

meračem srednje brzine impulsa mogu se ispisivati direktno pomoću pisača, što omogućava i integraciju po vremenu.

Pored jonizacionih komora, za registrovanje srednje brzine brojanja mogu se primeniti i proporcionalni brojači i GM-brojači, scintilacioni detektori i kristalni brojači. Hemijski detektori, kalorimetri i foto-emulzije predstavljaju izrazite integratore (dozimetre).

Koicidencija i antikoincidencija. U mnogim problemima nuklearnog zračenja neophodno je utvrditi koicidentnost i uzajamnu vezu pojedinih događaja.

Iz dva (ili više) detektora koji prate procese nuklearnog zračenja vode se izlazni signali, posle pojačivača (ili diskriminatora) na ulaze (kanale) koicidentnog kola. Koicidentno kolo daje izlazni impuls samo u slučaju istovremenosti oba signala. Prema broju ulaznih kanala koicidentna kola mogu biti dvostruka, trostruka itd. U antikoincidentnoj vezi ne dobija se izlazni signal u slučaju istovremenosti jednog ulaznog signala (ili više njih) sa drugim ulaznim signalom.

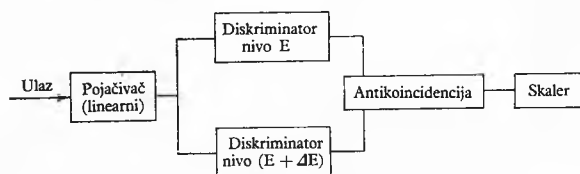
Vremenska moć razlaganja koicidentnih kola zavisi od tipa primenjenih komponenta (cevi, diode, tranzistori, tunel-diode, itd.) i danas je reda nanosekunde i manja.

Spektrometrija. Amplitudski diskriminatori. Detektori sa impulsnim režimom rada i izlaznim signalima proporcionalnim primarnoj jonizaciji omogućuju merenje spektara energije. Merenja mogu biti integralna, kada daju brzinu broja impulsa $[N(E)]$ sa energijom jednakom ili većom od E , i diferencijalna, kada daju derivaciju brzine broja impulsa po energiji (dN/dE), u zavisnosti od energije E .

Kompletni uređaji za merenje spektara energije nazivaju se spektrometri, a elektronski instrumenti koji omogućavaju diskriminaciju po energiji, amplitudski analizatori ili diskriminatori.

Amplitudski diskriminator integralnog tipa propušta impulse sa amplitudom iznad prethodno odabranog praga. Veličina praga može se birati kontinuirano ili u skokovima (npr. u opsegu 5...100 V). U tu svrhu upotrebljava se diferencijalni pojačivač, ili pak njegova varijanta, Schmittov trigger.

Ako se upotrebe dva diskriminatorska kola (u paraleli) vezana na antikoincidenciju, omogućava se diskriminacija svih impulsa čija amplituda ne pada u određen opseg ($E + \Delta E$). Data veza



Sl. 18. Blok-dijagram antikoincidentnog kola

(sl. 18) zove se jednokanalni amplitudski analizator, a veličina ΔE određuje širinu kanala (0,5 do nekoliko volti). (Svi impulsi ispod nivoa E , kao i impulsi iznad nivoa $E + \Delta E$ poništavaju se antikoincidencijom, izlaznog signala nema. Brojilo odbrojava direktno $\Delta N/\Delta E$).

Za jednovremeno analiziranje više opsega energije konstruišu se višekanalni amplitudni analizatori koji rade sa memorijom i mogu imati do 250 kanala. Poznati višekanalni tip na Hutchinsonson-Scarottovu principu prenosi sliku spektra energije direktno na ekran katodne cevi.

LIT.: B. B. Rossi, N. H. Staub, Ionization chambers and counters, New York 1949. — S. A. Korff, Electron and nuclear counters, Toronto-New York-London 1955. — H. O. Чечик, С. М. Файнштейн и др., Электронные умножители, Москва 1957. — E. Fünfer, N. Neuert, Zählrohre und Scintillationszähler, Karlsruhe 1959. — V. Kment, A. Kuhn, Technik des Messens radioaktiver Strahlung, Leipzig 1960. — Б. О. Вяземский, И. И. Ломоносов и др., Сцинтилляционный метод в радиометрии, Москва 1961. — F. J. Malter, J. W. T. Dabs, L. D. Roberts, Nuclear electronics, Vienna 1961. — W. L. Brown, Introduction to semiconductor particle detectors, IRE NS-8, 1961. — H. Shell, Nuclear instruments and their uses, vol. I, New York 1962. — В. В. Мамеев, А. Д. Соколов, Фотоумножители в сцинтилляционных счетчиках, Москва 1962. — К. В. Каратеев, В. И. Манко, Ф. Е. Чукурова, Полупроводниковые счетчики излучений. Сборник статей, Москва 1962. — W. T. Price, Nuclear radiation detection, New York 1962.

A. Milojević

DETERGENTI, u širem smislu, stvari koje mogu obavljati funkciju čišćenja (lat. *detergere* obrisati, skidati) jer su površinski aktivne, tj. snižuju površinsku napetost, te ubrzavaju kvašenje čišćenog predmeta, emulgiraju i dispergiraju nečistoće i pjene se. Klasičan primjer stvari koja ima gore navedena svojstva jest običan sapun. Sintetskim detergentima, ili naprosto detergentima (u užem smislu) nazivaju se sintetske stvari koje su po gore navedenim svojstvima slične sapunu, a nisu sapuni. Jedna im je od glavnih razlika i prednosti u poređenju sa sapunima da su u velikoj mjeri neosjetljivi prema tvrdoj vodi.

Pod nazivom detergentski (deterždženti) dolaze na tržište za široku potrošnju prašci, paste i tekućine koje sadrže uz površinski aktivne stvari još i pomoćna sredstva za pranje i druge dodatke. U nastavku upotrebljavat će se naziv *detergent* (detergentski prašak, tekući detergent i sl.) za gotov proizvod kakav dolazi na tržište za upotrebu, naziv *površinski aktivna tvar* (tensid) za sintetsku aktivnu tvar sa detergentskim svojstvima, a naziv *pomoćna sredstva* za sve ostale spojeve koji se dodaju aktivnoj stvari radi postizanja određenih svojstava ili određenog izgleda detergenta.

Kroz mnoga stoljeća jedino sredstvo za pranje bio je sapun. Razvoj tekstilne industrije stvorio je potrebu za sredstvima za čišćenje otpornijima prema tvrdoj vodi i otopinama različitih kemikalija nego što je to sapun. Tako je već tridesetih godina prošlog stoljeća studijom de Freymya o djelovanju koncentrirane sumporne kiseline na maslinovo ulje i druga biljna ulja pokazan put za sulfonaciju ulja i masti, a Runge je 1834 u svojoj knjizi »Farbenchemie« upozorio na upotrebu sulfoleata i sulfonata ulja od pamučnog sjemena pri bojadisanju brodom, ali tek 1875 počelo se tvorničkom izradom sulfoniranih. Na taj način utrj je put za dobivanje novih sredstava kod kojih su djelomično ili posve uklanjenje manjkavosti sapuna. Tako je među ostalim ostvarena i sinteza »Mersola« proizvedenog od tzv. kogasinā, ugljikovodika dobivenih sintezom po Fischer-Tropschu. Mersoli su tokom drugog svjetskog rata očuvali Njemačku od katastrofe koja joj je prijetila zbog pomanjkanja sapuna za pranje.

Iza drugog svjetskog rata naglo se povećala proizvodnja detergenata jer se prešlo na iskorištavanje jeftinih derivata nafte. Uspjelo je odvojiti frakciju dodekana iz nafte a osim toga sintetizirati doveden tetramerizacijom propilena. Tako je uspjelo sintetskim putem proizvesti važnu sirovinu za alkilaciju benzena, tj. za proizvodnju dodecibenzena, koji je spoj danas temeljna sirovina za najveći broj detergenata. Industrija detergenata ubrzo je preplavila tržište svojim proizvodima, ali se od njih tek manji broj uspio zadržati u upotrebi. Uvođenje pranja rublja strojevima u domaćinstvu naglo je povećalo potražnju za detergentima, a izrada pogodnih detergenata omogućila je opet potpunu automatizaciju kućanskih strojeva za pranje rublja.

Detergentski se prema primjeni mogu podijeliti na detergente za pranje u domaćinstvima i praonicama, detergente za doradu tekstilnog materijala u tvornicama i detergente za različite specijalne svrhe. Ta praktična podjela daje ujedno tri glavne grupe potrošača.

Pranje u kućanstvima i praonicama troši količinski najviše detergenata te je stoga na tržištu grupa detergenata za te svrhe najbrojnije zastupana kako po asortimanu tako, još više, po broju raznih tvorničkih maraka. Sastav i svojstva ovih detergenata udešavaju se već prema tome da li treba prati obično bijelo, ili šareno, ili fino rublje, rublje od sintetskog ili polusintetskog materijala, ili rublje od prirodne svile, vune itd. Nadalje, da li se rublje pere ručno ili u strojevima za pranje. Za pranje bijelog rublja izrađuju se detergentski koji uz ostalo sadrže i veće količine sode te stoga u vodenoj otopini djeluju alkalno. Za pranje šarenog rublja uzimaju se detergentski koji djeluju manje alkalno, da ne bi višak alkalija djelovao na boju. Za pranje finog rublja izrađuju se detergentski koji djeluju neutralno ili sasvim slabo alkalno. Za pranje u strojevima izrađuju se detergentski koji stvaraju što manje pjene. (Odviše velika pjena ometa normalan rad stroja za pranje.)

Osim detergenata za obično pranje ima detergenata za tzv. brzo pranje. Ovakvi detergentski uslijed specijalnih dodataka vrše i druge operacije: bijele, plave ili čak i osvježuju rublje nekim ugodnim mirisom.

Za pranje rublja u praonicama, gdje se detergentski troše u većim količinama, mogu se za svaku fazu pranja primijeniti sredstva sa specifičnim svojstvima. Tako se proizvode sredstva za namakanje, pretpranje, glavno pranje, bijeljenje i ispiranje.

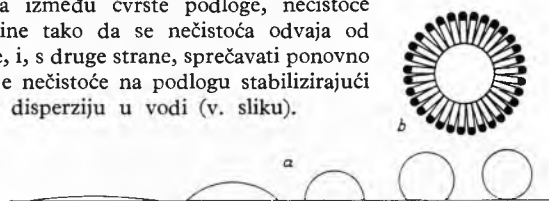
Za doradu tvorničkog tekstilnog materijala upotrebljavaju se detergentski sa posve određenim svojstvima. To ovisi o procesu obrade i vrsti i kvalitetu materijala koji se obrađuje. Tako se detergentski primjenjuju kod kvašenja, iskuhavanja, ispiranja, bojadisanja, omekšavanja, apretiranja i ostalih procesa dorade tekstilnog materijala.

Detergentski za različite specijalne svrhe nalazimo u kozmetici kao šampone za pranje kose, kod površinske obrade metala kao sredstva za odstranjivanje masnoće, u raznim sredstvima za čišćenje metala i lakiranih metalnih ili drvenih površina, za pranje

i čišćenje ambalaže u prehrambenoj industriji, za pranje posuda, za čišćenje linoleuma i čilima, za pranje staklenih i porculanskih predmeta itd.

Površinski aktivne tvari (zване također *tensidi*, prema lat. *tendo* napinjem, jer djeluju na napetost površine) jesu organski spojevi koji, otopljeni u vodi, jako smanjuju sile što djeluju na graničnim plohama među fazama nastojeći površine tih graničnih ploha što više smanjiti. Tako, npr., već dodatak količina ispod 1% tih tvari čistoj vodi smanjuje ovoj napetost površine (tj. površinsku silu na granici vode i zraka) od 72 din/cm na ~25 din/cm, a analogno se smanjuje i površinska sila na granici između vode i čvrstog tijela s kojima je u doticaju. Uslijed smanjenja sila koje nastoje dodirne površine smanjiti, voda koja sadrži površinski aktivne tvari bolje kvasi čvrste plohe i lako se pjeni kad se miješa sa zrakom.

Djelovanje tensida na površinske sile (odn. energije) osniva se na tome da njihove molekule, sastavljene od jednog hidrofilnog i jednog hidrofobnog dijela (tj. jednog dijela koji voda privlači i jednog koji voda odbija), na granici faza tvore monomolekularne slojeve u kojima su molekule orijentirane tako da se na površini sloja okrenutoj vodi nalaze hidrofilni dijelovi molekula. Stvaranjem takvih monomolekularnih slojeva na površini vlakana, čestica nečistoće i same vode, objašnjava se detergentsko djelovanje površinski aktivnih tvari u pranju tekstila i drugih predmeta. Da bi površinski aktivna tvar (tensid) mogla služiti kao sredstvo za pranje, ona mora djelovati i kao kvasilo i kao emulgator, tj. ona mora, s jedne strane, mijenjati energetske odnose na graničnim plohama između čvrste podloge, nečistoće i tekućine tako da se nečistoća odvađa od podloge, i, s druge strane, sprečavati ponovno taloženje nečistoće na podlogu stabilizirajući njezinu disperziju u vodi (v. sliku).



Djelovanje tenzida kao sredstva za pranje. *a* Djelovanjem tenzida kao kvasila poboljšava se kvašenje čvrste površine vodom a pogoršava kvašenje te površine masnom nečistoćom, tako da se nečistoća odvađa od površine. To se djelovanje pospješuje trljanjem i/ili turbulentnim gibanjem tekućine. — *b* Tenzid djeluje kao emulgator time što, adsorbiran na površini kapljice masne nečistoće povećava napetost njezine površine i sprečava skupljanje malih kapljica u veću

Prema električkom naboju hidrofilnog dijela molekule, površinski aktivne tvari dijele se po nomenklaturi Međunarodnog udruženja sapunske industrije (Association Internationale de la Savonnerie — AIS) na anionaktivne, kationaktivne, neionogene, amfoterne i neutralne površinski aktivne tvari.

Površinski *anionaktivne* tvari, tj. tvari u kojima je aktivna grupa negativno nabita, tvore najbrojniju grupu površinski aktivnih tvari, jer oko 50% svih detergenata koji se nalaze na tržištu sadrži kao površinski aktivne tvari alkilarilsulfonate, a oko 20% sadrži sulfate primarnih alkohola, bilo masnih alkohola bilo produkata okso-sinteze, npr. natrijum-laurilsulfate. Postojanost alkilbenzensulfonata sa 10 do 12 ugljikovih atoma u alifatskom lancu zadovoljava, a oni imaju i dobra svojstva močenja, emulgiranja i dispergiranja. Usto su jeftini, pa se stoga od svih površinski aktivnih tvari najviše upotrebljavaju u proizvodnji detergenata za potrebe u industriji pranja.

Pozitivno nabijene aktivne grupe površinski *kationaktivnih* tvari imaju tendenciju da se u vodenoj otopini adsorbiraju na negativno nabijene tekstilne čestice. U tu grupu spada manji dio površinski aktivnih tvari, npr. kvaternerne amonijumske soli, alkilaminske i alkilpiridinijske soli i još neke.

Neionogene površinski aktivne tvari ne ioniziraju se u vodenoj otopini te im je stoga topljivost u vodi ovisna o grupama u molekuli koje imaju jak afinitet prema vodi. U tu grupu spada oko 18% praktički primijenjenih sintetskih aktivnih tvari, npr. esteri i eteri polialkohola, alkilpoliglikol-eteri, alkilarilpoliglikol-eteri i drugi. Ovamo idu i aktivne tvari sintetizirane od saharoze i masti, koje dolaze na tržište pod nazivom »surodetti«.

U grupu *amfoternih* površinski aktivnih tvari spadaju tvari sa jednom ili više funkcionalnih grupa koje se u vodenoj otopini ioniziraju tako da produkt, prema uvjetima otapanja, pokazuje anionaktivna ili kationaktivna svojstva. Takvi spojevi mogu u kiseloj

otopini djelovati kationaktivno a u alkalnoj otopini anionaktivno. U ovu grupu spadaju aminokarbonske kiseline, koje kao tipični amfoterni spojevi posjeduju suprotne naboje prema općoj formuli $H_3N^+ \cdot R \cdot COO^-$.

U grupu *neutralnih* površinski aktivnih tvari ubrajaju se spojevi kojima vodena otopina reagira neutralno, a nastaju reakcijom neutralizacije između stehiometrijskih količina anionaktivnih i kationaktivnih tvari. Nazivaju se stoga često i anionsko-kationskim spojevima.

Nomenklatura AIS navodi među površinski aktivnim tvarima također *sinergetike* i smjese tvari naprijed navedenih grupa između sebe i sa sinergeticima. Sinergetici su spojevi koji sami nemaju određenog djelovanja, ali kao pratioci tvari sa određenim djelovanjem pojačavaju njihovo djelovanje. Tako neki alkilolamidi masnih kiselina, kad se dodaju alkilarilsulfonatima, djeluju kao stabilizatori pjene te pojačavaju efekt pranja, mada sami nemaju naročitog detergentskog djelovanja.

Prema naprijed navedenoj podjeli aktivnih tvari u gotovim detergentima može se izvršiti i podjela samih tih detergenata, te se govori o anionaktivnim, kationaktivnim i neionogenim detergentima.

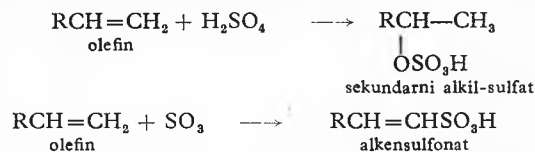
Osim iznesene podjele površinski aktivnih tvari postoje i druge: po kemijskom karakteru, djelovanju, upotrebi, mogućnosti prerade i mnogim još drugim kriterijima. U nastavku navedena je podjela prema kemijskom sastavu na najvažnije praktički primijenjene grupe površinski aktivnih spojeva, pri čemu je obračena pažnja još na mogućnost da se suše raspršivanjem, tj. ekonomično dobiju u obliku praška.

1. Alkilarilsulfonati (alkilbenzensulfonati) općenite formule $R \cdot C_6H_5 \cdot SO_3H$, gdje je R alkil koji može biti ravnog ili razgranatog lanca. Najpoznatiji njihov predstavnik je natrijum-dodecilbenzensulfonat ($C_{12}H_{25} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$). Izomer ravna lanca lakše je topljiv u vodi a izomer razgranata lanca lakše kristalizira te je stoga pogodniji za proizvodnju praškova. Alkilarilsulfonati proizvode se sulfoniranjem odgovarajućih ugljikovodika, dobivenih alkilacijom benzena olefinima ili monoalkilkloridima (v. *Alkilacija*, TE 1, str. 210). Dodecen kojim se alkilira benzen radi dobivanja dodecilbenzensulfonata proizvodi se tetramerizacijom propena; dobiveni dodecilbenzensulfonat sastoji se pretežno od polimera razgranata lanca.

2. Alkilsulfonati (parafinsulfonati) imaju općenitu formulu $R \cdot SO_3H$; najpoznatiji je Mersolat, produkt dobiven sulfokloriranjem kogasina (smjese ugljikovodika proizvedene Fischer-Tropschovom sintezom). Alkilsulfonati tipa Mersolata nisu tako postojali prema višim temperaturama kao alkilarilsulfonati; po ostalim svojstvima se inače od njih mnogo ne razlikuju.

3. Alkilsulfati su sulfati masnih alkohola opće formule $RO \cdot SO_3H$. Najpoznatiji među njima su Texapon i Sulfofon. Uglavnom se sastoje od Na-soli laurilalkoholsulfata ($C_{12}H_{25}O \cdot SO_3Na$), cetilalkoholsulfata ($C_{16}H_{33}O \cdot SO_3Na$) i oleinalkoholsulfata ($C_{18}H_{35}O \cdot SO_3Na$). Dobivaju se sulfoniranjem laurilalkohola (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 218), smjese viših alkohola koja se dobiva iz loja, i sintetskih alkohola koji se dobivaju polimerizacijom etilena po Ziegleru i iz olefina modificiranog okso-sintezom. Otpornost prema toplini ovisna im je o masnom alkoholu ili smjesi alkohola. Mogu se dobro raspršivati. Za proizvodnju praškova za pranje upotrebljavaju se smjese sulfata masnih alkohola a za ostale svrhe upotrebljavaju se obično jedinstveni alkilsulfati.

4. »Olefinsulfonati« su smjese natrijumnih soli sekundarnih alkilsulfata i alken-sulfonata, koje nastaju prema reakcijama:



Najpoznatiji njihov predstavnik je Teepol. Postojanost tih spojeva prema toplini je ograničena, te ih je teško raspršivati. Stoga se upotrebljavaju u tekućem stanju.

5. Kondenzacioni produkti masnih kiselina. Predstavnici ove grupe su esteri hidroksietansulfata opće formule $R \cdot COO \cdot C_2H_4SO_3Na$ [npr. Igepon A, $C_{17}H_{33} \cdot COO \cdot SO_3Na$, dobiven

kondenzacijom klorida oleinske kiseline s natrijumskom soli isetionske (hidroksietansulfonske) kiseline] i produkti dobiveni amidiranjem masnih kiselina aminoalkansulfonatom [npr. Igepon T, dobiven kondenzacijom klorida oleinske kiseline s natrijumskom soli metiltaurina (metilaminoetansulfonske kiseline)]. Igepon T je postojaniji prema višim temperaturama nego Igepon A. Kondenzacioni produkti bjelančevina i masnih kiselina, npr. Lanepon A, mogu se raspršivati samo u ograničenoj mjeri.

6. Alkanolamidi masnih kiselina opće formule $R \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_n \cdot OH$ i $R \cdot CO \cdot N [(CH_2)_n \cdot OH]_2$. Najpoznatiji su proizvodi ove grupe Comperlani, koji služe kao stabilizatori pjene. Monoetanolamidi masnih kiselina služe u proizvodnji sredstava za pranje u formi praška, a dietanolamidi masnih kiselina za proizvodnju sredstava za pranje u tekućem obliku ili u obliku paste.

7. Kondenzacioni produkti etilenoksida (epoksietana). U ovu grupu ubrajaju se poliglikoleteri masnih alkohola, masnih kiselina i alkiliranih fenola općih formula $R \cdot (OCH_2CH_2)_n \cdot OH$, $R \cdot R' \cdot (OCH_2CH_2)_n \cdot OH$ odn. $R \cdot CO \cdot (CH_2CH_2)_n \cdot OH$, R je alkil a R' ostatak arila dobiveni etoksiliranjem masnih alkohola, alkilfenola i masnih kiselina epoksietanom. Od poznatijih proizvoda ubrajaju se ovamo: Emulphor, Hostapol, Igepal, Triton, Carbowax i dr. To su predstavnici neionogenih tensida.

Gornja podjela prema kemijskom sastavu tensida može se dopuniti kationaktivnim tvarima i specijalnim produktima neutralizacije. Tensidi obiju potonjih grupa nemaju zasad naročitu važnost u proizvodnji sredstava za pranje. Oni više služe u izradi pomoćnih sredstava za kožu i tekstil i u sredstvima za tzv. suho čišćenje.

Sastav i oblik detergenata. Najveći se broj detergenata troši u praškastom ili tekućem stanju, za razliku od sapuna, koji se troše najviše u komadnom obliku. Nadalje, detergentski u obliku u kojem dolaze na tržište za široku potrošnju ne sadrže, kao sapuni, gotovo isključivo površinski aktivnu tvar, nego predstavljaju smjesu s različitim dodacima: pomoćnim sredstvima za pranje, punilima i dodacima koja ih čine upotrebljivima za specijalne primjene. Ti dodaci u detergentima mogu biti: karbonati, silikati, karboksimetilceluloza, fosfati, sulfati, perborati, optička bjelila, organski izmjenjivači iona itd.

Od *karbonata* najčešće se upotrebljava natrijum-karbonat u obliku amonijačne sode. Soda u praškovima za pranje ima dvostruku svrhu: da uslijed alkalnog djelovanja pospešuje pranje i da omogućiti izradu praškova »metodom gumna« (Tennenverfahren) vežući vlagu koja se nalazi u pastama površinski aktivnih tvari. Od *silikata* upotrebljava se natrijumsko vodeno staklo jakosti 38 °Bé ($Na_2SiO_3 \cdot xH_2O$) ili natrijum-silikati različitog sastava u obliku finog praha. Silikati sprečavaju inkrustacije i stvaranje žute boje od željeznih soli koje se nalaze u vodi, umanjuju korozivno djelovanje površinski aktivnih tvari na metale i pospešuju stvaranje čestica pri raspršivanju. Magnezijum-silikati djeluju kao stabilizatori kisika, te se stoga dodaju u slučajevima kada detergent sadrži i neko sredstvo za bijeljenje na bazi perborata ili perkarbonata.

Karboksimetilceluloza (CMC) sprečava taloženje nečistoće na površinu opranog rublja.

Zadaća fosfata sastoji se u tome da pojačavaju moć pranja površinski aktivnih tvari time što korigiraju tvrdoću vode. Upotrebljavaju se raznovrsni spojevi, ali najviše polifosfati (tipa Calgon), pirofosfati i trinatrijumfosfat, često u kombinaciji sa sodom.

Kao *punilo* služi uglavnom natrijum-sulfat, kristalni (Glauberova sol) i kalcinirani. Kalcinirani služi, kao i amonijačna soda, za vezanje vode u proizvodnji detergenata u prahu. Natrijum-klorid (kuhinjska sol), natrijum-bikarbonat (soda bikarbona), magnezijum-sulfat (gorka sol), dolaze manje u obzir kao punila. Isto tako i u vodi netopljiva punila (pijesak, kreda, pilovina itd.) dolaze u obzir samo u specijalnim sredstvima za čišćenje.

Posebni dodaci koji se često upotrebljavaju jesu perborati, koji olakšavaju pranje i bijelje prani materijal, i optička bjelila (npr. Tinopal, Blankophor itd.) koja uslijed plave fluorescencije čine da oprano rublje, koje je inače žućkasto, izgleda bijelo. Za posve specifična svojstva dodaju se naročiti dodaci koji povećavaju moć kvašenja, dispergiranja, emulgiranja, otapanja itd. U novije vrijeme nekim detergentima dodaju se enzimi koji rastvaraju bjelančevine (bioaktivno pranje). Nadalje se upotre-

bljavaju dodaci koji dezinficiraju, dezodoriziraju ili parfimiraju. Dodavanjem sredstava za mašćenje nastoji se spriječiti štetno djelovanje detergenata na kožu čovjeka (uzrokovano otapanjem masnoće sa kože).

U tabl. 1 dat je, za ilustraciju, sastav nekih tipičnih detergenata koji se upotrebljavaju u domaćinstvima i praonicama.

Detergent A je primjer najobičnijeg detergenata koji služi za namakanje i pranje običnog rublja. Detergent B je kvalitetniji detergent koji, uz nešto više natrijum-dodecilbensulfonata i najpotrebnije dodatke, sadrži još perborat i optički odbjeljivač. Detergent C sadrži uz 20% površinski aktivne tvari još stabilizator pjene i parfem, te je udešen na neutralnu reakciju, jer umjesto sode sadrži natrijum-sulfat. Stoga se može upotrijebiti i za pranje finog bijelog rublja. Detergent D je kvalitetni detergentski prašak koji služi za pranje finog rublja; stoga ne sadrži sodu a ni natrijum-perborat, jer bi on mogao djelovati na pastelna bojila kojima je takvo rublje obično bojadisano. Detergent E odgovara jednom među najpoznatijim detergentima za pranje finog rublja od Nylona, Perlona, Terylena itd. Taj detergent ima manji broj sastojina jer se od takvog detergenata i manje traži, budući da se tekstil od sintetskog materijala lakše i jednostavnije pere. Detergent F dat je kao primjer detergentskog praška koji se upotrebljava u strojevima za pranje. Kombinacija površinski aktivne tvari i klasičnog sapuna sprečava jako pjenjenje, koje smeta ispravnom radu stroja.

Tablica 1
SASTAV DETERGENATA

| Sastojak | Detergent | | | | | |
|---------------------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | A | B | C | D | E | F |
| Površinski aktivna tvar | 12 | 16 | 20 | 20 | 20 | 9 |
| Natrijum-silikat | 6 | 6 | 6 | 8 | — | 3 |
| Magnezijum-silikat | — | 2 | 2 | — | — | 3 |
| Amonijačna soda | 50 | 30 | — | — | — | 4 |
| Natrijum-sulfat | — | 20 | 40 | 30 | 52 | 5 |
| Natrijum-tripolisulfat | 4 | 4 | 6 | 30 | 7 | 40 |
| Natrijum-perborat | — | 4 | 4 | — | — | 15 |
| Karboksimetilceluloza | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Optičko bjelilo | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,05 |
| Parfem | — | — | 0,5 | 0,5 | — | 0,5 |
| Alkilamid masnih kiselina | — | — | 3 | 3 | — | 2 |
| Sapun 100%tni | — | — | — | — | — | 9 |
| Vezana i higroskopna voda | ostatak | | | | | |
| | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Osim detergenata u formi praha, od kojih su u gornjoj tablici navedeni neki reprezentativni primjeri između bezbroja mogućih, proizvode se i tekući detergentski, najviše za čišćenje raznovrsnih predmeta, kao posuda, stakla, čilima, zastora itd. Rjeđe dolaze na tržište detergentski u formi paste ili u čvrstom stanju.

Izrada detergenata. Najčešće se praškasti detergentski proizvode tako da se sastojci detergenata (osim perborata i mirisnih tvari, koji su osjetljivi prema povišenoj temperaturi) sa malo vode u miješalicama zamiješaju u pastu (koju u tvornicama zovu slari, prema engl. *slurry*) i onda dobivena pasta suši raspršivanjem (v. *Sušenje*). U modernim aparatima za sušenje raspršivanjem pasta se pod visokim pritiskom tiska kroz jednu ili više sapnica, koje je raspršuju. Nastale sitne kapljice dolaze u doticaj s toplim zrakom i trenutno se osuše. Na dno aparata pada proizvod u obliku sitnih kuglica ili ljuščica, koje se u upotrebi ne praše i lako se otapaju u vodi.

Starija, još uvijek dosta raširena metoda dobivanja praškova je tzv. metoda gumna (Tennenverfahren). Sastoji se u tome da se vodena faza kašaste smjese sastojaka detergenata veže na anorganske bezvodne soli, obično natrijum-karbonat ili -sulfat, uz stvaranje kristalnih hidrata tih soli. Dobiveni očvrslili produkt zatim se melje u prah određene finoće. Pri ovom postupku ne troši se toplina za sušenje, ali se teško postiže dovoljno velika koncentracija površinski aktivne tvari u detergentu (prema našim standardima: min. 15%).

Manje se upotrebljava metoda sušenja kašaste mase prelazom preko grijanih valjaka pod običnim ili sniženim pritiskom, zatim metoda prskanja, koja se sastoji u tome da se kaša prska u

finom razdjeljenju na neku bezvodnu anorgansku sol, koja se ne prestanto miješa u plitkoj miješalici. Na sličan način kao kod metode guma, vodena se faza veže na bezvodnu sol.

Na jedan od navedenih načina dobiveni detergentski prašak obično se još udešava na određenu koncentraciju površinski aktivne tvari u miješalicama i naknadno mu se dodaju one praškaste komponente koje se iz bilo kakvih razloga ne mogu primiješati kašastoj masi.

Gotovi detergentski praškovi pune se u papirnatu ambalažu sadržaja 100, 150, 200 i 250 g, a detergentski za strojeve u kutije od ljepenke sadržaja do 5 kg. Za punjenje postoje strojevi koji vrše sve faze rada posve automatski, počevši od pravljenja kutija do pakovanja paketa u sanduke ili veće kartonske kutije, koje se također automatski zatvaraju i etiketiraju.

Problem biodegradabilnosti detergenata. Detergentski na bazi višenavedenih površinski aktivnih tvari manje su podložni biološkom razgrađivanju nego sapuni. Oni se stoga samočišćenjem u recipijentima, kamo dospijevaju s otpadnim vodama, ne razaraju, pa se nakupljaju u površinskim vodama (a mogu dospjeti i u podzemne) i izazivaju mnoge štetne pojave. Pročišćavanje vode radi dobivanja pitke vode je prisutnošću detergenata otežano, tako onečišćena voda neupotrebljiva je za neke industrije, njima se oštećuje fauna i flora. U ekstremnim slučajevima desilo se da se u gusto naseljenom području pjenila voda koja je izlazila iz vodo-vodne slavine, a plovidba po manjem vodnom toku postala je vrlo teška uslijed guste pjene koja se stvarala na njegovoj površini. U nekim industrijski razvijenim državama poduzimaju se stoga zakonske mjere protiv onečišćenja detergentima koji se biološki ne razgrađuju (nisu »biodegradabilni«). Tako njemački zakon o detergentima od 1961 traži da anionaktivni detergentski budu razgradljivi najmanje 80%. Taj zakon stupio je na snagu krajem 1964.

Utvrđeno je da su od alkilbenzensulfonata biodegradabilni samo oni koji imaju ravan alifatski lanac, a oni koji imaju razgranat lanac, nisu. Dosad u detergentima najviše upotrebljavana površinski aktivna komponenta, dodecilbenzensulfonat, sastojao se redovito od izomera tetrapropilbenzensulfonata, koji je spoj s razgranatim alifatskim lancem, te stoga nije biodegradabilan. Za proizvodnju biodegradabilnih alkilbenzensulfonata s nerazgranatim alifatskim lancem (linearnih alkilbenzensulfonata — LAS) upotrebljavaju se danas kao sirovina ravnolančani parafini dobiveni iz plinskog ulja metodom adsorpcije na molekularnim sitima (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 6) ili katalitičkim krekingom težih naftnih frakcija u nazočnosti vodika, urea-adsorpcijom iz smjese različitih ugljikovodika i na neke druge načine. Linearni alkilbenzeni mogu se dobiti i drukčije, npr. alkiliranjem benzena pomoću olefina koji nastaju pri krekingu visokomolekularnih ravnolančanih parafinskih voskova. Biodegradabilni alkilbenzensulfonati stavljeni su na tržište u Njemačkoj pod nazivom Marlon BW, a u Velikoj Britaniji pod nazivom Dobane JN.

Alkilsulfati i »olefinsulfonati«, površinski aktivne tvari o kojima je naprijed bilo govora, također su biološki razgradljivi.

Svjetska i domaća proizvodnja detergenata. Sintetska sredstva za pranje doživjela su nagli razvoj, osobito nakon drugog svjetskog rata. Tom razvoju pomogli su mnogi faktori kao što su bogat asortiman detergenata, jaka reklama, sve veće uvođenje strojeva za pranje u kućanstvima, novi sintetski tekstilni materijali koji zahtijevaju posebnu pažnju u pranju itd. Uz to se zemljama siromašnim na prirodnim masnoćama pružila mogućnost da proizvodnjom sintetskih sredstava za pranje postanu neovisniji o uvozu prirodnih masnoća.

Sve te okolnosti, a i neki drugi faktori, uvjetovali su da je proizvodnja detergenata u nekim zemljama postigla goleme razmjere. Tako je 1964 iznosila u USA preko 2,7 Mt, a u Evropi preko 1,5 Mt.

Veći dio dosadanje proizvodnje detergenata u svijetu kao i daljnji porast ide uglavnom na račun smanjenja proizvodnje sapuna. Iz statističkih podataka je vidljivo da su detergentski u svijetu istisli velik dio sapuna iz potrošnje te zauzeli njegovo mjesto. Stoga se u većini zemalja gdje je jaka potrošnja sredstava za pranje kreće udio detergenata u ukupnoj količini sredstava za pranje između 40 i 60%. Izgleda da će se taj omjer u dogledno vrijeme održati, jer se za sada ne pokazuje tendencija naglijeg porasta potrošnje bilo na jednu bilo na drugu stranu.

U Jugoslaviji je proizvodnja detergenata prešla početnu fazu razvoja. Prvi komercijalni detergent u prahu pojavio se na našem tržištu 1956. Onda se proizvodnja detergenata iz godine u godinu povećavala, kako se vidi iz ove tablice:

| Godina | 1957 | 1958 | 1959 | 1960 | 1961 | 1962 |
|----------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Proizvodnja, t | 3 590 | 10 563 | 16 580 | 18 493 | 21 261 | 26 086 |

| Godina | 1963 | 1964 | 1965 | 1966 | 1967 | 1970 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Proizvodnja, t | 30 320 | 38 122 | 46 983 | 53 532 | 58 813 | 80 000* |

* Procjena

Premda navedena proizvodnja još zaostaje za proizvodnjom u drugim zemljama, ona pokazuje stalnu tendenciju povećavanja, dok proizvodnja sapuna uglavnom stagnira. To povećanje proizvodnje detergenata važno je sa privrednog gledišta za našu zemlju, jer se upotrebom viševrijednih detergenata postiže da se ne mora povećati uvoz prirodnih masnoća.

Slično kao i na vanjskim tržištima, i u nas su se nakon prvog izrađivača komercijalnog detergenata pojavili i drugi sa svojim proizvodima pod različitim nazivima. Sada se na našem tržištu nalaze uglavnom detergentski u obliku praška, pakovani u kartonske kutije sadržaja 150-5000 g i u tekućem obliku, punjeni u bocama sadržaja 0,5 litara. Osim ovih detergenata u formi praška i tekućoj formi, postoji u nas i jedan u formi paste, pakovan u tube.

Izrađivači detergenata su većinom tvornice sapuna. Ti proizvođači jesu danas: »Albus«, Novi Sad; »OHIS«, Skopje; »Labud«, Zagreb; »Merima«, Kruševac; »Nikola Đurković«, Kotor; »Saponija«, Osijek; »Zlatorog«, Maribor; i »Karbon«, Zagreb. (Od njih samo »OHIS« i »Karbon« nisu tvornice sapuna.)

U većini detergenata na našem tržištu upotrebljava se kao površinski aktivna supstancija natrijum-dodecilbenzensulfonat, koji se proizvodi u zemlji u četiri tvornice, a to su: »OHIS«, Skopje; »Kutrilin«, Zagreb; »Prva Iskra«, Barić i »Teol«, Ljubljana. Tri tvornice provode samo sulfonaciju i neutralizaciju uvoznog dodecilbenzena, uglavnom tetramernog tipa, dok se »OHIS« Skopje priprema i na sintezu dodecilbenzena. Potrebno je spomenuti da je tvornica »Teol« u Ljubljani već 1953 pustila u pogon pokusnu poluindustrijsku instalaciju za sintezu dodecilbenzena kerilnog tipa, upotrijebivši pri tom kao sirovinu domaći petrolej, dobiven iz nafte Mramor Brdo, a ispitivala je i petrolej iz uvozne nafte. To je postrojenje prestalo s radom 1956 a proizvelo je u svemu od 1953 do 1956 183 tone natrijum-alkil-aril-sulfonata sa 40% površinski aktivne tvari.

Tvornica »Teol« je 1962 osvojila proizvodnju neionogenih detergenata na bazi kondenzacionih produkata etilenoksida, koje je stavila u promet pod nazivom Etolati NF.

LIT.: C. Lüttgen, Organische und anorganische Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel, Heidelberg 1952. — W. Kopačewski, Les détergents, 3 vol., Paris 1952/53. — H. Stüpel, Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel, Stuttgart 1954. — A. M. Schwartz, J. W. Perry, J. Berch, Surface-active agents and detergents, 2 vol., New York 1957/58. — Ф. В. Неволин, Синтетические моющие средства, Москва 1957. — П. А. Ребундер, Поверхностно-активные вещества, Москва 1961. — G. Gawalek, Wasch- und Netzmittel, Berlin 1962. — K. Lindner, Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe, 2 Bde, Stuttgart 1964. — M. J. Schick, Nonionic surfactants, New York 1964. — J. P. Sisley, P. J. Wood, Encyclopedia of surfactants, 2 vol., New York 1964. — Шенфельд, Неионогенные моющие средства, Москва 1965.

M. Bravar M. Veldin

DIFERENCIJALNA GEOMETRIJA, grana geometrije koja se bavi proučavanjem svojstava krivulja i ploha. Najčešće se proučavaju svojstva krivulja i ploha u neposrednoj okolini neke njihove tačke, ali često i svojstva tih objekata u njihovoj cjelini.

DIFERENCIJALNA GEOMETRIJA U RAVNINI

Diferencijalna geometrija u ravnini bavi se izučavanjem svojstava krivulja u ravnini. Krivulje u ravnini mogu se analitički predočiti na više načina. Ako je jedna koordinata tačke na krivulji dana kao funkcija druge koordinate, tj. ako je krivulja analitički predočena jednadžbom: