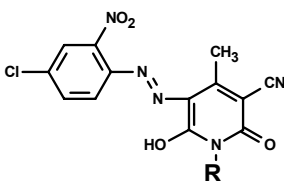


**4P-01****BARVENÍ POLYESTEROVÝCH VLÁKEN POMOCÍ  
HOMOLOGICKÝCH DISPERZNÍCH BARVIV****MICHAL ČERNÝ a JOSEF PŘIKRYL**

*Oddělení vláknitých materiálů a textilní chemie, Ústav polymerních materiálů, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice  
michal.cerny@upce.cz*

V pokračování mé práce<sup>1</sup> jsou zde diskutovány výsledky koloristických, vyťahovacích a stálostních vlastností homologické skupiny dalších disperzních azobarviv následujícího strukturního vzorce<sup>2</sup>:



R = H, methyl, ethyl, *n*-propyl, butyl, cyklohexyl, benzyl

Obr. 1. Strukturní vzorce disperzních azobarviv

Byly připraveny žlutá disperzní azobarviva, která měla na sobě navázané různé alkyly přes dusík na pyridonovém heterocyklu.

Prvním kritériem pro hodnocení těchto barviv je jejich hodnota maximálního možného vytažení barviva na PES vlákno. Bylo zjištěno, že při směsování těchto barviv nedocházelo k odstínovému posunu směsi vůči odstínům jednotlivých složek směsi barviv. Samostatná barviva tohoto typu mají již v některých případech dostačující afinitu k PES vláknu (na rozdíl od barviv dříve publikovaných<sup>1</sup>). Kombinací 2 barviv lze dosáhnout jen mírného zvýšení vybarvení barviva, avšak výraznějšího zvýšení maximálního vybarvení se dosáhlo směsováním 3 barviv, např. třísloužková barviva H-M-BU, H-E-BU nebo E-P-BU dosahovala dvanáctinásobek jedninové síly.

Dalším (kinetickým) kritériem pro hodnocení disperzních barviv je jejich schopnost se vytáhnout na PES vlákno, charakterizována vyťahovacími křivkami. Vyťahovací křivky byly stanoveny pro vybarvení v 1/1 RT a v 4/1 RT. Jednotlivá disperzní azobarviva dosahovala předepsanou sílu vybarvení pomaleji. Disperzní směsná barviva naopak dosahovala strmější vyťahovací křivku s rychlejším dosažením požadovaného vybarvení, a to jak při vybarvení v 1/1RT tak i v 4/1RT. Směsná barviva dosahovala také většího vyčerpání barviva z lázně a nízké adsorpce barviva na PES vlákne. Vyzdvihnout lze zvláště pak směsné disperzní barvivo H-M-BU, které dosahovalo výborných koloristických i kinetických vlastností.

Důvodem výrazně lepších koloristických i vyťahovacích vlastností u směsných barviv založených na 4-chlor-2-nitroanilinu je synergický efekt jednotlivých složek, kdy se složky barviva při barvení polyesterové stříže navzájem negativně neovlivňují. Naopak, dochází zde ke vzájemné podpoře jednotlivých složek při přechodu z lázně na vlákno. Důsledkem toho lze vhodnými kombinacemi jednotlivých složek barviv

dosáhnout vyšších limitních saturačních hodnot směsného barviva. Zvýší se tím množství barviva difundovaného do polyesterového vlákna, dále také i vyčerpání lázně a rychleji se dosáhne požadovaného vybarvení.

*Tato práce vznikla za podpory grantu MŠM 0021627501.*

## LITERATURA

1. Černý M., Přikryl J.: ChemZi 1/1, 204 (2005).
2. DE 3246949, (1983).
3. Černý M., Přikryl J.: Zpravodaj STCHK 4, 40 (2004).

**4P-02****„ŽIVÁ“ RADIKÁLOVÁ POLYMERIZÁCIA STYRÉNU  
RIADENÁ FLUORESCENČNE ZNAČENÝM REGULÁTOROM****ŠTEFAN CHMELA a ĽUDMILA HRČKOVÁ**

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika  
upollud@savba.sk*

Princíp metódy „živej“ radikálovej polymerizácie je založený na schopnosti stabilných nitroxylových radikálov zachytávať (lapať) rastové alkylové radikály. Prechodne vzniknutý alkoxyamín sa pri vyšších teplotách (90–120 °C) rozkladá na pôvodný nitroxylový radikál a rastový radikál, ktorý počas svojej existencie je schopný adovať časť prítomných molekúl monoméru. Okamžitá koncentrácia rastových radikálov je výrazne nižšia ako pri obvyčajnej radikálovej polymerizácii. Opätovné vratné spojenie makroradikálu s nitroxylovými radikálmi takmer úplne eliminuje nevratné terminačné reakcie rastových makroradikálov (rekombinácia, disproporcionácia a prenos na monomér). Polymerizačná reakcia končí buď pri spotrebe monoméru alebo sa dá ukončiť znížením teploty. Výsledný polymér obsahuje nitroxylový radikál na konci reťazca vo forme alkoxyamínu, ktorý je schopný ďalšej rastovej reakcie. Určenie množstva aktívnych koncov reťazcov predstavuje značný problém. Doterajšie spôsoby boli buď značne nepresné (NMR spektroskopia), nepriame (post-polymerizácia) alebo si vyžadovali chemickú reakciu výmeny koncového nitroxylu za iný, ktorý sa dal detekovať spektroskopicky.

V predkladanej práci sa pripravili polystyrény „živou“ radikálovou polymerizáciou pôsobením kombinovaného regulátora mólových hmotností, ktorý okrem aktívneho stabilného nitroxylového radikálu alebo alkoxyamínu obsahoval fluorescenčnú značku. Stabilný nitroxylový radikál predstavoval 2,2,6,6-tetrametylpiiperidín-*N*-oxyl a kovalentne viazanú fluorescenčnú značku benzotioxantón. Koncentrácia značených koncov reťazcov v získaných polystyrénoch sa dala priamo merať absorbnou a emisnou spektroskopiou. Z tejto koncentrácie sa vypočítala teoretická mólová hmotnosť pre polystyrén, kde každý reťazec je zakončený aktívnou jednotkou nesúcou fluorescenčnú značku. Porovnanie týchto údajov s údajmi mólových hmotností získanými z GPC nám určil rozsah značených t.j. aktívnych koncov reťazcov. Podiel aktívnych koncov reťazcov závisel od konverzie. So zvyšovaním konverzie sa tento podiel znižoval a pri vyšších konverziách (80 %)

dosahoval hodnotu ca. 0,5. Při těchto konverziích iba každý druhý reťazec je ukončený aktívou jednotkou alkoxyaminu nesúcou fluorescenčnú značku. Z toho vyplýva, že kvantita „živosti“ procesu sa so zvyšovaním konverzie znižuje, čo by sa malo prejavíť v rastúcej polydisperzite s rastúcou konverziou. Napriek tomu index polydisperzity bol prakticky rovnaký pre všetky konverzie a dosahoval hodnotu ca. 1,3.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 2/5108/25.

#### 4P-03 KINETIKA A MECHANISMUS VYTVRZOVÁNÍ SYSTÉMU EPOXY /ANHYDRID

FRANTIŠEK KOLÁŘ a JAROSLAVA SVÍTILOVÁ

Ústav struktury a mechaniky hornin AVČR,  
V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8  
kolar@irms.cas.cz

V práci jsou uvedeny výsledky modelového studia kinetiky a mechanismu vytvrzování pryskyřice CHS Epoxy 15 (E15) malein-anhydridem (MA), za katalýzy *N,N*-dimethylanilinem (DMA). Obsah epoxidových skupin, anhydridu, monoesteru a skupin OH byly určovány titračně, podle literatury<sup>1-3</sup>.

Vznik monoesteru byl modelován reakcí MA s isopropanolem. Pro alkoholýzu katalyzovanou DMA byl odvozen vztah:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{k_7 K_6 C_{\text{DMA}}^0 C_A C_{\text{OH}}}{1 + K_6 C_A + K_8 C_M} + r_0 \quad (1)$$

kde  $k_i$  a  $K_i$  jsou kinetické a rovnovážné konstanty,  $C_{\text{DMA}}^0$ ,  $C_A$ ,  $C_{\text{OH}}$  a  $C_M$  jsou koncentrace přidaného katalyzátoru, anhydridu, hydroxylů a monoesteru,  $r_0$  je rychlost nekatalyzované reakce.

Pro nekatalyzovanou reakci E15 s monoisopropyl-maleinátém je rychlost úbytku obou reakčních složek identická a reakce je celkově druhého řádu. Přítomnost DMA vede ke urychlení reakce. Kinetickou rovnici pro úbytek epoxyskupin lze psát ve tvaru:

$$\frac{dC_E}{dt} = -\frac{k_{10} K_8 C_{\text{DMA}}^0 C_E C_M}{1 + K_8 C_M} + r_0 \quad (2)$$

kde  $r_0$  je rychlost ne-katalyzované reakce.

Rovnici (2) lze pak zjednodušit na tvar:

$$\frac{dC_E}{dt} = -k_{10} C_{\text{DMA}}^0 C_E + r_0 \quad (3)$$

Pro vytvrzování pryskyřice E15 maleinanhydridem lze odvodit rychlostní rovnice:

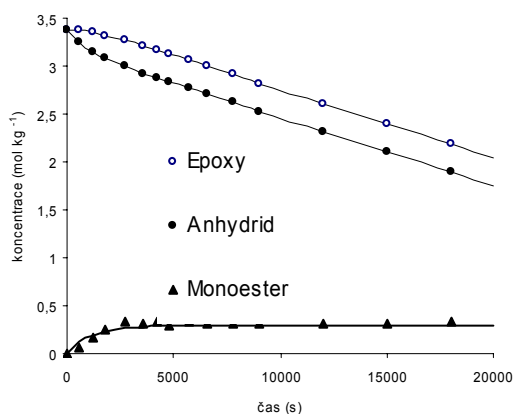
$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_7 K_6 C_{\text{DMA}}^0 C_A C_{\text{OH}}}{1 + K_6 C_A + K_8 C_M} \quad \frac{dC_E}{dt} = \frac{k_{10} K_8 C_{\text{DMA}}^0 C_E C_M}{1 + K_6 C_A + K_8 C_M} \quad (4)$$

Pryskyřice E15 se vyznačuje velmi nízkým obsahem hydroxylových skupin a rychlost vytvrzování je limitována právě jejich nízkou koncentrací. Pro tento případ lze rovnice (4) zjednodušit na: rovnice 1. řádu:

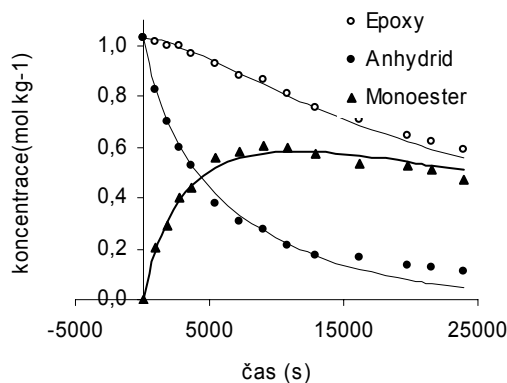
$$\frac{dC_A}{dt} = -k_7 C_{\text{DMA}}^0 C_{\text{OH}} \quad \frac{dC_E}{dt} = -k_{10} C_{\text{DMA}}^0 C_M \quad (5)$$

$$\text{kde } k_{10}' = \frac{k_{10} K_8}{K_6}$$

a reakci lze vyhodnotit jako nultého řádu vzhledem k oběma výchozím látkám. Na obr. 1 jsou znázorněny časové závislosti koncentrací epoxyskupin, anhydridu a monoesteru pro systém E15/MA katalyzovaný DMA.



Obr. 1. Vytvrzování systému E15/MA; 0,029 mol DMA/kg, teplota 70 °C



Obr. 2. Vytvrzování systému E15/MA s přidavkem iso-propa-nolu; 0,026 mol DMA/kg, teplota 70 °C

Abychom zistili, jaký vliv má zvýšení koncentrace OH na průběh vytvrzování, přidali jsme do reakční směsi takové množství isopropyl-alkoholu, aby koncentrace OH odpovídala koncentracím anhydridu a epo-xidových skupin. Rychlost alkoholýzy není v tomto případě limitována nízkou koncentrací hydroxylů, úbytek anhydridu je rychlejší než úbytek epo-xidových skupin a v reakční směsi se proto hromadí monoester (viz. obr. 2).

#### LITERATURA

1. Ernest I.: *Preparativní reakce v organické chemii*. AV ČR, Praha 1959.
2. Jureček M.: *Organická analýza*. AV ČR, Praha 1955.
3. Chačapuridze N. A.: *Plastmassy* 4, 57 (1969).

#### 4P-04

### ŠTÚDIUM POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ NIEKTORÝCH KONŠTRUKČNÝCH POLYMÉROV

**ŠTEFAN KURUC, IGOR NOVÁK, MARIAN ŠTEVIAR a IVAN CHODÁK**

*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika  
upolkurs@savba.sk*

Uvedený príspevok pojednáva o povrchových vlastnostiach vybraných konštrukčných polymérov (Polyamidov 6; 12 a Kopolyamidu 6,12). Pri charakterizácii vlastností povrchov vybraných konštrukčných polyamidov sme použili nasledovné metódy: Peel testy, meranie uhla zmáčania a určenie povrchovej energie, FTIR.

Dosiahnuté výsledky meraní budú porovnávané pre neupravené vzorky so vzorkami po opracovaní plazmatickými výbojmi (objemový koplánary výboj a povrchový bariérový výboj) v atmosférach O<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> pri rôznych časoch opracovania.

*This work was supported by WEGA 2/4042/04.*

#### 4P-05

### NANOKOMPOZITY NA BÁZE BIODEGRADOVATEĽNEJ POLYMÉRNEJ MATRICE

**DANIELA MOŠKOVÁ a IVAN CHODÁK**

*Ústav polymérov SAV (Centrum excelentnosti CEDEBIPO), Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava  
upoldamo@savba.sk*

Biodegradovateľné polyméry zaznamenávajú v súčasnosti veľkú pozornosť ako materiály vhodné na zredukovanie enviromentálnych problémov s plastovým odpadom. Pri ich aplikácii je však dôležité zamerať sa na zlepšenie niektorých nevyhovujúcich úžitkových vlastností, ktoré je do určitej miery možné odstrániť aplikáciou stužujúcich plnív. Klasifikácia biodegradovateľných materiálov v zmysle ISO 14855 pripúšťa maximálny obsah nebiodegradovateľných prísad do 5 hm.%. Z tohto dôvodu sme zamerali pozornosť na nano-

kompozity s vrstevnatými silikátmi, pri ktorých už pomerne malé množstvo plniva v polymérnej matici spôsobí výrazné zlepšenie termických a mechanických vlastností.

Nanokompozity na báze biodegradovateľnej polymérnej matrice (polykaprolaktón – PCL) a vrstevnatých silikátov (organomodifikované a prírodné Cloisity) sa pripravili miešaním v tavenine. Na základe sledovania mechanických vlastností sa stanovil optimálny obsah organomodifikovaného Cloisitu 20A 3 hm.%, zatiaľ čo prídavok nemodifikovaného Cloisitu Na sa na mechanických vlastnostiach neprejavil pozitívne. Reologické vlastnosti sa analyzovali na základe viskoelastických vlastností z oscilačného reologického merania. Nanokompozity s organomodifikovaným plnivom vykazujú vyššiu komplexnú viskozitu v porovnaní s maticou a výrazné „shear thinning“ v oblasti nízkych frekvencií. Výrazný nárast modulov v nízkofrekvenčnej oblasti a ich relatívne nízka závislosť od frekvencie poukazujú na silné interakcie medzi reťazcami polyméru a jednotlivými časticami plniva. Viskoelastické vlastnosti kompozitov sa posunuli do oblasti „solidlike“ v dôsledku prekročenia reologického perkolačného prahu a tvorby fyzikálnej siete. Štruktúrne zmeny v závislosti od koncentrácie plniva sa stanovili pomocou Cole-Cole diagramov.

*Podakovanie: VEGA, grant č. 2/4024/04.*

#### 4P-06

### VPLYV NANOPLNÍV NA VLASTNOTI KOMPOZITOV S KAUKUKOVOU MATRICOU

**ZUZANA NÓGELLOVÁ a IVAN CHODÁK**

*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika  
upolnoge@savba.sk*

Všeobecne plnivá zohrávajú dôležitú úlohu pri modifikácii polymérnych materiálov, majú najmä stužujúci efekt. Výsledné fyzikálne vlastnosti sú ovplyvnené okrem charakteru plniva aj veľkosťou častíc. V prípade nanoplíniv, kde veľkosť častíc je rádovo v nanometroch, sa predpokladá ovplyvnenie fyzikálnych vlastností už pri malej koncentrácii v kompozite z dôvodu veľkého povrchu nanočastíc.

V tejto práci sme hodnotili vplyv nanoplíniv a konvenčných plnív na mechanické vlastnosti kaučukov. Použili sme 2 typy kaučukov (prírodný a SBR) a testovali sme 5 typov nanoplíniv a robili sme porovnanie aj s jedným konvenčným plnivom (silika). Sledovali sme vplyv jednotlivých nanoplíniv v koncentrácii do 10 dsk na vlastnosti vulkanizátov, pričom sa sledoval aj efekt kombinácie nanoplíniva so silikou.

Pridaním nanoplíniva sa mechanické vlastnosti v závislosti od typu a koncentrácie nanoplíniva buď nemenili, alebo sa zlepšili a vo väčšine prípadov sa lepšie výsledky dosiahli u kompozitov s prírodným kaučukom. V prítomnosti siliky sa so zvyšovaním obsahu nanoplíniva tiež viac alebo menej zlepšovali mechanické vlastnosti. Keď porovnáme vplyv plnív na jednotlivé typy kaučukov, je zrejmé, že kým u samotných kaučukov bola ťažnosť SBR kaučuku o niečo vyššia než prírodného, pridaním niektorých plnív sa podstat-

nejšie zvýšila ťažnosť prírodného kaučuku, takže kompozity s prírodným kaučukom mali vyššie ťažnosti ako s SBR kaučukom. Porovnaním vzoriek so silikou a bez siliky sa zistilo, že prítomnosť siliky spôsobila niekoľkonásobné zvýšenie parametrov mechanických vlastností a tieto rozdiely boli podstatne väčšie u kompozitov s prírodným kaučukom.

*Táto práca vznikla za podpory projektu APVT-51- 018502.*

#### 4P-07

### STUDY OF SURFACE PROPERTIES AND AGING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE MODIFIED BY DISCHARGE PLASMA

IGOR NOVÁK, MARIÁN ŠTEVIAR, IVAN CHODÁK,  
and ŠTEFAN KURUC

*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská  
cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika  
upolnovi@savba.sk*

The low surface energy and poor adhesive properties of polymers can be greatly increased by plasma modification. The most important feature of the plasma technique is that the surface properties of the polymer can be modified without changing their intrinsic bulk properties. The modification of polymers by plasma leads to changes in surface and adhesive properties. Depending on the gases used, different functional groups are formed in a thin surface layer of the polymer. Not all polymers can be equally well treated. Polyethylene Terephthalate (PET) usually doesn't need to be pre-treated for printing because the level of its surface energy in the untreated state is higher than the value needed for printing. However, for strong adhesive joints, modification of PET by discharge plasma takes an essential place.

The modification of PET foils by surface barrier discharge (SBD) plasma was performed with a laboratory plasma source at atmospheric pressure in atmosphere of N<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> gases. The SBD generator consists of electrodes separated by an alumina dielectric plate. The discharge electrodes having the area 80 × 80 mm, and were located inside of glass cover allowing passing of the gases. The used voltage was 100 V, current intensity 1 A, and frequency was 6 kHz.

The radio-frequency discharge (RFD) source working at reduced pressure 0.1 Torr in air consists of stainless steel locked-up vacuum vessel with two circular brass electrodes having a diameter 240 mm. The voltage of RFD source was 2 kV, current density was 0.060 A, and frequency was 13.56 MHz.

A significant increase of surface energy and its polar component of PET modified by SBD plasma at atmospheric pressure in N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> atmosphere or RFD plasma at reduced pressure in air, as well as higher strengths of adhesive joints of modified PET to PEHA were obtained. The surface properties of PET modified by SBD plasma were higher in O<sub>2</sub> than in N<sub>2</sub> atmosphere. The growth of surface energy of PET modified by SBD or RFD plasma was caused almost solely by increase of polar component of surface energy, and the changes of the dispersion component were very small. The peel strengths of modified PET to polyacrylate increased until

power of the plasma source 1.5 W cm<sup>-2</sup>, thereafter the strength of adhesive joints fall. The surface properties of PET modified by SBD plasma were considerably higher for freshly pre-treated PET foils compared with stored foils. The process of aging of modified PET has been observed, and an important decrease of surface parameters after 7 days of modified PET foils aging has been found. The changes of the surface properties due to aging were small.

*This work was supported by grant VEGA 2/4042/04.*

#### 4P-08

### STUDY OF SURFACE ENERGY AND ADHESIVE PROPERTIES OF POLYAMIDE 12 MODIFIED BY DISCHARGE PLASMA

MARIAN ŠTEVIAR, IGOR NOVÁK, IVAN CHODÁK,  
and ŠTEFAN KURUC

*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská  
cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika  
upolstev@savba.sk*

The polyamide 12 foil with sufficient surface and adhesive properties to other substrates can be prepared by discharge plasma modification. For improvement of bonding, and printing of polymer a surface barrier discharge plasma in medium of N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> as well as a radio-frequency discharge plasma in air has been studied. A significant increase in surface energy of the polymer as well as in strength of adhesive joint to more polar polymer was found.

The chemical changes of PA 12 modified by plasma were analyzed using Fourier Transform Infra Red – Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR) spectroscopy, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) measurements. The observed changes of surface properties of the polymer due to aging were not important.

*This work was supported by VEGA 2/4042/04.*

#### 4P-09

### PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI MEZOFÁZE ZE VZORKŮ ČERNOUHELNÉ SMOLY

VĚRA ŠUGÁRKOVÁ, EVA PLEVOVÁ a LENKA  
VACULÍKOVÁ

*ÚGN AV ČR, Studentská 1768, 708 00 Ostrava – Poruba  
sugarkova@ugn.cas.cz*

V důsledku snižující se produkce karbochemických produktů jsou v současnosti často sledovaným tématem nové způsoby přípravy forem průmyslového uhlíku vhodných pro uplatnění v průmyslové sféře.

Kvalitu výsledných produktů, založených na černouhelné smole příp. na vybraných petrochemických produktech zásadně ovlivňuje stupeň jejich výchozí strukturální čistoty a způsob jejich tepelného zpracování<sup>1-4</sup>.

Tato práce je zaměřena na přípravu mezofáze ze vzorků

černouhelné smoly. Z původních vzorků byla připravena mezofáze temperací na čtyři teploty : 450, 470, 490 a 500 °C s rychlostí ohřevu 0,7 °C min<sup>-1</sup>. Připravené vzorky mezofáze pak byly podrobeny hodnocení pomocí termogravimetrické a diferenciální termické analýzy, mikroskopické analýzy a infračervené spektroskopie.

Z naměřených IR spekter je zřejmé, že intenzita pásů v oblasti od 3000 cm<sup>-1</sup> do 2800 cm<sup>-1</sup> u vzorků temperovaných na nižší teploty je větší, tyto absorpční pásy potvrzují výskyt charakteristických valenčních vibračních skupin CH alifatických uhlovodíků. Naopak u vzorků temperovaných na vyšší teploty pak byly prokázány intenzivnější absorpční pásy v rozsahu 3400 cm<sup>-1</sup> do 3000 cm<sup>-1</sup>, které odpovídají charakteristickým valenčním vibračním skupin CH v aromatických uhlovodících.

Mikroskopické hodnocení bylo provedeno za použití imerzního objektivu v polarizovaném světle. U jednotlivých nábrusů byl hodnocen případný výskyt sferulí mezofáze, její vývin a uspořádání anizotropních struktur. S rostoucí konečnou teplotou temperance černouhelné smoly dochází k intenzivnějšímu vývinu sferulí a vzniku anizotropních struktur.

Z termické analýzy pak byly pomocí křivek DTG zjištěny kinetické parametry procesu a také teploty maximální rychlosti oxidace mezofáze. Výskyt převážně izotropní homogenní hmoty s četnými sferulemi u vzorků mezofáze odpovídá nižším hodnotám teplot maximální rychlosti oxidace mezofáze. Výskyt anizotropních struktur pak odpovídá vyšším hodnotám teplot maximální rychlosti oxidace mezofáze. Výsledky získané termickou analýzou dobře korespondují s výsledky mikroskopické analýzy i infračervené spektroskopie.

*Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury ČR v rámci grantu č. 106/05/0492.*

#### LITERATURA

1. Marsh H.: *Introduction to Carbon Technologies*. Elsevier, Amsterdam 1997.
2. Marsh H.: *Sciences of Carbon Materials*. Elsevier, Amsterdam 2000.
3. Pajak J., Gerald I., Alain E.: *Sci. Technol. Carbon* 1, 45 (1998).
4. Gerald I.: *Fuel* 77, 6, 607 (1998).