

TERMICKÉ ANALÝZY SÍŤOVANÉHO POLYETHYLENU

THERMAL ANALYSES OF CROSS-LINKED POLYETHYLENE

R. Polanský

*Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni
Univerzitní 26, 306 14 Plzeň, tel.: +420 377 634 517, mail: rpolansk@ket.zcu.cz*

Abstrakt Článek shrnuje výsledky, které byly získány při provádění strukturálních analýz (diferenční skenovací kalorimetrie, termogravimetrie, termomechanické analýzy a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací). Těmito analýzami byly testovány vzorky kabelové izolace ze síťovaného polyethylenu. Zkoušky byly provedeny na simultánním termickém analyzátoru TA Instruments SDT Q600 ve spojení s infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací (FT-IR) Nicolet 380, termomechanická analýza pak na aparatuře TMA Q400EM TA Instruments.

Summary The paper summarizes results obtained during the structural analyses measurements (Differential Scanning Calorimetry DSC, Thermogravimetry TG, Thermomechanical analysis TMA and Fourier transform infrared spectroscopy FT-IR). The samples of cross-linked polyethylene cable insulation were tested via these analyses. The DSC and TG were carried out using simultaneous thermal analyzer TA Instruments SDT Q600 with connection of Fourier transform infrared spectrometer Nicolet 380. Thermomechanical analysis was carried out by TMA Q400EM TA Instruments apparatus.

1. ÚVOD

Kabelová izolační technika je jednou z oblastí, v níž hrají elektroizolační materiály velmi důležitou roli. Při jejich diagnostice je z hlediska bezpečnosti lidí i materiálního vybavení budov nezbytné zaměřit pozornost nejen na chování těchto materiálů při běžných provozních teplotách kabelových rozvodů, ale také na jejich chování při dosažení kritických nadprovozních teplot (např. v případě požáru budovy). V tomto a podobných případech jsou nezastupitelným pomocníkem strukturální analýzy. Vydátnost získaných informací výrazně roste, použijeme-li navíc tyto analýzy ve vhodné kombinaci.

Cílem článku je analýza chování síťovaného polyethylenu (XLPE) při jeho tepelném rozkladu. Pro analýzu byla použita tzv. simultánní termická analýza (STA) ve spojení s infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací (FT-IR), pro analýzu změny mechanických vlastností také termomechanická analýza (TMA).

2. SPECIFIKACE MATERIÁLU, MĚŘICÍCH APARATUR A PODMÍNEK MĚŘENÍ

2.1 Materiál

Testovaným materiálem byla kabelová izolace ze síťovaného polyethylenu. Polyethylen jako takový je termoplast vznikající polymerací ethylenu a na trhu se vyskytuje v mnoha modifikacích. Jeho vlastnosti jsou mimořádně citlivé na jeho strukturu. Kromě síťované verze (XLPE) patří mezi jeho velmi známé modifikace také nízkohustotní (LDPE) a vysokohustotní (HDPE) polyethyleny.

Pro popisovaný experiment byly použity dva vzorky kabelové izolace. Pro výrobu prvního z nich bylo použito 5 % katalyzátoru neznámého složení

(materiál nadále označen jako **vzorek č. 1**). Samotné síťování probíhalo 8 hodin při 90 °C. Tento vzorek byl dále srovnáván také s nezpracovaným materiálem stejného složení, ale bez katalyzátoru, dodaným ve formě granulí (nadále označen jako **vzorek č. 2**).

2.2 Simultánní termická analýza

Simultánní termická analýza umožňuje současné provádění diferenční termické analýzy (DTA), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TG) v průběhu jednoho ohřevu vzorku. Pro účely této studie byla použita aparatura TA Instruments SDT Q600.

Z důvodu rychlého přestupu tepla byly analyzovány velmi malé vzorky (cca 12,5 mg), které byly připraveny odříznutím z dodaných materiálů. Vzorky byly ohřívány v keramických kelímcích rychlostí 10 °C/min od teploty okolí až do teploty 800 °C. Takto zvolený teplotní režim zaručil úplný rozklad organických částí testovaných materiálů. Analýzy byly provedeny v aktivní atmosféře proudícího vzduchu (100 ml/min) a pro teplotní kalibraci a kalibraci tepelného toku byly použity safír a zinek.

2.3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Za účelem získání kvalitativní analýzy plynů uvolněných v průběhu ohřevu vzorku byl také k aparatuře SDT Q600 připojen FT-IR spektrometr Nicolet 380. Na propojení bylo použito vyhřívané kyvety. Spektrometr byl před měřením zkalibrován dle normy ASTM E 1421-99. Pro FT-IR analýzu byla měření prováděna rychlostí teplotního nárůstu 5 °C/min s navážkou vzorků cca 20 mg. Z důvodu simulace reálných podmínek hoření byla měření opět provedena v proudící vzduchové atmosféře s průtokem 100 ml/min.

2.3 Termomechanická analýza

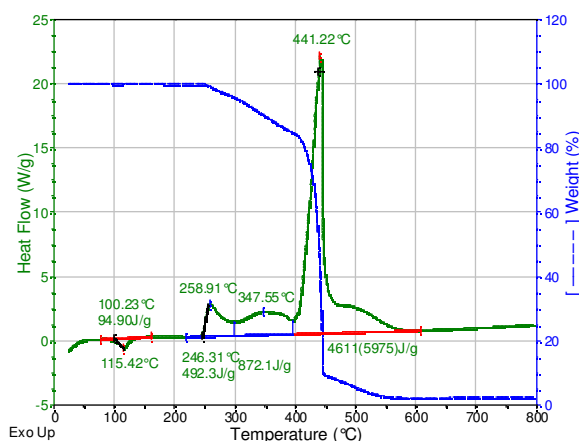
TMA je analýza, která zkoumá chování materiálu vystavovaného současnému působení řízeného teplotního ohřevu a mechanického namáhání. Měření byla provedena na aparatuře TA Instruments TMA Q400EM v kombinaci s expanzní sondou (přítlačná síla sondy byla 0,01 N). Vzorky odříznuté z kabelové izolace byly ohřívány rychlostí 5 °C/min od teploty okolí do 105 °C v aktivní vzduchové atmosféře s průtokem 100 ml/min.

3. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

3.1 Výsledky STA

Na obr. 1 vidíme průběh DSC křivky (závislost tepelného toku na teplotě) pro vzorek č. 1 spolu s jejím podrobným vyhodnocením. Pro vzájemné porovnání je graf také doplněn TG křivkou (vývoj hmotnosti vzorku na teplotě).

Na první pohled je zřejmé, že výsledky obou analýz mají mnoho společného a vzájemně se dobře doplňují.



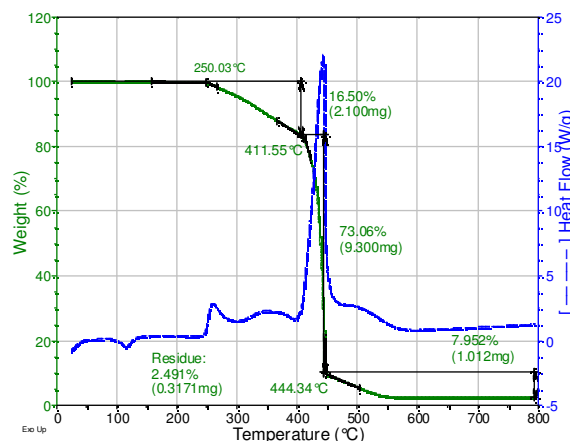
Obr. 1. Vyhodnocení DSC křivky vzorku č. 1
Fig. 1. DSC curve evaluation – sample no. 1

Každý efekt na křivce DSC (kromě prvního endotermického píku – 115,42 °C) je zároveň doprovázen změnou hmotnosti vzorku, která je viditelná na křivce TG.

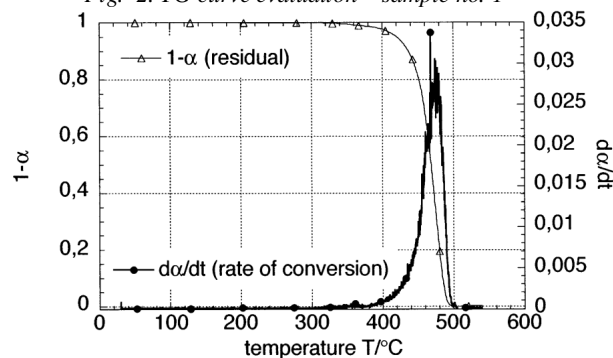
První zajímavý efekt na křivce DSC je již zmíněná endotermická reakce s teplotou nástupu cca 100 °C a teplotou maxima reakce 115 °C. Jedná se o teplotu tavení T_m a z její hodnoty lze usuzovat, že vzorek č. 1 vznikl s největší pravděpodobností síťováním nízkomolekulárního polyethylenu (LDPE). Tyto materiály mají teplotu tavení (její maximum) nejčastěji v rozmezí 105 - 115 °C na rozdíl od středně a vysokomolekulárních polyethylenů, v jejichž případě je tato teplota mezi 120 – 130 °C. Vzhledem k tomu, že se jedná pouze o tavení, není samozřejmě tento jev doprovázen změnou hmotnosti.

První výrazný zlom na TG křivce nastává při teplotě 250 °C (podrobněji viz obr. 2). Můžeme tedy

říci, že z hlediska odchodu produktů tepelného rozkladu je vzorek č. 1 stabilní až do této teploty. Po jejím překročení dochází k pozvolnému poklesu hmotnosti o 16,5 % (v intervalu od 250 do 400 °C). Tento první pokles hmotnosti je v rozporu s odbornou literaturou, např. [1], která charakterizuje tepelný rozklad čistého polyethylenu jako jednokrokový (viz průběh na obr. 3). Popisovaný pokles hmotnosti je rovněž doprovázen pozvolnou exotermní reakcí na křivce DSC (s maximy v bodech 259 a 348 °C) a je téměř jisté, že tyto efekty poukazují na další příměs ve vzorku.



Obr. 2. Vyhodnocení TG křivky vzorku č. 1
Fig. 2. TG curve evaluation – sample no. 1



Obr. 3. TG křivka tepelného rozkladu čistého polyethylenu (převzato z [1])

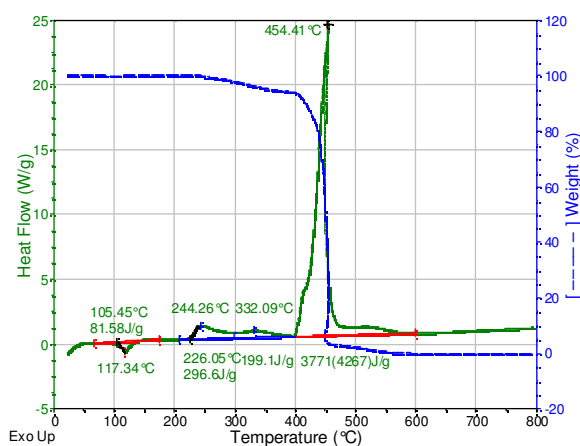
Fig. 3. TG curve of thermal decomposition of pure polyethylene (source [1])

Katalyzátor obsažený v analyzovaném vzorku by neměl být příčinou tohoto jevu, jelikož byl v menší míře zaznamenán také v případě vzorku č. 2 (obr. 4), který je na základě dostupných informací čistým PE. S ohledem na charakter plynů, které ze vzorku v této teplotní oblasti odcházejí (podrobněji viz výsledky FT-IR), lze usuzovat, že jednou z možností může být přítomnost formaldehydu (CH_2O) stabilizovaného methanolem, který se používá při výrobě plastů a je klasifikován jako toxický při vdechování, styku s kůží i při požití.

Na výše popisovaný zlom TG křivky navazuje v poměrně úzkém teplotním rozmezí (411 – 444 °C) masivní úbytek hmotnosti o 73 %, který je již zapříčiněn intenzivním tepelným rozkladem samotného polyethylenu a je plně v souladu s

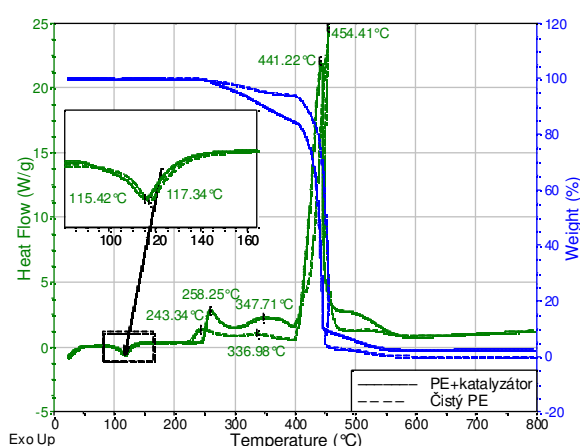
odbornou literaturou [1]. Rozklad je doprovázen rozsáhlou exotermní reakcí na DSC křivce, která dosahuje maxima při teplotě 441 °C. Reakce je zakončena pozvolnějším poklesem TGA křivky o dalších cca 8 %, který pravděpodobně odpovídá tepelnému rozkladu sazí vzniklých při rychlém hoření polyethylenu. Konečná hmotnost vzorku se následně ustálí na již neměnné hodnotě 2,5 % původní váhy, toto reziduum (s ohledem na fakt, že u čistého PE, tj. u vzorku č. 2 bylo nulové – viz obr. 4) odpovídá inertním plnivům blíže nespécifikovaného složení.

Věnujme se nyní obrázku č. 4. Ten zobrazuje vyhodnocení DSC křivky naměřené u vzorku č. 2.

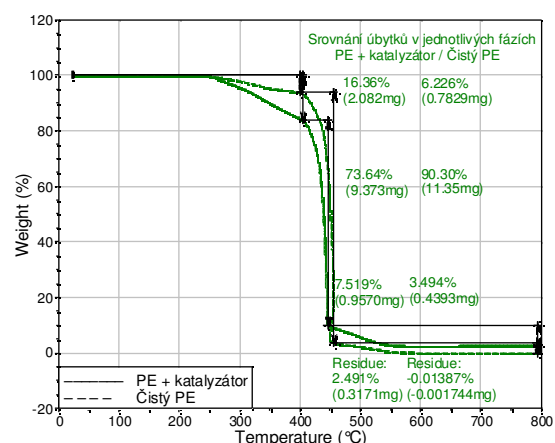


Obr. 4: Vyhodnocení DSC křivky vzorku č. 2
Fig. 4: DSC curve evaluation – sample no. 2

Na první pohled je patrné, že charakter reakcí vznikajících v průběhu tepelné dekompozice je identický. Tuto domněnku potvrzuje také křivka TG ve stejném grafu. Velmi zajímavé je porovnání obou testovaných vzorků (obr. 5 a 6), které pomáhá objasnit vliv přidaného katalyzátoru na chování vzorku č. 1 v průběhu teplotního ohřevu.



Obr. 5: Porovnání DSC křivek pro vzorek č. 1 a 2
Fig. 5: DSC curves comparison of sample no. 1 and 2



Obr. 6: Porovnání TG křivek pro vzorek č. 1 a 2
Fig. 6: TG curves comparison of sample no. 1 and 2

Obecně lze říci, že použitý katalyzátor posouvá nástupy všech reakcí směrem k nižším teplotám, navíc jsou tyto reakce znatelně mohutnější. Tento fakt platí jak pro křivky DSC (obr. 5), tak pro křivky TG (obr. 6).

Křivka TG pro čistý PE také ukázala, že po jeho tepelné dekompozici nezůstává žádné reziduum. Z toho vyplývá, že cca 2,5 % zbytku v případě vzorku č. 1 má pravděpodobný původ v katalyzátoru.

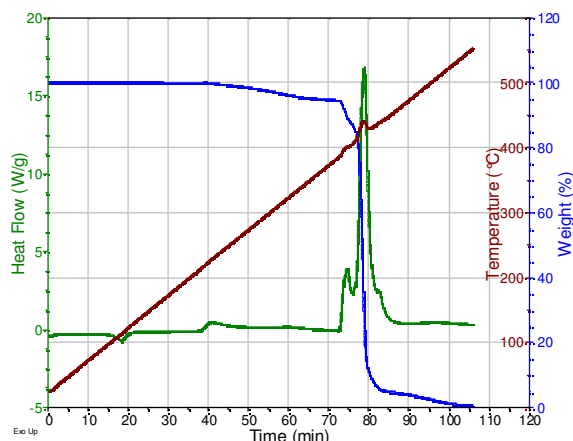
3.2 Výsledky FT-IR

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací je metoda založená na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, při němž proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly.

Infračervené spektrum látky je pak graf závislosti intenzity IČ světla propuštěného nebo absorbovaného látkou na energii IČ světla vyjádřené v tzv. vlnótech (cm^{-1}). Výsledné infračervené spektrum je tedy funkční závislostí energie na vlnové délce dopadajícího záření.

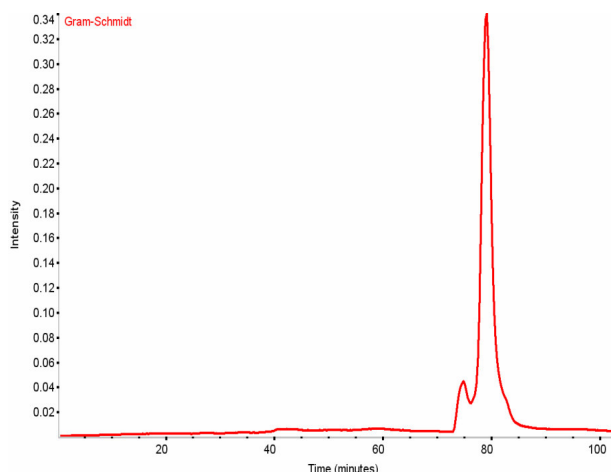
Nyní již k samotnému měření. V případě analýzy plynů doprovázejících tepelný rozklad sledovaného materiálu je doporučeno volit spíše menší rychlosti ohřevu vzorku (v porovnání s DSC). Z tohoto důvodu byla všechna měření prováděna s rychlostí teplotního nárůstu pouze 5 °C/min (efekty na DSC křivce uvedené na následujícím obrázku jsou tedy posunuty směrem k nižším teplotám oproti stejným křivkám, které byly popisovány v předchozích odstavcích).

S ohledem na lepší přehlednost bude nejprve uveden rozbor výsledků pro čistý PE bez katalyzátoru a pro lepší synchronizaci výsledků FT-IR a STA budou zobrazeny také DSC a TG křivky s časovou osou x. Pro orientační určení aktuální teploty v daném čase je v grafu taktéž vynesena přímka teploty (viz obr. 7).



Obr. 7. STA vzorku č. 2 pro účely FT-IR
Fig. 7. STA of sample no. 2 for FT-IR purposes

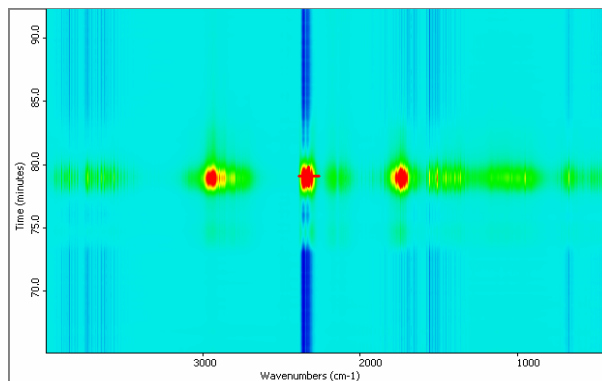
Přehled o celkové spektrální intenzitě v závislosti na čase nám na obr. 8 podává tzv. **Gram-Schmidt rekonstrukce** (ukazuje relativní spektrální změnu během měření). Nejvýraznější pásy indikují místa (časové úseky) největších změn ve spektrech. Gram-Schmidt rekonstrukce vzorku č. 2 velmi dobře koresponduje s DSC křivkou, tj. největší změny ve spektrech se odehrávají od 73. minuty (400 °C).



Obr. 8. Gram-Schmidt rekonstrukce pro vzorek č. 2
Fig. 8. Gram-Schmidt reconstruction of sample no. 2

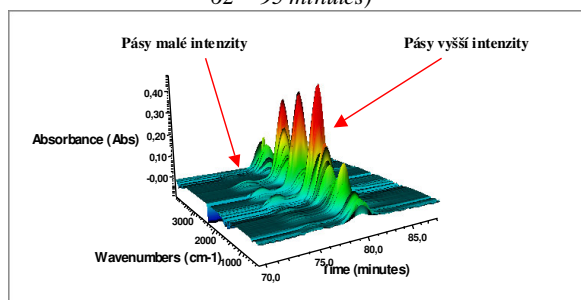
Jiný pohled na spektrální rozložení pásu nabízí tzv. **konturová mapa** (obr. 9) a 3D zobrazení pásů (obr. 10), což jsou grafická zobrazení spektrální intenzity celé série spekter, přičemž podobné spektrální intenzity mají podobné barvy.

I z těchto obrázků je zřejmé, že největší změny intenzity spekter se objevují od 73. minuty do 80. minuty, a to zejména v případě vlnové délky okolo 2945 cm^{-1} , okolo 1749 cm^{-1} a okolo 2360 cm^{-1} . Pro analýzu jsou významné první dvě oblasti, jelikož oblast v okolí 2360 cm^{-1} přísluší pouze oxidu uhličitému.



Obr. 9. Konturová mapa pro vzorek č.2 (časový interval 62 – 95 minut)

Fig. 9. Contour map of sample no. 2 (time interval of 62 – 95 minutes)



Obr. 10. 3D zobrazení naměřené série (čas, vlnočet, absorbance) pro vzorek č. 2 (časový interval 62 – 95 minut)

Fig. 10. 3D view of recorded series (time, wavenumber, absorbance) of sample no. 2 (time interval of 62 – 95 minutes)

Při FT-IR analýze ovšem nelze opomíjet ani 43. minutu (250 °C) experimentu, při které lze na Gram-Schmidt rekonstrukci i na STA křivkách zaznamenat první výraznější změny. Analýza plynů v této oblasti ukázala, že se uvolňují především: CO, CO₂, H₂O, kyselina mravenčí a zřejmě také methanol. Od 75. minuty je pak intenzita pásů plynů cca 10-ti násobná, než ve 43. minutě experimentu a pásy jsou vizuálně dobře rozlišitelné. Ve spektrech lze dobře identifikovat pásy ethylenu, také pásy CO, CO₂ a pásy vodní páry. Dále se v průběhu ohřevu vzorku uvolňuje pravděpodobně kyselina mravenčí, methanol a formaldehyd.

V případě vzorku č. 1 jednotlivé analýzy (FTIR, TG a SDT) opět dobře korespondují. Chemigramy (časové závislosti vývoje produktů v dané spektrální oblasti) jednotlivých složek spekter jsou takřka identické a poskytují informaci o intenzivním vývoji plynů od cca 73. minuty experimentu. Od 74. minuty experimentu jsou ve spektrech přítomny pásy ethylenu. Nejvíce ethylenu vzniká v 78. minutě experimentu (to platí i o oxidu uhelnatém) – toto zjištění je identické také u vzorku č. 2. Ve spektrech jsou přítomny i pásy dalších látek, samozřejmě CO, CO₂, vodní páry a stejně jako v případě vzorku č. 2 kyselina mravenčí, methanol a formaldehyd.

Odlišnost mezi FT-IR analýzou vzorku č. 1 (s katalyzátorem) a vzorku č. 2 (bez katalyzátoru) není

příliš velká. Identifikace produktů je velice podobná a průměrná spektra pro oba vzorky (při nejintenzivnějším vývoji plynů) nejeví významné rozdíly. Liší se ovšem TG a DSC křivky těchto vzorků.

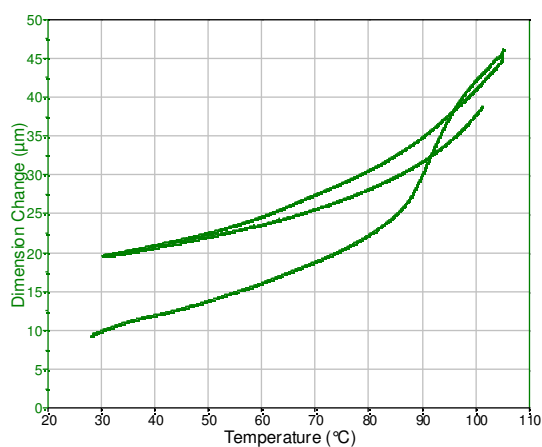
3.3 Výsledky TMA

Jak již bylo řečeno v úvodu tohoto článku, TMA je analýza, která zkoumá chování materiálu vystavovaného současnému působení řízeného teplotního režimu a mechanického namáhání. Druh mechanického namáhání závisí na tvaru použité měřicí sondy (expanzní, makroexpanzní, penetrační, sonda pro třídobový ohyb apod.). Pro účely této studie byla použita sonda expanzní, v kombinaci s velmi malou přítlakovou silou. Za těchto podmínek měříme především teplotní roztažnost, která je ve své podstatě následkem neharmonických vibrací atomů kolem rovnovážných poloh v krystalové mřížce. Míru teplotní roztažnosti v určitém teplotním intervalu charakterizuje tzv. **průměrný koeficient délkové teplotní roztažnosti α_p** , jehož průběh nejčastěji vynášíme v závislosti na teplotě.

Hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti jsou ve velké míře ovlivněny tepelnou a mechanickou historií vzorku. Z těchto důvodů se stalo již běžnou praxí, že se v případě polymerů měří TMA v tzv. kombinovaném teplotním režimu, který se skládá ze tří fází:

1. ohřev na max. provozní teplotu materiálu,
2. chlazení vzorku na teplotu okolí,
3. opakovaný ohřev (z angl. reheating).

První dvě fáze měření mají za úkol „vymazat“ tepelnou a mechanickou historii vzorku [2], poněvadž tvar termomechanické křivky závisí právě na této historii. Po prvním ohřevu a chlazení následuje třetí krok. Křivka získaná ve třetím kroku se již mnohem snadněji vyhodnocuje, a hlavně lze tímto způsobem porovnávat jednotlivé vzorky (tj. vzorky mající stejnou tepelnou historii).

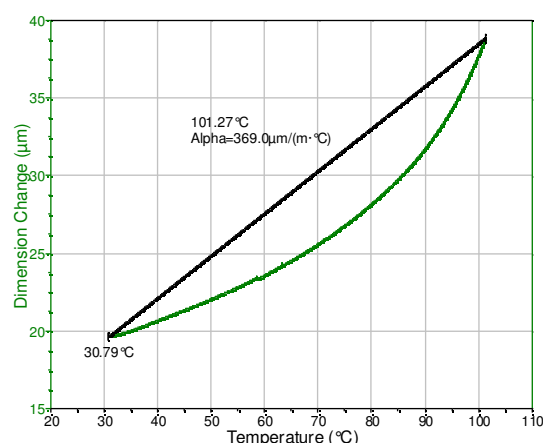


Obr. 11. Křivka TMA pro všechny tři etapy teplotního programu
Fig. 11. TMA curve of all three phases of temperature program

Termomechanická analýza byla zvolena jako doplňková a z tohoto důvodu byl testován pouze vzorek č. 1. Obrázek 11 zobrazuje jeho TMA křivku tak, jak byla zaznamenána v průběhu všech tří etap analýzy.

Maximální teplota ohřevu byla nastavena s ohledem na výsledky DSC na 105 °C, tedy (s určitou rezervou) pod teplotou tavení T_m . Přítlaková síla sondy byla 0,01 N.

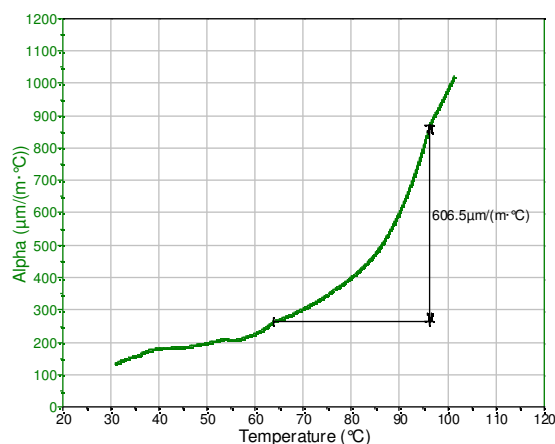
Třetí etapa analýzy byla separována z celkového průběhu a podrobně vyhodnocena (viz obr. 12).



Obr. 12. Vyhodnocení α_p pro vzorek č. 1
Fig. 12. Evaluation of α_p - sample no. 1

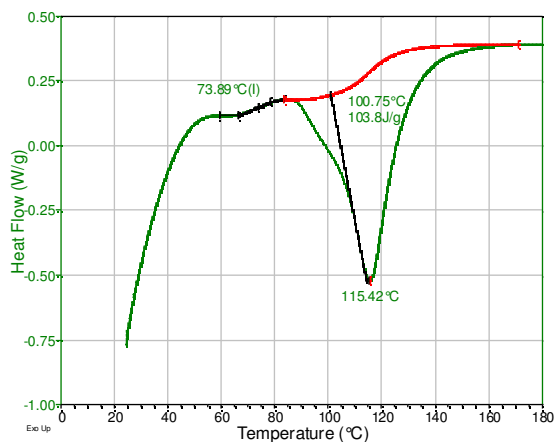
Výsledky analýzy TMA jsou v souladu s výsledky, které byly získány za pomoci STA.

Křivka TMA nevykazuje v oblasti mezi teplotou okolí a teplotou tavení výrazné zlomy, přesto lze zaznamenat plynulý, exponenciální nárůst výšky vzorku. Neexistence jasného zlomu TMA křivky poukazuje na převážně amorfní strukturu tohoto polymeru. Koeficient teplotní roztažnosti α_p je v oblasti mezi teplotami 31 – 101 °C roven 369 ppm/°C. Dále byl vyhodnocen také koeficient délkové teplotní roztažnosti v závislosti na teplotě – viz obr. 13.



Obr. 13. Koeficient teplotní roztažnosti v závislosti na teplotě
Fig. 13. Coefficient of thermal expansion vs. temperature

Jak je z obrázku zřejmé, koeficient roztažnosti vykazuje v oblasti 64 – 96 °C prudký nárůst. Tento nárůst odpovídá pozvolné změně na DSC křivce (viz detail křivky DSC pro vzorek č. 1 na obr. 14) s inflexním bodem při teplotě 74 °C.



Obr. 14. Detail křivky DSC v teplotním intervalu 25 – 180 °C

Fig. 14. Detail of DSC curve in temperature range of 25 – 180 °C

Nárůst křivky DSC odráží pouze změnu tepelné kapacity vzorku, nemá tudíž žádné skupenské teplo tání (přechod druhého řádu), na rozdíl od teploty tavení (přechod prvního řádu), která se vyznačuje mohutným endotermickým píkem a je taktéž vidět na obr. 14.

Mnoho odborných článků se zabývá tímto a podobnými přechody v polyethyleny (např. [3]). Obecně jsou v polymerech tyto přechody označovány jako α , β a γ směrem od vyšších teplot k nižším. Podstatou α -přechodu může být mnoho jevů (v tomto se literatura často rozchází), např. rotace krystalických částí následovaná posunem podél osy řetězce, torzní kroucení krystalických částí struktury, pohyby lomů apod.

V případě nízkomolekulárního PE je tento přechod zaznamenatelný (v závislosti na složení a struktuře) v poměrně širokém teplotním rozmezí od -20 do +119 °C. S ohledem na tento fakt je s největší pravděpodobností přechod druhého řádu u vzorku č. 1 právě α -přechodem PE.

Přechodům β a γ (v případě PE je přechod γ dáván do souvislosti s teplotou skelného přechodu T_g) jsou přisuzovány mechanismy jiné, a hlavně jsou spojovány s mnohem nižšími teplotami, např. **Khonakdar a kol.** [3] určili teplotu skelného přechodu u LDPE v rozmezí od -118 do -123 °C (v závislosti na obsahu peroxidu) a u HDPE v rozmezí od -102 do -108 °C.

4. ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že v oblasti provozních teplot vzorku č. 1 je nutné počítat se zmíněným α -přechodem, který byl potvrzen jak termomechanickou analýzou, tak diferenční skenovací kalorimetrií. Získání podrobných

informací také o přechodech β a γ by vyžadovalo měření TMA v oblasti záporných teplot.

Všechny prezentované výsledky ukazují, že v průběhu kritického provozního stavu (překročení oblasti běžných provozních teplot) nastávají v testovaných kabelových izolacích velmi různorodé děje. Z výsledků jednotlivých analýz lze mimo jiné vyhodnotit např. maximální provozní teplotu této izolace.

Výsledky navíc ukázaly, že dodaný síťovaný polyethylen není v čisté formě (důležitá informace pro případného zpracovatele) a v průběhu jeho tepelného rozkladu se uvolňuje velmi toxická látka – formaldehyd. Tyto děje mohou, např. v případě požáru budovy, ve velké míře rozhodovat o spolehlivosti provozu [4, 5] bezpečnostních okruhů či o čase, který je nutný k případné evakuaci osob z hořící budovy. Všechny aplikované analýzy vykazují ve svých výsledcích shodu a vzájemně se dobře doplňují.

Poděkování

Práce vznikla v rámci řešení výzkumného záměru MSM 4977751310 - Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice. Poděkování patří také panu Ing. Karlu Šecovi i ostatním pracovníkům firmy NICOLET CZ s.r.o. za vydatnou pomoc při vyhodnocení naměřených FT-IR spekter.

LITERATURA

- [1] BOCKHORN, H., HORNUNG, A., HORNUNG, U.: *Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 50, s. 77-101., 1999.
- [2] KRUMP, H., LUYT, A.S., HUDEC, I.: *Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites*, Materials Letters, vol. 60, s. 2877-2880, 2006.
- [3] KHONAKDAR, H. A., JAFARI, S. H., HASSLER, R.: *Glass-Transition-Temperature Depression in Chemically Crosslinked Low-Density Polyethylene and High-Density Polyethylene and Their Blends with Ethylene Vinyl Acetate Copolymer*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 104, s. 1654-1660, 2007.
- [4] GRZYBOWSKI, S., TRNKA, P., FULPER, J.D.: *Aging of High Voltage Cables by Switching Impulse*. In Electric Ship Technologies Symposium, 2007. ESTS '07. IEEE. Arlington, VA : IEEE, s. 165-168, 2007.
- [5] TRNKA, P.: *Procesy v izolačních systémech namáhaných pulzním napětím*, In Diagnostika '03. Plzeň : ZČU, s. 288-291, 2003.