

Sellier & Bellot a.s.
Lidická 667
Vlašim 258 01

Ing. Jiří Nesveda
Oddělení VaTPV
Výzkum energetických materiálů

Ve Vlašimi, dne 26.5.2017

Věc : Posudek na diplomovou práci Bc. Jana Ryšavého.

Diplomová práce Bc. Jana Ryšavého „Netoxické třaskaviny I.,“ se zabývá syntézou a vlastnostmi vizmutitých a oxobismutitých solí vybraných energetických sloučenin s vlastnostmi výbušnin.

1) Plnění zadání práce.

V teoretické části diplomant zpracoval zcela vyčerpávající způsobem dvě základní oblasti – toxikologie vizmutu a jeho sloučenin a přehled všech doposud publikovaných energetických sloučenin na bázi Bi. Hloubka, šíře záběru a detailnost zpracování je skutečně obdivuhodná a ukazuje komplexním a uceleným způsobem složitou problematiku chemie bismutu a zvláště pak dosud velmi málo prozkoumanou oblast energetických materiálů na bázi bismutu!

V experimentální části diplomant na základě literární rešerše provedl laboratorní přípravu některých energetických solí bismutu s aniony některých typických energetických sloučenin, schopných tvořit sole. Sloučeniny byly zvoleny velmi vhodně – aby bylo pokryto co nejširší spektrum těchto materiálů. Byly připraveny oxosole s anionem azidovým, polynitrofenolovým (2,4,6 – trinitrofenol, 2,4,6 trinitroresorcin a 2,4,6 – trinitrofloroglucin), dále kyseliny 2,4,6 – trinitrobenzoové, methylen a ethylen dinitramidu a typického zástupce derivátů tetrazolů – 5,5 – bisazotetrazolu a triazolů – NTO. Jako donor vizmutitých iontů byl použit oxoperchlorát Bi a to jak ve velmi kyselých roztocích kys. chloristé (poměr Bi : HClO_4 – 1:3), slabě kyselých roztocích (poměr Bi : HClO_4 – 1: 1) a tuhý BiOClO_4 ve formě vodných roztoků. Energetické sloučeniny byly použity ve formě volných kyselin nebo Na nebo K solí. V závislosti na použité sloučenině a nastavených reakčních podmínkách vznikly desítky sloučenin odlišných fyzikálních, chemických i výbušninářských vlastností – podle předpokladu se sloučeniny, syntetizované v co nejkyselejší prostředí – tzn. v prostředí s co nejvíce potlačenou hydrolyzou solí Bi, nejvíce přibližovaly jednoduchým solím Bi. V případě sloučenin, které se v kyselém prostředí rozkládají –nitraminy, 5,5 azotetrazol – bylo nutno použít srážení v méně kyselém nebo neutrálním prostředí, čímž se ovšem mohou oslabovat výbušninářské vlastnosti výsledného produktu, vlivem znečištění hydrolyzáty Bi. V případě 5,5 – azotetrazolu se jedná o specifickou rozkladnou reakci za vzniku dalších výbušných produktů (5 – hydrazotetrazolu a plynného dusíku) – tím je možno vysvětlit nejednoznačnost a obtížnou reprodukovatelnost Bi solí 5,5 – azotetrazolu – vč. barevných změn během vlastního srážení, odstátí, ale i sušení –

možný fotokatalytický jev vlivem znečištění perchloráty Bi (do budoucnosti by bylo vhodné se soustředit na analytiku perchlorátů- mohou měnit výbušinářské vlastnosti produktů).

Všechny syntetizované produkty byly podrobeny elementární analýze a IČ a Ramanově spektroskopii a na základě těchto výsledků byly navrženy možné strukturní vzorce připravených sloučenin. Termické a výbušinářské vlastnosti byly testovány metodami DTA a TGA a stanovením citlivosti ke tření (PCT) a nárazu (Kastovo kladivo). Diplomant správně vyhodnotil projevy iniciace – a to jak k nárazu, tak ke tření – již vznik černé stopy nebo bodu v místě nejvyšší koncentrace energie – tzn. v místě, kde se porcelánový tlouček přímo dotýká destičky – je možno vyhodnotit jako iniciaci. Z praktického hlediska – tzn. hlediska použitelnosti takové sloučeniny do zápalky, by ovšem sloučenina, která není schopna za stejných podmínek plného rozvoje výbušné reakce – nebyla schopna fungce v zápalce – např. porovnáme-li TNRBi s TNRPb (ten za stejných podmínek prudce deflagruje a výbušná reakce se přenese na celý vzorek). Použitelnost takové sloučeniny by pak závisela na možnostech aktivní nebo pasivní senzibilizace (použití frikcionátorů, jejichž množství je ale limitováno).

2) Význam práce pro praxi nebo rozvoj vědního oboru.

Diplomant otevřel novou kapitolu rozsáhlého chemického výzkumu a navázal tak na výzkumnou práci fy. Sellier & Bellot, která už počátkem 90.ých let správně vyhodnotila potřebu nových – „ekologických“, třaskavin, i když se v té době nabízela řada „náhrad“, které se v průběhu času všechny ukázaly jako nevhodné – a to jak z hlediska ekologie, kde se požadavky stále zvyšují, tak i z hlediska dostupnosti nebo ceny výchozích materiálů nebo komplikovanosti výroby. Historicky první třaskavina na bázi Bi – 5,5 – diazoaminotetrazolát Bi byla připravena v SB už v r.1986 – byla ovšem nestabilní. Sloučeniny Bi dnes představují „čestnou výjimku“, - přes podobnost řady – hlavně fyzikálních vlastností s olovem, jsou jeho chemické vlastnosti zcela odlišné a jeho extrémní náchylnost k hydrolýze a vytváření extrémně nerozpustných produktů souvisí právě i s jeho velmi nízkou toxicitou a vstřebatelností do organismu ! Např. LD 50 pro Bi₂O₃, často navrhovaný v moderních pyrotechnických složích, jako oxidovadlo – je větší než LD 50 kuchyňské soli!

Od základního výzkumu do fáze, kdy budou vyvinuty sloučeniny vhodné pro praktické použití, bude třeba ještě řady let intenzivního výzkumu a vývoje – nicméně že domnívám, že se jedná o perspektivní záležitost. Tuto práci bych doporučil jako základní literaturu všem, kteří se chtějí zabývat chemií Bi a hlavně pak energetickými materiály a jako základ pro další výzkum, který by se měl soustředit na co nejvyšší reprodukovatelnost a čistotu vybraných produktů a vliv reakčních podmínek na chemické a výbušinářské vlastnosti!

3) Formální a jazyková úroveň.

Práce splňuje jak základní požadovaná kritéria, tak jazykovou i slohovou úroveň.

4) Celkové zhodnocení.

Doporučuji práci k obhajobě a hodnotím ji známkou - výborně .

Ing. Jiří Nesveda

