной на рис. 1.

Значения ТОИ (θ) °С, полученные в ДСК при пяти скоростях (v) нагрева образцов показаны на рис. 3 точками. Кривая, приближа-

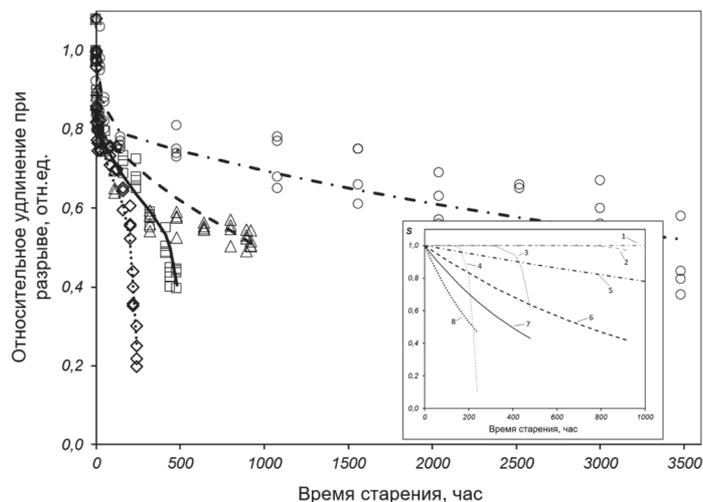


Рис. 1. Изменение относительного удлинения при разрыве от времени ускоренного старения при различных температурах (\circ — 110 °С, Δ — 130 °С, \square — 140 °С, \diamond — 150 °С) и оценка вклада в общее старение процессов на стадиях S_3 (кривые 1–4) и S_2 (кривые 5–8)

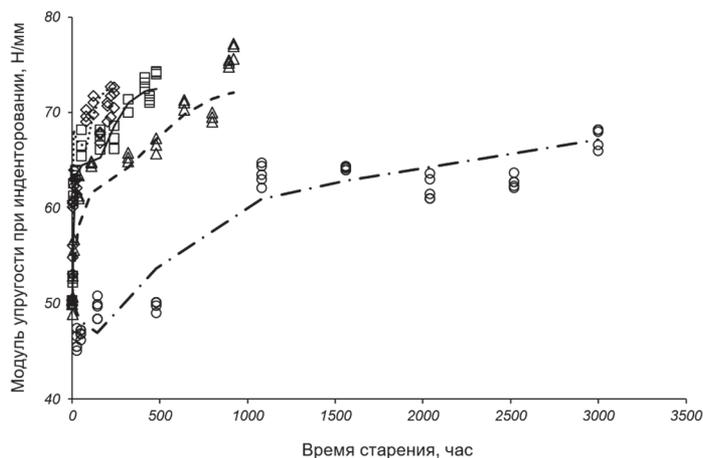


Рис. 2. Изменение модуля упругости при индентировании от времени ускоренного старения при температурах 150, 140, 130 и 110 °С

ющая эти данные, получена подгонкой уравнения (6). Пунктирная линия представляет предельную величину, θ_n , которая соответствует ТОИ при бесконечно большой скорости нагрева, $v \rightarrow \infty$.

Результат моделирования зависимости ВОИ от температуры в изотермическом режиме ДСК дан на рис. 4. Для наглядности значения ВОИ приведены в логарифмических координатах. Открытые точки в правой части графика соответствуют данным, полученным в ДСК. Закрытые точки в левой части — ве-

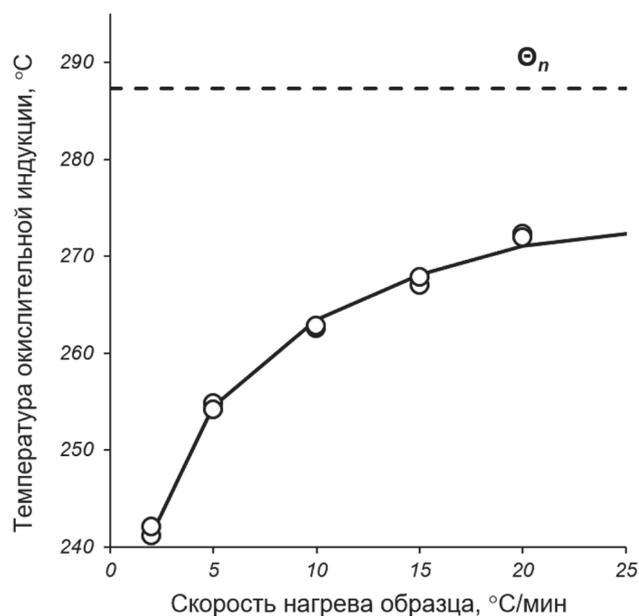


Рис. 3. Изменение температуры окислительной индукции от скорости нагрева образца

личины периодов индукции визуально определенные по графику ОУР, представленному на рис. 1. Вертикальные отрезки соответствуют неопределенности этих величин.

Из вышесказанного следует, что модель для ВОИ, представленная уравнением (9), использует те же параметры (F_a , d и θ_n), что и модель для ТОИ, приведенная в уравнении (6). Поэтому для проверки общей работоспособности всей модели ингибированного термоокислительного старения, мы взяли оценки этих параметров, найденные при анализе ТОИ и подставили их в уравнение (9) для ВОИ. Результат представлен сплошной кривой на рис. 4. Кроме того, мы еще учли и неопределенность в оценках этих параметров и построили 95% доверительные интервалы для модели ВОИ. Для этого был исполь-

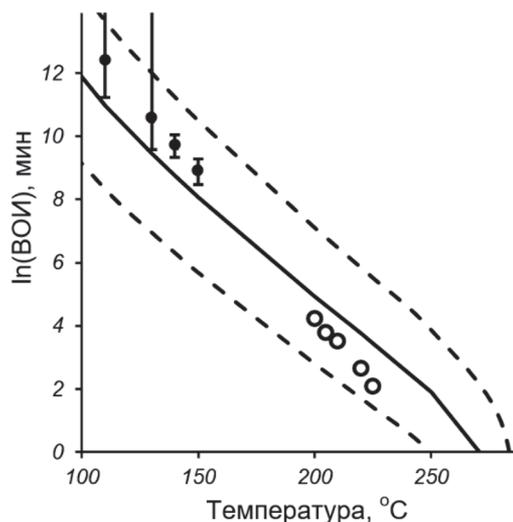


Рис. 4. Изменение времени окислительной индукции от температуры: измерения в изотермическом режиме ДСК (○), визуальные оценки по графику изменения ОУР (●)

зован метод связанного моделирования, описанный в [18]. Полученный доверительный коридор показан пунктирными линиями.

В результате мы получили уверенное подтверждение разработанной нами модели. Все данные, как полученные в ДСК эксперименте (открытые точки), так и оцененные визуально по графику ОУР (закрытые точки с интервалами разброса), лежат внутри доверительного коридора, незначительно отклоняясь от ожидаемых значений.

Анализ и оценивание всех моделей проводилось с учетом того, что некоторые параметры (прежде всего — энергии активации) являются общими. Помимо их, в моделях участвуют и частные параметры (например, предэкспоненциальные факторы), принимающие индивидуальные значения для каждой из моделей. В таблице приведены оценки

Общие параметры моделей

Параметр	Роль в модели	ОУР	МУИ	ТОИ	ВОИ	Размерность
F_1	Энергия активации	$14,5 \pm 0,5$	$10,3 \pm 0,7$	—	—	$1000 \cdot \text{K}$
$F_2 = F_a$						
F_3						
θ_n	Предел ТОИ	—	—	$287,3 \pm 1,7$	—	$^{\circ}\text{C}$
d	—	—	—	$6547,7 \pm 413,6$	—	$(\text{мин} \cdot \text{K})^{-1}$

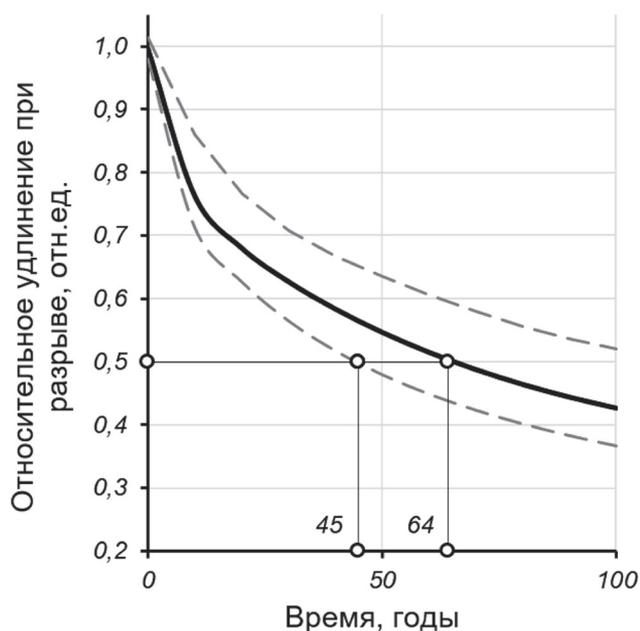


Рис. 5. Прогноз величины относительного удлинения при разрыве в эксплуатации при температуре 50 °С

общих параметров. Параметры F — это приведенные энергии, нормированные на газовую постоянную R . Для того чтобы привести их к привычным единицам F_i , нужно умножить на соответствующую газовую постоянную. Например, для единиц СИ: $R = 10,3 \cdot 8,314 = 85,634$ кДж/моль.

Используя построенную модель для относительного удлинения, приведенную в уравнении (2) и найденные оценки параметров, можно построить прогноз изменения показателя ОУР в условиях эксплуатации при температуре 50 °С, которая рассматривается в качестве предельной окружающей температуры при длительной эксплуатации кабеля марки КСнг(А)-HF(4×4) + 7×(2×0,5). На рис. 5 приведен соответствующий график. Сплошная кривая соответствует ожидаемому уровню, а две пунктирные кривые представляют границы 95% доверительного коридора. Видно, что старение эластомера в течение 100 лет проходит в условиях ингибированного окисления. Если взять $\epsilon = 0,5$ в качестве критического уровня для ОУР, то ожидаемый срок эксплуатации составит 64 г., а доверительный прогноз — 45 лет.

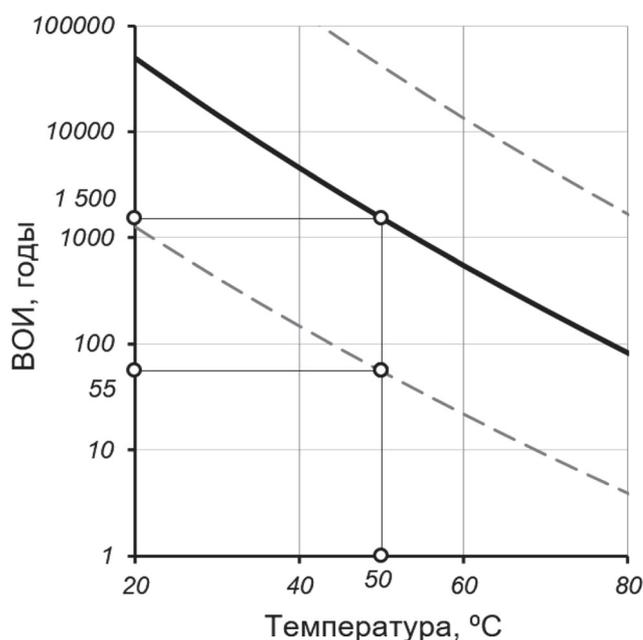


Рис. 6. Прогноз времени окислительной индукции при различных температурах эксплуатации

Как было отмечено выше, начальный период деградации эластомера, в котором происходит его ингибированное окисление, играет важную роль в понимании механизма старения. Период времени пока работает АО, называется временем окислительной индукции, и формула для его вычисления приведена в уравнении (9). Для оценки работоспособности эластомера естественно оценить период индукции в условиях эксплуатации. Для этого мы подставим в уравнение (9) оценки параметров, найденные при моделировании температуры начала окисления, приведенные в таблице.

Результат показан на рис. 6, где дан график изменения ВОИ для эксплуатации при температурах от 20 до 90 °С. Сплошная кривая соответствует среднему ожидаемому уровню, а две пунктирные кривые представляют границы 95% доверительного коридора. Для температуры эксплуатации 50 °С ожидаемое значение ВОИ равно 1500 лет, а доверительный прогноз — 55 лет. Видно, что прогноз ВОИ гораздо менее точный — отличие ожидаемой величины τ от ее доверительной оценки здесь значительно больше, чем в модели, основан-

ной на механических свойствах. Последнюю модель также можно применить для оценки периода завершения ингибированного окисления. Прогноз ВОИ по кривой ОУР дает величину 400 лет для доверительной оценки и 650 лет для ожидания.

Выводы

Главный результат работы — это построение системы моделей, связанных общими физическими параметрами, например, энергией активации различных процессов, которая включает как модели, описывающие изменение механических свойств, так и модели термоокислительных параметров полимерной композиции на основе этиленвинилацетата в процессе теплового старения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Assessing and Managing Cable Ageing in Nuclear Power Plants** // IAEA Nuclear Energy Series, No. NP-T-3.6, Vienna: IAEA, 2012.
2. **Kononenko A.I., Chlenov A.M., Tsikanin A.G.** Nondestructive control of condition and prediction of cable life time at nuclear power plants // ICONE19—43243. 19th International Conference on Nuclear Engineering. May 16—19, 2011, Chiba, Japan.
3. **Bystritskaya E.V., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye.** Prediction the behavior of polymer materials at different conditions // Chemom. Intell. Lab. Syst. 1999. V. 47. P. 175—179. DOI: 10.1016/S0169-7439(98)00205-6.
4. **Старцев О.В., Блазнов А.Н., Петров М.Г. и др.** Исследование долговечности полимерных композиционных материалов при статических нагрузках // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 6. С. 9—20. DOI: 10.31044/1994-6260-2019-0-6-9-20.
5. **Каменский М.К., Крючков А.А., Байков В.А. и др.** Оценка долговечности пожаробезопасных кабелей // Кабели и провода. 2007. № 4. С. 16—19.
6. **Антюфеева Н.В., Славин А.В., Мараховский П.С. и др.** Применение методов термического анализа при разработке и исследовании стеклопластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 1. С. 35—40. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-1-35-40.
7. **Rodionova O.Y., Pomerantsev A.L.** Prediction of Rubber Stability by Accelerated Aging Test Modeling // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 95. P. 1275—1284. DOI: 10.1002/app.21347.
8. **Максимова Г.А., Померанцев А.Л.** Последовательное байесовское оценивание параметров регрессии // Зав. Лаб. 1995. Т. 61. С. 432—435.
9. **Bystritskaya E.V., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye.** Non-linear regression analysis: new approach to traditional implementations // J. Chemom. 2000. V. 14. P. 667—692. DOI: 10.1002/1099-128X(200009/12)14:5/6<667::AID-CEM614>3.0.CO;2-T.
10. **Родионова О.Е., Померанцев А.Л.** Оценивание параметров в уравнении Аррениуса // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 329—332. DOI: 10.1007/s10975-005-0077-9.
11. **Ivanov V.B., Solina E.V., Samoryadov A.V.** The Effect of Irradiation Conditions on Photodegradation of a Impact Resistant Polyphenylene Sulfide-Based Composite // Polymer Science — Series D. 2020. V. 13. N. 3. P. 353—357. DOI: 10.1134/S1995421220030089.
12. **Avrami M.** Kinetics of Phase Change. I General Theory // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1103.
13. **Ерофеев Б.В.** Кинетика твердофазных реакций, лимитируемых скоростью образования зародышей // Докл. АН СССР. 1946. Т. 52. № 6. С. 515.
14. **Pomerantsev A.L., Kutsenova A.V., Rodionova O.Ye.** Kinetic Analysis of Nonisothermal Solid-State Reactions. Multi-stage Modeling without Assumptions on the Reaction Mechanism // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 3606—3615. DOI: 10.1039/C6CP07529K.
15. **Быстрицкая Е.В., Быков Е.В., Кононенко А.И.** Разработка методов определения эксплуатационной устойчивости кабелей для атомных станций // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. 1995. В. 1—2. С. 31—40.
16. **Flynn J.H.** The «Temperature Integral» — Its use and abuse // Thermochim. Acta. 1997. V. 300. P. 83—92.
17. **Pomerantsev A.L.** Successive Bayesian estimation of reaction rate constants from spectral data // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2003. V. 66. N 2. P. 127—139. DOI: 10.1016/S0169-7439(03)00028-5.
18. **Pomerantsev A.L.** Confidence Intervals for Non-linear Regression Extrapolation // Chemom. Intell. Lab. Syst. V. 49. P. 41—48. DOI: 10.1016/S0169-7439(99)00026-X.