

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2025

Bc. Filip Šešulka

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Pojiva rozpustná ve vodě a alkoholech využitelná v pyrotechnických složích

Bc. Filip Šešulka

Diplomová práce

2025

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Filip Šešulka**
Osobní číslo: **C23245**
Studijní program: **N0531A130027 Inženýrství energetických materiálů**
Téma práce: **Pojiva rozpustná ve vodě a alkoholech využitelná v pyrotechnických složích**
Téma práce anglicky: **Binders Soluble in Water and Alcohols for use in Pyrotechnic Compositions**
Zadávající katedra: **Ústav energetických materiálů**

Zásady pro vypracování

1. Z dostupných informačních zdrojů vypracujte literární rešerši se zaměřením na látky vhodné jako pojiva pro pyrotechnické slože.
2. Navrhněte látky využitelné jako pojiva s důrazem na rozpustnost ve vodné nebo alkoholové bázi.
3. Studujte vliv přísady pojiva na mechanické a užitné vlastnosti složí.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Vojtěch Pelikán, Ph.D.**
Ústav energetických materiálů

Oponent diplomové práce: **Mgr. Radovan Skácel, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2025**

Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Jiří Pachman, Ph.D. v.r.
vedoucí ústavu

V Pardubicích dne 28. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem: Pojiva rozpustná ve vodě a alkoholech využitelná v pyrotechnických složích jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

.....
Bc. Filip Šešulka

Rád bych poděkoval svému vedoucímu Ing. Vojtěchu Pelikánovi, Ph.D., za veškerou odbornou pomoc, cenné rady, připomínky a také za trpělivost při psaní této práce. Dále bych chtěl poděkovat prof. Ing. Evě Schmidové, Ph.D. a Ing. Filipu Klejchovi, Ph.D. z VVCD, za provádění měření pevnosti vzorků. Také bych také rád poděkoval kolektivu ÚEnM. A v neposlední řadě chci také poděkovat rodině a přátelům za pomoc a podporu během studia.

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá studiem pojiv rozpustných ve vodě a alkoholech pro použití v pyrotechnických složích. Zkoumány jsou deriváty celulózy (methylcelulóza, ethylcelulóza, hydroxypropyl methylcelulóza) a dále nitrocelulóza a polyvinylalkohol. Tyto látky byly testovány na modelové pyrotechnické složi na bázi magnalia, boru a dusičnanu barnatého. Experimentálně byly sledovány vlivy těchto pojiv na vlastnosti připravených pyrotechnických jako jsou prašnost, lisovatelnost, mechanická pevnost výlisků a doba hoření výlisků.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Pyrotechnická slož, pojiva, deriváty celulóz, mechanické vlastnosti

TITLE

Binders soluble in water and alcohols for use in pyrotechnic compositions

ANNOTATION

This thesis is concerned with the study of water- and alcohol-soluble binders for use in pyrotechnic compositions. The focus of this study is on cellulose derivatives, namely methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxypropyl methyl cellulose and other binders such as nitrocellulose and polyvinyl alcohol. The mentioned binders were tested on a model pyrotechnic composition based on magnalium, boron and barium nitrate. The parameters of the prepared pyrotechnic compositions such as dustiness, compressibility, mechanical strength of the mouldings and burning time of the mouldings were experimentally monitored.

KEYWORDS:

Pyrotechnic composition, binders, cellulose derivatives, mechanical properties

OBSAH

OBSAH	8
SEZNAM ILUSTRACÍ	9
SEZNAM TABULEK	10
1 ÚVOD	12
2 TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1 PYROTECHNICKÉ SLOŽE	13
2.2 SLOŽKY PYROTECHNICKÝCH SLOŽÍ	13
2.3 SIGNÁLNÍ SVĚTLICE – BAREVNĚ HOŘÍCÍ SLOŽE	15
2.4 TECHNOLOGIE VÝROBY PS	16
2.5 POJIVA PYROTECHNICKÝCH SLOŽÍ	18
2.6 PŘEHLED POUŽÍVANÝCH POJIV	21
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
3.1 POUŽITÉ LÁTKY	40
3.2 ÚPRAVA SUROVIN PRO PYROTECHNICKÉ SLOŽE	41
3.3 PŘÍPRAVA PYROTECHNICKÉ SLOŽE	42
3.4 PŘIPRAVOVANÉ PYROTECHNICKÉ SLOŽE.....	44
3.5 LISOVÁNÍ PYROTECHNICKÉ SLOŽE	48
3.6 TESTOVÁNÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ PS A VÝLISKŮ	49
3.7 TESTOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ PS A VÝLISKŮ	52
4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST	54
4.1 VLIV POJIVA NA PŘÍPRAVU PYROTECHNICKÝCH SLOŽÍ	54
4.2 VLIV POJIVA NA PRAŠNOST PS	55
4.3 VLIV POJIVA NA LISOVATELNOST PS	57
4.4 VLIV POJIVA NA PEVNOST VÝLISKU PS	61
4.5 VLIV POJIVA NA DOBU HOŘENÍ VÝLISKU PS	63
5 DISKUZNÍ ČÁST	64
5.1 VLIV POJIVA NA PŘÍPRAVU PYROTECHNICKÝCH SLOŽÍ	64
5.2 VLIV POJIVA NA PRAŠNOST PS	66
5.3 VLIV POJIVA NA LISOVATELNOST PS	68
5.4 VLIV POJIVA NA PEVNOST VÝLISKU PS	70
5.5 VLIV POJIVA NA DOBU HOŘENÍ VÝLISKU PS	73
6 ZÁVĚR	75
7 POUŽITÁ LITERATURA	77
8 PŘÍLOHY	81

SEZNAM ILUSTRACÍ

OBR. 1 STRUKTURY ZÁKLADNÍCH JEDNOTEK FLUOROELASTOMERŮ	26
OBR. 2 ZÁKLADNÍ STRUKTURA KOPOLYMERŮ VITONU.....	27
OBR. 3 OBECNÉ SCHÉMA REAKCE DIIZOKYANÁTŮ S POLYOLY ZA VZNIKU POLYURETANU	29
OBR. 4 STRUKTURA EPOXIDOVÉ SKUPINY V EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘICÍCH.....	30
OBR. 5 STRUKTURA DIGLYCIDYLETHER BISFENOLU A (DGEBA).....	30
OBR. 6 REAKČNÍ PODMÍNKY PŘÍPRAVY PRYSKYŘIC A ZÁKLADNÍ STRUKTURA NOVOLAKŮ A REZOLŮ	31
OBR. 7 ZÁKLADNÍ STRUKTURA METHYLCELULÓZY	36
OBR. 8 ZÁKLADNÍ STRUKTURA ETHYLCELULÓZY	37
OBR. 9 ZÁKLADNÍ STRUKTURA HYDROXYPROPYL METHYLCELULÓZY.....	38
OBR. 10 DETAIL PERFOROVANÉHO SÍTA POUŽÍVANÉHO PRO GRANULACI.....	43
OBR. 11 ZÁŽEHOVÁ SLOŽ COP SPOLEČNĚ S DETAILEM NA JEDNOTLIVÉ GRANULKY	44
OBR. 12 POUŽITÁ LISOVACÍ SOUPRAVA PRO LISOVÁNÍ PYROTECHNICKÉ SLOŽE.....	48
OBR. 13 A SCHÉMA VÝLISKU SAMOTNÉ PYROTECHNICKÉ SLOŽE, B SCHÉMA VÝLISKU SE ZÁŽEHOVOU SLOŽÍ	48
OBR. 14 REÁLNÝ PŘIPRAVENÝ VÝLISEK Z GRANULÁTU PS PRO MECHANICKÉ TESTOVÁNÍ	49
OBR. 15 UKÁZKA LISOVACÍ KŘIVKY PRO SLOŽE POJENÉ ETHYLCELULÓZOU	49
OBR. 16 ZAŘÍZENÍ ZWICK ROELL Z030 A VLOŽENÝ VÝLISEK DO ZAŘÍZENÍ PŘED MĚŘENÍM PEVNOSTI	50
OBR. 17 VÝLISEK ZKOUŠENÉ PYROTECHNICKÉ SLOŽE PŘED A PO KOMPRESNÍ ZKOUŠCE	51
OBR. 18 ZÁVISLOST ZÁTĚŽE NA DEFORMACI PRO SLOŽ 2HPMC.....	51
OBR. 19 UPRAVENÉ SVĚTLICE PRO MĚŘENÍ ČASU HOŘENÍ.....	53
OBR. 20 SÉRIE SNÍMKŮ Z VIDEOZÁZNAMU MĚŘENÍ DOBY HOŘENÍ, UKAZUJÍCÍ PRŮBĚH HOŘENÍ PŘIPRAVENÉHO VÝLISKU.....	53
OBR. 21 LISOVATELNOST SLOŽÍ POJENÝCH METHYLCELULÓZOU	58
OBR. 22 LISOVATELNOST SLOŽÍ POJENÝCH ETHYLCELULÓZOU.....	58
OBR. 23 LISOVATELNOST SLOŽÍ POJENÝCH HYDROXYPROPYL METHYLCELULÓZOU	59
OBR. 24 LISOVATELNOST SLOŽÍ POJENÝCH NITROCELULÓZOU	59
OBR. 25 LISOVATELNOST SLOŽÍ POJENÝCH POLYVINYLALKOHOLEM.....	60
OBR. 26 ZÁVISLOST MNOŽSTVÍ PRACHU NA MNOŽSTVÍ A DRUHU POJIVA VE SLOŽÍCH.....	66
OBR. 27 ZÁVISLOST SÍLY POTŘEBNÉ K DOVŘENÍ LISOVACÍ SOUPRAVY NA MNOŽSTVÍ A DRUHU POJIVA VE SLOŽÍ.....	68
OBR. 28 ZÁVISLOST MEZI PEVNOSTI NA MNOŽSTVÍ POJIVA PRO SLOŽE.....	70
OBR. 29 ZÁVISLOST DOBY HOŘENÍ CELÉHO VÝLISKU NA MNOŽSTVÍ A DRUHU POJIVA	73
OBR. 30 UPRAVENÝ VÝLISEK SE ZLEPŠENOU ZAŽEHOVATELNOSTI, OBSAHUJÍCÍ ZÁŽEHOVOU SLOŽ A PŘECHODOVOU SLOŽ	74

SEZNAM TABULEK

TAB. 1 POUŽÍVANÉ SLOŽKY PYROTECHNICKÉ SLOŽE	40
TAB. 2 POUŽÍVANÁ POJIVA A JEJICH VÝROBCE A POPIS	40
TAB. 3 ZKRATKY JEDNOTLIVÝCH POJIV, A POUŽÍVANÁ ROZPOUŠTĚDLA PRO DANÁ POJIVA.....	41
TAB. 4 VÝSLEDNÉ VELIKOSTI ČÁSTIC POUŽITÝCH LÁTEK PRO PŘÍPRAVU PYROTECHNICKÝCH SLOŽÍ	42
TAB. 5 KOMPOZICE SLOŽÍ PŘIPRAVOVANÝCH METODOU OVLHČENÍ.....	45
TAB. 6 KOMPOZICE SLOŽE PŘIPRAVOVANÉ METODOU VNESENÍ POJIVA V ROZTOKU	46
TAB. 7 SEZNAM PŘIPRAVENÝCH ROZTOKŮ POJIV S JEJICH KONCENTRACEMI	46
TAB. 8 SEZNAM PŘIPRAVOVANÝCH PYROTECHNICKÝCH SLOŽÍ PRO TESTOVÁNÍ POJIV	47
TAB. 9 MNOŽSTVÍ POUŽITÉ VODY PRO OVLHČENÍ SLOŽÍ S VODOU ŘEDITELNÝMI POJIVY – MC, HPMC, PVOH	54
TAB. 10 MNOŽSTVÍ POUŽITÉHO ETHANOLU PRO OVLHČENÍ SLOŽE S POJIVEM EC.....	54
TAB. 11 MNOŽSTVÍ POUŽITÉHO ACETONU PRO OVLHČENÍ SLOŽE S POJIVEM NC.....	54
TAB. 12 CELKOVÁ MNOŽSTVÍ PŘIPRAVENÝCH PS METODOU OVLHČENÍ	55
TAB. 13 CELKOVÁ MNOŽSTVÍ PŘIPRAVENÝCH PS ZAVEDENÍM POJIVA VE FORMĚ ROZTOKU	55
TAB. 14 PROCENTUÁLNÍ MNOŽSTVÍ PRACHOVÉ FRAKCE PRO SLOŽE PŘIPRAVENÉ OVLHČENÍM POJIVA.....	56
TAB. 15 PROCENTUÁLNÍ MNOŽSTVÍ PRACHOVÉ FRAKCE PRO SLOŽE PŘIPRAVENÉ ROZTOKEM POJIVA.....	56
TAB. 16 SÍLY POTŘEBNÉ K DOVŘENÍ SOUPRAVY S PYROTECHNICKOU SLOŽÍ PRO JEDNOTLIVÁ POJIVA A JEJICH MNOŽSTVÍ.....	57
TAB. 17 VÝSLEDKY MĚŘENÍ MEZÍ PEVNOSTI VZORKŮ POJENÝCH MC, EC, HPMC.....	61
TAB. 18 VÝSLEDKY MĚŘENÍ MEZÍ PEVNOSTÍ VZORKŮ POJENÝCH NC, PVOH.....	62
TAB. 19 VÝSLEDKY MĚŘENÍ MEZÍ PEVNOSTÍ VZORKŮ PŘIPRAVENÝCH Z ROZTOKU POJIVA	62
TAB. 20 RYCHLOST HOŘENÍ JEDNOTLIVÝCH SLOŽÍ S MC, EC, HPMC, NC A PVOH.....	63
TAB. 21 PŘEHLED VLASTNOSTÍ PŘIPRAVENÝCH PYROTECHNICKÝCH TĚST.....	65
TAB. 22 POROVNÁNÍ MNOŽSTVÍ PRACHU PRO SLOŽE, JEŽ BYLY PŘIPRAVENY ODLIŠNÝMI METODAMI	67
TAB. 23 POROVNÁNÍ SÍLY NUTNÉ K DOVŘENÍ LISOVACÍ SOUPRAVY PRO SLOŽE, JEŽ BYLY PŘIPRAVENY ODLIŠNÝMI METODAMI	69
TAB. 24 TABULKA PRO POROVNÁNÍ MEZÍ PEVNOSTI DLE ZPŮSOBU ZAVEDENÍ POJIVA DO SLOŽE	72
TAB. 25 DOBA HOŘENÍ SLOŽÍ PŘIPRAVENÝM OVLHČENÍM A DOBA HOŘENÍ SLOŽÍ PŘIPRAVENÉ Z ROZTOKU POJIVA.....	74

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

CE	Celulózové ethery
CMC	Karboxymethylcelulóza
EC	Ethylcelulóza
GAP	Glycidylazidový polymer
HEC	Hydroxyethylcelulóza
HEEC	Hydroxyethyl ethylcelulóza
HPC	Hydroxypropylcelulóza
HPMC	Hydroxypropyl methylcelulóza
IČ	Infračervené záření
IPA	Isopropylalkohol
MC	Methylcelulóza
MTV	Slož Magnesium – Teflon – Viton
NaCMC	Sodná sůl karboxymethylcelulózy
NC	Nitrocelulóza
OB	Kyslíková bilance
PS	Pyrotechnická slož
PVAc	Polyvinyl acetát
PVC	Polyvinylchlorid
PVOH/PVA	Polyvinylalkohol
SGRS	Soluble glutinous rice starch
VAAR	Vinyl acetátová alkoholová pryskyřice

1 ÚVOD

Pyrotechnické slože (PS) představují směsi energetických látek, jejichž primárními složkami jsou okysličovadla a paliva. Kromě těchto základních komponentů obsahují PS další přísady, kdy nejdůležitější přísadami jsou pojiva. Tyto látky umožňují spojení jednotlivých práškových složek do mechanicky soudržného celku, čímž usnadňují manipulaci, snižují prašnost a umožňují například formování výlisků.

Vzhledem ke stále rostoucím nárokům na technologickou efektivitu a bezpečnost při výrobě pyrotechnických složí je třeba hledat nová alternativní pojiva. V této oblasti aplikací je věnována zvláštní pozornost pojivům rozpustným v běžných a bezpečných rozpouštědlech, jako je voda nebo běžné alkoholy. Ty oproti tradičně používaným organickým rozpouštědlům vykazují nižší toxicitu, vyšší bezpečnost a příznivější zpracovatelské vlastnosti. Mezi jednu z kategorií perspektivních pojiv patří deriváty celulózy. Nejzajímavější skupinou derivátů jsou celulózové ethery. Do této skupiny patří například methylcelulóza, ethylcelulóza a hydroxypropyl methylcelulóza apod.

Tato práce se věnuje těmto vybraným celulózovým etherům. V rámci experimentů jsou zkoušena již běžně používaná pojiva, jimiž jsou nitrocelulóza a polyvinylalkohol. Tato pojiva jsou zavedena do pyrotechnické slože dvěma metodami. První metodou je ovlhčení suché pyrotechnické směsi rozpouštědlem. Druhá použitá metoda je zavedení pojiva ve formě roztoku.

Tato pojiva jsou testována na pyrotechnické složi složené z magnalia, boru a dusičnanu barnatého. Vybraná pojiva přidávána v několika obsazích od 1 hm. % po 4 hm. %. U připravených složí jsou sledovány vlivy těchto pojiv na prašnost, lisovatelnost, mechanickou pevnost výlisků a také doba hoření výlisků.

Cílem této práce je vypracovat literární rešerši se zaměřením na pojiva pyrotechnických složí. Na základě této rešerše jsou vybrána pojiva rozpustná ve vodě a alkoholech. Kdy vybranými pojivy jsou celulózové ethery. Specificky methylcelulóza, ethylcelulóza, hydroxypropyl methylcelulóza. Dále jsou testovány pojiva jako nitrocelulóza a polyvinylalkohol. S těmito pojivy jsou následně připraveny pyrotechnické slože a na nich sledován vliv těchto pojiv na jejich mechanické a užité vlastnosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Pyrotechnické slože

Pyrotechnické slože (dále jen PS), jsou obecně směsí energetických látek, jejichž základ tvoří okysličovadla a paliva. Kromě těchto dvou hlavních složek se v PS často nacházejí další příměsi, které ovlivňují nejen fyzikální a chemické, ale také užité vlastnosti výsledné směsi. Mezi tyto příměsi patří například pojiva, stabilizátory, akcelerátory a retardéry hoření, barviva a další látky. Výsledné vlastnosti pyrotechnické slože jsou ovlivněny nejen přítomností těchto příměsí, ale také jejich množstvím, zejména v souvislosti s kyslíkovou bilancí slože. Významnou roli hraje rovněž velikost částic jednotlivých složek a celková homogenita směsi, která je klíčová pro její spolehlivou funkci. Pro dosažení požadovaného užitého efektu je nutné zajistit velmi těsný kontakt mezi částicemi všech látek, především mezi okysličovadlem a palivem. Homogenita slože je do značné míry ovlivněna způsobem její přípravy – konkrétně způsobem míchání, zapracováním pojiva a případnou granulací směsi [1,2,3].

Pyrotechnické slože můžeme dělit dle užitého efektů složí do těchto hlavních kategorií:

- Osvětlovací a stopovkové slože
- Signální slože
- Dýmotvorné slože
- Zpoždovací slože
- Zápalné slože
- Zábleskové slože
- Generátory plynů

2.2 Složky pyrotechnických složí

Základním prvkem každé pyrotechnické slože je systém okysličovadlo – palivo. Další příměsi, které jsou do slože přidávány, se označují jako pomocné látky.

2.2.1 Okysličovadla (oxidovadla)

Okysličovadla během hoření poskytují oxidační prvek, tím je obvykle kyslík či jiné prvky, které jsou nezbytné pro oxidaci paliva. Tento proces umožňuje exotermickou reakci, při níž se uvolňuje energie ve formě tepla, světla a dalších projevů.

Jak již bylo uvedeno, množství jednotlivých látek ve složi, konkrétně okysličovadla, má přímý vliv na kyslíkovou bilanci (OB) slože. Kyslíková bilance je parametrem, který vyjadřuje teoretickou schopnost systému reagovat s palivem. Úpravy OB umožňují řídit parametry, jako je rychlost hoření nebo teplota reakce apod. Správná volba množství okysličovadla je klíčová, protože záporná OB může vést k nespolehlivé funkci slože [4,5,6,7].

Mezi běžně používaná okysličovadla pro PS lze zařadit následující hlavní skupiny:

- Dusičnany – KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- Chlorečnany – KClO_3
- Chloristany – KClO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$
- Oxidy – ZnO , Bi_2O_3
- Peroxidy – BaO_2
- Látky neobsahující kyslík – polymery – PTFE

Některé tyto látky mají široké spektrum použití pro různé pyrotechnické slože. Například dusičnany jsou používány pro osvětlovací, zábleskové nebo zpoždovací slože. Některé mají pouze specifické použití, polymer PTFE – Teflon (polytetrafluoretylen) jako okysličovadlo pro slože produkující záření v IČ spektru. Tedy Magnesium – Teflon – Viton (MTV) slože sloužící jako klamné IČ cíle [4,5,6,7].

2.2.2 Paliva

Paliva představují druhou základní složku pyrotechnických složí. Jsou zdrojem energie, která se uvolňuje jejich oxidací prostřednictvím okysličovadla.

Podobně jako v předchozí kapitole, je z pohledu používaných paliv možné dělení do několika kategorií:

- Kovová paliva – Mg, Al, Zr, Ti, B, magnalium
- Nekovová paliva – S, P, uhlík – dřevěné uhlí
- Anorganické sloučeniny – Sb_2S_3 , CaSi_2
- Organické sloučeniny – naftalen, antracen, glukóza, laktóza

Obecně platí, že slože obsahující kovová paliva vykazují vyšší teploty a rychlosti hoření v porovnání se složemi využívajícími jiné typy paliv. Kovová paliva se tedy používají především tam, kde je požadována vysoká rychlost hoření (např. zábleskové slože) nebo vysoká teplota hoření (např. osvětlovací, signální či zpoždovací slože). Podobně vysoké teploty hoření vykazují i některá anorganická paliva. Naopak slože obsahující organická paliva jsou charakteristické nižší teplotou hoření. Což je využíváno v případech, kdy je požadována nižší teplota – například při výrobě dýmů [4,5,6,7].

2.3 Signální světlice – barevně hořící slože

Signální barevně hořící slože jsou speciální pyrotechnické směsi, jejichž hlavním účelem je generování plamenů určité barvy pro signalizaci. Tato barva musí být dostatečně jasně rozeznatelná, aby byla signalizace jednoznačně identifikována pozorovatelem. Mezi nejběžněji užívané barvy plamene patří červená, zelená, žlutá a modrá. Červená barva je obvykle vytvářena látkami obsahujícími stroncium nebo draslík, zelená barva vzniká při použití barya nebo bóru, žlutá je charakteristická přítomností sodíku a modrá barva je výsledkem použití mědi. Pro dosažení intenzivnějšího zbarvení plamene se často přidávají látky obsahující chlór, které fungují jako donory chloru [3,4,5].

2.3.1 Složení barevně hořících signálních slož

Složení těchto signálních slož obvykle zahrnuje palivo v podobě práškového kovu (například Mg, Al, či magnalium). Ty jsou nezbytné pro dosažení vysoké teploty hoření, která je klíčová nejen pro intenzitu barvy, ale i pro zajištění lepší viditelnosti plamene.

Jako okysličovadla se často používají dusičnany zmíněných kovů, dále se používají chloristany nebo šťavelany.

Pro získání intenzivnější barvy se používají také donory chloru, díky jimž vznikají halogenidy těchto kovů, které mají emisní spektra odpovídající zmíněným barvám. Avšak v dnešní době, kdy je kladen důraz na ekologii a šetrnost v pyrotechnickém oboru, jsou slože s donory chloru (nejčastěji polyvinylchlorid – PVC, či jiné vysoko chlorované látky) na ústupu [2,3,4,5].

2.3.2 Příklady barevně hořících signálních slož

Pro přehled je vybráno z literatury pár barevných signálních slož:

Slož hořící červeným plamenem (Formulace 64) [3]:

Mg [hm. %]	SrNO ₃ [hm. %]	KClO ₄ [hm. %]	SrC ₂ O ₄ [hm. %]	Vápenatá kalafuna [hm. %]
28,0	40,0	20,0	8,0	4,0

Slož hořící zeleným plamenem (CO–16) [8]:

Mg [hm. %]	B [hm. %]	Ba(NO ₃) ₂ [hm. %]	Epoxidová pryskyřice [hm. %]
39,0	6,0	50,0	5,0

Slož hořící modrým plamenem (Formulace 77) [3]:

KClO ₄ [hm. %]	NH ₄ ClO ₄ [hm. %]	CH ₂ Cu ₂ O ₅ [hm. %]	Červená guma [hm. %]
40,0	30,0	15,0	15,0

2.4 Technologie výroby PS

2.4.1 Obecná technologie výroby PS

Existuje řada metod výroby pyrotechnických složí, které se od sebe odlišují v závislosti na specifických vlastnostech dané slože. V případě výroby pyrotechnických složí, které se granulují pomocí pojiva, lze technologický postup zobecnit na následující operace:

- Příprava surovin
 - Sušení surovin
 - Mletí surovin
 - Prosévání surovin
- Vlastní příprava práškové pyrotechnické slože
 - Mísení suché slože
 - Úprava připravené slože
- Úprava práškové pyrotechnické slože
 - Granulace
 - Lisování

Tyto operace pokrývají celý proces výroby pyrotechnických složí, od základních surovin až po finální výrobek [9].

2.4.1.1 Příprava vstupních surovin

Vstupní suroviny, jimiž jsou okysličovadla, paliva a pomocné látky podléhají kontrole kvality.

A jejich případné nevyhovující vlastnosti pro výrobu musí být upraveny.

Pro zajištění požadovaných vlastností pyrotechnických složí je nezbytné, aby všechny vstupní suroviny byly před použitím důkladně vysušeny. Tím se zabrání možným nežádoucím reakcím.

Pro sušení se využívají atmosférické nebo vakuové sušárny.

Pokud vstupní velikost částic suroviny neodpovídá požadavkům, je nutné jejich mletí. K mletí se využívají kulové, planetární, prstencové nebo koloidní mlýny. Pomleté suroviny se následně prosévají skrze síta s definovanou velikostí ok. Kdy se tato síta v pyrotechnickém průmyslu vyrábějí převážně z mosazi nebo mědi [9,10].

2.4.1.2 Vlastní výroba práškové pyrotechnické slož

Suchá pyrotechnická slož může být připravována dvěma základními metodami mísení. Při přípravě menších množství se uplatňuje ruční mísení. Práškové komponenty se dohromady opatrně protírají skrze drátěná síta, přičemž opakované protírání přispívá ke zvýšení homogenity připravené směsi.

Další možností je strojní mísení v rotačních, vibračních nebo akustických zařízeních, kde dochází k intenzivnímu promíchávání materiálů uvnitř uzavřené nádoby. Typickým příkladem je trojdimenzionální mísič TURBULA nebo akustický mísič LabRAM [9,10,11,12,13].

2.4.1.3 Úprava práškové pyrotechnické slož

Hlavní úpravou PS je granulace. Provádí se vnesením pojiva, které zpracováním do suché slož a následným protlačáním skrze síto či perforovaný plech umožní tvorbu granulátu PS. Tento postup zajišťuje vyšší homogenitu a redukci prašnosti při dalším zpracování PS [1,9,10]. Existují 2 hlavní způsoby vnášení pojiva do práškové PS:

Metoda ovlhčování suché slož

Princem této metody je vnesení suchého prášku pojiva do PS. Vmícháním a homogenizací je připraveno suché těsto. Ke kterému je dávkováno přesné a minimální množství rozpouštědla. Tím dojde k aktivaci pojiva, které s PS vytvoří vlhké pyrotechnické těsto. Toto těsto je následně možné ihned granulovat. Výhodou této metody je kompletní kontrola nad konzistencí a stavem připravovaného pyrotechnického těsta.

Další výhodou této metody je možnost pracovat s rozpouštědly, která by jinak nebyla možná použít. Jako příklad lze právě uvést vodu [1,2,5,10].

Metoda vnesení pojiva rozpuštěného v rozpouštědle

Tato metoda je založena na přidávku roztoku pojiva k práškové PS. Rozpuštění pojiva v rozpouštědle se vytvoří roztok pojiva. Přičemž rozpouštědlem je látka, která nejen dobře rozpouští dané pojivo, ale musí být také dostatečně těkává. Přídavkem roztoku vznikne pyrotechnické těsto, které v návaznosti na koncentraci použitého roztoku pojiva musí být dosušováno do použitelné konzistence, kdy oproti první metodě je tato časově náročnější. V požadované konzistenci je těsto následně granulováno stejně jako v předchozí metodě. Metoda tedy vyžaduje práci s těkávými a často toxickými rozpouštědly. Zároveň tento výrobní proces zabere více času. Výhodou této metody je mechanická pevnost připraveného granulátu, posléze vylisku, kde by pevnost měla být oproti první metodě až 1,5x vyšší [1,2,5,10].

Připravený granulát lze dále upravit do formy pyrotechnických elementů. Může být připraven lisováním granulátu či postupným dusáním. Lisování je jednorázové stlačení PS v lisovací formě, kdy působením požadované síly je získán výlisek. Dusání je víceetapové lisování, kde se lisuje celkové množství PS po jednotlivých částech [1,9,10].

2.5 Pojiva pyrotechnických složí

Pojiva jsou látky, které umožňují pojení pyrotechnických složí z práškového stavu do homogenní pevné formy. Tím výrazně zlepšují manipulaci, technologickou zpracovatelnost, a hlavně snižují prašnost výsledného materiálu. Do složí se obvykle přidávají v obsazích od několika desetin procent až po přibližně 12 hm. %. Přičemž vyšší dávky již obecně nepřinášejí významné zlepšení pojivového účinku. Kromě zajištění mechanické soudržnosti mohou pojiva zároveň sloužit také jako palivo, které během hoření reaguje s obsaženým oksličovadlem.

Granulát je tedy forma PS, jež je vhodná pro další zpracování například lisováním nebo dusáním. Dalšími metodami formování jsou lití nebo vytlačování PS, které však vyžadují použití většího množství často nebezpečných a toxických rozpouštědel. Což následně komplikuje výrobní proces nutností jejich odstranění během sušení. Moderní metodou je rovněž 3D tisk pyrotechnických složí, avšak hlavní nevýhodou je nutnost použití tisknutelné matrice, což vede ke snížení obsahu pyrotechnické složky ve finálním výrobku [1,2,14,15,16].

2.5.1 Vliv pojiva na vlastnosti pyrotechnické složky

Primární funkcí pojiv je zlepšení technologické zpracovatelnosti, zvýšení mechanické pevnosti apod. Pro přehlednost lze vliv pojiv na vybrané vlastnosti systémů rozdělit do následujících kategorií [1,2,6]:

a. Zpracovatelnost

1. Pojivo zajišťuje soudržnost částic jednotlivých složek při výrobě granulátu.
2. Minimalizuje separaci částic způsobenou rozdíly v jejich hustotě a velikosti.
3. Přispívá k zachování homogenního složení během manipulace a aplikace složky.
4. Vytváří ochranný povlak na povrchu částic paliva a okysličovadla.
5. Významně snižuje prašnost složky v průběhu výrobního procesu.

b. Mechanické vlastnosti

1. Pojivo ovlivňuje pevnost granulátu při procesu lisování.
2. Umožňuje dosažení mechanicky pevných a tuhých výlisků.
3. Snižuje riziko praskání, lámání, drolení a drcení během zpracování, manipulace, přepravy a dalších mechanických namáhání spojených s výrobou a aplikací.

c. Užité vlastnosti

1. Přítomnost pojiva může ovlivňovat teplotu hoření pyrotechnické složky.
2. Pojivo ovlivňuje rychlost hoření výsledného materiálu.

d. Citlivost k iniciaci

1. Pojivo mění citlivost složky k mechanickým podnětům, například k tření či nárazu.
2. Ovlivňuje citlivost složky k iniciaci elektrickým výbojem (ESD).
3. Mění citlivost k tepelnému podnětu – teplota vzbuchu.

2.5.2 Požadavky na používaná pojiva

Každé pojivo disponuje specifickými vlastnostmi. Ideální pojivo by mělo splňovat následující požadavky:

- a. Mělo by být chemicky inertní a plně kompatibilní se všemi složkami pyrotechnické složky, bez tendence k vzájemným chemickým reakcím.
- b. Nemělo by vykazovat hygroskopické chování, tedy schopnost absorbovat a zadržovat vzdušnou vlhkost.
- c. Mělo by mít vysoký bod měknutí a zároveň nízkou teplotu skelného přechodu, čímž je zajištěna stabilita při zpracování i skladování.
- d. Mělo by vykazovat dostatečně dlouhou dobu zpracovatelnosti, umožňující například efektivní granulaci, avšak bez výrazného prodlužování výrobního procesu.
- e. Po vyschnutí by mělo být schopné vytvořit souvislý a tenký film na povrchu částic složky, čímž přispívá k mechanické integritě výsledného produktu.
- f. Nemělo by být toxické a zároveň by ani produkty jeho tepelného nebo chemického rozkladu neměly vykazovat toxické účinky.
- g. Mělo by být snadno dostupné a ekonomicky výhodné.

Vzhledem k šíři těchto požadavků je však nutné počítat s tím, že v praxi představuje každé pojivo určitý kompromis mezi uvedenými vlastnostmi [1,2,6].

2.6 Přehled používaných pojiv

Používaná pojiva lze rozdělit do dvou základních kategorií, a to na pojiva přírodního a syntetického původu.

2.6.1 Přírodní pojiva

Přírodní pojiva jsou získávána přímo z přírodních zdrojů, a to prostřednictvím sběru, sklizně či minimální úpravou výchozího materiálu. Většina těchto látek je rostlinného původu. Mezi významné zástupce lze zařadit například dextrin či arabskou gumu. Výjimečněji se využívají pojiva živočišného původu, z nichž lze jmenovat zejména šelak. Vlastnosti přírodních pojiv jsou výrazně ovlivněny podmínkami dle doby a místa jejich získávání, jako roční období, vzdušná vlhkost a další biologické a environmentální faktory. V důsledku těchto vlivů mohou vykazovat přírodní látky značnou variabilitu vlastností mezi jednotlivými šaržemi. Dalším významným faktorem je geografický původ těchto surovin, přičemž řada přírodních pojiv pochází z oblastí vzdálených od místa spotřeby. Jejich dostupnost je tak často citlivá na změny v logistických, obchodních či geopolitických podmínkách.

Arabská guma

Arabská guma je přírodní pryskyřice získávaná z druhů akácií (hlavně *Acacia Senegal* a *Acacia Arabica*). Z chemického hlediska se jedná o vysoce heterogenní komplex polysacharidů, obsahující například galaktózu, arabinózu, ramnózu a kyselinu glukuronovou. Kromě těchto polysacharidových složek obsahuje arabská guma v menší míře i proteiny. Složení finálního produktu není konstantní a podléhá variabilitě v závislosti na podmínkách sběru, geografickém původu, stáří stromu a dalších environmentálních faktorech. Hlavními producenty arabské gumy jsou africké země, především Súdán, Nigérie, Čad a Senegal [17]. Arabská guma je rozpustná ve vodě či ethanolu, kdy tvoří viskózní roztoky o koncentracích až 50 hm. % ve vodě a až 60 hm. % v ethanolu. Je poměrně rozšířená jako emulgátor či aditivum v potravinářském průmyslu. Z pohledu hygroskopicity je arabská guma schopna absorbovat 8 – 15 % vlhkosti [18,19].

Jako příklad lze uvést slož pro bezpečnostní zápalky (Formulace 19) [3]:

KClO ₃ [hm. %]	Dřevěné uhlí [hm. %]	Skelná drť [hm. %]	Arabská guma [hm. %]
60,0	6,0	22,5	11,5

Akaroidová pryskyřice – Acaroid resin

Známa též jako červená guma je přírodní produkt získávaný z listů stromů rodu *Xanthorrhoea*, které se přirozeně vyskytují v Austrálii a Tasmánii. Konkrétně ze druhů *X. Tateana*, *X. Preissii* a *X. Australis*. Barva výsledné pryskyřice se odvíjí od konkrétního botanického druhu a pohybuje se v rozmezí od červené přes žlutou až po nahnědlé odstíny. Je známa také pod označeními jako „*Yacca gum*“, „*black boy gum*“ anebo „*grass tree gum*“. Chemicky obsahuje 80 – 85 % resinotannolu v kombinaci s kyselinou kumarovou a dále také kyselinu skořicovou. Historicky existovala jiná pryskyřice nesoucí totožné označení, která byla vedlejším produktem při těžbě a zpracování eukalyptového dřeva [20].

Je rozpustná v běžně dostupných alkoholech jako je například ethanol a methanol. Dále je také rozpustná v ketonech – acetonu či v etherech. Nachází uplatnění například při výrobě laků a při potahování papíru. Dále se využívá jako ochranný povlak pro práškový hořčík, kde slouží k jeho stabilizaci před začleněním do pyrotechnických složí. V tomto případě je hořčík obvykle smíchán a potažen 3 – 6 hm. % červené gummy. Tento postup je běžný zejména v pyrotechnice pocházející z Velké Británie a dalších zemí Společenství národů [20,21].

V pyrotechnických složích se s akaroidovou pryskyřicí lze setkat například v barevně hořících složích – například této červeně hořící složi (Formulace 91) [3]:

KClO ₄ [hm. %]	SrCO ₃ [hm. %]	Červená guma [hm. %]
70,0	18,0	12,0

Škrob

Škrob je polysacharid s obecným chemickým vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$ složený ze dvou základních složek – amylozy a amylopektinu. Většina komerčně dostupného škrobu pochází z kukuřice či brambor, lze jej však extrahovat také z rýže, obilovin a dalších rostlinných zdrojů. Proces získávání škrobu z rostlinných materiálů je relativně přímočarý a spočívá v mechanickém rozmělnění příslušné rostlinné části a následném vyprání škrobu vodou [22].

Pro pyrotechnické aplikace je významný rozpustný lepivý rýžový škrob, v anglické literatuře označovaný jako „*soluble glutinous rice starch*“ (SGRS). Toto pojivo je, jak název napovídá, získáváno z rýže. Procesem vaření, sušením a následného mletí, se získá výsledný produkt, který je bílý až lehce nahnědlý prášek. SGRS se vyznačuje výrazně lepšími pojivovými vlastnostmi ve srovnání s dextrinem, a to zejména díky schopnosti vytvářet pevnější a tvrdší granuláty či výlisky [4,23,24].

Škroby jsou do určité míry rozpustné ve vodě, přičemž vytvářejí viskózní roztoky nebo gely. SGRS je ve vodě rozpustný již při běžných teplotách, což umožňuje přípravu roztoků o různých koncentracích. Ve srovnání s jinými přírodními škroby vykazuje SGRS nižší hygroskopicitu, kdy může pohlcovat až 14 % vlhkosti [4,23,24,25].

Škrob obecně nachází uplatnění v potravinářství a farmacii. Též je surovinou pro výrobu jeho derivátů. SGRS je využíván rovněž v potravinářském průmyslu. V oblasti pyrotechniky je SGRS tradičně používán zejména v japonské zábavní pyrotechnice jako pojivo, a to především díky dostupnosti rýže, která byla v regionu snadněji získatelná než kukuřice či brambory [4,23]. Jako příklad aplikace SGRS lze uvést zábavní pyrotechniku – fialová hvězda (Violet star I) [4]:

KClO ₄ [hm. %]	Akaroidová pryskyřice [hm. %]	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ [hm. %]	SrCO ₃ [hm. %]	Chlorovaný izoprenový kaučuk [hm. %]	SGRS [hm. %]
61,3	9,1	5,0	7,4	12,4	4,8

Dextrin

Dextriny představují skupinu látek vzniklých rozkladem škrobů, jejichž výsledné produkty vykazují sníženou molekulovou hmotnost oproti výchozímu materiálu. V závislosti na podmínkách rozkladu lze připravit dextriny s různými vlastnostmi, například barevnou škálou od bílé až po hnědou. Obecně platí, že dextriny jsou lépe rozpustné ve vodě než původní škroby. Vytvářejí roztoky s nižší viskozitou a vykazují vyšší stabilitu roztoků, což se odráží i v odlišných pojivových schopnostech [4,24,25].

Bílé dextriny

Připravují se mírným zahříváním původního škrobu v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Výsledné produkty vykazují nižší rozpustnost ve vodě ve srovnání s nativním škrobem, avšak do určité míry si zachovávají jeho původní fyzikálně – chemické vlastnosti.

Žluté dextriny

Tyto typy dextrinů se připravují zahříváním škrobu na vyšší teploty za přítomnosti kyseliny. Výsledné produkty jsou dobře rozpustné ve vodě a vytvářejí roztoky s nízkou viskozitou.

Britská guma

Tento typ dextrinů se připravuje tepelným rozkladem původního škrobu bez přítomnosti kyselého katalyzátoru. Výsledné produkty mají charakteristickou hnědou až tmavě hnědou barvu. Vyznačují se širokým rozsahem rozpustnosti ve vodě, a vzniklé roztoky vykazují vysokou viskozitu. Nevýhodou těchto dextrinů je jejich výrazná hygroskopicitá.

Nejpoužívanější jsou bílé a žluté dextriny. Obecně mají více než 8 % hygroskopicitu. Dextriny nacházejí uplatnění nejen v zábavní pyrotechnice, ale i v potravinářském, farmaceutickém průmyslu či papírnictví [4,24,25,26].

Jako příklad slože používající dextrin – pyrotechnická svítilná pochodeň (Formulace 96) [3]:

KClO ₄ [hm. %]	Al BS 150 Mesh „Bright“ [hm. %]	Al Flitter BS 30/80 Mesh [hm. %]	Dextrin [hm. %]
52,0	24,0	20,0	4,0

Šelak

Šelak je přírodní látka, která vzniká jako sekret hmyzu Červce lakového (*Kerria Lacca*). Parazitujícího na větvičkách některých druhů dřevin, například Krotonu. Tento druh dřevin se přirozeně vyskytuje v oblasti Indie a Indočíny. Sekret je produkován jak dospělými jedinci, tak larvami, přičemž postupně pokrývá větvičky hostitelských rostlin. Tyto větvičky jsou následně sklizeny a dále technologicky zpracovávány.

Chemicky je šelak tvořen polyhydroxy polykarboxylovými estery, karboxylovými kyselinami a alkany. Přirozeně obsahuje také vosk, který je v závislosti na požadovaném použití částečně nebo zcela odstraňován. Barevné zbarvení šelaku je indikátorem obsahu vosků – nejnižší obsah vykazují šelaky hnědočervené barvy, zatímco oranžovožluté odstíny naznačují vyšší podíl vosků.

Šelak je nerozpustný ve vodě, avšak rozpustný v organických rozpouštědlech, jako je ethanol či aceton. Používá se je jako povrchová úprava dřevěných povrchů a v potravinářském průmyslu [4,27,28].

Jako příklad slože pojené šelakem lze uvést zážehovou slož COP, která je v rámci této práce připravována:

KNO ₃ [hm. %]	Mg [hm. %]	Šelak [hm. %]
75,0	10,0	15,0

2.6.2 Syntetická pojiva

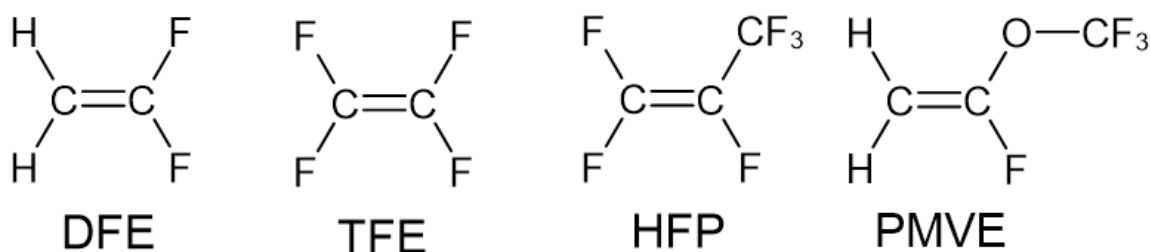
Syntetická pojiva jsou vysokomolekulární látky připravované umělou cestou. Na rozdíl od přírodních materiálů si zachovávají stabilní vlastnosti bez ohledu na roční období či jiné environmentální podmínky. Typicky se vyznačují vysokou fyzikální a chemickou stabilitou, nízkou hygroskopicitou a dobrou adhezí k široké škále materiálů. Jejich dostupnost je obecně vyšší než u přírodních pojiv. Jejich hlavní nevýhodou pro vznesení či aktivaci v pyrotechnických složích je nutnost používání rozpouštědel. Kdy rozpouštědla pro tyto látky jsou často toxická, hořlavá nebo jinak nebezpečná.

2.6.2.1 Fluorované polymery

Fluorované polymery, označované také jako fluoroelastomery, představují kategorii syntetických kaučuků (pryskyřic) založených na fluoro – uhlíkových vazbách. Klíčovým parametrem těchto elastomerů je obsah fluoru, který se u většiny běžně používaných materiálů pohybuje v rozmezí 66 – 70 hm. % [29].

Tyto látky jen zřídka tvoří samostatná chemická individua a jsou častěji syntetizovány jako specifické kopolymery, jejichž základ obvykle tvoří jedna z následujících čtyř sloučenin:

1,1-difluorethylen (DFE), 1,1,2,2-tetrafluorethylen (TFE), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropylen (HFP), a perfluoro-(methyl-vinyléter) (PMVE). Jejich struktury jsou uvedeny na Obr. 1.



Obr. 1 Struktury základních jednotek fluoroelastomerů

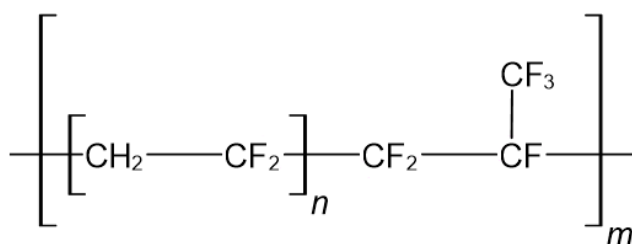
Specifické polymery jsou často označovány obchodními názvy, které se liší v závislosti na výrobci. V praxi tak lze fluoroelastomery nalézt pod různými názvy. Mezi nejrozšířenější patří například Viton, Teflon či Technoflon. Fluoroelastomery vykazují vysokou chemickou odolnost, přičemž míra této odolnosti je přímo závislá na obsahu fluoru v jejich struktuře [29,30].

Viton

Viton je obchodní označení pro polymer 1,1-difluorethylenu (DFE) v kombinaci s dalšími fluorovanými látkami. Na základě druhu kopolymeru se rozlišují jednotlivé třídy Vitonu:

- Třída A
- Třída B
- Třída F
- Speciální třídy

Třída A je kopolymerem 1,1-difluorethylenu (DFE) a hexafluorpropylenu (HFP). Třídy B a F představují terpolymery složené z DFE, HFP a tetrafluorethylenu (TFE). Speciální třídy Vitonu vznikají kombinací těchto tří základních monomerů s dalšími látkami a jsou vyráběny pro specifické aplikace. Základní strukturou všech variant Vitonu je tedy kopolymer DFE–HFP. Pro ilustraci je na Obr. 2 znázorněna základní struktura uvedeného kopolymeru. zmíněného kopolymeru [29,30,31].



Obr. 2 Základní struktura kopolymerů Vitonu

Viton je rozpustný v nízkomolekulárních ketonech a esterech. Kdy nejpoužívanějšími rozpouštědly jsou aceton a n-butylacetát [31,32].

V pyrotechnickém průmyslu se nejčastěji využívají Viton třídy A a B, které slouží jako pojiva pro PS. Hlavní oblastí použití Vitonu je u pyrolantů, což jsou slože, jejichž finálním produktem je uvolňování tepla a tepelné radiace. Příkladem takových složí jsou MTV slože, které obsahují Mg, Teflon (PTFE) a Viton. Tyto pyrotechnické slože se používají například pro výrobu klamných cílů, zapalovačů a podobně. Viton se rovněž aplikuje jako pojivo pro zpoždovací slože, pyrotechnické iniciátory raketových motorů atd [32].

Jako příklad použití Vitonu jako pojiva lze uvést MTV slož [33]:

Mg [hm. %]	Teflon [hm. %]	Viton [hm. %]
58,0	38,0	4,0

Nevýhodou fluoroelastomerů je jejich perzistentnost a hromadění v přírodě. Mají často nepříznivé účinky na člověka, živočichy anebo rostlinstvo. Proto je EU v rámci REACH zařadila na seznam látek, které by bylo vhodné omezit [34].

2.6.2.2 Chlorované polymery

Chlorované polymery jsou organické látky, jak již název napovídá obsahují chlór ve své struktuře. Množství chlóru v těchto polymerech se liší v závislosti na konkrétní látce, avšak obecně se pohybuje v rozmezí od 55 hm. % až do 70 hm. % chlóru ve své struktuře. Tyto polymery vykazují vysokou odolnost vůči agresivním chemikáliím, což je důsledkem jejich specifické chemické struktury a vysoké molekulové hmotnosti. Díky těmto vlastnostem nacházejí široké uplatnění v různých oblastech, jako je stavebnictví, elektrotechnika, doprava nebo ochranné pomůcky [35,36].

Polyvinyl chlorid – PVC

Tento polymer obsahuje přibližně 55 – 57 hm. % chloru ve své struktuře. V pyrotechnice slouží jako donor chloru a také jako pojivo. Při spalování dochází k tvorbě halogenidů s kovy ve složích, které způsobují emisi viditelného barevného záření. Díky této vlastnosti je jeho použití vhodné pro pyrotechnické slože, které mají za úkol vyvolat barevně hořící efekt.

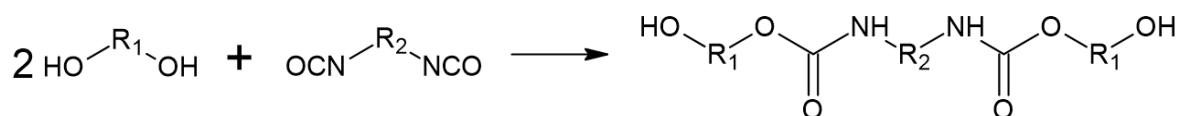
Mezi vhodná rozpouštědla pro PVC patří například tetrahydrofuran (THF), dichlormethan nebo chloroform. V acetonu je pouze částečně rozpustný, což vede spíše k bobtnání PVC než k jeho úplnému rozpouštění [4,37,38].

Jako příklad slože lze uvést žlutou brilantovou hvězdu – slož pro zábavní pyrotechniku [4]:

KClO ₄ [hm. %]	Ultramarín [hm. %]	Mg (60 Mesh) [hm. %]	Lampová čern [hm. %]	PVC [hm. %]
45,0	13,0	30,0	2,0	10,0

2.6.2.3 Polyuretany

Polyuretany představují skupinu polymerních materiálů vznikajících reakcí diizokyanátů s polyoly. Výsledkem této polymerace je tvorba opakujících se karbamátových (uretanových) skupin. Schéma této obecné reakce je znázorněno na Obr. 3.



Obr. 3 Obecné schéma reakce diizokyanátů s polyoly za vzniku polyuretanu

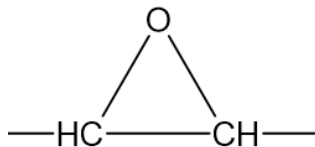
V závislosti na typu použitých výchozích látek je možné připravit polyuretany s velmi širokým spektrem fyzikálně–mechanických vlastností. Od měkkých pěnových materiálů používaných například jako výplně sedaček a matrací, až po tvrdé, vysoce pevné polymery aplikované ve stavebnictví jako konstrukční lepidla. Polyuretany se vyznačují vysokou mechanickou pevností, chemickou odolností a stabilitou. Díky těmto vlastnostem nacházejí uplatnění v řadě průmyslových odvětví, včetně pyrotechniky, kde slouží jako pojivová matrice v pyrotechnických systémech [39,40].

Tato matrice je charakteristická svou pevností a současně určitou mírou pružnosti, což umožňuje zachovat soudržnost složí i za extrémních podmínek, jako jsou vysoká zrychlení, teplotní výkyvy či zvýšená vlhkost. V pyrotechnice se polyuretanové matrice obvykle připravují dvoustupňovou metodou – nejprve přidavkem diizokyanátu, následovaným přidavkem polyolu, kdy po určité době dochází k vytvrzení systému [39,40].

Mezi často používané polyoly patří HTPB (hydroxy-terminovaný polybutadien) a PBAN (polybutadien-akrylonitril-akrylátový kopolymer). Zatímco jako diizokyanáty se využívají například MDI (metylen-difenyldiizokyanát) a toluen-diizokyanát. Vytvrzené polyuretany jsou obecně stabilní a považované za poměrně netoxické materiály. Avšak výchozí složky, zejména diizokyanáty, představují významné zdravotní riziko, neboť jsou podezřelé z karcinogenních účinků [38,39,40].

2.6.2.4 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice obsahují ve své struktuře epoxidové skupiny, které jsou strukturně podobné oxiranu. Tyto funkční skupiny mohou být lokalizovány jak v rámci molekulového řetězce, tak i na jeho koncích (viz Obr. 4).

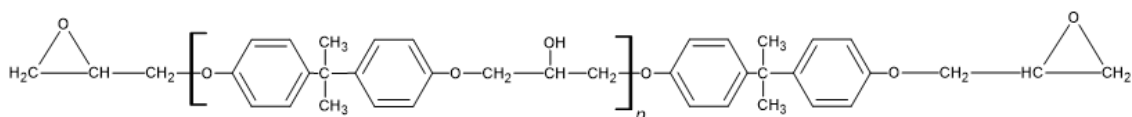


Obr. 4 Struktura epoxidové skupiny v epoxidových pryskyřicích.

Epoxidové pryskyřice jsou amorfni materiály, jejichž vlastnosti lze cíleně ovlivnit volbou vhodných prekurzorů tak, aby finální produkt vykazoval požadované parametry, jako je například mechanická pevnost, tažnost či teplota měknutí [41,42].

Zesíťování epoxidových pryskyřic může probíhat jak prostřednictvím samotných epoxidových skupin, tak bočních hydroxylových skupin. V rámci vytvrzování lze rozlišit dva typy vytvrzovacích činidel – katalytická činidla, která pouze urychlují polymerační reakci, a činidla iniciující polyfunkční síťovací mechanismus. Některé vytvrzovací systémy mohou kombinovat oba mechanismy současně. Nejčastěji používanými vytvrzovacími činidly jsou primární a sekundární aminy, kyselé anhydridy a další specializované látky [41,42].

Nejběžnější a nejpoužívanější epoxidovou pryskyřicí je diglycidylether bisfenolu A (DGEBA), jehož struktura je uvedena na Obr. 5.



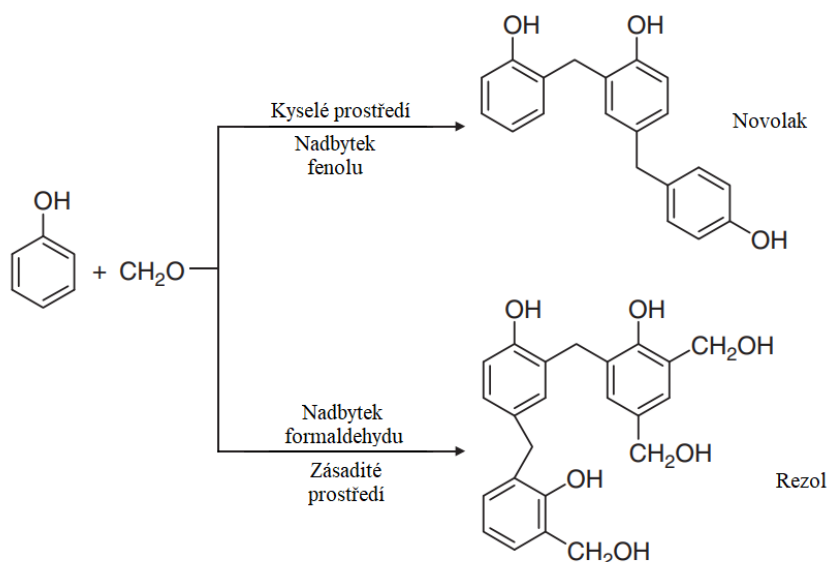
Obr. 5 Struktura diglycidylether bisfenolu A (DGEBA)

V pyrotechnice se epoxidové pryskyřice využívají především k přípravě kompozitních pyrotechnických složí. Typický postup spočívá v předmíchání vytvrzovačla s částí slože, například s palivem, a samostatném smíchání epoxidové pryskyřice s oksylichovadlem. Následně se obě složky spojí a pečlivě promísí, přičemž se pro dosažení homogenity je nutné použití rezonančního akustického mixéru (LabRAM) [43].

Jako používané epoxidové pryskyřice pro pyrotechnické slože lze uvést například Epon 828/Epon 813 / Versamid 140, Quatrex® 1010 / Aradur® 5200 apod. [43,44].

2.6.2.5 Fenol–formaldehydové pryskyřice

Fenol–formaldehydové pryskyřice patří mezi první syntetické polymery. Přípravují se reakcí fenolů s aldehydy za přítomnosti různých katalyzátorů. V závislosti na použitém typu katalyzátoru a molárním poměru výchozích látek vznikají buď rezoly nebo novolaky. Základní mechanismus přípravy a struktura těchto látek je schematicky znázorněna na Obr. 6 [41,42].



Obr. 6 Reakční podmínky přípravy pryskyřice a základní struktura Novolaků a Rezolů

V pyrotechnice se fenol–formaldehydové pryskyřice využívají jako dvojpřídavková pojiva, kdy je do slože přidáván jak fenol, tak aldehyd a po vytvrzení vzniká pevná, avšak křehká matrice s vysokou tepelnou stabilitou. Díky své mechanické pevnosti se tyto pryskyřice uplatňují například při výrobě světlic a výmetných náloží [38,45].

Mezi hlavní nevýhody patří složitost výrobního procesu (náročná katalýza, nutnost přesné kontroly teploty). Další nevýhodou je toxicita výchozích látek i potenciálně nebezpečné produkty hoření. Typickým příkladem fenol–formaldehydové pryskyřice využívané v pyrotechnice je například Bakelit A nebo Iditol [2,42,45].

Jako příklad pyrotechnické slože používající Iditol lze uvést slož pro vytváření mraků pomocí chemicky vytvořených látek (Formulace 143) [2,3]:

Práškové Pb [hm. %]	NH ₄ IO ₃ [hm. %]	NH ₄ ClO ₄ [hm. %]	Iditol [hm. %]
20,0 – 25,0	25,0 – 34,0	20,0 – 30,0	10,0 – 20,0

2.6.2.6 Vinylové polymery

Vinylové polymery představují skupinu syntetických polymerních materiálů založených na přítomnosti vinylové skupiny v základních monomerech. Tyto polymery se vyznačují vysokou chemickou stabilitou a dobrou rozpustností v běžných rozpouštědlech, jako je voda nebo alkoholy. V oblasti pyrotechniky jsou vinylové polymery atraktivní zejména díky své relativní ekologické nezávadnosti a nízké toxicitě, což je činí vhodnými pro aplikace vyžadující zvýšenou bezpečnost pro zdraví i životní prostředí [46,47].

Polyvinylacetát – PVAc

Polyvinylacetát se tradičně využívá v emulzních systémech na bázi vody, přičemž je dobře rozpustný také v ethanolu, acetonu a dalších technických rozpouštědlech. Jeho hlavními přednostmi jsou velmi nízká toxicita a široká dostupnost. A to jak v pevné formě, tak ve formě emulze či alkoholového roztoku. Nevýhodou PVAc je však jeho nízká teplotní stabilita, která omezuje jeho použití v aplikacích vystavených vyšším teplotám [46,47].

V pyrotechnice lze nalézt PVAc jako pojivo, například pro plasticky spojené barevné dýmotvorné složky (Formulace 139) [3]:

KClO ₃	Cukr	Barvivo	NaHCO ₃	Křemelina	PVAc
[hm. %]	[hm. %]	MIL-D-3284 [hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
28,25	19,5	35,0	6,5	1,75	9,0

Polyvinylalkohol – PVOH / PVA

Tato látka se obvykle připravuje hydrolýzou polyvinylacetátu a představuje vodou rozpustný polymer s výrazně netoxickými vlastnostmi. Je biologicky odbouratelný a ekologicky šetrný. Do pyrotechnických složí se zapracovává formou vodného roztoku. Díky možnosti použití vody při jeho zpracování se výrazně zvyšuje bezpečnost manipulace. Zároveň je usnadněna delaborace prvků a munice obsahující toto pojivo. Polyvinylalkohol nachází uplatnění zejména v moderních pyrotechnických složích s nízkým dopadem na životní prostředí [46,47,48].

Jako příklad použití PVOH lze uvést zpoždovací slož vybranou z literatury [49]:

W [hm. %]	BaCrO ₄ [hm. %]	KClO ₄ [hm. %]	PVOH [hm. %]
40,0	40,0	15,0	5,0

Vinyl acetátová alkoholová pryskyřice – VAAR

Jedná se o kopolymer vinylacetátu a vinylalkoholu, přibližně v poměru 5:1, který kombinuje vlastnosti obou výchozích látek. VAAR je netoxický, fyziologicky inertní a biologicky odbouratelný kopolymer. Již malé přídavky tohoto materiálu vykazují dobré pojící schopnosti. Je rozpustný ve vodě i v běžných alkoholech, jako je methanol nebo ethanol. Jeho dostupnost je však v současnosti velmi omezená [38].

Příklad pyrotechnické slože pojené VAAR je například slož č. 19, kdy se jedná o žlutou dýmovou slož [50]:

KClO ₃ [hm. %]	Cukr [hm. %]	NaHCO ₃ [hm. %]	Žluté barvivo SY 33 [hm. %]	Kys. stearová [hm. %]	VAAR [hm. %]
29,5	22,0	15,5	31,0	1,0	1,0

Patří sem dále také Polyvinylchlorid (PVC), ale o něm bylo již psáno v kapitole chlorovaných polymerů.

2.6.2.7 Energetická pojiva

Energetická pojiva představují speciální skupinu pojiv využívaných v pyrotechnice. Kromě své primární funkce, tedy zajištění soudržnosti složky, zároveň aktivně přispívají k energetickým vlastnostem výsledné směsi. Na rozdíl od běžných pojiv obsahují ve své struktuře charakteristické funkční skupiny, jako jsou nitroskupiny ($-\text{NO}_2$), nitrátové skupiny ($-\text{ONO}_2$) nebo azidoskupiny ($-\text{N}_3$) [38,45,51].

Nitrocelulóza – NC

Nitrocelulóza patří k nejdéle známým látkám používaným jako energetické pojivo. Jedná se o nitroester celulózy, vznikající nitrací výchozí suroviny, zpravidla bavlny. V závislosti na stupni nitrace lze připravit nitrocelulózu s různým obsahem dusíku; pro pyrotechnické a výbušinářské aplikace se používá vysoce nitrovaná nitrocelulóza s obsahem dusíku vyšším než 12,6 %. Ve složích přispívá k intenzivnímu spalování a vykazuje dobré pojivé vlastnosti i při nízkých množstvích. Snižuje prašnost granulátů a tyto granuláty mají vysokou mechanickou pevnost. Mezi nevýhody patří její omezená stabilita při dlouhodobém skladování, kdy produkty rozkladu autokatalyzují další degradaci, což zkracuje životnost složí bez použití stabilizátorů. Dalším negativem je zvýšená citlivost na mechanické podněty. Nitrocelulózu lze rozpouštět například v acetonu, ethylacetátu, methylacetátu či toluenu, přičemž často se používají směsi těchto rozpouštědel [3,4,38,45,52].

Složky pro elektrické primery – elektrické zápalky (Formulace 12) [3]:

KClO ₃ [hm. %]	Nitroresorcinol olovnatý [hm. %]	NC [hm. %]
8,5	76,5	15,0

Glycidylazidový polymer – GAP

GAP je moderní energetické pojivo, které obsahuje azidové skupiny ve své struktuře. Jedná se o hydroxy–terminovaný polyether, jehož postranní řetězce jsou substituovány azidovými skupinami. Na rozdíl od nitrocelulózy je GAP méně citlivé na mechanické a termické podněty, což usnadňuje jeho použití. Mezi výhody patří jeho nižší produkce dýmů. Nevýhodou tohoto materiálu jsou však nižší mechanické vlastnosti. Pro zlepšení těchto vlastností se jako možnost nabízí zesíťování pomocí izokyanátů [53,54,55].

2.6.3 Vybraná pojiva pro testování

Z předchozích kapitol vyplývá, že ideální pojivo by mělo kombinovat výhody přírodních i syntetických pojiv. Přírodní pojiva, i když ekologicky přijatelná, vykazují některé nevýhody, zejména co se týče jejich pojivových vlastností. Tyto látky často nemají optimální mechanické vlastnosti a jejich dostupnost může být proměnlivá. Na druhé straně syntetická pojiva, která mohou nabídnout lepší kontrolu nad požadovanými vlastnostmi slože, často vyžadují toxická a jinak nebezpečná rozpouštědla, jako jsou hlavně aceton nebo toluen. Tato rozpouštědla jsou zdravotním rizikem pro pracovníky při výrobě. Dále jsou nebezpečná z pohledu nehod nebo následné likvidace. V souvislosti s tím je stále více důležité zaměřit se na používání ekologičtějších rozpouštědel, jako jsou voda nebo alkoholy. Tyto látky jsou šetrnější k přírodě a bezpečnější pro pracovníky. Vzhledem k těmto výzvám je třeba hledat nové možnosti pojiv, které budou nejen ekologické a šetrné k životnímu prostředí, ale nabídnou i požadované vlastnosti pro pyrotechnické slože. Semisynthetické deriváty celulózy, přesněji celulózové ethery, představují jednu z těchto nadějných alternativ.

2.6.3.1 Deriváty celulózy – celulózové ethery – CE

Příprava semisynthetických derivátů celulózy (CE) začíná úpravou výchozí suroviny, která je obnovitelným zdrojem, například bavlna nebo dřevní štěpka. Existují dvě hlavní metody přípravy celulózových etherů: heterogenní a homogenní metoda.

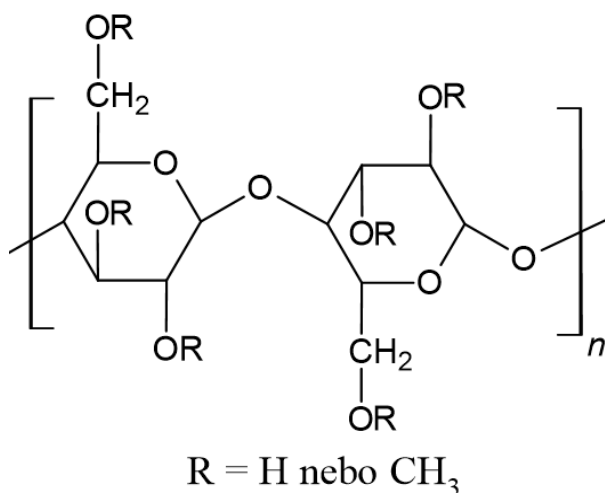
Heterogenní metoda, původní i historická, vychází z použití vodné fáze, což je výhodné zejména pro nerozpustnost výchozí látky – celulózy. Proces začíná alkalickou aktivací celulózy za použití koncentrovaného roztoku NaOH, přičemž probíhá mechanické míchání. Tato alkalizace suspenze celulózy následně připraví materiál pro etherifikaci, která se provádí za použití halogenderivátů (například chlormethan) nebo epoxidů (jako je ethylenoxid). Po reakci následuje neutralizace, promývání a sušení výsledného celulózového etheru. Tato metoda je však spojena s několika nevýhodami, jako je nízká účinnost etherifikace, možnost nekontrolovaných vedlejších reakcí a variabilita výsledných vlastností mezi dávkami. Pro zlepšení těchto problémů je možné nahradit vodu jinými rozpouštědly, jako je ethanol nebo isopropanol. Tímto způsobem lze získat celulózové ethery, které se mohou lišit svými vlastnostmi v závislosti na stupni etherifikace a podmínkách přípravy [56].

Homogenní metoda spočívá v rozpuštění výchozí celulózy ve vhodném rozpouštědle, kde se využívají například vodní systémy obsahující alkálie a močovinu. Výhodou homogenní metody oproti heterogenní je lepší přístup k hydroxylovým skupinám celulózy na molekulární úrovni, což umožňuje regioselektivní a rovnoměrné substituce těchto skupin. Tento přístup zajišťuje lepší kontrolu nad fyzikálními a chemickými vlastnostmi výsledného celulóзовého etheru. Rychlost homogenní etherifikace je obvykle podstatně vyšší než u heterogenní metody, protože činidlo v roztoku nemusí pronikat do pevné celulózy, což umožňuje lepší řízení procesu a zajištění jednotných vlastností finálního produktu. V současnosti existují systémy založené na použití NaOH a močoviny, které jsou netoxické, neznečišťující a co umožňují etherifikaci při mírných podmínkách [56,57].

Většina celulóзовých etherů je rozpustná v běžných rozpouštědlech, jako je voda či alkoholy. Díky této rozpustnosti a dalším příznivým vlastnostem jsou tyto deriváty celulózy široce využívány v různých průmyslových odvětvích, včetně potravinářství, kosmetiky, těžby ropy, farmacie, zemědělství, stavebních materiálů, keramiky apod. Specifické aplikace zahrnují použití jako koloidy, zahušťovadla, lepidla a další. Nevýhodou některých derivátů je jejich hygroskopicitá, což může ovlivnit jejich stabilitu a aplikovatelnost v některých prostředích. Následující kapitoly se budou věnovat příkladům používaných celulóзовých etherů a jejich vlastnostem, stejně jako možnostem jejich aplikace v pyrotechnických složích [56,57,58].

Methylcelulóza – MC

Nejjednodušší zástupce celulóзовých etherů představuje methylcelulóza. Jedná se o alkylether, ve kterém je na hydroxylové skupině celulózy navázána methylová skupina. Tento derivát obvykle obsahuje 27,5 – 31,5 % methoxy skupin. Obecná struktura methylcelulózy je znázorněna na Obr. 7.



Obr. 7 Základní struktura methylcelulózy

Methylcelulóza se připravuje reakcí aktivované alkalické celulózy s halogenalkylem. Je rozpustná ve vodě až do teploty 55 °C. Při vyšších teplotách vodné roztoky methylcelulózy mají schopnost gelovatět. Tento proces je známý jako termoreverzibilní gelace. Methylcelulóza může být rovněž připravena ve formě hydroalkoholických roztoků za použití polárních organických rozpouštědel, jako je methanol, ethanol nebo IPA. Dle délky řetězce lze připravovat vodné roztoky o koncentracích 2 – 10 hm. % [58,59,60].

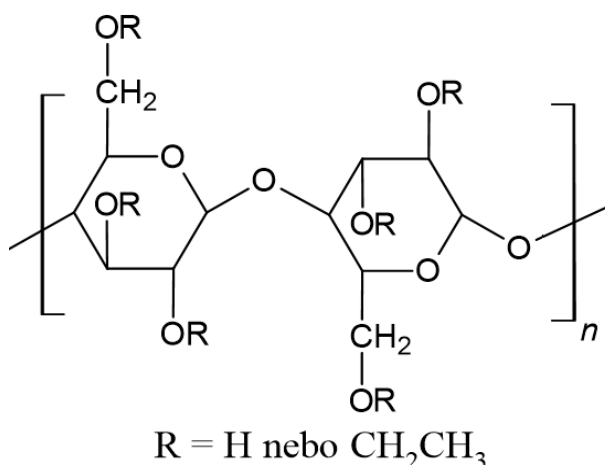
Methylcelulóza se široce využívá jako pojivo nebo dizintegrant tablet ve farmacii. V potravinářství jako zahušťovadlo a emulgátor, a je také běžně používána jako hlavní složka lepidla na tapety. V případě orálního požití vykazuje silné laxativní účinky [58,59,60].

Z hlediska pyrotechniky se methylcelulóza nejčastěji používá pro hnací hmoty. Nicméně lze ji nalézt i v některých nových aplikacích, například v 3D tištěných termitech nebo zpoždřovacích složích s obsahem bóru. Pro pyrotechnické slože je nejvhodnější jí použít v množstvích 1 – 5 hm. % [61,0,63].

- Rozpouštědlem MC je voda

Ethylcelulóza – EC

Druhým nejjednodušším ether derivátem celulózy je ethylcelulóza. V tomto případě jena hydroxylové skupině celulózy navázána ethylová skupina. Obsah ethoxy skupin se pohybuje v rozmezí 44 – 51 %. Obecná struktura tohoto derivátu je znázorněna na Obr. 8.



Obr. 8 Základní struktura ethylcelulózy

Ethylcelulóza je rozpustná v alkoholech, kdy nejvhodnějším rozpouštědlem je ethanol. Ve vodě je nerozpustná, kromě alkoholů může být také rozpustná v aromatických rozpouštědlech či esterech. Z hlediska stability je ethylcelulóza jedním z nejstabilnějších celulózových etherů. Je však citlivější na kyselé prostředí, kterému zpočátku určitou dobu odolává.

Co se týče hygroskopicity, ethylcelulóza prakticky neabsorbuje vodu z okolí, a její hygroskopicitata je tak minimální [58,64].

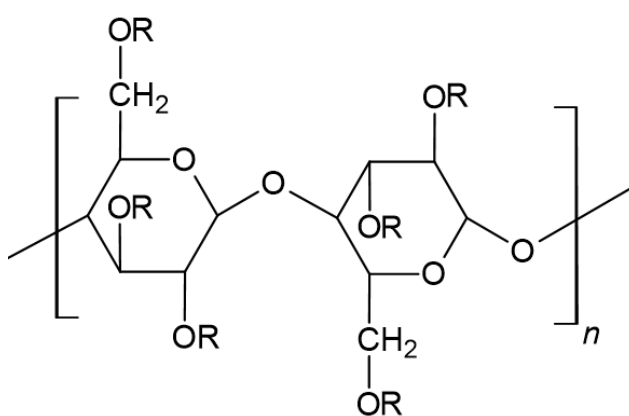
Využití ethylcelulózy je široké. Používá se jako pojivo, potahová látka nebo v inkoustech. V oblasti farmacie funguje jako pojivo a stabilizátor v různých přípravcích. Pro potravinářství slouží jako zahušťovadlo nebo stabilizátor [64].

V pyrotechnice je ethylcelulóza používána častěji než methylcelulóza. Nachází se v různých složích, kde slouží jako pojivo, od zážehových složí po složce s barevným plamenem [65,66].

- Rozpouštědlem EC je ethanol

Hydroxypropyl methylcelulóza – HPMC – Hypromellose

Na hydroxylové skupiny celulózy jsou v tomto případě navázány hydroxypropylové skupiny a methylové skupiny, čímž vzniká derivát, který kombinuje dvě odlišné funkční skupiny. Obecná struktura tohoto derivátu je znázorněna na Obr. 9.



Obr. 9 Základní struktura hydroxypropyl methylcelulózy

Podobně jako methylcelulóza je i hydroxypropylmethylcelulóza rozpustná ve vodě, přičemž s rostoucí teplotou dochází k zesílení gelovacího procesu. Tento jev, podobně jako u MC, představuje termoreverzibilní gelaci, přičemž plná gelace nastává při teplotě 58 °C. HPMC vykazuje velmi nízkou hygroskopicitu [67,68].

HPMC se využívá jako pojivo, je také základem pro výrobu tobolek ve farmacii. Kromě toho nachází uplatnění v potravinářském, stavebním a kosmetickém průmyslu. Dále je přítomná jako pojivo v cigaretách a jiných tabákových produktech [67,68].

V pyrotechnice je použití HPMC méně časté, ale existují popsání aplikace, zejména pro zpozdřovací složce na bázi Mg – CaO₂ a Mg – Li₂O₂ [69].

- Rozpouštědlem HPMC je voda

2.6.3.2 Další deriváty

Hydroxyethyl celulóza – HEC

Tento derivát je rozpustný ve vodě bez ohledu na teplotu. Jeho roztoky jsou čiré a nezpůsobují gelaci ani srážení při zvyšující se teplotě. Využívá se jako pojivo, potahová látka nebo matrice pro řízené uvolňování ve farmacii [68].

Jako příklad užití - hydroxyethyl celulóza je použita jako pojivo pro slože obsahující kyselinu gallovou – KNO_3 – KClO_3 [70].

- Rozpouštědlem HEC je voda

Hydroxypropyl celulóza – HPC

Tato látka je ve vodě rozpustná pouze při teplotách nižších než $45\text{ }^\circ\text{C}$. Ve farmacii se používá jako pojivo nebo jako pomocná látka při vytlačování aplikačních forem [68].

Jako příklad použití HPC lze uvést hnací hmoty, kdy je přidávána pro tvorbu gelů držící deriváty hydrazinu [71].

- Rozpouštědlem HPC je voda

Hydroxyethyl ethyl celulóza – HEEC

Tento derivát obsahuje hydroxyethylovou a ethylovou skupinu ve své struktuře. Je rozpustný ve studené vodě nebo v kombinaci vody a organických rozpouštědel. Používá se jako stabilizátor nebo zahušťovadlo ve farmacii a potravinářství. Dostupnost HEEC je poměrně omezená [59,67,68].

- Rozpouštědlem HEEC je voda

Karboxymethylcelulóza – CMC + Sodná sůl karboxymethylcelulózy – NaCMC

Příprava CMC spočívá v reakci aktivované alkalické celulózy s kyselinou chloroctovou za přítomnosti NaOH, přičemž jako suspenzní médium se používá methanol nebo ethanol. Produktem této reakce je NaCMC. Pro získání CMC je nutné tuto látku okyselit (odstranit sodné ionty). CMC má široké uplatnění, od farmaceutických produktů až po těžbu ropy, a lze ji také nalézt v potravinářských produktech jako zahušťovadlo, stabilizátor emulzí atd. Tato látka je rozpustná ve vodě, i když ne ideálně [59,67,68].

Sodná sůl karboxymethylcelulózy je také rozpustná ve vodě, a to ve větší míře než CMC. Nevýhodou obou těchto látek je jejich vysoká hygroscopicita, což činí jejich použití v pyrotechnických složích málo vhodné. Nicméně, lze ji nalézt v aplikacích jako jsou hnací hmoty nebo v trhavinách, například v Ostravitu C [72,73].

- Rozpouštědlem CMC a NaCMC je voda

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Testovanými pojivy jsou methylcelulóza, ethylcelulóza a hydroxypropyl methylcelulóza. Dalším zkoumaným pojivem je nitrocelulóza (s obsahem dusíku nad 13 %) a dále také polyvinylalkohol s vybranou délkou řetězce. Na základě literární rešerše je množství pojiv zvoleno od 1 hm. % do 4 hm. % reálného obsahu pojiva. PVOH a NC jsou běžně používaná pojiva v pyrotechnických složích, avšak v rámci této práce jsou zkoušeny jejich vlastnosti při metodě ovlhčení slože. Na modelové pyrotechnické složi je následně studováno, jaký vliv mají tato pojiva na jednotlivé vlastnosti jako jsou například prašnost, lisovatelnost, mechanické vlastnosti výlisku či rychlost hoření výlisku.

Modelovou slož je zeleně hořící signální slož, která místo hořčíku obsahuje magnalium (MgAl), tedy slitinu hořčíku a hliníku v poměru 1:1. Jako další palivo tato slož obsahuje bor – B. Okysličovadlem v této složi je dusičnan barnatý – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

3.1 Použité látky

Jak již bylo řečeno, použitou pyrotechnickou slož je MgAl – B – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Specifické použité látky jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1 Používané složky pyrotechnické slože

Látka	Výrobce	Popis
Magnalium	Non Ferrum GmbH	NonFer MX 50/50 alloy powder
Bor	Genetrix s.r.o.	Amorfní
Dusičnan barnatý	Genetrix s.r.o.	—

Tato práce se hlavně zaměřuje na testování vybraných pojiv ze skupiny derivátů celulózy. Kdy specifické použité látky jsou uvedeny v Tab. 2. Použitá rozpouštědla jsou v Tab. 3.

Tab. 2 Používána pojiva a jejich výrobce a popis

Látka	Výrobce	Popis
Methylcelulóza	Thermo Scientific	Viskozita 400 cPs
Ethylcelulóza	Thermo Scientific	Ethoxyl obsah 48 %, 22 cPs
Hydroxypropyl methylcelulóza	Thermo Scientific	Prášek
Polyvinylalkohol	Thermo Scientific	95,5 – 96,5 % hydrolyzovaný, M.W. přibližně 85000-124000
Nitrocelulóza	Synthesia a.s.	AV1, obsah dusíku: 13,17 %

Tab. 3 Zkratky jednotlivých pojiv, a používaná rozpouštědla pro daná pojiva

Pojivo	Zkratka	Rozpouštědlo
Methylcelulóza	MC	Voda
Ethylcelulóza	EC	Ethanol
Hydroxypropyl methylcelulóza	HPMC	Voda
Polyvinylalkohol	PVOH	Voda
Nitrocelulóza	NC	Aceton

Používány jsou demineralizovaná voda, ethanol a aceton z laboratorních zásob. Dodavatelem organických rozpouštědel je PENTA s.r.o.

3.2 Úprava surovin pro pyrotechnické slože

3.2.1 Základní sušení

Před samotnou přípravou pyrotechnické slože (PS) je nutné provést úpravu výchozích surovin, kdy prvním krokem je jejich sušení. Všechny látky jsou sušeny po dobu minimálně 6 hodin při teplotě 50 °C v laboratorní sušárně VENTICELL 22 ECO Line za současného odtahu vzduchu, který zajišťuje odvádění uvolněné vlhkosti a podporuje rovnoměrné vysušení materiálu.

3.2.2 Úprava velikosti částic jednotlivých složek

Dostupný dusičnan barnatý není vhodný z hlediska velikosti částic, proto je nutné jej upravit mletím. K mletí se používá kulový planetární mlýn Retsch PM100, kde se dusičnan mele v ocelové mlecí nádobě o objemu 500 ml. Jako mlecí médium se používají ocelové kuličky o průměru 10 mm. Ideálními podmínkami pro mletí dusičnanu jsou otáčky 300 ot/min, 30 vteřin mletí a následné 15 vteřinové pauzy mezi jednotlivými cykly. Čímž se zabráňuje přehřívání a spékání dusičnanu v mlecí nádobě. Po mletí se dusičnan prosévá pomocí sestavy sít značky Retsch o velikosti ok 450 μm , 200 μm a 100 μm . Prosévání probíhá na síťovacím stroji Retsch AS200. Frakce, která projde sítí s velikostí ok 100 μm , je následně použita pro přípravu pyrotechnické slože.

Magnalium je dodáváno v rozmezí velikosti částic 100 – 180 μm . Pro účely přípravy slože v této práci se magnalium prosívá skrze síto s velikostí ok 150 μm , čímž se odstraní nadměrné částice.

Bor je zakoupen s již vhodnou velikostí částic, a proto není potřeba žádná další úprava.

Pojiva jsou používána v podobě, v jaké jsou dodávána. Mimo polyvinylalkoholu (PVOH), jehož velikost částic není vhodná. Při mletí PVOH v kulovém mlýnu nedochází k požadovanému zmenšení velikosti částic. Proto je PVOH ručně drceno pomocí třecí misky a tlouku po dobu 15 minut. Následně je PVOH proséváno skrze síto s velikostí ok 150 μm , přičemž frakce, která projde tímto sítem, je použita pro přípravu pyrotechnické složky.

3.2.3 Laserová difrakční analýza – stanovení velikosti částic složek

U společných látek pro všechny složky – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, B a MgAl se provádí laserová difrakční analýza. Je to metoda pro stanovení distribuce velikostí částic. Princip této metody je popsán v literatuře [74].

Vlastní měření je prováděno na přístroji Malvern Panalytical – Particle Size Analyzer – Mastersizer 3000. Použitými médii pro měření jsou voda nebo izopropylalkohol. Měření probíhá v rozptylové jednotce Hydro EV. Výsledky rozměrové analýzy výchozích látek jsou uvedeny v Tab. 4. Výsledné protokoly měření jsou uvedeny v Přílohách 1, 2, 3.

Tab. 4 Výsledné velikosti částic použitých látek pro přípravu pyrotechnických složek

Látka	D10 [μm]	D50 [μm]	D90 [μm]
MgAl	104	159	236
B	0,115	2,34	20,6
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	5,5	15,5	40,1

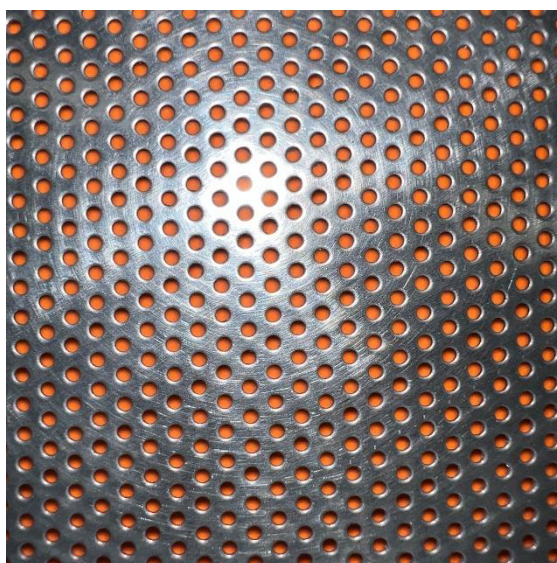
3.3 Příprava pyrotechnické složky

Vlastní příprava složky spočívá v navázení vypočteného množství jednotlivých složek (s přesností na 10^{-2} g) a jejich následné homogenizaci. Homogenizace je prováděna manuálně, kdy se za pomoci síta o velikosti ok 600 μm nejprve promísí paliva (MgAl a B) třikrát opakovaným protlačením skrze uvedené síto. Následně se k této směsi přidá oxidační činidlo $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, a celková směs se dále homogenizuje pětinasobným protlačením skrze stejné síto. Do takto připravené suché složky se následně vnaší a aktivuje pojivo, čímž vzniká plastické pyrotechnické těsto. Jeho další zpracování – například předsušení – se liší podle použité metody vnesení pojiva. Těmito metodami jsou ovlhčení pojiva pomocí rozpouštědla a vnesení pojiva do PS rozpouštěného v rozpouštědle, tedy ve formě roztoku. Po dosažení požadované konzistence je směs granulována a výsledný granulát následně sušen.

3.3.1 Granulace

Granulace představuje technologii úpravy pyrotechnické složky do kompaktnější a lépe zpracovatelné formy. Výsledný produkt – granulát – zlepšuje manipulaci se složkou a usnadňuje její následné zpracování, například při lisování. Zároveň napomáhá eliminaci nežádoucích jevů, jako je gravitační separace jednotlivých složek.

Granulace se provádí protlačení plastického těsta požadované konzistence skrze síto. Granulační síto má formu perforovaného plechu s přesně definovanými otvory a pravidelným rozložením. Toto perforované síto umožňuje vyšší výtěžnost granulace, lepší definovatelnost výsledných granulátů a zároveň jednodušší čištění po ukončení procesu. V rámci této práce se používá perforované síto s průměrem otvorů 1 mm jehož detail je ukázán na Obr. 10.



Obr. 10 Detail perforovaného síta používaného pro granulaci

3.3.2 Sušení připraveného granulátu

Suší v laboratorní sušárně při teplotě 50 °C po dobu minimálně 10 hodin. V případě, že je po uplynutí této doby ze vzorku stále patrný zápach použitého rozpouštědla, nebo se granulát jeví stále vlhký, prodlužuje se doba sušení podle potřeby. Po úplném vysušení se granulát převádí do bakelitové nádoby, která je následně označena odpovídajícím popisem a připravena k dalšímu zpracování.

3.4 Přípravované pyrotechnické slož

3.4.1 Zážehová slož COP

Pro zajištění spolehlivé iniciace výlisků při měření doby hoření se používá zážehová pyrotechnická slož. V tomto případě je využívána slož COP. Tato slož je založena na hořčíku (Mg), dusičnanu draselném (KNO_3) a šelaku jako pojiva. Všechny použité látky mají rozměr částic menší než 200 μm .

Složení této slož:

KNO_3 [hm. %]	Mg [hm. %]	Šelak [hm. %]
75,0	10,0	15,0

Zážehová slož se připravuje zapracováním ethanolového roztoku šelaku do suchých složek směsi. Proces přípravy je časově náročný z důvodu nutnosti aplikace většího objemu roztoku pojiva. To vyžaduje mezisušení před granulací. Předgranulační sušení trvá přibližně 3,5 hodiny. Samotná granulace je realizována pomocí drátového síta s velikostí ok 800 μm . Připravený granulát je sušen po dobu 12 hodin při teplotě 50 °C. Vzhled připravené vygranulované zážehové slož, včetně detailního pohledu na jednotlivé granulky je na Obr. 11.

Díky své teplotě hoření má tato zážehová slož vysokou spolehlivost iniciace. Hoří červeně zbarveným plamenem.



Obr. 11 Zážehová slož COP společně s detailem na jednotlivé granulky

3.4.2 Vlastní testované pyrotechnické slože

Slože s testovanými pojivy jsou připravovány dvěma metodami, kterými jsou metoda ovlhčení a metoda vnesení pojiva ve formě roztoku. Kompozice složí jsou počítány na reálný obsah pojiva ve složi. Komponenty pro přípravu složí jsou navázeny na analytických vahách s přesností 10^{-2} g. Granulace těchto směsí probíhá za použití perforovaného síta s průměrem otvorů 1 mm.

Vnesení pojiva metodou ovlhčení

Touto metodou je k suché PS přidáno práškové suché pojivo. To je s PS řádně homogenizováno. Tato kompletní PS je následně ovlhčena malým přídatkem rozpouštědla, kdy vzniklé pyrotechnické těsto nabude ideální konzistence. Ovlhčené těsto se nechá odležet 10 minut, díky čemuž dojde ke kompletní aktivaci pojiva ve složi. Vzápětí je tato slož granulována.

Vzorky slože jsou značeny vždy zkratkou pojiva společně s číslem. Číslo označuje reálný obsah pojiva v dané složi. Vzorky připravené metodou ovlhčení mají číslo před zkratkou pojiva.

Jako příklad - slož označená 3EC. Jedná se o slož pojenou ethylcelulózou, připravenou metodou ovlhčení a která je pojena 3 hm. % EC.

V Tab. 5 jsou uvedeny jednotlivé kompozice připravovaných složí metodou ovlhčení.

Tab. 5 Kompozice složí připravovaných metodou ovlhčení

Název	Ba(NO ₃) ₂ [hm. %]	B [hm. %]	MgAl [hm. %]	Pojivo [hm. %]
1Pojivo	65,7	2,6	30,7	1,0
2Pojivo	65,4	2,3	30,3	2,0
3Pojivo	65,0	2,0	30,0	3,0
4Pojivo	64,7	1,6	29,7	4,0

Vnesení pojiva ve formě roztoku

K suché PS je přidáno vypočtené množství roztoku pojiva. Homogenizací dojde k vytvoření často neideální konzistence těsta PS. To je nutno předsuší před granulací do ideální konzistence. Po jejím dosažení je provedena granulace.

Stejně jako u předchozí metody označení vzorků se skládá ze zkratky pojiva a čísla. Slože připravené přídatkem roztoku pojiva mají zapsané číslo za zkratkou pojiva.

Příkladem lze uvést slož EC2. Tedy slož pojenou ethylcelulózou, připravenou z roztoku pojiva, s obsahem 2 hm. % EC.

Kompozice slože připravované touto metodou je uvedena v Tab. 6.

Tab. 6 Kompozice složky připravované metodou vnesení pojiva v roztoku

Název	Ba(NO ₃) ₂ [hm. %]	B [hm. %]	MgAl [hm. %]	Pojivo [hm. %]
Pojivo2	65,4	2,3	30,3	2,0

Obsah 2 hm. % pojiva byl zvolen na základě předchozí přípravy složky metodou ovlhčení, kdy tyto složky měly ideální vlastnosti při zpracování. Tato metoda vyžaduje předem připravené roztoky pojiva, kdy připravené a použité jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 7 Seznam připravených roztoků pojiv s jejich koncentracemi

Pojivo	Rozpouštědlo	Obsah pojiva [hm. %]
Methylcelulóza	Voda	4,0
Ethylcelulóza	Ethanol	5,0
Hydroxypropyl methylcelulóza	Voda	4,0
Polyvinylalkohol	Voda	4,0
Nitrocelulóza	Aceton	4,0

Roztoky methylcelulózy (MC) a hydroxypropyl methylcelulózy (HPMC) jsou připravovány rozpuštěním přesně naváženého množství látky ve studené vodě (~15 °C) za účelem zabránit nežádoucímu gelování. Tyto roztoky vykazují při laboratorní teplotě vysokou viskozitu. Ethylcelulóza (EC) je rozpouštěna v ethanolu, nitrocelulóza (NC) v acetonu a polyvinylalkohol (PVOH) v teplé vodě (~50 °C). Tyto roztoky jsou méně viskózní.

Z důvodu zajištění úplného rozpuštění polymerů a jejich homogenizace jsou všechny roztoky připravovány minimálně týden před jejich plánovaným použitím. Původně byla zvažována koncentrace 5 hm. % pojiva pro všechny roztoky. Avšak u methylcelulózy se při této koncentraci projevila velmi vysoká viskozita, která značně komplikovala práci s roztokem. Z tohoto důvodu byla koncentrace roztoku MC a dalších připravovaných snížena na 4 hm. %. Vyšší koncentrace roztoku ethylcelulózy je dána skutečností, že se jednalo o první připravený roztok a vzhledem k časové náročnosti rozpouštění již nebyl připraven nový roztok.

Seznam všech připravených složí včetně jejich detailů je uveden v Tab. 8 **Chyba! Chybný odkaz na záložku..**

Tab. 8 Seznam připravovaných pyrotechnických složí pro testování pojiv

Označení slože	Obsah pojiva [hm. %]	Pojivo	Metoda vnesení pojiva
1MC	1,0	MC	Ovlhčení suché PS
2MC	2,0	MC	Ovlhčení suché PS
3MC	3,0	MC	Ovlhčení suché PS
4MC	4,0	MC	Ovlhčení suché PS
MC2	2,0	MC	Roztokem pojiva
1EC	1,0	EC	Ovlhčení suché PS
2EC	2,0	EC	Ovlhčení suché PS
3EC	3,0	EC	Ovlhčení suché PS
4EC	4,0	EC	Ovlhčení suché PS
EC2	2,0	EC	Roztokem pojiva
1HPMC	1,0	HPMC	Ovlhčení suché PS
2HPMC	2,0	HPMC	Ovlhčení suché PS
3HPMC	3,0	HPMC	Ovlhčení suché PS
4HPMC	4,0	HPMC	Ovlhčení suché PS
HPMC2	2,0	HPMC	Roztokem pojiva
1PVOH	1,0	PVOH	Ovlhčení suché PS
2PVOH	2,0	PVOH	Ovlhčení suché PS
3PVOH	3,0	PVOH	Ovlhčení suché PS
4PVOH	4,0	PVOH	Ovlhčení suché PS
PVOH2	2,0	PVOH	Roztokem pojiva
1NC	1,0	NC	Ovlhčení suché PS
2NC	2,0	NC	Ovlhčení suché PS
3NC	3,0	NC	Ovlhčení suché PS
4NC	4,0	NC	Ovlhčení suché PS
NC2	2,0	NC	Roztokem pojiva

3.5 Lisování pyrotechnické slože

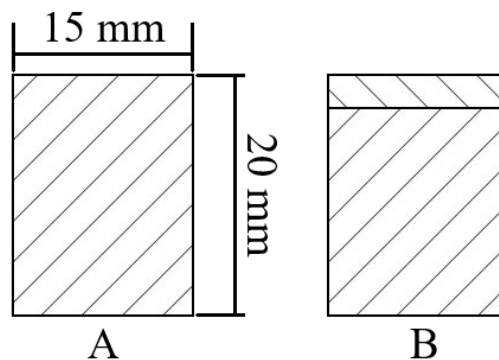
Všechny slože připravené v rámci této práce se lisují do pyrotechnických elementů (výlisků). Jako standardní hustota výlisku je zvolena hodnota $2,0 \text{ g/cm}^3$, která odpovídá běžně používané hustotě lisovaných světlic v průmyslové praxi.

Připravované výlisky mají následující rozměry: výšku 20 mm a průměr 15 mm. Tyto rozměry jsou dány konstrukcí použité lisovací soupravy, která je zobrazena na Obr. 12.



Obr. 12 Použitá lisovací souprava pro lisování pyrotechnické slože

Vypočtená navážka je 7,068 g. Pro mechanické testy se lisují elementy dle Obr. 13A, kdy celý výlisek je tvořen danou pyrotechnickou složí. Pro měření doby hoření se lisují elementy obsahující 5 % hmotnosti tělesa ve formě zážehové slože (0,353 g). Schéma těchto výlisků je znázorněno na Obr. 13B.



Obr. 13 A schéma výlisku samotné pyrotechnické slože, B schéma výlisku se zážehovou složí

K přípravě výlisků byl použit pyrotechnický lis CMK 100. Lisování bylo prováděno tlakem 250 MPa. Doba, po kterou zůstává lisovací souprava ve stlačeném stavu je nastavena na 20 vteřin. Před každým lisováním je nutné lisovací soupravu nagrafitovat, aby se zabránilo přilepení výlisku ke stěnám soupravy. Při lisování výlisku se zážehovou složí se tato slož vždy dávkuje na dno soupravy což usnadňuje její iniciaci. V případě lisování celého tělesa ze samotné pyrotechnické slože se vždy značí vrchní strana výlisku. Jelikož mechanické testy se provádějí ve stejné orientaci výlisku pro všechny slože. Jak tento připravený výlisek vypadá je ukázáno na Obr. 14.



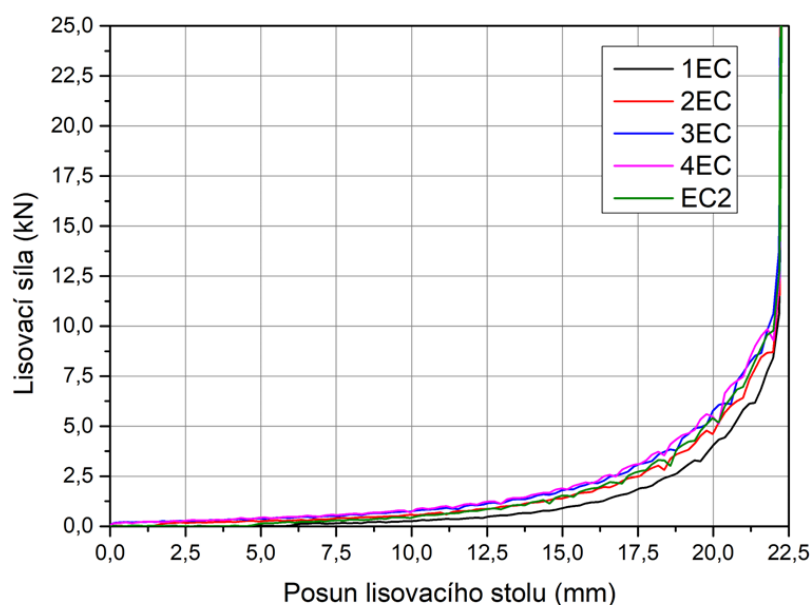
Obr. 14 Reálný připravený výlisek z granulátu PS pro mechanické testování

3.6 Testování mechanických vlastností PS a výlisků

Každé testované pojivo se projeví jinak na mechanických vlastnostech granulátu a následně výlisku. Z tohoto důvodu se sledují vlivy pojiv na jednotlivé mechanické vlastnosti, jimiž jsou lisovatelnost a pevnostní – kompresní testy.

3.6.1 Lisovatelnost pyrotechnické složky – stlačitelnost granulátu

Pro charakterizaci lisovatelnosti pyrotechnických složek je provedeno měření lisovacích křivek. Ty zachycují průběh lisovací síly v závislosti na posunu lisovacího stolu. Lisovací síla je měřena pomocí čtyř piezoelektrických dynamometrů. Posun lisovacího stolu je zaznamenáván posuvným potenciometrem. Data z těchto senzorů jsou přepočtena a vyhodnocena měřicím přístrojem Kistler maXYmos Type 5867. Výsledkem jsou data o průběhu lisování, která jsou ukázána na Obr. 15.



Obr. 15 Ukázka lisovací křivky pro složku pojené ethylcelulózou

Tento experiment umožňuje sledovat chování materiálu během kompaktace, včetně počátečního dosednutí částic, jejich vzájemného přeskupení, drcení a následné plastické deformace vedoucí ke zhutnění výlisku. Data získaná během lisování slouží k vyhodnocení reologických vlastností slože, optimalizaci lisovacích parametrů a popisu lisovatelnosti slože. Výsledné lisovací křivky poskytují rovněž informace o potřebné síle k dovření lisovací soupravy, tedy k dosažení požadované hustoty a mechanické stability výlisku.

3.6.2 Kompresní testy – zkoušky tvrdosti výlisků

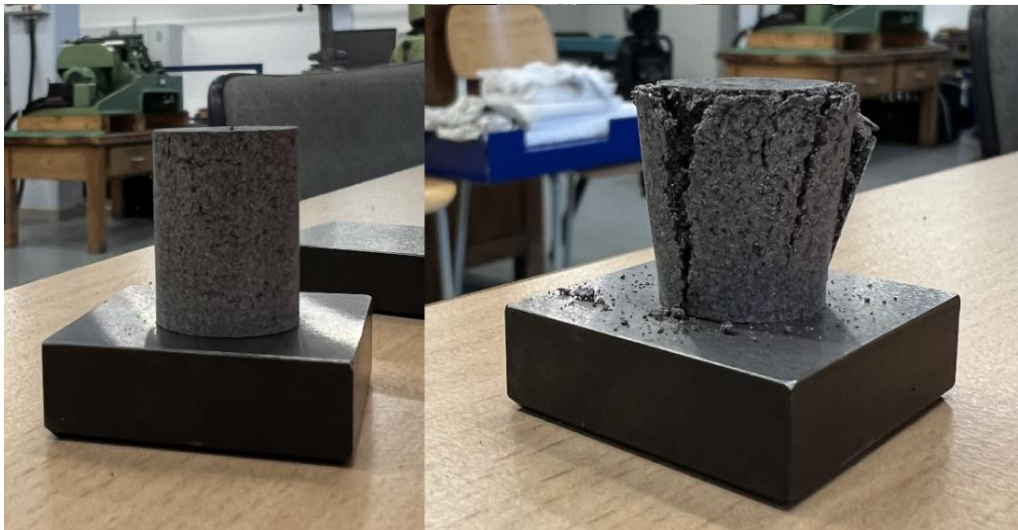
Pro zhodnocení mechanických vlastností pyrotechnických výlisků jsou provedeny pevnostní zkoušky v tlaku - kompresní testy. Výlisky jsou podrobeny zatížení s definovanou rychlostí, kdy je zaznamenáván průběh síly v závislosti na stlačení - deformaci vzorku. Cílem těchto zkoušek je stanovení maximální tlakové síly, kterou výlisek odolá před destrukcí. A zároveň posouzení jeho soudržnosti a strukturální integrity. Tyto údaje jsou klíčové zejména pro následnou manipulaci, přepravu a aplikaci výlisků. Neboť nízká mechanická pevnost může vést k nežádoucímu poškození či rozpadu výlisku [75].

Vlastní testování je prováděno na Výukovém a výzkumném centru v dopravě (VVCD) Univerzity Pardubice. Testy se provádí na zařízení Zwick Roell Z030/TH2A. Rychlost zatížení je nastavena na 5 mm/min. Výlisek PS je vložen mezi dvě kovové destičky, které zajišťují rovnoměrné rozložení zatížení do plochy výlisku. Zařízení a měření výlisku je ukázáno na Obr. 16.



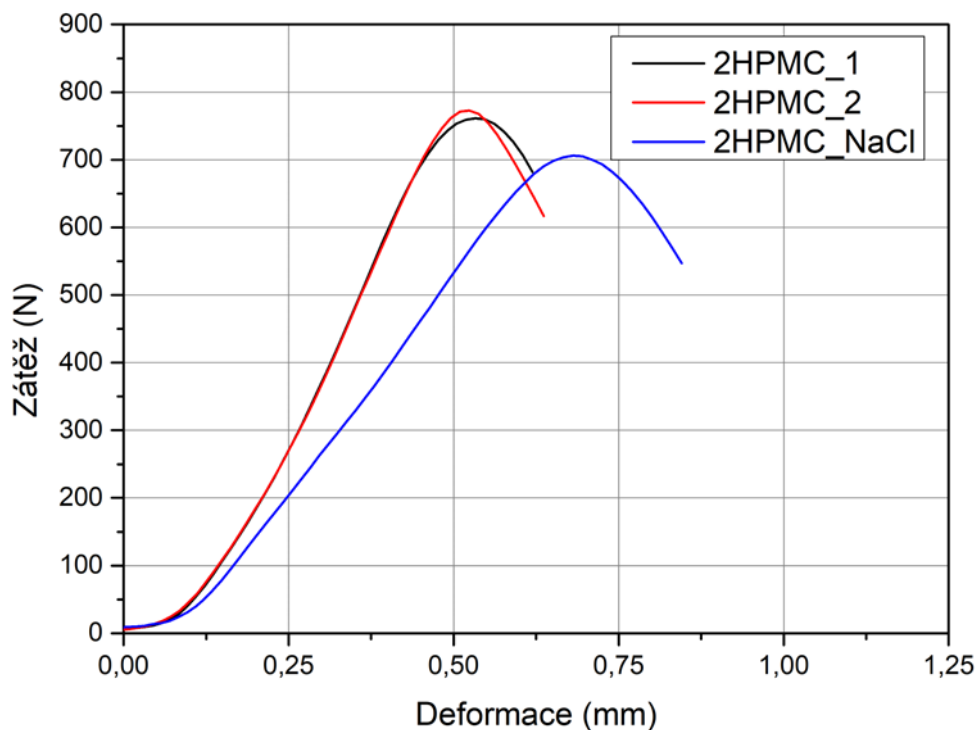
Obr. 16 Zařízení Zwick Roell Z030 a vložený výlisek do zařízení před měřením pevnosti

Na Obr. 17 je ukázán výlisek před měřením a vzorek po měření, kde je názorně vidět deformace stejného výlisku.



Obr. 17 Výlisek zkoušené pyrotechnické složky před a po kompresní zkoušce

Výsledkem tohoto měření je závislost zatížení na deformaci výlisku. Z těchto závislostí je určována mez pevnosti, tedy maximální zatížení, které výlisek vydrží, aniž by došlo k jeho destrukci. Ukázka výsledku měření je na Obr. 18.



Obr. 18 Závislost zátěže na deformaci pro slož 2HPMC

3.6.3 Vystavení výlisků zvýšené vlhkosti

Pro simulaci dlouhodobého působení vlhkosti na pyrotechnickou slož byla aplikována metoda zrychleného stárnutí za použití exsikátoru s vybranou úrovní vlhkosti vnitřní atmosféry. V rámci experimentu jsou připravené výlisky umístěny uvnitř exsikátoru, jehož dno obsahovalo přesycený roztok chloridu sodného (NaCl) za účelem udržení relativní vlhkosti na úrovni přibližně 75,5 % při laboratorní teplotě 20 °C. Tato hodnota odpovídá rovnovážné relativní vlhkosti nasyceného roztoku NaCl při teplotě 20 °C [76].

Tato hodnota relativní vlhkosti byla ověřena vložením kalibrovaného vlhkoměru do tohoto exsikátoru, kde byl následně uzavřen. Výsledkem toho ověření je relativní vlhkost $75,5 \pm 0,5$ % v daných laboratorních podmínkách.

Výlisky byly ponechány v tomto exsikátoru se zvýšenou vlhkostí po dobu 7 dní. Po uplynutí této doby byly vyjmuty a podrobeny mechanickým testům.

Vzorky podrobené tomuto staření jsou značeny Vzorek_NaCl. Označení NaCl ve jménu znamená vystavení zvýšené vlhkosti za pomoci přesyceného roztoku NaCl.

3.7 Testování užitečných vlastností PS a výlisků

Druh a množství pojiva ovlivňuje nejen mechanické vlastnosti ale také užitečné vlastnosti. Z tohoto důvodu jsou na testovaných složích sledovány vlivy pojiva na množství prachu v granulátu PS a také dobu hoření výlisků PS.

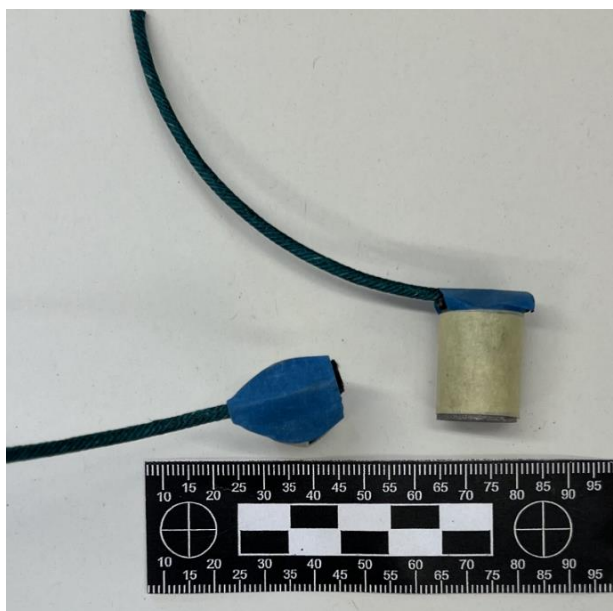
3.7.1 Množství prachu v granulátu pyrotechnické slož

Vyhodnocení soudržnosti granulátu (účinnost pojiva), se provádí stanovením množství jemného prachu v připraveném granulátu. Základem této metody je upravená síťová analýza. Granulát pyrotechnické slož se prosévá na soustavě sít (o velikostech ok 1,6 mm, 1 mm, 800 μ m, 450 μ m a 150 μ m) na přístroji Retsch AS200. Veškerý materiál, který projde sítí o velikosti ok 450 μ m, lze považovat za nevyhovující pro další zpracování. Proto je brán jako množství prašnosti pro danou slož.

Z bezpečnostních důvodů ohledně rizika elektrostatického nabíjení směsi během mechanického pohybu, je doba prosévání omezena na 3 minuty. Po uplynutí této doby se zváží množství materiálu, jež zůstalo zadrženo na každém síti. Na základě těchto údajů lze vyhodnotit jednotlivé podíly nezpevněného jemného prachu a pevných částic. Tyto podíly vykazují kvalitu pojivové funkce daného pojiva.

3.7.2 Doba hoření celého výlisku

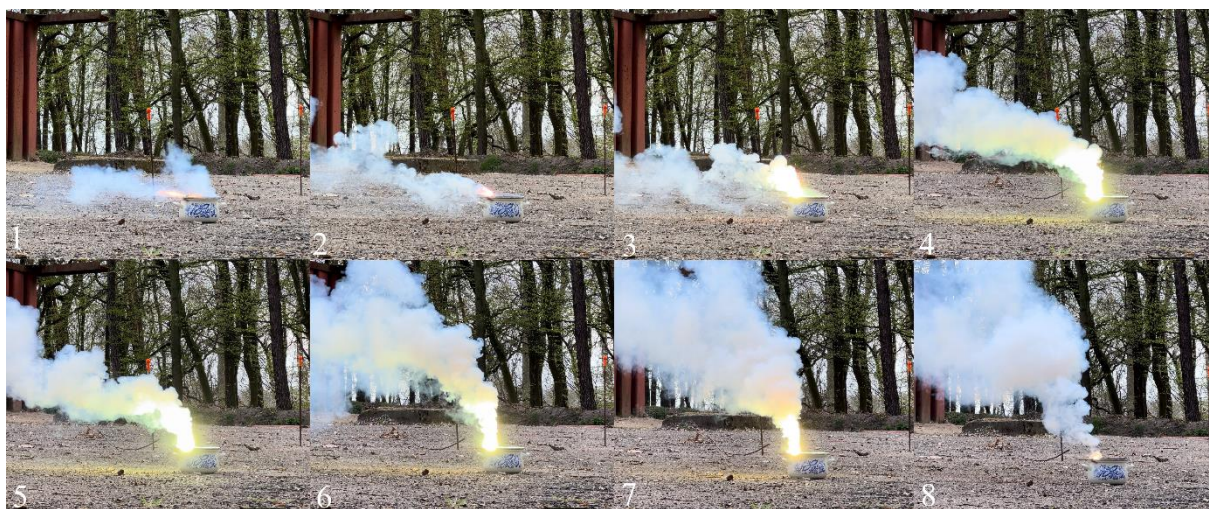
Měření je prováděno na výliscích se zážehovou složí. Pro účely tohoto měření jsou výlisky opatřeny kusem stopiny a následně zápalnicí. Dále jsou obaleny jednou vrstvou papírové lepicí pásky, která zabraňuje plošnému hoření a zajišťuje tzv. cigaretové hoření. Výlisky pro měření doby hoření jsou upraveny do formy ukázané na Obr. 19.



Obr. 19 Upravené světlice pro měření času hoření

Měření průběhu hoření je realizováno prostřednictvím videozáznamu, ze kterého se následně snímek po snímku odečítají časové údaje. Výsledkem je celková doba hoření výlisku.

Hoření vlastní pyrotechnické složky má intenzivní zeleně zbarvenou záři, která je výrazně oslnivá za denních světelných podmínek. Ukázka snímků hoření tohoto výlisku je ukázána na Obr. 20.



Obr. 20 Série snímků z videozáznamu měření doby hoření, ukazující průběh hoření připraveného výlisku

4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST

V této části jsou prezentovány experimentálně zjištěné výsledky zkoumaných vlivů pojiv na vlastnosti pyrotechnických složí. Shrnutí těchto výsledků je uvedeno v diskuzní části této práce.

4.1 Vliv pojiva na přípravu pyrotechnických složí

Pro přípravu pyrotechnického těsta o vhodné konzistenci pro granulaci je nutné ho ovlhčit rozpouštědlem. Množství použitých rozpouštědel jsou důležitá pro popis vlastní přípravy složí s těmito pojivy. Ovlhčeno je vždy 65 g slože. Po dosažení ideální konzistence je pyrotechnické těsto granulováno skrze perforované síto s velikostí otvorů 1 mm.

V Tab. 9 je uvedeno množství vody pro přípravu pyrotechnického těsta způsobem ovlhčení. V Tab. 10 je uvedeno množství ethanolu pro přípravu slože s EC a v Tab. 11 je množství acetonu potřebného k ovlhčení slože s NC.

Tab. 9 Množství použité vody pro ovlhčení složí s vodou ředitelnými pojivy – MC, HPMC, PVOH

Slož	Množství vody [ml]	Slož	Množství vody [ml]
1MC	10	2MC	11
3MC	13	4MC	14
1HPMC	10	2HPMC	10
3HPMC	11	4HPMC	11
1PVOH	13	2PVOH	14
3PVOH	14	4PVOH	14

Tab. 10 Množství použitého ethanolu pro ovlhčení slože s pojivem EC

Slož	Množství ethanolu [ml]	Slož	Množství ethanolu [ml]
1EC	16	2EC	18
3EC	18	4EC	18

Tab. 11 Množství použitého acetonu pro ovlhčení slože s pojivem NC

Slož	Množství acetonu [ml]	Slož	Množství acetonu [ml]
1NC	15	2NC	16
3NC	15	4NC	17

4.2 Vliv pojiva na prašnost PS

Množství prachu odpovídá schopnosti pojiva pojít danou pyrotechnickou slož. Granulát pyrotechnické slož se prosévá na soustavě sít o velikostech ok 1,6 mm, 1 mm, 800 μm , 450 μm a 150 μm . Veškerý materiál, který projde sítí o velikosti ok 450 μm , je považován za nevyhovující pro další zpracování, a je brán jako množství prachu pro danou slož.

V Tab. 12 jsou uvedeny reálné výtěžky granulace složi metodou ovlhčení. V Tab. 13 jsou reálné výtěžky granulace složi připravené zavedením pojiva v roztoku. Bylo připravováno teoreticky 65 g slož.

Tab. 12 Celková množství připravených PS metodou ovlhčení

Slož	Připravené množství slož [g]	Slož	Připravené množství slož [g]
1MC	59,29	2MC	58,52
3MC	55,54	4MC	52,67
1EC	59,91	2EC	60,69
3EC	60,74	4EC	59,20
1HPMC	57,95	2HPMC	57,75
3HPMC	55,98	4HPMC	49,98
1NC	60,98	2NC	61,58
3NC	59,89	4NC	58,55
1PVOH	56,86	2PVOH	59,69
3PVOH	59,63	4PVOH	61,21

Tab. 13 Celková množství připravených PS zavedením pojiva ve formě roztoku

Slož	Připravené množství slož [g]	Slož	Připravené množství slož [g]
MC2	— *	EC2	55,27
HPMC2	— *	NC2	56,79
PVOH2	— *		

* Tyto slož nebylo možné připravit, jejich konzistence neumožnila další zpracování.

Jednotlivé výsledky síťových analýz složi s danými pojivy jsou vyhodnocovány přepočtením množství slož zadržovaných na jednotlivých sítích, na hmotnostní procenta z celkového množství slož.

Hmotnosti zádrží na sítích jsou uvedeny pro jednotlivá pojiva v Přílohách 4 až 8. Přepočtená data jsou uvedena v Přílohách 9 až 13.

Z těchto dat je dále určována prašnost složí. V Tab. 14 jsou uvedena procentuální množství této prachové frakce pro slože připravené ovlhčením pojiva. A v Tab. 15 jsou uvedena procentuální množství této prachové frakce pro slože připravené zavedením pojiva v roztoku.

Tab. 14 Procentuální množství prachové frakce pro slože připravené ovlhčením pojiva

Slož	Podíl prachové frakce [hm. %]	Slož	Podíl prachové frakce [hm. %]
1MC	2,78	2MC	1,20
3MC	0,91	4MC	0,70
1EC	11,96	2EC	8,93
3EC	4,74	4EC	4,28
1HPMC	7,33	2HPMC	5,53
3HPMC	5,37	4HPMC	3,74
1NC	9,33	2NC	14,75
3NC	12,53	4NC	10,14
1PVOH	17,30	2PVOH	15,34
3PVOH	14,14	4PVOH	7,76

Tab. 15 Procentuální množství prachové frakce pro slože připravené roztokem pojiva

Slož	Podíl prachové frakce [hm. %]	Slož	Podíl prachové frakce [hm. %]
EC2	8,48	NC2	15,49

4.3 Vliv pojiva na lisovatelnost PS

Provádí se při lisování elementů na hustotu 2,0 g/cm³. Vlivem pojiva dochází k změnám pevnosti granulátu, což se projevuje změnou lisovatelnosti tohoto granulátu. Tento technologicky důležitý parametr je měřen pro každou připravenou slož. Tímto měřením se určuje potřebná síla k dovření lisovací soupravy s lisovanou pyrotechnickou složí.

Pro jednotlivá pojiva byly vyhodnoceny lisovací křivky – závislosti síly na posunu lisovacího stolu, jež odpovídá stlačení lisovací soupravy. Z dat těchto křivek byla následně odečtena síla potřebná k dovření lisovací soupravy.

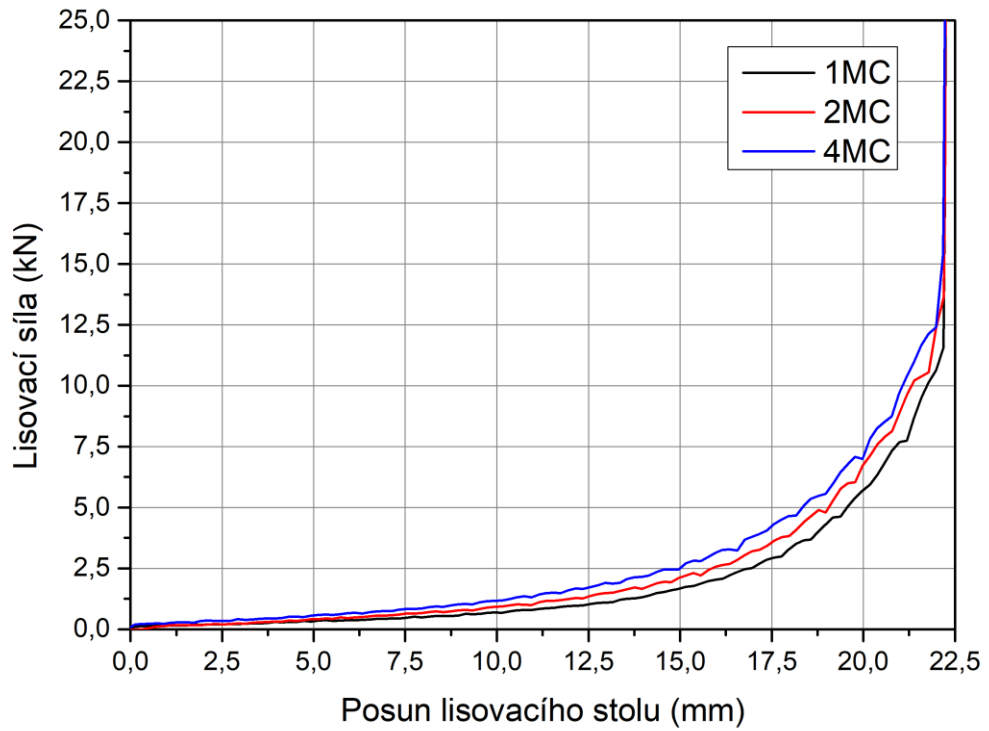
Odečtené síly potřebné k dovření soupravy jsou uvedeny v Tab. 16

Tab. 16 Síly potřebné k dovření soupravy s pyrotechnickou složí pro jednotlivá pojiva a jejich množství

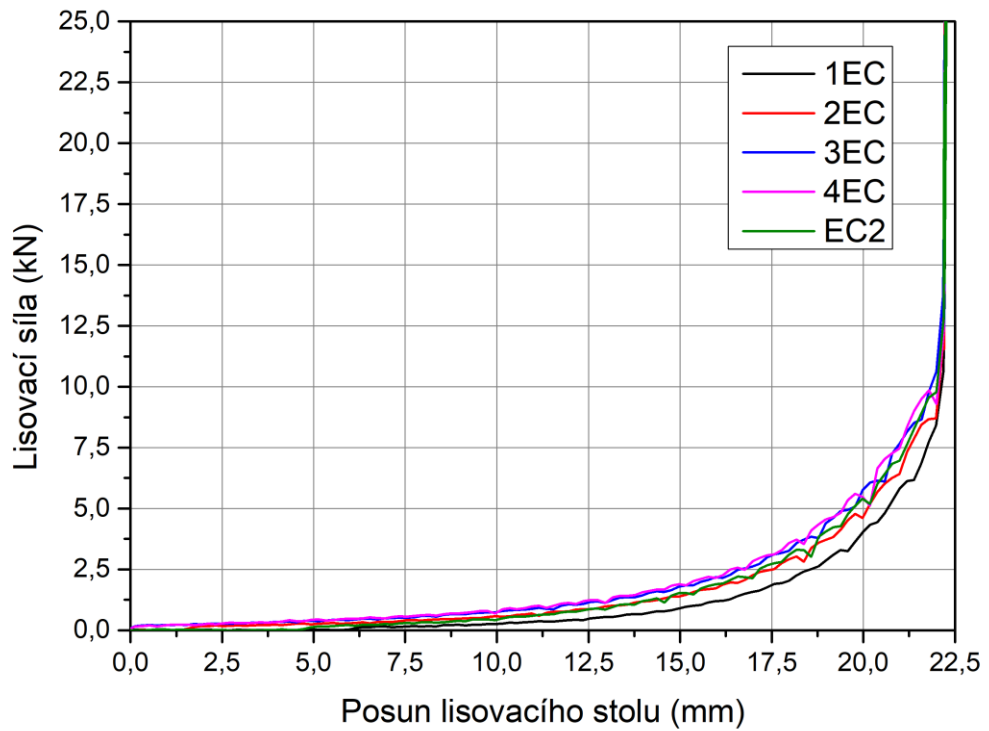
Slož	Síla potřebná k dovření [kN]	Slož	Síla potřebná k dovření [kN]
1MC	11,56	2MC	12,38
3MC	—*	4MC	15,42
1EC	8,40	2EC	8,71
3EC	10,63	4EC	12,30
1HPMC	10,83	2HPMC	11,22
3HPMC	12,25	4HPMC	14,37
1NC	8,48	2NC	10,11
3NC	—*	4NC	13,32
1PVOH	7,27	2PVOH	9,55
3PVOH	12,62	4PVOH	12,64
EC2	8,92	NC2	9,87

* Tyto složky byly součástí první série vzorků, během jejichž měření bylo zařízení nefunkční.

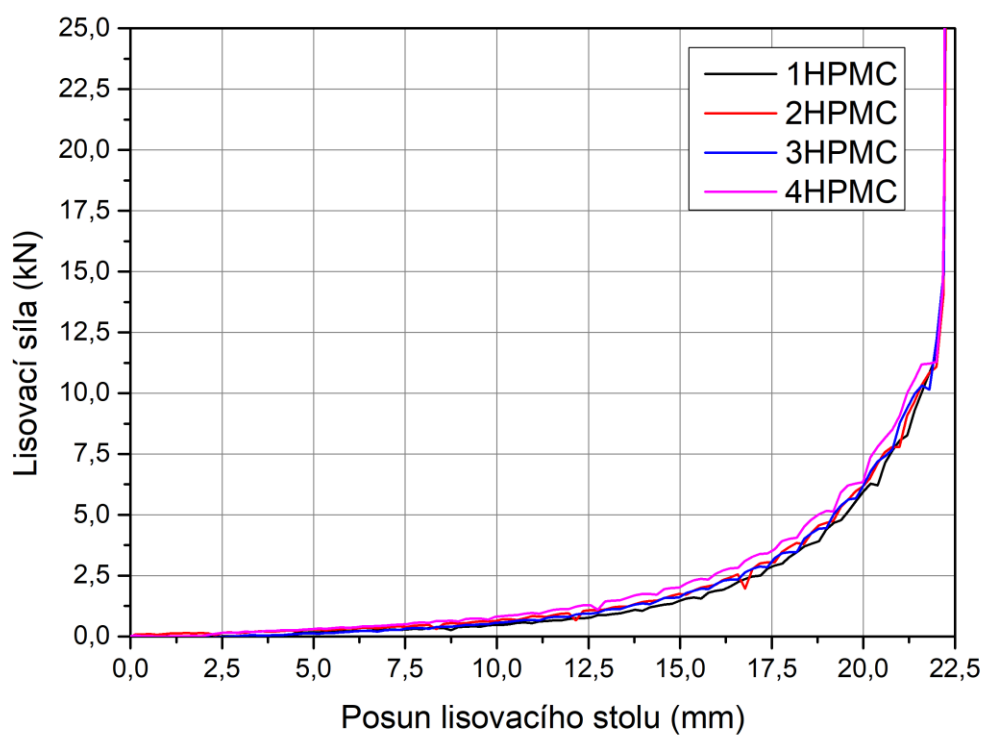
Jednotlivé lisovací křivky připravených složí jsou uvedeny na Obr. 21 až Obr. 25.



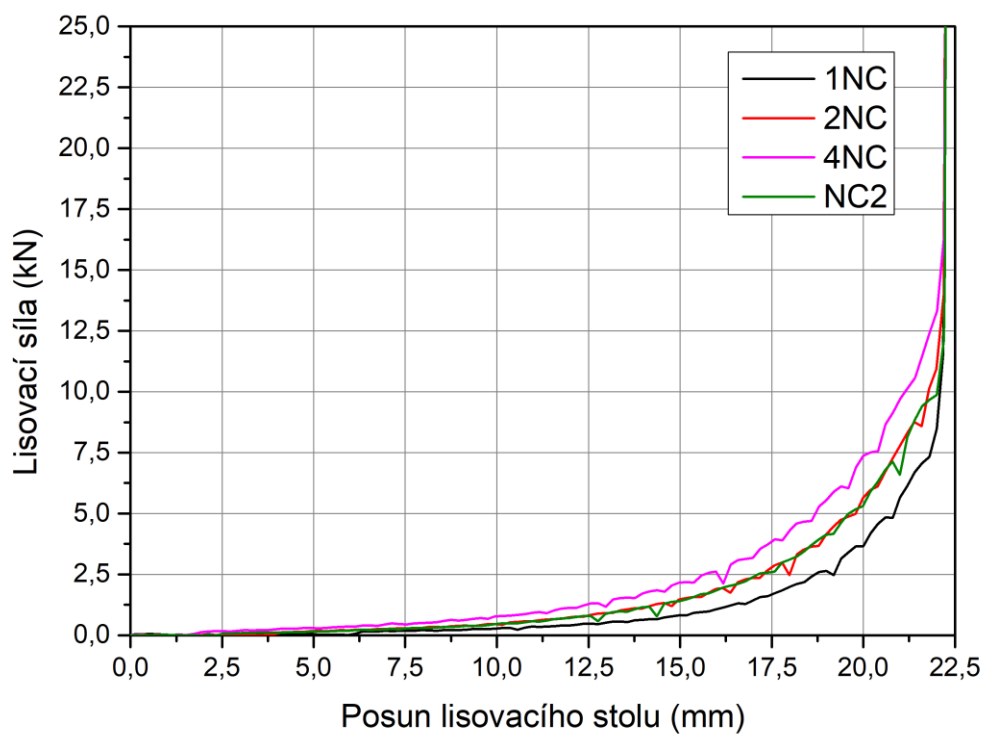
Obr. 21 Lisovatelnost složí pojených methylcelulózou



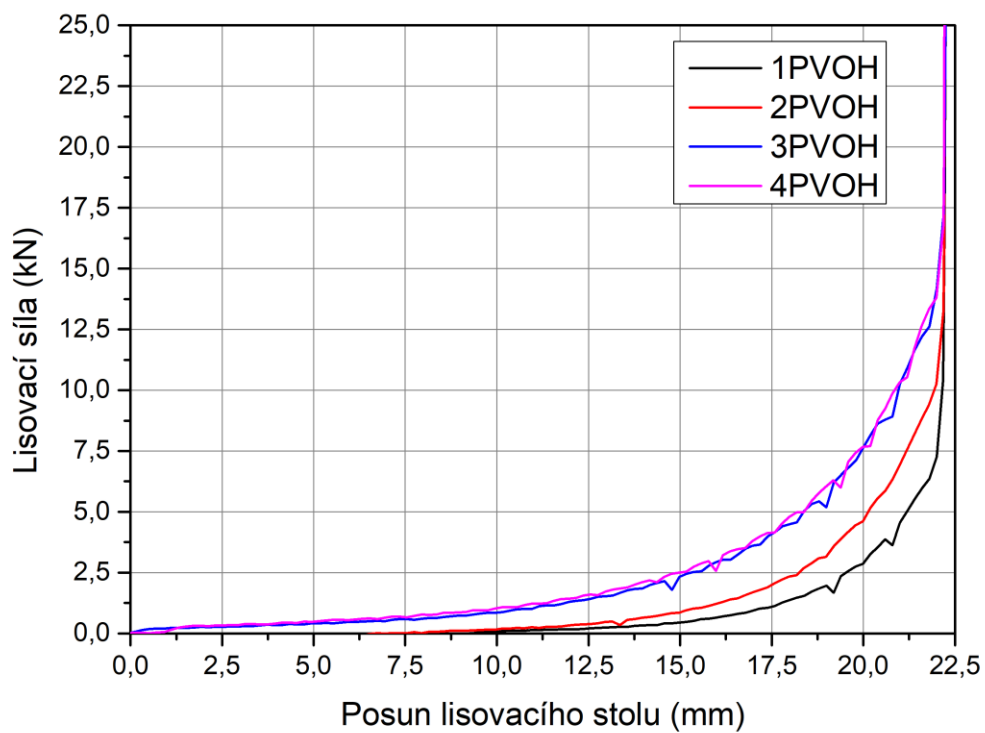
Obr. 22 Lisovatelnost složí pojených ethylcelulózou



Obr. 23 Lisovateľnosť složí pojených hydroxypropyl methylcelulózou



Obr. 24 Lisovateľnosť složí pojených nitrocelulózou



Obr. 25 Lisovateľnosť složí pojených polyvinylalkoholem

4.4 Vliv pojiva na pevnost výlisku PS

Mechanické testy byly prováděny umístěním výlisku mezi dvě kovové destičky. Rychlost zatěžování byla 5 mm/min. Testovány byly vždy dva výlisky, označené obecně jako Vzorek_1 a Vzorek_2. Vzorky vystavené zvýšené vlhkosti (označené jako Vzorek_NaCl) byly testovány po jednom kusu. Důvodem byl možný omezený počet kusů umístěných do exikátoru.

Z pohledu testovaných pojiv jsou výsledné meze pevnosti vzorků připravených ovlhčením uvedeny v souhrnné Tab. 17 a Tab. 18. Meze pevností vzorků připravených z roztoku pojiva jsou uvedeny v Tab. 19.

Tab. 17 Výsledky měření mezí pevnosti vzorků pojených MC, EC, HPMC

Vzorek	Mez pevnosti [N/mm ²]	Vzorek	Mez pevnosti [N/mm ²]
1MC_1	4,36	2MC_1	5,71
1MC_2	4,66	2MC_2	5,58
1MC_NaCl	4,84	2MC_NaCl	5,02
3MC_1	6,88	4MC_1	8,45
3MC_2	6,70	4MC_2	8,46
3MC_NaCl	—*	4MC_NaCl	6,98
1EC_1	2,12	2EC_1	4,15
1EC_2	2,00	2EC_2	4,19
1EC_NaCl	2,17	2EC_NaCl	4,13
3EC_1	5,49	4EC_1	6,78
3EC_2	5,49	4EC_2	6,59
3EC_NaCl	4,97	4EC_NaCl	6,00
1HPMC_1	2,45	2HPMC_1	4,31
1HPMC_2	2,66	2HPMC_2	4,37
1HPMC_NaCl	2,56	2HPMC_NaCl	3,99
3HPMC_1	5,96	4HPMC_1	6,90
3HPMC_2	5,65	4HPMC_2	9,33
3HPMC_NaCl	4,82	4HPMC_NaCl	5,65

* Tyto výlisky byly součástí první série vzorků, kdy tyto vzorky nebyly podrobeny tomuto testování.

Tab. 18 Výsledky měření mezí pevností vzorků pojených NC, PVOH

Vzorek	Mez pevnosti [N/mm ²]	Vzorek	Mez pevnosti [N/mm ²]
1NC_1	2,37	2NC_1	3,60
1NC_2	2,26	2NC_2	3,63
1NC_NaCl	2,02	2NC_NaCl	3,62
3NC_1	3,93	4NC_1	6,01
3NC_2	4,05	4NC_2	6,20
3NC_NaCl	—*	4NC_NaCl	4,82
1PVOH_1	—**	2PVOH_1	—**
1PVOH_2	—**	2PVOH_2	—**
1PVOH_NaCl	—**	2PVOH_NaCl	—**
3PVOH_1	2,01	4PVOH_1	2,5
3PVOH_2	2,04	4PVOH_2	2,46
3PVOH_NaCl	1,58	4PVOH_NaCl	1,75

* Tyto výsledky byly součástí první série vzorků, kdy tyto vzorky nebyly podrobeny tomuto testování.

** Tyto výsledky byly velmi nesoudržné a při manipulaci docházelo k jejich rozpadu, nebylo možné je změřit.

Tab. 19 Výsledky měření mezí pevností vzorků připravených z roztoku pojiva

Vzorek	Mez pevnosti [N/mm ²]	Vzorek	Mez pevnosti [N/mm ²]
EC2_1	4,05	NC2_1	3,92
EC2_2	3,92	NC2_2	3,92
EC2_NaCl	3,49	NC2_NaCl	3,25

Jednotlivé závislosti zatížení na deformaci výlisku jsou uvedeny v Přílohách 14 - 33.

4.5 Vliv pojiva na dobu hoření výlisku PS

Pro měření doby hoření se používaly výlisky se zážehovou složí. Z pořízeného videozáznamu jsou následně odečteny jednotlivé doby hoření výlisků. Testování bylo prováděno na dvou výliscích. Jednotlivé světlice jsou následně označeny římskými čísly I. a II. pro vzájemné odlišení.

V Tab. 20 jsou uvedeny získané hodnoty hoření pro každou slož s daným pojivem.

Tab. 20 Rychlost hoření jednotlivých slož s MC, EC, HPMC, NC a PVOH

Slož	Doba hoření I. [s]	Doba hoření II. [s]
1MC	5,72	5,56
2MC	6,69	7,11
3MC	7,35	7,48
4MC	7,86	8,25
1EC	5,28	4,93
2EC	5,63	5,52
3EC	7,48	6,98
4EC	8,82	9,19
EC2	6,45	6,80
1HPMC	3,78	3,92
2HPMC	4,72	4,56
3HPMC	4,99	5,31
4HPMC	5,81	5,64
1NC	7,82	7,67
2NC	—*	8,14
3NC	—*	—*
4NC	—*	—*
NC2	7,84	8,08
1PVOH	2,22	1,95
2PVOH	3,76	4,21
3PVOH	8,39	8,12
4PVOH	9,16	9,07

*U těchto vzorků došlo k uhasnutí a nebylo možné změřit čas hoření.

5 DISKUZNÍ ČÁST

V této části práce je shrnutí všech experimentálních výsledků ohledně testovaných pojiv, jimiž jsou methylcelulóza (MC), ethylcelulóza (EC), hydroxypropyl methylcelulóza (HPMC), polyvinylalkohol (PVOH) a nitrocelulóza (NC). Na modelové složi je následně sledován vliv těchto pojiv na vybrané mechanické a užité vlastnosti.

5.1 Vliv pojiva na přípravu pyrotechnických složí

Pro výrobu granulátu pyrotechnické slože je nutné připravit pyrotechnické těsto. Vlastnosti tohoto těsta jsou hlavním faktorem, který ovlivňuje samotnou výrobu granulátu. Pro vybraná pojiva je tedy klíčová znalost toho, jak se dané těsto chová.

Metoda ovlhčení suché slože

Při přípravě složí metodou ovlhčení je zásadní stanovení potřebného množství rozpouštědla k dosažení optimální konzistence vhodné pro následnou granulaci. Spotřeby rozpouštědel pro jednotlivé typy složí jsou uvedeny v Tab. 9 až Tab. 11. Všechny vzorky složí byly připravovány v teoretickém množství 65 g.

Připravená pyrotechnická těsta vykazovala různé mechanické vlastnosti v závislosti na obsahu pojiva. Vlastnosti připraveného pyrotechnického těsta se dále projevují na výtěžcích granulace. Pokud je těsto plastické a tuhé, dochází k snížení výtěžků, jelikož snadno ulpívá na granulacím sítu.

Metoda vnesení pojiva ve formě roztoku

Slože byly připraveny z předem připraveného roztoku pojiva. Při přípravě složí z vodných roztoků MC, HPMC a PVOH došlo ke vzniku lepivé, hutné a velmi viskózní hmoty. Tuto hmotu nebylo možné dále technologicky zpracovat. Vznik této hmoty lze vysvětlit částečným rozpouštěním dusičnanu barnatého. Dále je nutno brát v úvahu možnost nežádoucích chemických reakcí magnalia, které mohou být způsobeny právě větším přídatkem vody.

Slože pojené EC a NC, kdy EC byla rozpuštěna v ethanolu, a NC v acetonu, bylo možné připravit. Před granulací muselo být provedeno dosušení do vhodné konzistence pro granulaci.

Výhodou první zmíněné metody je tedy příprava složí s vodou rozpustnými pojivy, které není možné vnést do složí ve formě roztoku. Dále tato metoda také umožňuje provést granulaci ihned a nevyžaduje předsušení jako při vnesení pojiva ve formě roztoku.

Souhrn vlastností připravených pyrotechnických těst je uveden v Tab. 21.

Tab. 21 Přehled vlastností připravených pyrotechnických těst

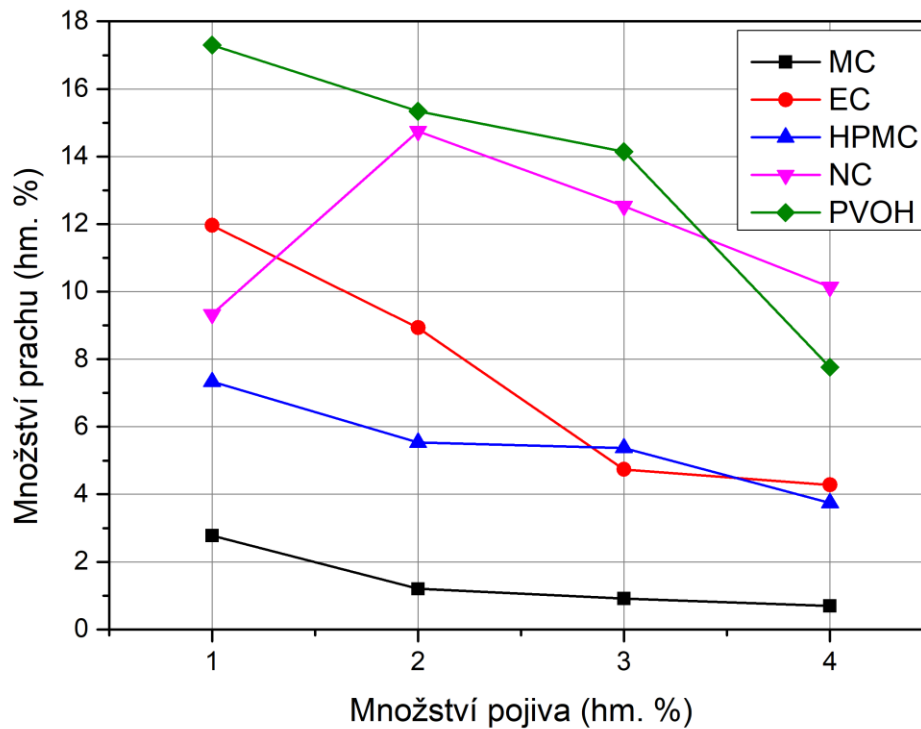
Pojivo	Množství [hm. %]	Komentář k vlastnostem konkrétního pyrotechnického těsta
MC	1,0	Měkké, lehce soudržné těsto
MC	2,0	Optimálně plastické, dobře soudržná hmota
MC	3,0	Plastické, méně poddajné, stále granulovatelné těsto
MC	4,0	Velmi plastické až gumovité, obtížně zpracovatelné
EC	1,0	Chování mokrého písku, rozpadavé těsto
EC	2,0	Měkkí, avšak již soudržnější těsto
EC	3,0	Plastické těsto, dobře tvarovatelné, dobře granulovatelné
EC	4,0	Plastičtější, částečně gumovité, avšak dobře granulovatelné
HPMC	1,0	Částečně soudržná, částečně drolivá hmota
HPMC	2,0	Málo plastické, avšak držící tvar, dobře soudržné těsto
HPMC	3,0	Dobře drží tvar, ideálně plastické, dobře granulovatelné
HPMC	4,0	Gumovitá hmota, velmi tuhá a poměrně nepoddajná
NC	1,0	Lehce drolivé, křehké a měkké těsto
NC	2,0	Lehce plastické těsto, drží tvar a nerozpadá se
NC	3,0	Soudržné a plastické, dobře granulovatelné
NC	4,0	Hraničně gumovité, tuhé a pevné těsto
PVOH	1,0	Chování mokrého písku, značně rozpadavé těsto
PVOH	2,0	Stále mokrý písek, rozpadavé těsto, nesoudržné
PVOH	3,0	Křehké, stále nesoudržné těsto
PVOH	4,0	Málo plastické, měkké, málo soudržné těsto

Optimální zpracovatelnost složí pojených MC je dosažena, když je obsah pojiva 2 – 3 hm. % MC. U složí pojených EC dosahuje těsto nejlepší zpracovatelnosti při 3 – 4 hm. % EC, přičemž při nižším obsahu pojiva je těsto nesoudržné až drolivé. Slože pojené HPMC vykazují obdobné chování jako MC – optimální zpracovatelnost je pozorována při obsahu 2 – 3 hm. % HPMC. U složí pojených NC je optimální obsah rovněž v rozmezí množství 2 – 3 hm. % NC. Slože obsahující PVOH nebyly ani při jednom z testovaných obsahů vhodně zpracovatelné – těsta byla příliš drolivá a nesoudržná. Vybraný typ PVOH se tak jeví jako nevhodný pro přípravu těsta o vhodné konzistenci metodou ovlhčování při přípravě pyrotechnických složí.

5.2 Vliv pojiva na prašnost PS

Prašnost pyrotechnických složí ovlivňuje nejen procesní bezpečnost, ale také její užitné vlastnosti jako jsou soudržné výlisky bez nadměrného uvolňování částic. Výsledky jednotlivých síťových analýz jsou uvedeny v kapitole 4.2 a Přílohách 4 – 13.

Na Obr. 26 je ukázána závislost množství prašnosti na množství daného pojiva.



Obr. 26 Závislost množství prachu na množství a druhu pojiva ve složích

Z pohledu prašnosti se methylcelulóza (MC) jeví jako nejvhodnější pojivo ze všech sledovaných. Při obsahu 1 hm. % MC má slož obsah 2,8 hm. % prachu. S dalšími přídávky klesá prašnost složí až na množství prachu pouze 0,7 hm. %.

Ethylcelulóza (EC) a hydroxypropyl methylcelulóza (HPMC) jsou rovněž pojiva snižující prašnost. Avšak na rozdíl od MC efektivněji snižují množství prachu až při množstvích nad 2 hm. % pojiva. Při obsahu pojiva v množství 3 – 4 hm. % je pro EC a HPMC obsah prachu velice podobný.

V případě nitrocelulózy (NC) má slož s obsahem 1 hm. % NC nižší obsah prachu oproti ostatním složím pojených NC. To může být způsobeno dobrou pojivou vlastností NC. A právě při již zmíněném obsahu dostatečně pojí danou slož a je tedy na optimálním množství.

Polyvinylalkohol (PVOH) má ze všech testovaných pojiv nejvyšší prašnost. Granulát je velmi křehký a každou manipulací s ním dochází k tvorbě dalšího prachu. Při obsahu 4 hm. % PVOH se snížila prašnost na 7,8 hm. % z celkového množství slož. I přesto má toto pojivo nejhorší výsledek ze všech sledovaných. Podobně jako NC, PVOH není vhodné jako pojivo tento druh slož, jelikož při ovlhčení nepojí danou slož zcela řádně.

Slož pojená EC připravená metodou ovlhčení (2EC) má vyšší prašnost zhruba o 0,4 hm. % oproti složi připravené metodou z roztoku pojiv (EC2). Slože pojená NC připravená metodou ovlhčení (2NC) má prašnost naopak nižší zhruba o 0,75 hm. % oproti složi připravené metodou z roztoku pojiv (NC2).

Podrobnější hodnoty jsou uvedeny pro porovnání v Tab. 22.

Tab. 22 Porovnání množství prachu pro slož, jež byly připraveny odlišnými metodami

Slož	Množství prachu [hm. %]	Slož	Množství prachu [hm. %]
2EC	8,93	EC2	8,48
2NC	14,75	NC2	15,49

Nejvhodnějším pojivem z pohledu snížení prašnosti je MC. Jako alternativy pro snížení prašnosti lze použít EC a HPMC, avšak jejich prašnost je vyšší. Jako nevhodná pro testovanou slož a zkoušený způsob zavedení do slož se jeví NC společně s PVOH.

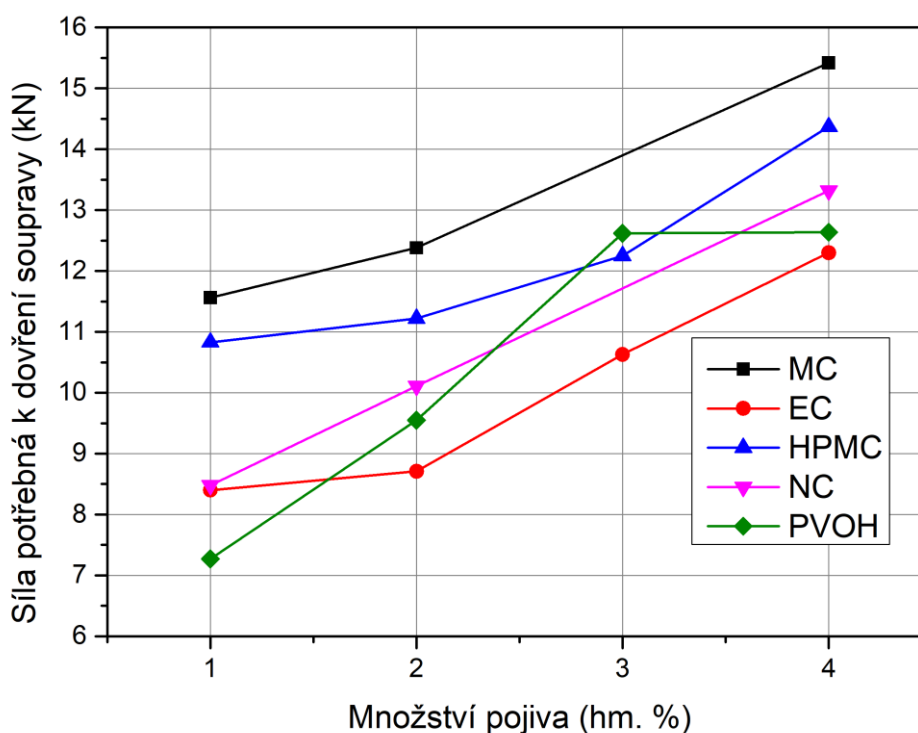
5.3 Vliv pojiva na lisovatelnost PS

Lisovatelnost zahrnuje informace o počátečním dosednutí částic, vzájemném přeskupení a drcení, následované plastickými deformacemi vedoucím k finálnímu zhutnění výlisku. Získána data umožňují optimalizaci lisovacích parametrů.

Vlastní lisování se provádí na hustotu 2,0 g/cm³.

Sledovaným parametrem jsou síly nutné pro dovržení lisovací soupravy. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v kapitole 4.3. Záznamy průběhu lisování jsou ukázány na Obr. 21 – 25.

Závislosti síly potřebné k dovržení lisovací soupravy na množství a druhu pojiva je na Obr. 27. Chybějící hodnoty pro MC a NC jsou způsobeny nefunkčností zařízení pro měření těchto hodnot v době provádění měření.



Obr. 27 Závislost síly potřebné k dovržení lisovací soupravy na množství a druhu pojiva ve složi

Obecným trendem je zvyšování síly potřebné k dovržení lisovací soupravy při zvyšování obsahu pojiva v dané složi.

Slože pojené MC potřebují nejvyšší síly pro dovržení lisovací soupravy, a to 11,5 - 15,4 kN. Důvodem je vysoká tvrdost granulátu složi, kdy je třeba vysoká síla k přeskupení a drcení jednotlivých granulek. Tyto slože obsahují minimum prašnosti, což se projeví také na zvýšené potřebné síle.

Naopak slože pojené EC mají prakticky nejnížší potřebnou sílu k dovření soupravy, a to v rozmezí 8,4 - 12,3 kN, kdy tato slož má optimální měkkost, prašnost a velikost granulek. Díky čemuž vzájemné dosednutí proběhlo použitím nižší síly.

Slože s HPMC vykazují druhou nejvyšší sílu potřebnou k dovření soupravy, a to v rozmezí 10,8 - 14,4 kN.

Slože pojené NC potřebují k dovření soupravy síly v rozmezí 8,5 - 13,3 kN.

Slože pojené PVOH mají odlišné chování oproti ostatním testovaným složím. Při obsazích 1 – 3 hm. % PVOH dochází k prudkému nárůstu potřebné síly k dovření soupravy. Při obsahu 4 hm. % PVOH dosahuje tato síla hodnoty 12,6 kN. Toto zvýšení síly je pravděpodobně způsobeno současným nárůstem pevnosti granulátu a zároveň snížením obsahu prachu ve složi. Slož 4PVOH dosahuje určitého optima pevnosti granulátu a obsahu prachu, čímž je tato síla podobná potřebné síle pro slož 3PVOH.

V Tab. 23 jsou uvedeny hodnoty síly potřebné k dovření soupravy dle metod přípravy slože.

Tab. 23 Porovnání síly nutné k dovření lisovací soupravy pro slože, jež byly připraveny odlišnými metodami

Slož	Potřebná síla [kN]	Slož	Potřebná síla [kN]
2EC	8,71	EC2	8,92
2NC	10,11	NC2	9,87

Je patrné že dochází k zcela minimálním změnám potřebné síly. A tedy lisovatelnost složi s obsahem pojiva 2 hm. % nehledně na způsobu vnesení pojiva je velice podobná pro obě testované slože.

Nejhůře lisovatelné jsou slože pojené MC, protože vyžadují nejvyšší síly k dovření soupravy. Zatímco nejnížší potřebná síla k dovření soupravy byla zaznamenána u složi pojených EC. Tedy z pohledu lisovatelnosti se jeví jako nejlepší.

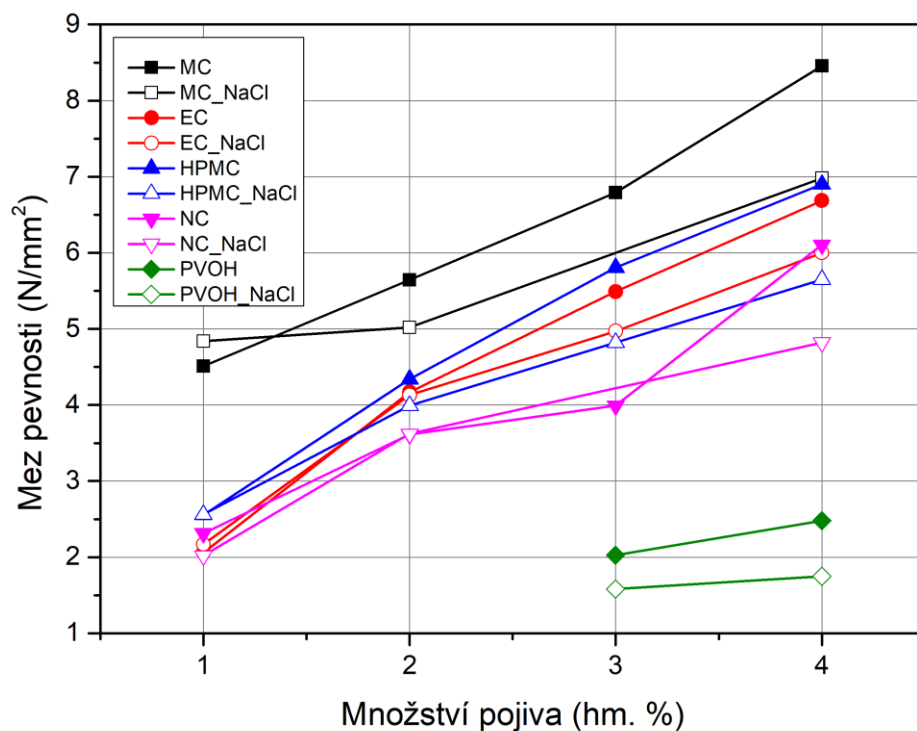
5.4 Vliv pojiva na pevnost výlisku PS

Stanovení tlakové pevnosti umožňuje posoudit soudržnost výlisku a jeho odolnosti vůči mechanickému namáhání (například transport, při samotném použití apod.). Vliv na výslednou pevnost má hlavně druh a množství použitého pojiva.

Toto měření bylo také prováděno na stárnutých výliscích, kdy bylo sledováno, jak zvýšená vlhkost ovlivní jejich pevnost. U těchto vzorků dochází ke změnám strmosti deformačních křivek. To je způsobeno elastičtějším chováním a s tím spojeným odoláváním vyšší deformaci před vlastním rozpadem.

Použité hodnoty, které jsou zde uvedeny, jsou průměrem dat uvedených v kapitole 4.4. V Přílohách 14 – 33 jsou uvedeny záznamy měření mezi pevnosti jednotlivých vzorků.

Na Obr. 28 je ukázána závislost mezi pevností na množství zkoušeného pojiva pro slože připravené metodou ovlhčení.



Obr. 28 Závislost mezi pevností na množství pojiva pro slože

Nejvyšších hodnot meze pevnosti dosahují složky s obsahem MC. Meze pevnosti výlisků vykazují přibližně lineární trend růstu, kdy dosahují hodnot v rozmezí 4,5 - 8,5 N/mm². Stárnutím došlo u vzorku 1MC ke zvýšení pevnosti na 4,8 N/mm². Působení vlhkosti může znovu aktivovat MC uvnitř složky a následným vyschnutím po vytažení z exikátoru může vést k lepšímu zesíťování pojiva ve výlisku. U těchto stárnutých vzorků byla naměřena mez pevnosti v rozmezí hodnot 4,8 – 7,0 N/mm². Změny strmosti křivek pevností u stárnutých vzorků jsou způsobeny tím, že tyto vzorky jsou více houževnaté.

Složky pojené EC dosahují středních hodnot pevnosti, a to v rozmezí 2,0 - 6,7 N/mm². Meze pevnosti stárnutých vzorků se od vzorků, které nebyly vystaveny zvýšené vlhkosti, značně neliší. Až při obsahu nad 3 hm. % EC dochází k viditelnému rozdílu mezi jejich pevnostmi. Oproti ostatním testovaným jsou výlisky s obsahem EC odolnější vůči zvýšené vlhkosti.

Vzorky pojené HPMC vykazují pevnosti v rozmezí hodnot 2,5 - 6,9 N/mm². U vzorků 4HPMC došlo k rozdílu mezi pevností u obou měřených vzorků, kdy je tento rozdíl viditelný z průběhu kompresního testu v Příloze 26. Tento rozdíl je způsoben rozdílnou hustotou připravených výlisků, kdy pravděpodobně došlo k chybě při navažování. Křivka s nižší mezí pevnosti je pravděpodobněji reálnější. Z tohoto důvodu je brána v úvahu pouze tato. Pevnosti vzorků pojených HPMC jsou velmi blízké vzorkům pojených EC. U vzorků vystavených zvýšené vlhkosti dochází k značně houževnatému chování.

Vzorky s obsahem NC vykazují oproti již zmíněným obecně nižší meze pevnosti, a to v rozmezí 2,3 - 6,1 N/mm². U vzorku 4NC došlo k velmi prudkému nárůstu meze pevnosti na hodnotu 6,1 N/mm². Granuláty složky pojených NC jsou měkké a plastické, kdy právě při obsahu 4 hm. % NC dochází k přehutnění (zvýšené kompaktaci) hmoty výlisku. Což způsobuje právě zvýšenou pevnost tohoto výlisku. Z pohledu stárnutých vzorků dochází ke snížení mezí pevností oproti nestárnutým vzorkům.

Vzorky 3PVOH a 4PVOH mají mez pevnosti 2,0 N/mm² a 2,5 N/mm². Vystavení těchto dvou vzorků zvýšené vlhkosti snížilo jejich mez pevnosti na 1,6 N/mm², respektive 1,8 N/mm². Výlisky složky 1PVOH a 2PVOH již při vyjmutí z lisovací soupravy byly velmi křehké a drolivé. Při manipulaci a transportu s těmito vzorky došlo k jejich rozpadu, což znemožnilo jejich testování. Lze očekávat, že jejich mez pevnosti se nachází pod hodnotou 2,0 N/mm².

Slože připravené za použití roztoků pojiva (EC2 a NC2) byly také podrobeny stárnutí za zvýšené vlhkosti. V Tab. 24 jsou uvedeny průměry naměřených mezí pevnosti pro tyto vzorky.

Tab. 24 Tabulka pro porovnání mezí pevnosti dle způsobu zavedení pojiva do slože

Vzorek	Mez pevnosti [N/mm ²]	Vzorek	Mez pevnosti [N/mm ²]
2EC	4,17	EC2	3,98
2EC_NaCl	4,13	EC2_NaCl	3,49
2NC	3,61	NC2	3,92
2NC_NaCl	3,62	NC2_NaCl	3,25

Z těchto hodnot je patrné, že slože s obsahem EC mají v případě přípravy ovlhčením (2EC) nepatrně vyšší pevnost, oproti vzorkům připravených z roztoku pojiva (EC2). Tento rozdíl je minimální, pevnosti vzorků jsou si podobné.

Vzorky s obsahem NC se chovají přesně naopak, slož připravená z roztoku pojiva (NC2) má vyšší pevnost, oproti složi připravené ovlhčením (2NC), což odpovídá datům nalezeným v literatuře [2].

Snížená pevnost výlisků vystavených zvýšené vlhkosti u složi připravených z roztoků pojiva je pravděpodobně způsobena kompletní aktivací pojiva a homogennějším rozložením pojiva napříč výliskem. Zatímco u složi připravených metodou ovlhčení nemusí být pojivo kompletně aktivováno, a ne zcela homogenně rozloženo skrze celý výlisek.

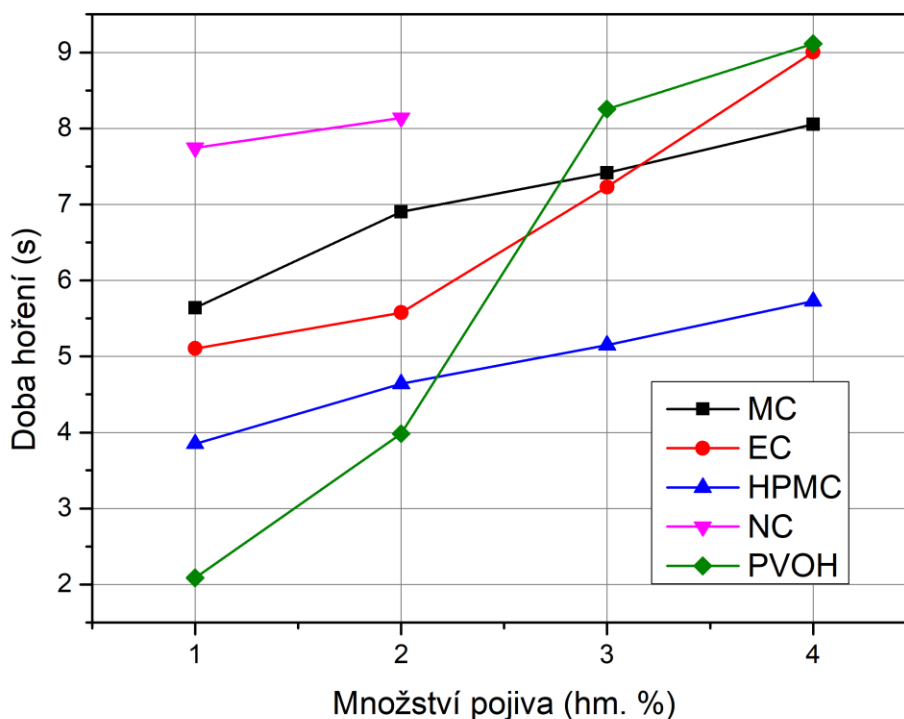
Nejpevnějšími jsou výlisky složi pojených MC. Nejméně pevnými jsou naopak výlisky složi pojených PVOH.

5.5 Vliv pojiva na dobu hoření výlisku PS

S různými druhy a obsahy pojiva může docházet k změnám užitných vlastností PS. Z tohoto důvodu je u těchto složí sledována doba hoření připravených výlisků.

Použité hodnoty jsou průměrem z dat uvedených v kapitole 4.5.

Na Obr. 29 je ukázána závislost doby hoření na množství a druhu pojiva.



Obr. 29 Závislost doby hoření celého výlisku na množství a druhu pojiva

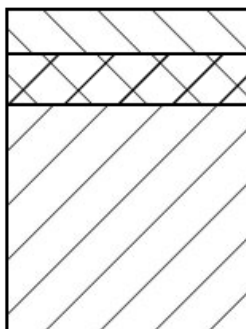
Výlisky složí pojených MC hoří v rozmezí 5,6 – 8,0 vteřin, kdy tento růst je přibližně lineární.

U výlisků složí pojených EC dochází k prudšímu nárůstu doby hoření při zvyšování obsahu EC.

Tyto výlisky hoří v rozmezí 5,1 – 9,0 vteřin.

Slože pojené HPMC hoří oproti složím pojených MC a EC nejrychleji. Výlisky s obsahem HPMC hoří v rozmezí 3,8 - 5,7 vteřin.

Jeden ze dvou výlisků 2NC vyhořel kompletně. U druhého výlisku došlo k vyhoření zážehové složky, ale nezážehnutí vlastní pyrotechnické složky. Tento jev nastal i u ostatních vzorků s vyšším obsahem NC. Pro ověření, zda je možnou příčinou tohoto jevu přelísování vlastní pyrotechnické složky, byl připraven upravený výlisek, jehož schéma je ukázáno na Obr. 30.



Obr. 30 Upravený výlisek se zlepšenou zážehovatelností, obsahující zážehovou slož a přechodovou slož

Tento výlisek se skládal z 5 hm. % zážehové slože COP, pod níž je 5 hm. % přechodové slože. Která se skládá z vlastní pyrotechnické slože smíchané se zážehovou složí COP v poměru 60:40. Touto úpravou došlo ke spolehlivému zážehu a kompletnímu dohoření.

Tímto bylo ověřeno, že u složí s vyššími obsahy NC dochází ke snížení zážehovatelnosti jejich výlisků. Kdy toto snížení je pravděpodobně způsobeno přelísaváním (dochází k vysokému zhutnění hmoty) těchto složí.

Vzorky 1PVOH a 2PVOH vykazovaly velmi krátké doby hoření a to 2,1 vteřiny a 4,0 vteřiny. Což je způsobeno vysokou drolivostí a následnou porozitou výlisků. U vzorků 3PVOH a 4PVOH došlo k protažení doby hoření na 8,2 vteřin a 9,1 vteřin. Hoření těchto výlisků není zcela plynulé, ale má pulzující charakter. Tento jev může být způsoben termickým rozkladem PVOH při teplotách okolo 300 °C, kdy dochází k depolymerizaci, při které se uvolňuje voda, jež právě může způsobovat tyto pulzace v hoření [77].

V Tab. 25 jsou uvedeny doby hoření výlisků pro slože s rozdílným zavedením pojiva do slože.

Tab. 25 Doba hoření složí připraveným ovlhčením a doba hoření složí připravené z roztoku pojiva

Slož	Doba hoření [s]	Slož	Doba hoření [s]
2EC	5,6	EC2	6,6
2NC	8,14	NC2	7,96

Pro slože připravených z roztoku EC došlo k prodloužení doby hoření o celou 1 vteřinu.

U slože připravené z roztoku NC došlo ke kompletnímu vyhoření výlisků. Kdežto u vzorků připravených metodou ovlhčení došlo k uhasnutí. Toto je pravděpodobně způsobeno homogenním rozložením NC uvnitř hmoty výlisku.

6 ZÁVĚR

Cílem práce bylo vypracovat literární rešerši ohledně pojiv rozpustných ve vodě a alkoholech. Kdy na základě této rešerše byly vybrány celulózoové ethery. Specificky byly vybrány látky jako MC, EC a HPMC. Dále byla vybrána k testování již běžně používaná pojiva jako jsou NC a PVOH. Na těchto pojivech byly vyzkoušeny dva způsoby zavedení pojiv do pyrotechnické slože. A to metodou ovlhčení suché pyrotechnické slože a metodou přidavku roztoku pojiva v rozpouštědle. Dále bylo cílem této práce sledovat vliv těchto vybraných pojiv na mechanické a užité vlastnosti.

U pyrotechnických složí připravených metodou ovlhčení byla zjištěna ideální konzistence těsta pro slože pojené MC při obsahu 2 – 3 hm. % MC, pro slože pojené EC při obsahu nad 3 hm. % EC, u složí pojených HPMC při obsahu 2 – 3 hm. % HPMC a u složí pojených NC při obsahu 2 hm. % NC. Těsta připravená s PVOH neměla vhodnou konzistenci při žádném ze zkoušených obsahů pojiva. Při použití vodných roztoků MC, HPMC a PVOH pro přípravu slože došlo k tvorbě lepivé a velmi hutné hmoty, jež byla nezpracovatelná. Roztoky EC a NC používají ethanol, respektive aceton bylo možné zapracovat do slože a připravit granulát těchto pyrotechnických složí.

Z pohledu prašnosti se MC vyznačuje nejnižším obsahem prachu. Slože pojené EC a HPMC mají prašnost vyšší, avšak stále v přijatelných mezích. Oproti tomu slože pojené NC a PVOH vykazují prašnost vyšší než 10 hm. % z celkového množství slože, kdy toto poměrně neuspokojivý výsledek.

Slože pojené MC vykazují nejvyšší potřebné síly k dovření lisovací soupravy. Druhou nejvyšší potřebnou sílu vykazují slože pojené HPMC, a následně slože pojené NC. Nejnižší potřebná síla je zaznamenána u složí pojených EC. Odlišné chování vykazují slože pojené PVOH, kdy toto chování je pravděpodobně způsobeno jejich měkkostí a vysokou prašností.

Kompresní mechanické testy ukazují nejvyšší meze pevnosti výlisků složí pojených MC. Výlisky složí pojených EC a HPMC jsou si v mezích pevnosti velmi blízké. Slože pojené NC mají nižší hodnoty meze pevnosti. Nejnižší hodnoty meze pevnosti jsou zjištěny u výlisků složí pojených PVOH, kdy při nízkém obsahu PVOH došlo již k rozpadu výlisků během manipulace. Při stárnutí výlisků za zvýšené vlhkosti (75,5 % relativní vlhkost) došlo obecně ke snížení celkové pevnosti připravených výlisků, přičemž jsou výlisky schopny odolávat vyšší deformaci. To vypovídá o jejich vyšší houževnatosti způsobené stárnutím. Nejmenší změny pevnosti jsou zaznamenány u složí pojených EC, kdy se právě tato látka jeví nejodolnější vůči zvýšené vlhkosti. Dále bylo zjištěno, že metoda zavedení pojiva rovněž ovlivňuje pevnost vzorků.

U složí připravených oběma jmenovanými metodami bylo zjištěno, že v případě složí pojených EC nedochází k značným změnám pevnosti. U složí pojených NC je pozorována vyšší pevnost výlisků u slože připravené z roztoku NC, což odpovídá datům v literatuře [2].

Dále byly sledovány doby hoření připravených výlisku z testovaných pyrotechnických složí. Nejdelší doba hoření byla pozorována u složí pojených MC, ale také složí pojených EC.

Kratší doby hoření vykazují výlisky složí pojených HPMC. U výlisků složí pojených NC byla zjištěna dlouhá doba hoření, avšak při vyšších obsazích NC docházelo k uhasínání. Bylo ověřeno že dochází k přelísování slože, které negativně ovlivňuje zažehovatelnost těchto výlisků. V případě výlisků složí pojených PVOH dochází k prodloužení doby a změně charakteru hoření s rostoucím obsahem PVOH. Toto přibližně pulzující hoření je pravděpodobně způsobeno termickým rozkladem PVOH při teplotě kolem 300 °C. Při tomto termickém rozkladu vzniká právě voda, která může způsobovat tento pulzující charakter.

Na základě provedených experimentů lze konstatovat, že ze všech testovaných pojiv se jako nejvhodnější vodou rozpustné pojivo jeví methylcelulóza (MC). A to z pohledu sledovaných mechanických a užitných vlastností. Dále jeví jistý aplikační potenciál v ethanolu rozpustná ethylcelulóza (EC) z důvodu její odolnosti zvýšené vlhkosti či mechanických vlastností.

Touto prací byl ověřen možný potenciál použití pojiv ze skupiny celulózových etherů, kdy lze doporučit další výzkum v těchto směrech:

- Otestování těchto pojiv na jiných typech pyrotechnických složí.
- Testování celulózových etherů s jinými viskozitami, délkami polymerových řetězců či jinými molekulovými hmotnostmi.
- Vzájemná kombinace pojiv pro vytvoření směsi kombinující mechanické a užitné vlastnosti.
- Kombinace pojiv ze skupiny celulózových etherů umožňující jejich aplikaci pomocí směsi vody a alkoholu.

7 POUŽITÁ LITERATURA

1. BOSE, Ajoy K. *Military Pyrotechnics: Principles and Practices*. Milton: Taylor & Francis Group, 2021. ISBN 978-0-367-55411-8.
2. SHIDLOVSKIY, A. A. *Principles of pyrotechnics*. 3rd ed., rev.enl. vyd. U.S.: American Fireworks News, 1997. ISBN 978-0-929931-13-5.
3. ELLERN, H. *Military and Civilian Pyrotechnics*. New York: CHEMICAL PUBLISHING COMPANY, 1968. ISBN 0-8206-0364-3.
4. SHIMIZU, Takeo. *Fireworks: the art, science, and technique*. 3rd ed. vyd. Austin, Tex., U.S.A: Pyrotechnica Publications, 1991. ISBN 978-0-929388-05-2.
5. HARDT, Alexander Paul Günter a Barry L. BUSH. *Pyrotechnics*. Post Falls, ID: Pyrotechnica Publications, 2001. ISBN 978-0-929388-06-9.
6. *Theory and application*. Washington, D.C.: Headquarters, U.S. Army Materiel Command, 1967. ISBN 978-1-62198-188-6.
7. STEINHAUSER, Georg a Thomas M. KLAPÖTKE. "Green" Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, roč. 47, č. 18, s. 3330–3347. ISSN 1433-7851, 1521-3773. DOI: [10.1002/anie.200704510](https://doi.org/10.1002/anie.200704510)
8. WEBSTER, HENRY A. *SPECTRAL DISTRIBUTIONS V. VISISLE SPECTRA OF STANDARD AND IMPROVED GREEN FLARE COMPOSITIONS*. Naval Weapons Support Center, 1980. ADA089055.
9. IMLAUF, V. *Výzkum pyrosloží, Technologie výroby pyrotechnických složí*. Praha: Výzkumný ústav strojírenské technologie a ekonomiky, 1973. ISBN 753-73-10-14.
10. CONKLING, John A. a Christopher J. MOCELLA. *Chemistry of pyrotechnics: basic principles and theory*. Third edition. vyd. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019. ISBN 978-1-138-07992-2.
11. BERGER, Beat. Military Pyrotechnics. *CHIMIA*. 2004, roč. 58, č. 6, s. 363. ISSN 2673-2424, 0009-4293. DOI: [10.2533/00094290477677678](https://doi.org/10.2533/00094290477677678)
12. *3D Shaker mixer - TURBULA* [online]. WAB - Group, . Dostupné z: <https://www.wab-group.com/en/products/turbula>
13. *ENERGETICS AND HAZARDOUS MATERIAL MIXERS* [online]. Resodyn acoustic mixers, . Dostupné z: <https://resodynmixers.com/products/#energetics>
14. PLATOV, G. A. *Pyrotechnician. The art of making fireworks*. Knizhkin Dom Publishing House, 2004. ISBN 5-699-08586-6.
15. TAN, Bojun et al. 3D Printing for Explosives and Propellants Applications. *Additive Manufacturing Frontiers*. 2024, roč. 3, č. 3, s. 200151. ISSN 29504317. DOI: [10.1016/j.amf.2024.200151](https://doi.org/10.1016/j.amf.2024.200151)
16. GROBLER, J. M. *Fluoropolymer-based 3D printable pyrotechnic compositions*. 2017, University of Pretoria.
17. KENNEDY, John F., Glyn O. PHILLIPS a Peter A. WILLIAMS, eds. *Gum arabic: World Conference on New Developments in Acacia Gums Research and Products ... held in Glyndŵr University, Wales, UK, September 2010*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012. Special Publication. ISBN 978-1-84973-193-5. DOI: [10.1039/9781849733106](https://doi.org/10.1039/9781849733106)
18. MARIOD, Abdalbasit A. Chemical Properties of Gum Arabic. In: *Gum Arabic*. Elsevier, 2018, s. 67–73. ISBN 978-0-12-812002-6. DOI: [10.1016/B978-0-12-812002-6.00006-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812002-6.00006-3)
19. FEATHERSTONE, Susan. Ingredients used in the preparation of canned foods. In: *A Complete Course in Canning and Related Processes*. Elsevier, 2015, s. 147–211. ISBN 978-0-85709-678-4. DOI: [10.1016/B978-0-85709-678-4.00008-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-678-4.00008-7)
20. BRADY, George S. *Materials handbook: an encyclopedia for managers, technical professionals, purchasing and production managers, technicians, and supervisors*. 15th ed. vyd. New York: McGraw-Hill, 2002. McGraw-Hill's AccessEngineering. ISBN 978-0-07-136076-0.
21. WILSON, M. A. *MRL-TN-528 GRANULATION OF PYROTECHNIC TRACER COMPOSITION R284T*. MELBOURNE: DEPARTMENT OF DEFENCE, DEFENCE SCIENCE AND TECHNOLOGY ORGANISATION, MATERIALS RESEARCH LABORATORY, 1988.

22. BEMILLER, James N. STARCH-BASED GUMS. In: *Industrial Gums*. Elsevier, 1993, s. 579–600. ISBN 978-0-08-092654-4. DOI: [10.1016/B978-0-08-092654-4.50025-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092654-4.50025-5)
23. XU, Jingyuan, Sean X. LIU a Veera M. BODDU. Micro-rheological and micro-heterogeneity properties of soluble glutinous rice starch (SGRS) solutions studied by diffusing wave spectroscopy (DWS). *Journal of Food Measurement and Characterization*. 2019, roč. 13, č. 4, s. 2822–2827. ISSN 2193-4126, 2193-4134. DOI: [10.1007/s11694-019-00202-8](https://doi.org/10.1007/s11694-019-00202-8)
24. SATTERTHWAITE, Robert W. a Donald J. IWINSKI. STARCH DEXTRINS. In: *Industrial Gums*. Elsevier, 1973, s. 577–599. ISBN 978-0-12-746252-3. DOI: [10.1016/B978-0-12-746252-3.50031-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746252-3.50031-9)
25. WHISTLER, Roy Lester, James Noble BEMILLER a Eugene F. PASCHALL. *Starch: chemistry and technology*. 2nd ed. vyd. Orlando: Academic Press, 1984. ISBN 978-0-12-746270-7.
26. LIMA, Antonia Carlota De Souza et al. Flowability of spray-dried sapodilla pulp powder. *Journal of Food Process Engineering*. 2022, roč. 45, č. 9, s. e14092. ISSN 0145-8876, 1745-4530. DOI: [10.1111/jfpe.14092](https://doi.org/10.1111/jfpe.14092)
27. HUANG, Zhaohua et al. Oleogel-structured emulsions: A review of formation, physicochemical properties and applications. *Food Chemistry*. 2023, roč. 404, s. 134553. ISSN 03088146. DOI: [10.1016/j.foodchem.2022.134553](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134553)
28. KUMAR, Saurav et al. Shellac: A natural lipid polymer for food safety and quality monitoring. In: *Nanotechnology Applications for Food Safety and Quality Monitoring*. Elsevier, 2023, s. 135–154. ISBN 978-0-323-85791-8. DOI: [10.1016/B978-0-323-85791-8.00017-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85791-8.00017-3)
29. MCKEEN, Laurence W. a Laurence W. MCKEEN. *Permeability properties of plastics and elastomers*. 3rd ed. vyd. Amsterdam Boston: Elsevier, WA, 2012. Plastics design library. ISBN 978-1-4377-3469-0.
30. *Viton-Selection-Guide* [online]. DuPont Dow Elastomers, 1998. Dostupné z: <https://rainierrubber.com/wp-content/uploads/2014/01/Viton-Selection-Guide.pdf>
31. DIXON, Stanley, D. R. REXFORD a J. S. RUGG. Vinylidene Fluoride – Hexafluoropropylene Copolymer. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1957, roč. 49, č. 10, s. 1687–1690. ISSN 0019-7866, 1541-5724. DOI: [10.1021/ie50574a025](https://doi.org/10.1021/ie50574a025)
32. KOCH, Ernst-Christian. *Metal-fluorocarbon based energetic materials*. Chichester: John Wiley [distributor], 2012. ISBN 978-3-527-32920-5. DOI: [10.1002/9783527644186](https://doi.org/10.1002/9783527644186)
33. DE BARROS, Luciana et al. Qualification of Magnesium/Teflon/Viton Pyrotechnic Composition Used in Rocket Motors Ignition System. *Journal of Aerospace Technology and Management*. 2016, roč. 8, č. 2, s. 130–136. ISSN 2175-9146. DOI: [10.5028/jatm.v8i2.596](https://doi.org/10.5028/jatm.v8i2.596)
34. *ANNEX XV RESTRICTION REPORT: PROPOSAL FOR A RESTRICTION* [online]. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2023. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/documents/10162/f605d4b5-7c17-7414-8823-b49b9fd43aea>
35. BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7th ed. vyd. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 978-0-7506-4132-6.
36. ROSATO, Dominick V., Donald V. ROSATO a Matthew V. ROSATO. *Plastic product material and process selection handbook*. Kidlington, Oxford, UK ; New York, USA: Elsevier, 2004. ISBN 978-1-85617-431-2.
37. MOCELLA, Chris a John A. CONKLING. *Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory, Second Edition*. 0. vyd. CRC Press, 2010. ISBN 978-0-429-19605-8. DOI: [10.1201/b10435](https://doi.org/10.1201/b10435)
38. AGRAWAL, Jai Prakash. *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. 1st ed. vyd. Weinheim: John Wiley & Sons, Incorporated, 2010. ISBN 978-3-527-32610-5.
39. HEPBURN, C. *Polyurethane Elastomers*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992. ISBN 978-1-85166-589-1. DOI: [10.1007/978-94-011-2924-4](https://doi.org/10.1007/978-94-011-2924-4)
40. RANDALL, David a Steve LEE, eds. *The polyurethanes book*. [Everberg, Belgium: Huntsman Polyurethanes] ; New York : Distributed by John Wiley & Sons, 2002. ISBN 978-0-470-85041-1.
41. MATYJASZEWSKI, Krzysztof a Martin MÖLLER. *Polymer science: a comprehensive reference*. Amsterdam: Elsevier, 2012. ISBN 978-0-08-087862-1.

42. GILBERT, Marianne. *Brydson's Plastics Materials, Eighth Edition*. Eighth Edition. vyd. Elsevier Science and Technology Books, Inc, 2017. ISBN 978-0-323-35824-8.
43. CH. YAMAMOTO a A. P. SHAW. *Three part mixing process for energetic materials and epoxy binder*. 2023. US11746068B2.
44. BAGHERPOUR, Saeid, Mohammad MAHDAVI a Ebrahim ABEDINI. Investigation of thermal behavior of energetic and non-energetic binders on luminous efficiency of high performance miniature flares. *Defence Technology*. 2019, roč. 15, č. 2, s. 193–197. ISSN 22149147. DOI: [10.1016/j.dt.2018.09.004](https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.09.004)
45. MEYER, Rudolf, Josef KÖHLER a Axel HOMBURG. *Explosives*. 6. vollständig überarbeitete Auflage. vyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-3-527-61703-6.
46. *Water-Soluble Synthetic Polymers: Volume I: Properties and Behavior*. CRC Press, 2018. ISBN 978-1-351-07767-5. DOI: [10.1201/9781351077675](https://doi.org/10.1201/9781351077675)
47. BILLMEYER, Fred W. *Textbook of polymer science*. 3. ed. vyd. New York: Wiley, 1984. Wiley-Interscience publication. ISBN 978-0-471-03196-3.
48. AKHAVAN, J., I. GROSE a S. RABIN. Modification of Pyrotechnic formulations to aid recovery, recycling and demilitarization. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1997, roč. 22, č. 2, s. 81–86. ISSN 0721-3115, 1521-4087. DOI: [10.1002/prop.19970220207](https://doi.org/10.1002/prop.19970220207)
49. HAWASS, Ahmed et al. Novel Evaluation for The Effect of binder percentage on Tungsten-Based Delay Compositions. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2023, roč. 0, č. 0, s. 0–0. ISSN 2357-0245. DOI: [10.21608/ejchem.2023.173053.7157](https://doi.org/10.21608/ejchem.2023.173053.7157)
50. MORETTI, Jared D et al. *PYROTECHNIC YELLOW SMOKE COMPOSITIONS BASED ON SOLVENT YELLOW 33*. 2016. US2016115090A1.
51. KLAPÖTKE, Thomas M. *Chemistry of High-Energy Materials*. DE GRUYTER, 2012. ISBN 978-3-11-027358-8. DOI: [10.1515/9783110273595](https://doi.org/10.1515/9783110273595)
52. JOHNSON, Mark S. *Wildlife toxicity assessments for chemicals of military concern*. 1st edition. vyd. Waltham, MA: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-12-800020-5.
53. KASZTANKIEWICZ, Anna et al. Synthesis of High-Energy Polymer – Glycidyl Azide Polymer (GAP). *Problems of Mechatronics Armament Aviation Safety Engineering*. 2018, roč. 9, č. 2, s. 59–72. ISSN 2081-5891. DOI: [10.5604/01.3001.0012.1101](https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.1101)
54. GETTWERT, Volker Juergen a Thomas KEICHER. Influence of the Prepolymer Structure of Glycidyl Azide Polymer (GAP) on Binder Properties - Some Theoretical Considerations. *Central European Journal of Energetic Materials*. 2024, roč. 21, č. 1, s. 53–67. ISSN 1733-7178, 2353-1843. DOI: [10.22211/cejem/186557](https://doi.org/10.22211/cejem/186557)
55. JAROSZ, Tomasz et al. Glycidyl Azide Polymer and its Derivatives-Versatile Binders for Explosives and Pyrotechnics: Tutorial Review of Recent Progress. *Molecules*. 2019, roč. 24, č. 24, s. 4475. ISSN 1420-3049. DOI: [10.3390/molecules24244475](https://doi.org/10.3390/molecules24244475)
56. HE, Meng et al. Research Progress of the Preparation of Cellulose Ethers and Their Applications: A Short Review. *Molecules*. 2025, roč. 30, č. 7, s. 1610. ISSN 1420-3049. DOI: [10.3390/molecules30071610](https://doi.org/10.3390/molecules30071610)
57. ZHOU, Jinping et al. Synthesis and characterization of cellulose derivatives prepared in NaOH/urea aqueous solutions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2004, roč. 42, č. 23, s. 5911–5920. ISSN 0887-624X, 1099-0518. DOI: [10.1002/pola.20431](https://doi.org/10.1002/pola.20431)
58. HEINZE, T. a T. LIEBERT. Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses. In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier, 2012, s. 83–152. ISBN 978-0-08-087862-1. DOI: [10.1016/B978-0-444-53349-4.00255-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00255-7)
59. BRADY, J. et al. Polymer Properties and Characterization. In: *Developing Solid Oral Dosage Forms*. Elsevier, 2017, s. 181–223. ISBN 978-0-12-802447-8. DOI: [10.1016/B978-0-12-802447-8.00007-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802447-8.00007-8)
60. WHISTLER, Roy Lester a James Noble BEMILLER. *Industrial gums, polysaccharides and their derivatives*. 2d ed. vyd. New York: Academic Press, 1973. ISBN 978-0-12-746252-3.
61. DURBAN, Matthew M. et al. Development and Characterization of 3D Printable Thermite Component Materials. *Advanced Materials Technologies*. 2018, roč. 3, č. 12, s. 1800120. ISSN 2365-709X, 2365-709X. DOI: [10.1002/admt.201800120](https://doi.org/10.1002/admt.201800120)

62. WALTERS, Ian T. a Lori J. GROVEN. Environmentally Friendly Boron-Based Pyrotechnic Delays: An Additive Manufacturing Approach. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, roč. 7, č. 4, s. 4360–4367. ISSN 2168-0485, 2168-0485. DOI: [10.1021/acssuschemeng.8b06204](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06204)
63. ZEBREGS MARTIJN, VAN ROOIJEN MURK PIETER, a WEBB RUTGER. *Method for preparing a pyrotechnic composition and charge*. 2014. US20130025748A1.
64. *Industrial Gums (Third Edition)*. 1993. ISBN 978-0-08-092654-4.
65. HIGH ENERGY MATERIALS RESEARCH LABORATORY, PUNE, Varsha BHINGARKAR a Haridwar SINGH. Influence of Cellulosic Binders on Sensitivity and Combustion Behaviour of B-KNO₃ Ignition System. *Defence Science Journal*. 2006, roč. 56, č. 3, s. 345–351. ISSN 0011748X, 0976464X. DOI: [10.14429/dsj.56.1898](https://doi.org/10.14429/dsj.56.1898)
66. KANITKAR, Swarom et al. Development of green-colour-emitting pyrotechnics as a core for 3 D temperature imaging sensors inside coal boilers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2023, roč. 101, č. 7, s. 3798–3812. ISSN 0008-4034, 1939-019X. DOI: [10.1002/cjce.24727](https://doi.org/10.1002/cjce.24727)
67. CANO-BARRITA, P.F. De J. a F.M. LEÓN-MARTÍNEZ. Biopolymers with viscosity-enhancing properties for concrete. In: *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*. Elsevier, 2016, s. 221–252. ISBN 978-0-08-100214-8. DOI: [10.1016/B978-0-08-100214-8.00011-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100214-8.00011-7)
68. ZHANG, Geoff G. Z. et al., eds. *Developing solid oral dosage forms: pharmaceutical theory & practice*. Second edition. vyd. London, UK: Elsevier Academic Press, 2017. ISBN 978-0-12-802447-8.
69. MICHALSKI, Dennis A., Claudia WICKLEDER a Peter M. KAUL. Investigation of Mg/Li₂O₂ and Mg/CaO₂ Pyrotechnic Delay Compositions as Delay Pellets. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2025, roč. 50, č. 2, s. e202400214. ISSN 0721-3115, 1521-4087. DOI: [10.1002/prop.202400214](https://doi.org/10.1002/prop.202400214)
70. PATHAK, Tribhuvan Kumar et al. A Comparative Evaluation of Natural and Synthetic Binder Systems and their Influence on the Thermal and Mechanical Properties of Gallic Acid-KNO₃ - KClO₃ Tertiary Pyrotechnic Mixture. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2021, roč. 46, č. 8, s. 1248–1259. ISSN 0721-3115, 1521-4087. DOI: [10.1002/prop.202100049](https://doi.org/10.1002/prop.202100049)
71. ARNOLD, Richard et al. *Comparison of Monomethylhydrazine/ Hydroxypropylcellulose and Hydrocarbon/Silica Gels*. Orlando, Florida: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010. ISBN 978-1-60086-959-4. DOI: [10.2514/6.2010-422](https://doi.org/10.2514/6.2010-422)
72. *OSTRAVIT C Semi-plastic Permissible Explosive of Category II DIRECTIONS FOR USE* [online]. Explosia a.s., . Dostupné z: https://explosia.cz/app/uploads/2017/01/Ostravit-C_directions_14-3-2016_en.pdf
73. ATAMANOV, Meiram K. et al. Experimental Investigations of Combustion: (95 WT.-%) HAN–Water Solution with High-SSA Activated Carbons. *Combustion Science and Technology*. 2019, roč. 191, č. 4, s. 645–658. ISSN 0010-2202, 1563-521X. DOI: [10.1080/00102202.2018.1498848](https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1498848)
74. BORN, Max et al. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. 7. vyd. Cambridge University Press, 1999. ISBN 978-0-521-64222-4. DOI: [10.1017/CBO9781139644181](https://doi.org/10.1017/CBO9781139644181)
75. CZICHOS, Horst, T. SAITO a L. R. SMITH, eds. *Springer handbook of materials measurement methods*. Germany: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-20785-6.
76. GREENSPAN, Lewis. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*. 1977, roč. 81A, č. 1, s. 89. ISSN 0022-4332. DOI: [10.6028/jres.081A.011](https://doi.org/10.6028/jres.081A.011)
77. YANG, Haigang et al. Thermal Decomposition Behavior of Poly (Vinyl Alcohol) with Different Hydroxyl Content. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2012, roč. 51, č. 3, s. 464–480. ISSN 0022-2348, 1525-609X. DOI: [10.1080/00222348.2011.597687](https://doi.org/10.1080/00222348.2011.597687)

8 PŘÍLOHY

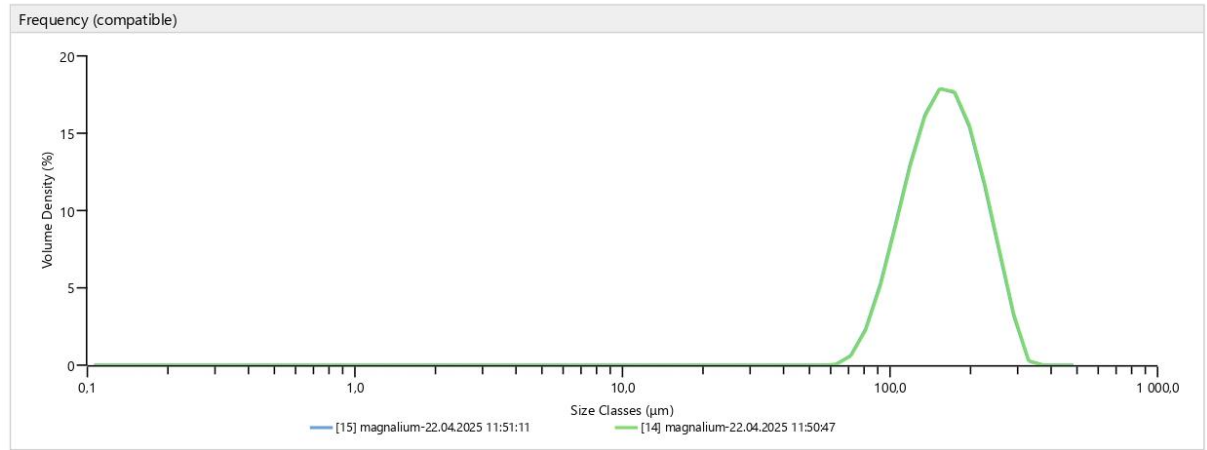
Příloha 1: Částicová analýza MgAl

Analysis

Malvern Panalytical



Measurement Details Operator Name uzivatel Sample Name magnalium SOP File Name HydroEV.cfg	Measurement Details Analysis Date Time 22.04.2025 11:51:11 Measurement Date Time 22.04.2025 11:51:11 Result Source Measurement
Analysis Particle Name Aluminium Al Particle Refractive Index 1,268 Particle Absorption Index 1,000 Dispersant Name IPA (isopropylalcohol) Dispersant Refractive Index 1,378 Scattering Model Mie Analysis Model General Purpose Weighted Residual 3,31 % Laser Obscuration 3,11 %	Result Concentration 0,0615 % Span 0,833 Uniformity 0,255 Specific Surface Area 39,92 m ² /kg D [3;2] 150 µm D [4;3] 165 µm Dv (10) 104 µm Dv (50) 159 µm Dv (90) 236 µm



Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0.0100	0.00	0.0597	0.00	0.357	0.00	2.13	0.00	12.7	0.00	76.0	1.85	454	0.00
0.0114	0.00	0.0679	0.00	0.405	0.00	2.42	0.00	14.5	0.00	86.4	4.32	516	0.00
0.0129	0.00	0.0771	0.00	0.460	0.00	2.75	0.00	16.4	0.00	98.1	7.53	586	0.00
0.0147	0.00	0.0876	0.00	0.523	0.00	3.12	0.00	18.7	0.00	111	10.87	666	0.00
0.0167	0.00	0.0995	0.00	0.594	0.00	3.55	0.00	21.2	0.00	127	13.60	756	0.00
0.0189	0.00	0.113	0.00	0.675	0.00	4.03	0.00	24.1	0.00	144	15.06	859	0.00
0.0215	0.00	0.128	0.00	0.767	0.00	4.58	0.00	27.4	0.00	163	14.84	976	0.00
0.0244	0.00	0.146	0.00	0.872	0.00	5.21	0.00	31.1	0.00	186	12.95	1110	0.00
0.0278	0.00	0.166	0.00	0.991	0.00	5.92	0.00	35.3	0.00	211	9.81	1260	0.00
0.0315	0.00	0.188	0.00	1.13	0.00	6.72	0.00	40.1	0.00	240	6.18	1430	0.00
0.0358	0.00	0.214	0.00	1.28	0.00	7.64	0.00	45.6	0.00	272	2.55	1630	0.00
0.0407	0.00	0.243	0.00	1.45	0.00	8.68	0.00	51.8	0.00	310	0.01	1850	0.00
0.0463	0.00	0.276	0.00	1.65	0.00	9.86	0.00	58.9	0.00	352	0.00	2100	0.00
0.0526	0.00	0.314	0.00	1.88	0.00	11.2	0.00	66.9	0.44	400	0.00	2390	0.00



Malvern Panalytical
www.malvernpanalytical.com

C:\Users\uzivatel\AppData\Local\Temp\Measurement file 4.mmes

Measurement file 4

Mastersizer - v4.10
Page 1 of 1

Instrument Serial No: MAL1203918

21CFR Mode: Inactive

Record Number: 15

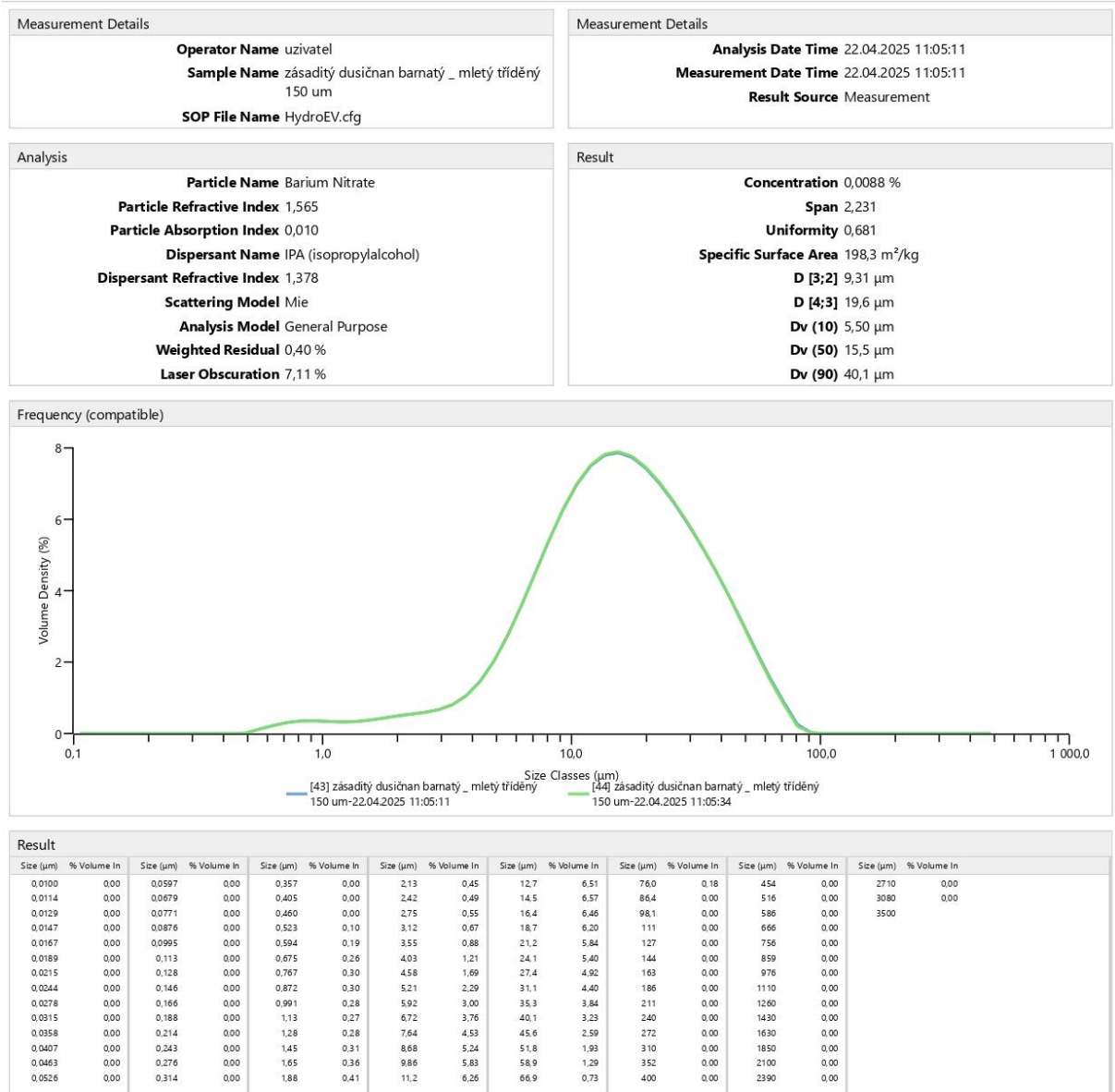
Created: 22.04.2025 11:51

Printed: 22.04.2025 11:52

Příloha 2: Částicová analýza Ba(NO₃)₂

Analysis

Malvern Panalytical



Malvern Panalytical
www.malvernpanalytical.com
D:\Data\uzivatel\Plocha\lab2025.mmes

lab2025

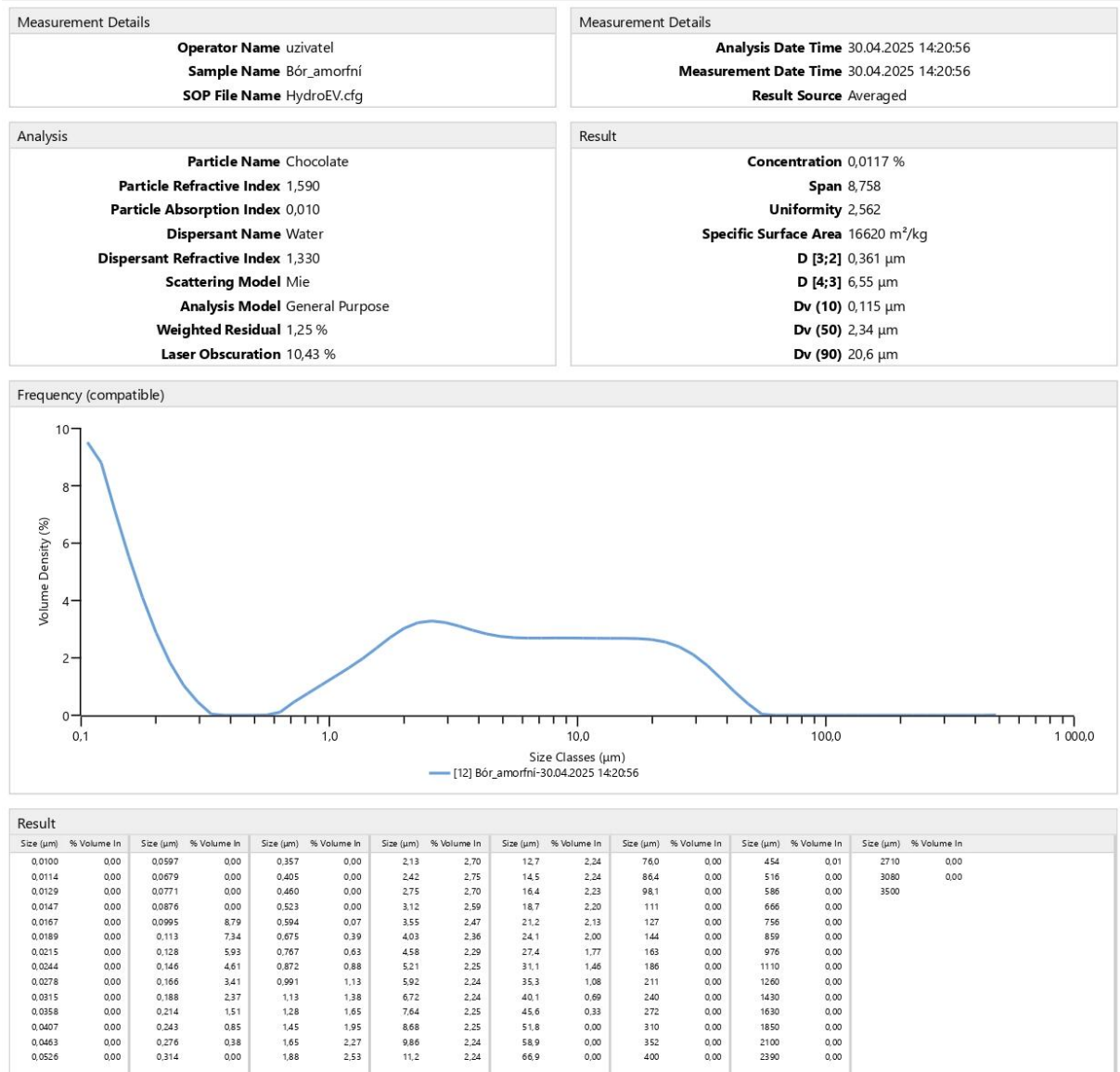
Mastersizer - v4.10
Page 1 of 1

Instrument Serial No: MAL1203918
21CFR Mode: Inactive
Record Number: 43
Created: 22.04.2025 11:05
Printed: 22.04.2025 11:22

Příloha 3: Částicová analýza B

Analysis

Malvern Panalytical



Malvern Panalytical
www.malvernpanalytical.com

C:\Users\uzivatel\AppData\Local\Temp\Measurement file 1.mmes

Measurement file 1

Mastersizer - v4.10

Page 1 of 1

Instrument Serial No: MAL1203918

21CFR Mode: Inactive

Record Number: 12

Created: 30.04.2025 14:20

Printed: 30.04.2025 14:24

Příloha 4: Výsledné navážky sítové analýzy složí pojených MC

Síto	1MC [g]	2MC [g]	3MC [g]	4MC [g]
1,6 mm	0,80	5,24	6,38	8,12
1,0 mm	13,38	32,02	31,27	30,68
800 µm	36,84	18,22	15,57	12,17
450 µm	6,61	2,34	1,81	1,32
150 µm	0,98	0,40	0,31	0,24
Propad	0,67	0,30	0,20	0,13

Příloha 5: Výsledné navážky sítové analýzy složí pojených EC

Síto	1EC [g]	2EC [g]	3EC [g]	4EC [g]	EC2 [g]
1,6 mm	0,97	2,48	3,54	6,53	0,63
1,0 mm	12,61	8,54	16,78	14,63	13,71
800 µm	31,54	34,72	31,00	29,18	29,10
450 µm	7,63	9,52	6,55	6,33	7,14
150 µm	4,04	3,58	1,92	1,58	3,05
Propad	3,12	1,85	0,96	0,96	1,64

Příloha 6: Výsledné navážky sítové analýzy složí pojených HPMC

Síto	1HPMC [g]	2HPMC [g]	3HPMC [g]	4HPMC [g]
1,6 mm	1,85	2,48	3,93	8,08
1,0 mm	16,44	18,34	27,49	23,61
800 µm	33,89	30,75	19,33	15,31
450 µm	3,30	3,25	2,22	1,73
150 µm	2,27	2,01	1,80	1,23
Propad	2,12	1,20	1,21	0,66

Příloha 7: Výsledné navážky sítové analýzy složí pojených NC

Síto	1NC [g]	2NC [g]	3NC [g]	4NC [g]	NC2 [g]
1,6 mm	0,88	0,79	0,52	0,18	0,34
1,0 mm	16,93	17,57	19,69	23,20	15,22
800 µm	32,99	28,57	26,72	24,09	27,36
450 µm	4,49	5,56	5,46	5,15	5,08
150 µm	2,76	5,69	4,97	3,92	5,52
Propad	2,93	3,39	2,54	2,01	3,28

Příloha 8: Výsledné navážky sítové analýzy složí pojených PVOH

Síto	1PVOH [g]	2PVOH [g]	3PVOH [g]	4PVOH [g]
1,6 mm	0,03	0,68	1,41	2,47
1,0 mm	14,00	20,35	24,02	27,54
800 µm	24,87	20,26	15,36	18,37
450 µm	8,12	9,25	10,40	8,08
150 µm	4,89	6,97	6,12	3,49
Propad	4,95	2,19	2,32	1,26

Příloha 9: Výsledná hmotnostní procenta složí pojených MC

Síto	1MC [hm. %]	2MC [hm. %]	3MC [hm. %]	4MC [hm. %]
1,6 mm	1,36	8,95	11,49	15,42
1,0 mm	22,58	54,71	56,31	58,26
800 µm	62,15	31,13	28,04	23,11
450 µm	11,14	4,00	3,25	2,51
150 µm	1,65	0,69	0,55	0,46
Propad	1,13	0,51	0,36	0,24

Příloha 10: Výsledná hmotnostní procenta složí pojených EC

Síto	1EC [hm. %]	2EC [hm. %]	3EC [hm. %]	4EC [hm. %]	EC2 [hm. %]
1,6 mm	1,62	4,09	5,83	11,02	1,14
1,0 mm	21,05	14,08	27,62	24,72	24,80
800 µm	52,64	57,21	51,04	49,29	52,66
450 µm	12,73	15,69	10,78	10,69	12,91
150 µm	6,75	5,89	3,16	2,66	5,52
Propad	5,21	3,04	1,58	1,62	2,97

Příloha 11: Výsledná hmotnostní procenta složí pojených HPMC

Síto	1HPMC [hm. %]	2HPMC [hm. %]	3HPMC [hm. %]	4HPMC [hm. %]
1,6 mm	3,09	4,27	7,02	15,95
1,0 mm	27,46	31,61	49,11	46,63
800 µm	56,61	53,00	34,53	30,25
450 µm	5,52	5,60	3,97	3,42
150 µm	3,79	3,47	3,21	2,43
Propad	3,54	2,06	2,16	1,31

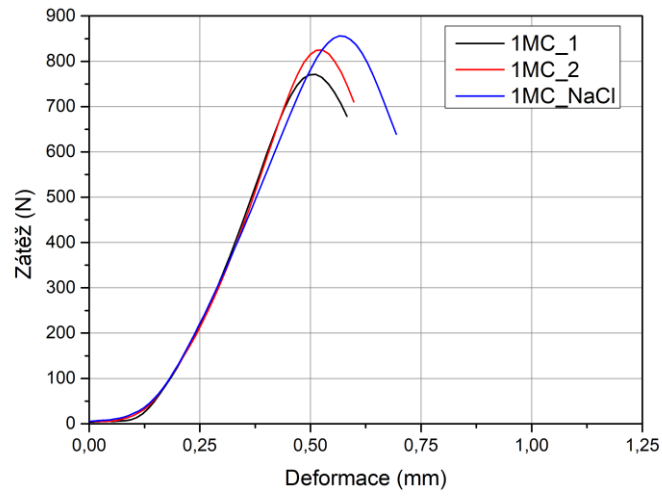
Příloha 12: Výsledná hmotnostní procenta složí pojených NC

Síto	1NC [hm. %]	2NC [hm. %]	3NC [hm. %]	4NC [hm. %]	NC2 [hm. %]
1,6 mm	1,45	1,28	0,87	0,31	0,59
1,0 mm	27,76	28,54	32,87	39,62	26,81
800 µm	54,09	46,40	44,60	41,14	48,17
450 µm	7,37	9,03	9,12	8,80	8,94
150 µm	4,52	9,24	8,29	6,70	9,71
Propad	4,80	5,51	4,24	3,44	5,77

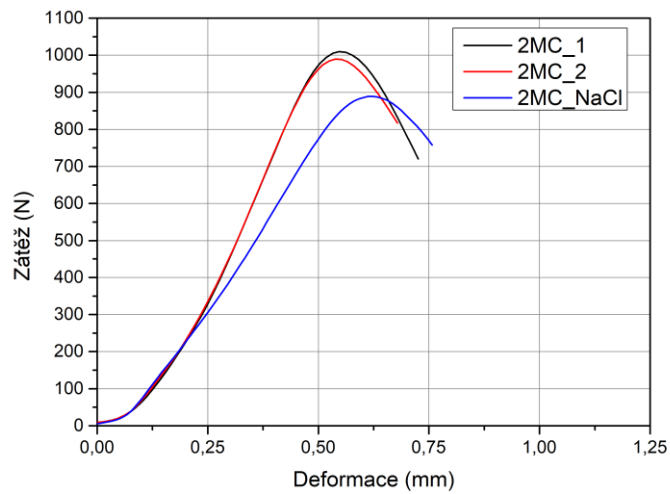
Příloha 13: Výsledná hmotnostní procenta složí pojených PVOH

Síto	1PVOH [hm. %]	2PVOH [hm. %]	3PVOH [hm. %]	4PVOH [hm. %]
1,6 mm	0,05	1,13	2,36	4,03
1,0 mm	24,62	34,09	40,29	44,99
800 µm	43,74	33,94	25,76	30,01
450 µm	14,29	15,50	17,45	13,21
150 µm	8,60	11,67	10,26	5,71
Propad	8,70	3,67	3,88	2,06

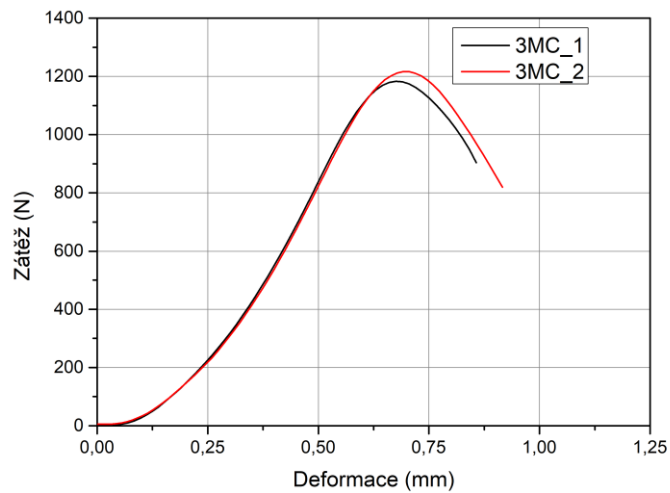
Příloha 14 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 1MC



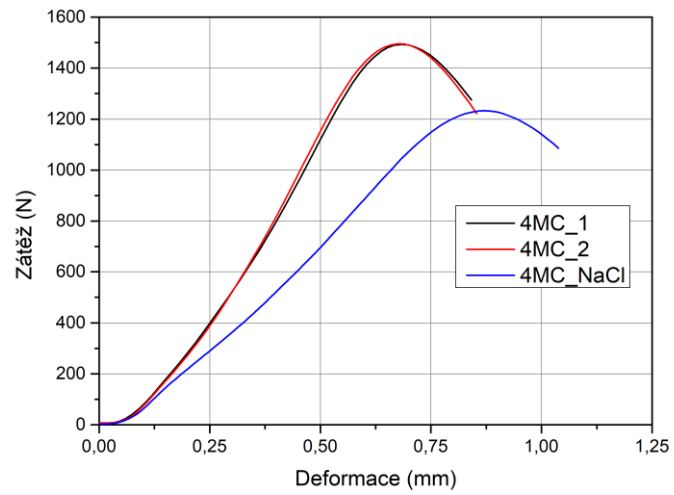
Příloha 15 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 2MC



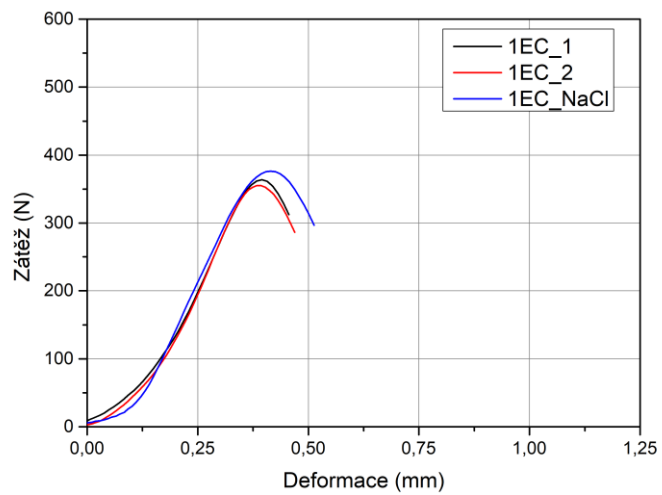
Příloha 16 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 3MC



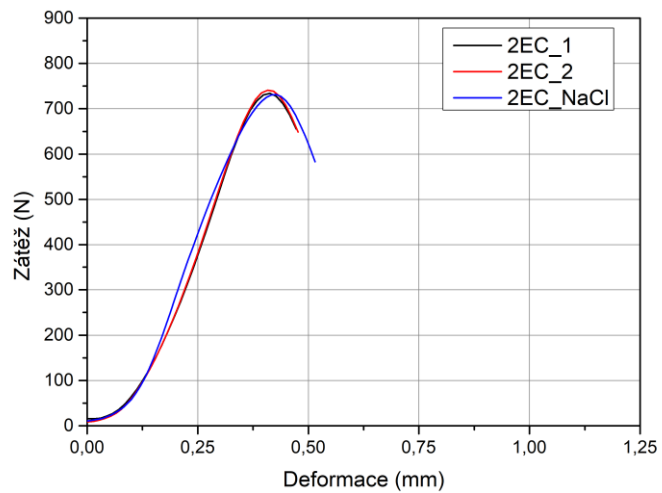
Příloha 17 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 4MC



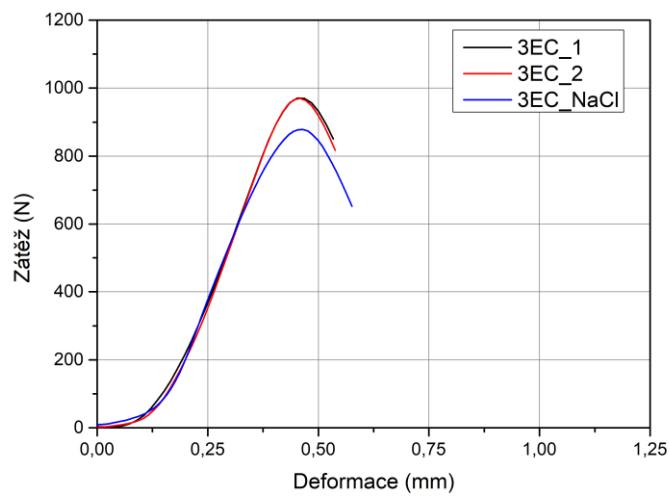
Příloha 18 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 1EC



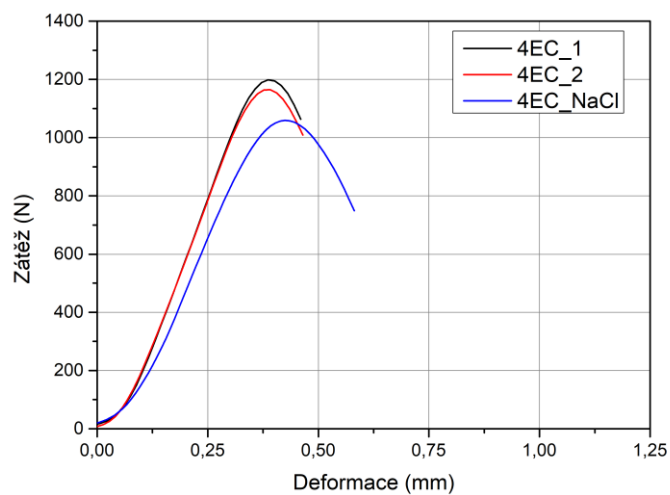
Příloha 19 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 2EC



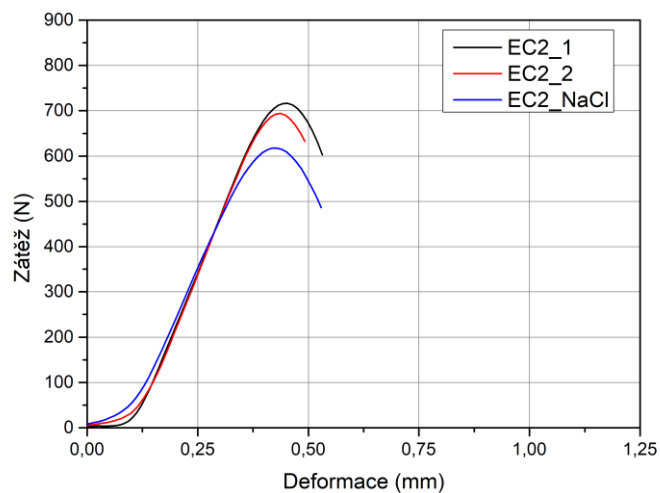
Příloha 20 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 3EC



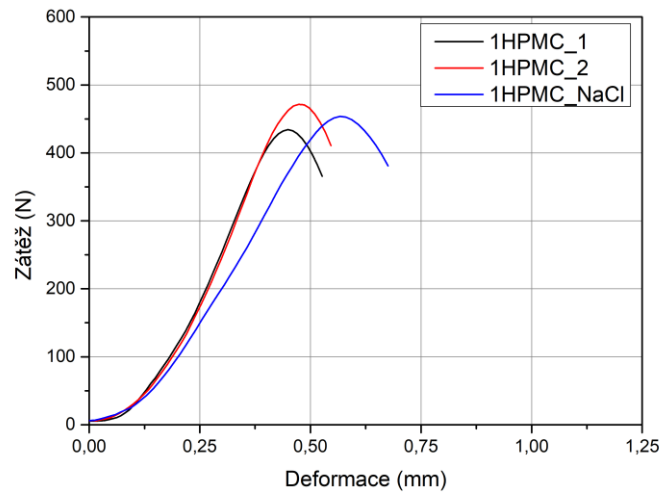
Příloha 21 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 4EC



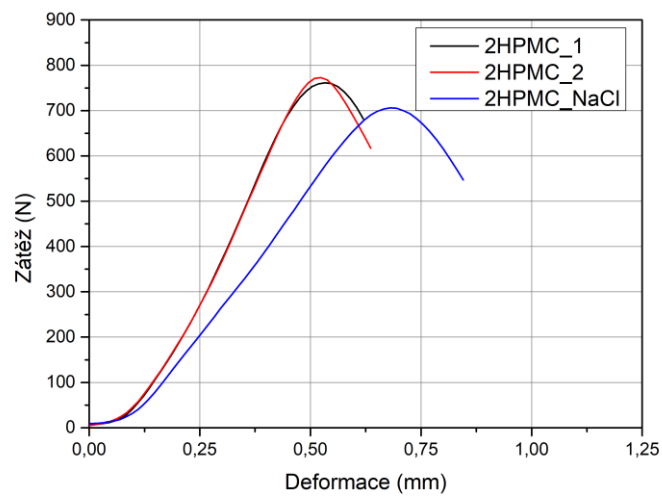
Příloha 22 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože EC2



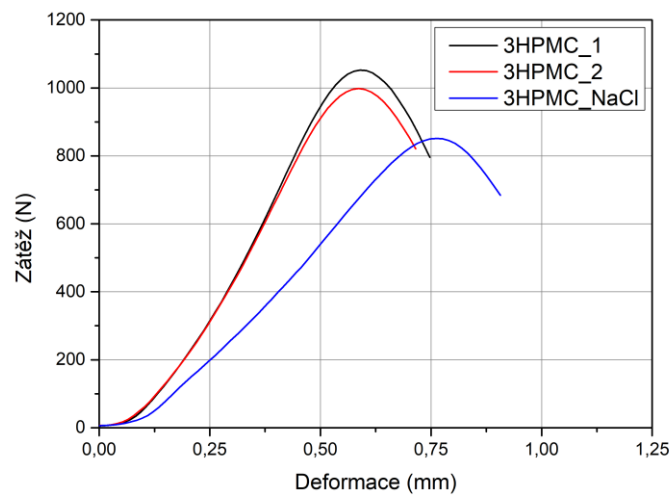
Příloha 23 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 1HPMC



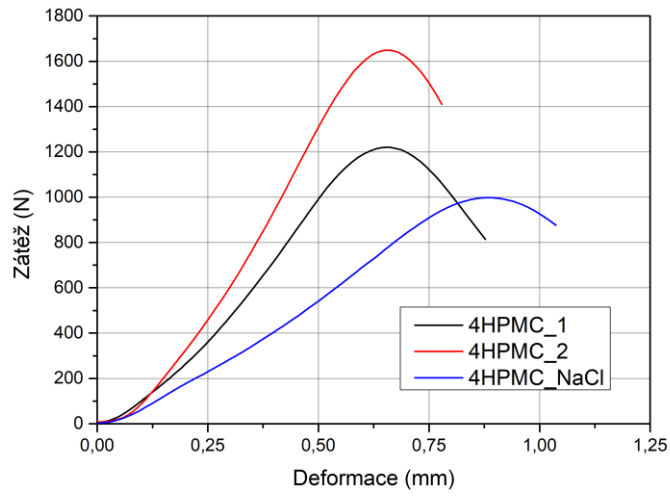
Příloha 24 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 2HPMC



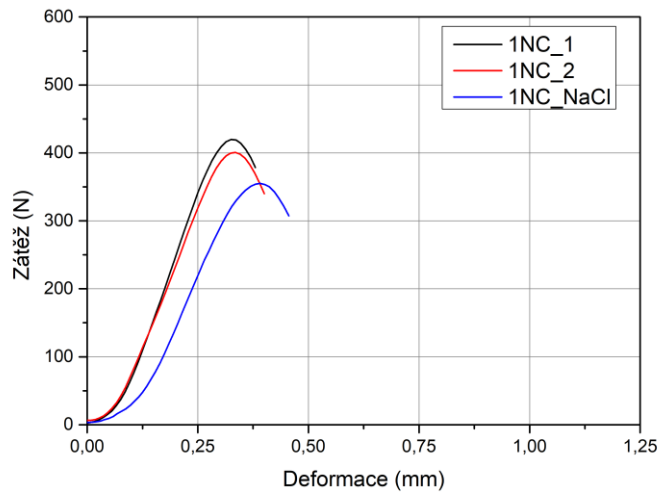
Příloha 25 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 3HPMC



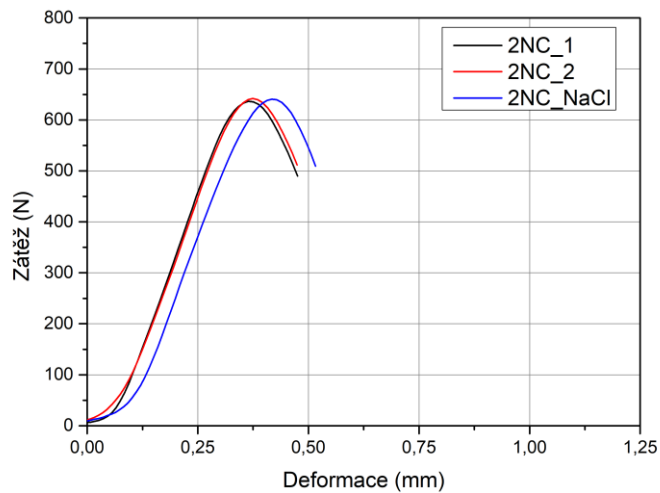
Příloha 26 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 4HPMC



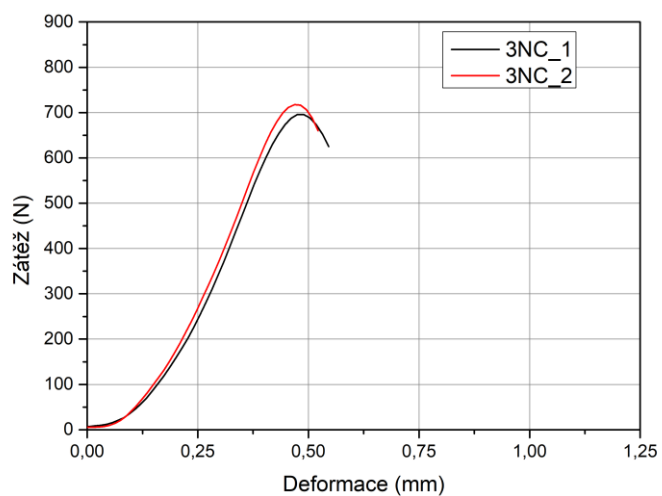
Příloha 27 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 1NC



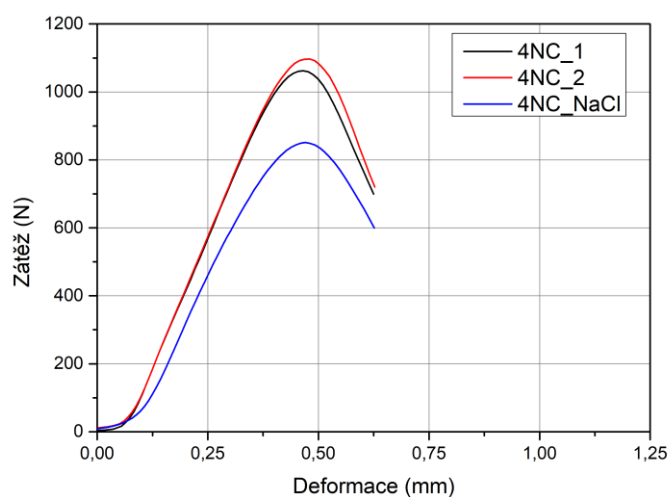
Příloha 28 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 2NC



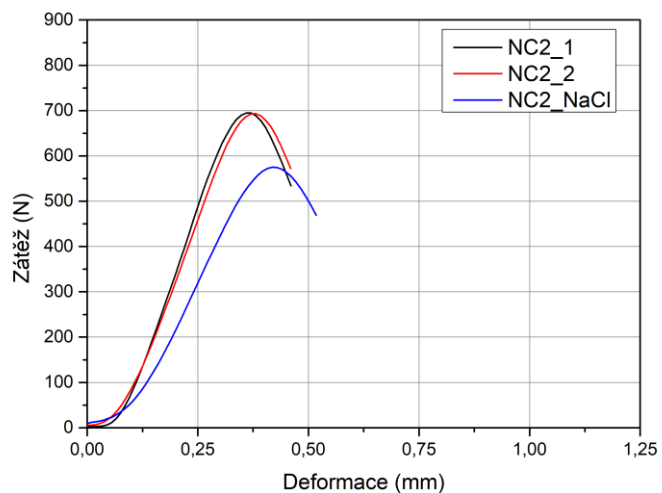
Příloha 29 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 3NC



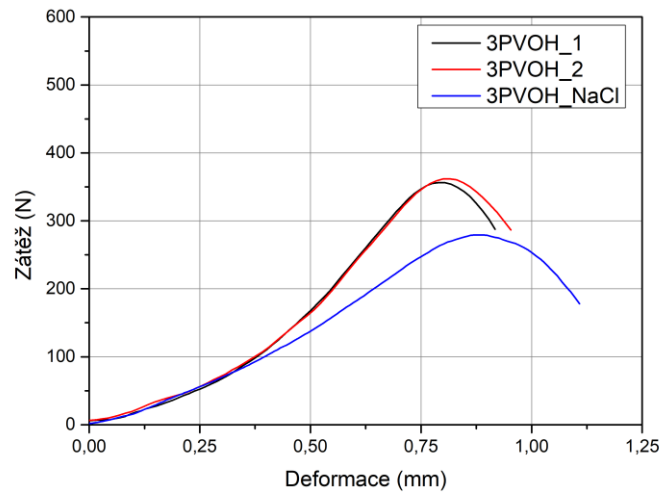
Příloha 30 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 4NC



Příloha 31 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože NC2



Příloha 32 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 3PVOH



Příloha 33 Závislost zatížení na deformaci výlisku slože 4PVOH

