

uzima se elastični nosač uklješten u tlo. Točniji rezultati dobivaju se pokušnim opterećenjem pilota horizontalnom silom.

Ispitivanjima je utvrđeno da se granična nosivost grupe pilota ne podudara sa sumom nosivosti pojedinačnih pilota. Granična nosivost grupe pilota iznosi

$$Q_g = nQ\eta, \quad (4)$$

gdje je n broj pilota u grupi, Q granična sila loma jednog pilota, a η koeficijent korekcije. U literaturi se mogu naći vrijednosti koeficijenta korekcije koji ovisi o razmaku i promjeru pilota.

Slijeganje pilota nastaje zbog elastične deformacije tijela pilota, deformacije tla oko i ispod vrha pilota. Postoje računske metode kojima se određuje slijeganje glave pilota, ali najtočniji rezultati dobivaju se pokušnim opterećenjem pilota.

Slijeganje grupe pilota osnovni je kriterij prema kojemu se određuje ukupna sila koju može preuzeti grupa pilota povezana naglavnom konstrukcijom. Ako su piloti na gornjem kraju međusobno povezani krutom naglavnicom, temelj će se građevine jednako slijegati u svim točkama. Preraspodjela sile među pojedinim pilotima u grupi može u određenim uvjetima biti veoma važna.

Izvijanje pilota u tlu računa se prema jednadžbama teorije elastičnosti (Eulerov postupak). Rezultati dosadašnjih ispitivanja pokazuju da već mala otpornost na smicanje tla oko pilota veoma povećava kritičnu silu izvijanja.

LIT.: K. Terzaghi, Theoretical Soil Mechanics. J. Wiley & Sons, New York 1943. — K. Szechy, Der Grundbau. Springer-Verlag, Wien-New York 1963—1965. — V. Kostić, Fundiranje II i III. Građevinska knjiga, Beograd 1968/69. — Geomehanika i fundiranje. Izgradnja (posebno izdanje), Beograd 1973. — I. Kleiner, Temeljenje na pilotima. DIT, Zagreb 1978. — Z. Lisac, Proračun pilota. DIT, Zagreb 1978. — E. Nonveiller, Mehanika tla, Temeljenje gradevin. Školska knjiga, Zagreb 1979.

I. Jašarević

PJENE I AEROSOLI

disperzije plinova u kapljevinama ili čvrstim tvarima, odnosno vrlo fine disperzije čvrstih tvari ili kapljevina (te čvrstih tvari i kapljevina) u plinovima.

Među disperzijama plinova u kapljevinama razlikuju se *plinski soli*, kojima su mjeđurići plina veličine koloidnih čestica, i *pjene* u užem smislu, kojima su mjeđurići većih dimenzija. Disperzije plinova u plastičnim, elastičnim i čvrstim tvarima, koje se obično promatraju kao pjene u širem smislu, redovno nastaju iz pjena u užem smislu skrućivanjem njihovih kapljevitih faza. Plastične i elastične disperzije plinova (npr. disperzije plinova u polimerima, koje su šire poznate kao pjenasti polimerni materijali, disperzije plinova u gumi) nazivaju se zajedničkim imenom *spužvaste tvari*. Čvrste disperzije plinova, kao što je mineral plovućac, često se nazivaju *čvrstim pjenama*.

Čestice disperznih faza aerosola uvijek su koloidne. Već prema tome da li su te čestice čvrste ili kapljevite tvari, aerosoli se nazivaju različnim imenima, npr. dim, prašina, odnosno magla, oblak.

Za disperzije se općenito može reći (ako se izuzmu molekulare disperzije) da njihova raspršena (dispersirana, disperzna) faza kao i njinovo disperzno sredstvo (kontinualna faza) mogu biti u bilo kojem agregatnom stanju, a od tih stanja zavise nazivi za pojedine slučajeve.

Tako se npr. uz pjene i aerosole među disperzijama razlikuju još i emulzije (v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 313) i suspenzije.

Kao i općenito za koloidne sustave (v. *Koloidika*, TE 7, str. 184), i za pjene i aerosole karakteristična je velika granična površina dispersirane faze i disperznog sredstva. Zbog toga su i neka osebujna svojstva pjena i aerosola slična svojstvima ostalih koloidnih sustava.

Kao i kod ostalih koloidnih sustava, procesi nastajanja pjena i aerosola mogu se svrstati u dvije osnovne skupine: okupljanje (agregiranje) sitnijih čestica (atoma, molekula ili njihovih nuklusa), tzv. kondenziranje, te sitnjenje različitih većih aglomerata čestica, tzv. dispergiranje.

DISPERZIJE PLINOVA U KAPLJEVINAMA

Od postupaka dobivanja plinskih sola i pjena u užem smislu *dispergiranjem* najviše se upotrebljavaju postupci ubrizgavanja plina u kapljevinu kroz sapnice ili injektorom.

Jedan od postupaka dobivanja tih disperzija kondenziranjem jest smanjivanje topljivosti plina u kapljevini u kojoj je on bio prethodno otopljen. Time se plin izlučuje iz otopine u mjeđurićima. Za tu se svrhu topljivost plina može smanjivati sniženjem tlaka iznad otopine plina (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324), ili otapanjem neke druge tvari u otopini plina.

Tako se, npr., zapjeni pjenušavo (muzirajuće) piće kad se otcepi boca u kojoj je ambalažirano, jer se time u njoj naglo smanji tlak, a nastaje opalescirajući plinski sol kad se voda koja je duže bila u kontaktu sa zrakom miješa s koncentriranom otopinom natrij-hidroksida. (Plinski soli u kojima je voda disperzno sredstvo nazivaju se hidrosolima.)

Dруги postupak dobivanja plinskih sola i pjena *kondenziranjem* jest pomoću kemijske reakcije kojom od otopljenih reaktanata (inače čvrstih ili kapljevitih tvari) nastaje plinoviti produkt. Tako se proizvodi npr. pjena za gašenje požara nekim aparatima za tu svrhu.

Plinski soli uglavnom su nestabilni. Njihovi fini mjeđurići dosta brzo koaliraju u grublje. To je popraćeno mijenjanjem izgleda disperzije. Ona prestaje opalescirati i postaje najprije mutna, a zatim mliječnobijela.

Hidrosol zraka dobiven miješanjem vode u kojoj je bio otopljen zrak s otopinom natrij-hidroksida u vodi to je stabilniji što je niža temperatura sustava i što mu je veća koncentracija natrij-hidroksida. Postojanost tog hidrosola može se dalje povećavati dodavanjem glicerola, jer on djeluje kao stabilizator (također da je veća koncentracija).

Stabilnost plinskih hidrosola zavisi i od svojstava njihovih plinova. Općenito je ona to veća što je plin manje topljiv u vodi. Tako, npr., topljivost plinova opada, a stabilnost njihovih hidrosola raste u nizu ugljik(IV)-oksid, kisik, vodik, dušik.

Naravno, iz istog razloga kao i u emulzijama udio disperzne faze u plinskim solima i pjenama ne može biti veći od nekog manje-više određenog udjela. (Nakon njegova prekoračenja u emulzijama nastupa inverzija faza.) Višak dispergiranog plina iznad tog sadržaja izlučuje se u velikim mjeđurima koji lako napuštaju sustav.

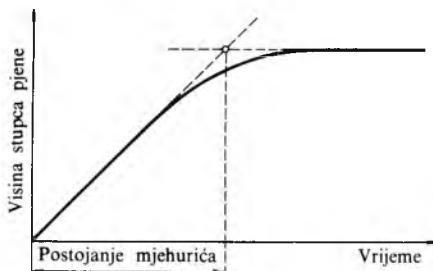
Dakako, finoća i stabilnost plinskih hidrosola mogu se povećavati i pomoći površinski aktivnim tvari (tenzida, surfaktanta; v. *Detergenti*, TE 3, str. 248; v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 314; v. *Flotacija*, TE 5, str. 461; v. *Tenzidi*), zaštitnih koloida i smjesa tih tvari. Međutim, dodavanje tenzida poboljšava nastajanje i postojanost pjene u sustavu samo do nekog maksimuma. Daljim dodavanjem tenzida sustavu smanjuje se ta njegova sposobnost.

Maksimum sposobnosti sustava da stvara pjenu i da se ona održava u njemu postiže se kad napetost površine (v. *Kapljevine*, TE 6, str. 655) dostigne konstantnu vrijednost. Koncentracija tenzida pri kojоj se doseže ta vrijednost zavisi od prirode tvari.

Ta se pojava povezuje s amfipatskom strukturom molekula tenzida (pod tim nazivom razumijevaju se molekule koje se sastoje od neke polarne, hidrofilne i neke nepolarne, hidrofobne skupine) i orijentacijom tih molekula aglomeriranih na stijenkama mjeđurića pjene (v. *Flotacija*, TE 5, str. 464, sl. 12; v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 314, sl. 1) koji slobodno lebde u zraku. Ta je stijenka od tankog sloja kapljevine, koji je s obje strane u kontaktu sa zrakom. Kad je ta kapljevina voda, u njemu su amfipatske molekule orijentirane tako da im je hidrofilna skupina uronjena u kapljevinu, a njihova hidrofobna skupina upravljena u zrak. Povećavanjem koncentracije tenzida povećava se i broj orijentiranih amfipatskih molekula na stranama stijenke mjeđura. Kad ta koncentracija dosegne vrijednost pri kojoj se s obje strane mjeđurića nalazi neprekiniti monomolekularni sloj međusobno paralelno raspoređenih amfipatskih molekula orijentiranih na opisani način, dostignuto je najpovoljnije stanje za stvaranje i održavanje pjene.

Kad je koncentracija tenzida manja, vladaju za to manje povoljna stanja, jer tada na stijenkama mjehurića ima još tzv. praznih mesta za smještaj amfipatskih molekula, pa je na tim mjestima vrijednost napona površine još uvek veća od minimalne koja se može postići pomoću tog tenzida. Stanja pri kojima je ta koncentracija veća od optimalne manje su povoljna za stvaranje i održavanje pjene zbog toga što tada višak amfipatskih molekula u stijenkama mjehurića poremećuje opisanu orientaciju.

Postojanost pjene određuje se propuhivanjem plina kroz vertikalni stupac kapljevine od dna prema gore. Pri tom se pjena stvara na dnu, a njen se stupac u početku produljuje dok njegova visina ne dosegne neku konstantnu vrijednost. Pjena stalno nestaje s vrha njena stupca. Rast je stupca pjene linearan s vremenom (sl. 1). Odатle slijedi da projekcija sjecišta pravaca kose i horizontalne grane eksperimentalne krivulje (sl. 1) na apscisu određuje trajanje postojanja jednog mjehurića.



Sl. 1. Shematski prikaz rezultata mjerenja postojanosti pjene

Primjena pjena i hidrosola vrlo je široka. Za nju je prije svega važno osnovno svojstvo tih disperzija, velika specifična granična površina njihove plinske i kapljevite faze, jer se pomoći tih tvari može mnogo poboljšati kontakt s plinom u mnogim procesima u kojima je on sudionik.

Tako se, npr., hidrosol vodika može upotrijebiti za neke procese hidrogenacije, hidrosol kisika za neke procese oksidacije. Na upotrebi pjene zasivaju se neke za industriju vrlo važne separacijske operacije (npr. flotacija).

Pjene su važne i u svakodnevnom životu civiliziranog društva, osobito za hranu. Pjenasta hrana ima specifična organoleptička svojstva (svojstva hrane važna pri hranjenju, osobito miris i okus), i mnogo je probavljivija. Tipične pjene koje služe za hranu jesu tučeno vrhnje i tučeni jajčani bjelanjak. (Amfipatska svojstva molekula bjelančevina omogućuju zapunjivanje hrane.)

Pjene dobivene od negorivih kapljevina i plinova važne su i kao vatrozaštitna sredstva. U toj se oblasti njihova upotreba zasniva na njihovoj moći izolacije gorućih predmeta od atmosfere, a time i od kisika potrebnog za gorenje.

Međutim, spontane pojave pjene mogu i štetno djelovati. (Tako je, npr., pjenjenje štetno pri dobivanju nekih proizvoda od umjetnih smola lijevanjem, te folija i filmova.) Tada se za suzbijanje pjenjenja upotrebljavaju tvari koje djeluju suprotno tenzidima, među ostalim alkohol i eter, a koje se otapaju u stijenkama mjehurića i adsorbiraju na njihovim stranama.

PJENASTI POLIMERNI MATERIJALI

Zahvaljujući šupljikavosti i poroznosti, pjenasti polimerni materijali imaju niz osebujnih svojstava, npr. općenito malu gustoću, slabu vodljivost topline, veliku moć apsorpcije zvuka, laku preradljivost mehaničkim operacijama. Osim toga, neki pjenasti polimerni materijali imaju i različita individualna svojstva povoljna za specifičnu upotrebu. Sva ta svojstva čine pjenaste polimerne materijale vrlo važnim materijalima za različite potrebe (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 86, 94; v. *Polimerni materijali*).

Pjenasti polimerni materijali mogu se svrstati prema mehanizmu nastajanja i karakteristikama njihova osnovnog materijala, tj. kao i kompaktni polimerni materijali u tri osnovne skupine: polimerizatni, poliaduktne i polikondenzatni pjenasti polimerni materijali.

Polimerizatni pjenasti polimerni materijali jesu plastomeri, pa se danu oblikovati plastičnom deformacijom. Međutim, tim postupcima ne danu se oblikovati poliaduktne i polikondenzatni pjenasti polimerni materijali, jer su to duromeri. Zbog toga, da bi se postigla čvrsta mrežasta struktura pjene, zapunjivanje u proizvodnji takvih pjenastih polimernih materijala mora biti popraćeno očvršćivanjem njihova osnovnog materijala.

Sredstva za zapunjivanje u proizvodnji polimerizatnih pjenastih polimernih materijala mogu biti permanentni plinovi, kapljevine s niskim vrelištem, te plinoviti produkti koji nastaju raspadom različitih tvari tokom polimerizacije, što se za tu svrhu dodaju sirovinama. U proizvodnji poliaduktih i polikondenzatnih pjenastih polimernih materijala zapunjaju se propuhivanjem zraka ili razvijanjem plinova u reakcijskom sustavu reakcijama među prethodno dodanim tvarima, uz sredstva za podupiranje pjenjenja, obično sapun.

S obzirom na strukturu njihovih unutrašnjih šupljina pjenasti polimerni materijali također se svrstavaju u tri skupine: sa zatvorenim, otvorenim i mješovitim šupljinama. Prvi imaju više od 90% međusobno odvojenih šupljina, drugi više od 90% međusobno povezanih. U treću od tih skupina ubrajaju se ostali pjenasti polimerni materijali. Ta struktura zavisi od vrste osnovnog materijala pjenastog polimernog materijala i od načina na koji je on dobiven.

Tako se pjenasti polimerni materijali sa zatvorenim šupljinama dobivaju od plastomera ako je sredstvo za zapunjivanje bilo homogeno raspoređeno u osnovnom materijalu. Inače se od svih polimernih materijala dobivaju pretežno materijali s otvorenim šupljinama.

U poliuretanskim pjenastim polimernim materijalima zapažena je ovisnost strukture šupljina o relativnoj molekulskoj masi ishodnih sirovina ako je zapunjivanje bilo prilagođeno toku poliadikcije kojom su dobiveni ti proizvodi. Osim toga, zapažene su i pojave povezane s nastajanjem pjenastih polimernih materijala i s činiocima koji uvjetuju njihova svojstva. Tako su, npr., otvorene šupljine tih proizvoda općenito veće od zatvorenih, zatvorene šupljine poliuretanskih pjenastih materijala finije su od šupljina polikondenzatnih unutar nekih granica, povećanjem koncentracije sredstva za zapunjivanje u reakcijskom sustavu pri dobivanju tih materijala dobivaju se grublje šupljine, šupljine u pjenastom polistirenu manje su ako se pri njegovoj proizvodnji sustavu dodaju tzv. klice (nukleusi) nastajanja mjehurića, kao što su smjese citronske kiseline i natrij-hidrogenkarbonata, ili anorganski pigmeneti.

S obzirom na mehanička svojstva pjenasti se polimerni materijali svrstavaju u krhke, žilave, te meke i elastične. Prvi su pretežno polikondenzati, drugi su vinilplasti, kao što su polistiren i poli(vinil-klorid), treći plastificirani poli(vinil-klorid) i poliuretani, a i polietilen.

Primjena pjenastih polimernih materijala skoro je nepregledna. Ti su materijali osobito važni za izolaciju, posebno toplinsku, električnu i zvučnu. Među ostalim važnim područjima primjene tih materijala treba istaknuti i proizvodnju ambalaže, umjetne kože (skaja), dekora, brtvi, jastuka, otirača, plutača, plovaka, pojasa za plivanje.

Možda će u bliskoj budućnosti pjenasti polimerni materijali poslužiti za fertilitaciju pustinjskog tla. Naije, od karbamid-formaldehidnih kondenzata može se (propuhivanjem zraka) dobiti spužvasta tvar sa dvadesetpetrostrukim volumenom s obzirom na volumen njena osnovnog materijala u kompaktном stanju. Dodatkom gnojiva, malih količina spojeva elemenata što su potrebni samo u tragovima da bi tlo bilo fertilno, i bakterija tla dobiva se podloga koja kad se postavi pod sloj pijeska i natopi vodom stvara uvjete za duže uspijevanje biljaka. Zbog spužvaste strukture pjenastih polimernih materijala takvo umjetno tlo može poslužiti i kao spremište vode.

PRIRODNI AEROSOLI I AEROSOLI U PRIRODI NASTALI ČOVJEKOVIM DJELOVANJEM

Pojave aerosola u atmosferi vrlo su raširene i raznolike. Vrlo su važni činioci općeg životnog ambijenta. Danas njihovo nastajanje nije samo prirodno, već je sve više i posljedica čovje-

kova djelovanja. Najvećim su dijelom te posljedice štetne i neželjene. Međutim, čovjek i namjerno proizvodi aerosole za zadovoljenje različitih svojih potreba. (Aerosolni sprejevi izdvajaju se od tih tvari u zasebnu skupinu, prije svega zbog toga što su to već pravi industrijski proizvodi za široku potrošnju.)

Magla i oblaci koji nastaju prirodno, bez čovjekova utjecaja, najčešće se formiraju kondenziranjem. Za to je potrebno slabo presičenje zraka parom, jer se tada formiraju kapljice dimenzija koloida, tj. s promjerima manjim od $10 \mu\text{m}$. Kad temperatura padne ispod rosišta pare, neki drugi sastojci koji mogu biti prisutni u atmosferi (npr. neki ioni, čestice prašine, higroskopne čestice kao što su čestice kalcij-klorida, sumpor(IV)-oksida) mogu poslužiti za središta kondenziranja i formiranja koloidnih kapljica (nazivaju se i klicama).

Od uvjeta pod kojima se zbiva ta kondenzacija zavisi da li će dimenzije čestica biti ujednačene ili ne. Tako u slučaju kondenziranja u nekom sloju atmosfere koje je uzrokovano hlađenjem na nekoj površini niže temperature, npr. na površini hladnoga tla, hladne vode ili struje hladnoga zraka, hlađenje nastaje postepeno od te površine prema unutrašnjosti sloja. Zbog toga u pojedinim dijelovima tog sloja vladaju različiti uvjeti, pa nastaje polidisperzni sustav kapljica, tj. magla s različitim dimenzijsama kapljica.

Naprotiv, kad je hlađenje tog sloja jednolično, što se ostvaruje npr. njegovom adijabatskom ekspanzijom kad naglo dospije u okoliš s nižim tlakom, nastaje monodisperzni (izodisperzni) sustav kapljica, tj. magla s kapljicama jednakih dimenzija.

Dobivanje aerosola važno je za neke svrhe u znanstvenom istraživanju i finijem tehničkom mjerenu (v. Detekcija nuklearnog zračenja, TE 3, str. 245).

Maglom se ponekad nazivaju i disperzije kristalića leda s dimenžijama koloida u zraku, a i neke posebne koje su posljedica onečišćivanja zraka otpacima, što se obično pojavljuju nad velikim industrijskim i urbanim središtima. Posljednje se razlikuju od magle u prirodi, koja nije onečišćena, mnogo većom stabilnošću koju treba pripisati specifičnoj strukturi njihovih čestica. To mogu biti kapljice obložene slojem ulja koje potječe iz dima proizvedenog izgaranjem loživog ulja, pa su stabilnije zbog toga što voda iz njih mnogo teže isparuje. Također to mogu biti kapljice s jezgrom od loživog ulja (što je poslužilo kao klica pri njihovu formiranju) obložene vodom u kojoj mogu biti otopljeni različiti sastojci, pa su stabilnije od kapljica prirodne magle, jer otopljeni sastojci također usporuju isparavanje vode (smanjenjem napona para vode, poznatim kod efekta povišenja vrelišta i sniženja ledišta; v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 384). Najčešće su ti sastojci sulfatna kiselina, sumpor(IV)-oksid i ugljik(IV)-oksid, pa su štetni za zdravlje. Zbog toga se takve magle ponekad nazivaju smrtonosnim.

Najpoznatija magla te vrste je londonska magla (*londonski smog*, ili danas kratko *smog*, što je akronim od engleskog *smoke* dim i *fog* magla). Pod time se danas i razumijeva smjesa magle i dima. Čestice smoga obično imaju čvrste jezgre obložene slojem adsorbirane vode.

Iako nešto rjeđe, magle se u prirodi dosta često formiraju i dispergiranjem, npr. udaranjem valova u hridine, udaranjem vode o tlo ispod slapova, sudaranjem mlazova vode, udaranjem jakih vjetrova po površini vode. Ponekad (suhim vjetrovima sa snažnim i naglim udarcima po površini mora) mogu nastati i aerosoli sa čvrstim česticama disperzne faze (od soli koja zao-staje nakon isparivanja vode iz kapljica).

Takve su pojave, ponegdje zvane *posolicama*, dosta česte i na našoj obali Jadranu. Najčešće nastaju u Velebitskom kanalu i na Novigradskom moru. Pri tom ponekad vjetar nosi sol i desetke kilometara od mjesta nastajanja disperzije.

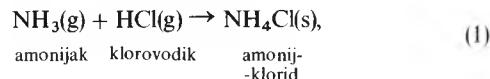
Dim i prašina dosta su česte prirodne pojave (kao što su kozmička prašina, dim i prašina od vulkanskih erupcija, prašina od erozije tla uzvitlana vjetrom), ali su najvećim dijelom neželjene posljedice čovjekova djelovanja. Osobito su razvijene u industrijskim središtima, gdje su najviše uzrokovane onečišćivanjem okoliša otpacima i štetno djeluju posebno na zdravstvo.

i život organizama. Međutim, dimovi i prašine nisu samo spontane, prirodne, odnosno neželjene, umjetno uzrokovane pojave, nego se i namjerno proizvode za neke svrhe.

Nastajanje industrijskih prašina i dimova dispergiranjem popratnja je pojava mnogih tehnoloških operacija i procesa (osobito drobljenja, mljevenja, bušenja, brušenja, preradbe azbesta i materijala u keramičkoj industriji), građevnih i rudarskih radova, te nepotpunog izgaranja. Danas najopasnija prašina koja nastaje dispergiranjem jest radioaktivna prašina od nuklearnih eksplozija.

Kondenzacija kojom nastaju dimovi i prašine može biti analoga kondenziranju pri nastajanju magle. Tako se, npr., mogu dobiti aerosoli kojima je disperzna faza metal djelovanjem električnog luka na taj metal. (Tako nastale pare odmah se kondenziraju i skrućuju čim dospiju u područje okolnih temperatura.)

Osim toga je moguće stvaranje dimova i prašina kondenziranjem kemijskim reakcijama kojima iz plinovitih nastaju čvrsti proizvodi. Analogno kondenzaciji pri nastajanju magle, i te se reakcije mogu zbivati na graničnoj površini struja reaktanata ili unutar cijelog reakcijskog sustava. Jedna od reakcija prve vrste jest



gdje (g) označuje plinsku, a (s) čvrstu fazu reakcijskog sustava što se izlučuje u koloidnim česticama. Gusti aerosol od tih čestica sasvim je neprovidan, pa se ubraja među tvari koje se nazivaju umjetnim maglama.

Jedna od reakcije druge vrste jest, npr., nastajanje monodisperznog koloidnog sumpora iz sumporovodika i sumpor(IV)-oksida pod utjecajem svjetlosti.

Primjena dimova i prašina. Dimovi i umjetne magle upotrebljavaju se i u mirnodopske i u ratne svrhe. Od korisne primjene dima i prašine najvažnija je njihova upotreba u poljoprivredi i u čuvanju hrane.

Tako se dimom od tinjajuće vatre zaštićuju voćnjaci od smrzavice. Pri tom je mehanizam zaštitnog djelovanja u kondenziranju pare na njegovim česticama, zagrijavanju zraka time oslobođenom latentnom toplinom kondenzacije i u izolaciji tla od dodira s hladnjijim slojem atmosfere.

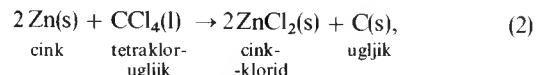
Upotreba različitih dimova u čuvanju hrane poglavito se zasniva na njihovu baktericidnom i insekticidnom djelovanju. (Uz to dimljena hrana ima specifična organoleptička svojstva.) Najvažnije operacije s tog područja jesu konzerviranje hrane dimljenjem (fumigacijom) i čuvanje od štetnika (npr. u skladištima žitarica).

Osim toga neke su prašine zanimljive za poljoprivredu i kao sredstva za uzrokovanje tzv. umjetne kiše, kada kao klice za kondenzaciju vodene pare djeluju čestice srebro-jodida ili kristalići smrznutog ugljik(IV)-oksida raspršeni u dovoljno vlažnu atmosferu.

U ratu se umjetne magle upotrebljavaju za tzv. dimne zavjese radi smanjenja vidljivosti. Te se umjetne magle često upotrebljavaju u kombinaciji s razornim sredstvima, a ponekad i za ljudski organizam nadražujućim sredstvima, takoder u aerosolnoj disperziji.

Obojeni dimovi upotrebljavaju se za signalizaciju. Tako se bojenjem smjesom krizoidina i auramina dobiva žuti, smjesom auramina i indiga zeleni, indigom modri dim, itd.

Dimovi i umjetne magle dobivaju se na više načina, prije svega kemijskim reakcijama. Među ostalim, uz već navedene, to su reakcije sulfatne ili klorsulfonske kiseline sa živim vapnom, izgaranje fosfora te reakcija



kojom nastaje prašina od cink-klorida i ugljika (u toj jednadžbi (I) označuje kapljivitu fazu reakcijskog sustava). Od postupaka kemijskim reakcijama za dobivanje dimova i umjetne magle može poslužiti hidroliza silicija-klorida kositar(IV)-klorida

ili titan(IV)-klorida parom prisutnom u zraku. Takvi se dimovi upotrebljavaju, npr., za tzv. pisanje po nebu u reklamne svrhe. Osim kemijskim reakcijama, dimovi i umjetne magle proizvode se i dispergiranjem, npr. naftne pomoću pregrijane pare.

Štetno djelovanje i suzbijanje dimova i prašina. Dimovi i prašine u prvom redu štetno djeluju na dišne organe. Udisanje aerosola kojima je disperzna faza čvrsta tvar može uzrokovati oštećenja, osobito ranjavanje tih organa, aako je trajno, profesionalne bolesti, npr. pneumokonioze, silikozu, talkozu, azbestozu (zbog djelovanja prašine, odnosno prašine od silicij-oksida, talka, azbesta).

Osim toga, dimovi i prašine iznad industrijskih područja remete ozračivanje atmosfere i tla Sunčevom svjetlošću, osobito nekim dijelovima njena spektra potrebnim za život (ultraljubičastim zrakama).

Stvaranje dimova i prašine u industriji može se ograničiti već izborom tzv. mokrih, namjesto suhih postupaka proizvodnje (npr. mokrog, namjesto suhog mljevenja; v. *Mljevenje*, TE 8, str. 621) pri gradnji postrojenja, odnosno zamjenom suhog postupka mokrim u postrojenjima koja su već u eksploraciji.

U postrojenjima s proizvodnjom nužno povezanom s nastajanjem dimova i prašina zadiljavljivanje i zaprašivanje okoliša sprečava se različito, npr. ispiranjem dispergirane faze vodom, filtracijom, koagulacijom koloidnih čestica tih aerosola ako nisu odviše stabilni, elektrostatskom precipitacijom, ultrazvukom (v. *Čišćenje plinova*, TE 3, str. 115).

Za sprečavanje udisanja za zdravlje štetnih aerosola služe sredstva higijensko-tehničke zaštite, propisana tehnička zaštita na radnom mjestu i u bližem okolišu.

SPREJEVI

U posljednje vrijeme u svakidašnjem govoru pod sprejевima se razumijevaju proizvodi koji omogućuju da se aerosoli i pjene proizvedu vrlo brzo i jednostavno (tzv. pritiskanjem na dugme).

Pobude za dobivanje takvih proizvoda stare su i mnogobrojne, jer odavna postoji potreba što finijeg dispergiranja mnoštva proizvoda u zraku ili drugim plinovima da bi se oni učinili djelotvornijima. To su, npr., maziva, načići, konzervansi, pjene za gašenje požara, baktericidi, herbicidi, insekticidi, sredstva za čišćenje, kozmetička sredstva (osobito dezodoransi, sredstva za njegu tijela, parfemi, v. *Kozmetika*, TE 7, str. 311), sredstva za inhaliranje. Zbog toga se odavna razvijaju metode za postizanje tog cilja. Od tih je bez sumnje najdjelotvorniji i najelegantniji najmladi među njima, postupak raspršivanja supstancije ekspanzijom ukapljenog plina iz doza u kojima su oni zajedno ambalažirani.

Zamisao takvih proizvoda potječe još iz 1899. godine. Opisivao ga je E. Rotheim nizom patentata 1926—1932, a 1933. T. Midgley je patentirao upotrebu fluorouglikovodika kao sredstva za raspršivanje.

Za vrijeme drugoga svjetskog rata L. D. Godhue i W. N. Sullivan dali su odlučujući impuls razvoju sprejeva konstrukcijom tzv. *insekticidnih bombi*. To su već bili aerosolni sprejevi, ali u relativno teškim, debelostjenim čeličnim bocama. Američka vojska ih je već tada uspješno upotrebljavala u borbi protiv insekata.

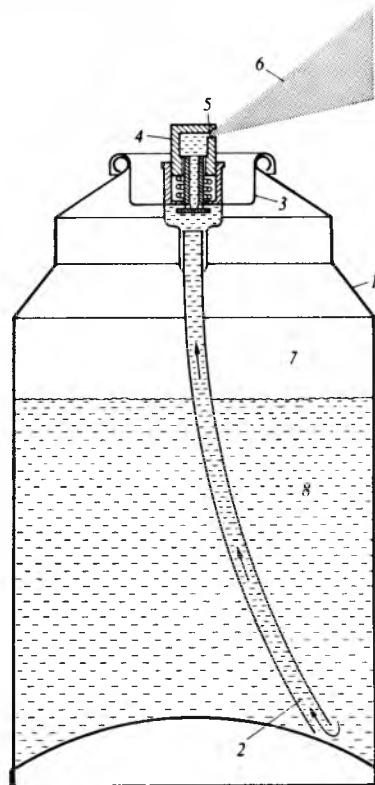
Prvi sprejevi za široku potrošnju pojavili su se 1947. na američkom tržištu. U Evropi se proizvodnja sprejeva počela razvijati početkom pedesetih godina. Kasnije je proizvodnja prikladnih, laganih limenih doza, jeftinih ventila i sredstava za raspršivanje omogućila brz razvoj proizvodnje sprejeva.

Iz široke upotrebe sprejeva dospije je u svakidašnji govor niz pogrešnih termina povezanih s tim proizvodima. Tako se doze za sprejeve nazivaju aerosolnim dozama, ili kratko aerosolima, govori se o aerosolnim proizvodima, aerosolskim ventilima, aerosolskom principu. Osim toga, pojam aerosola pogrešno je proširen i na raspršivanje uopće, pa i na proizvode koji nisu pravi aerosoli. Pod aerosolskom tehnikom danas se u običnom govoru razumijeva sve što se tiče razvoja, proizvodnje i primjene sprejeva.

Princip djelovanja sprejeva raspršivanjem ekspanzijom ukapljenog plina, kakvi se danas pretežno proizvode (sl. 2), vrlo je sličan nekim drugima, već odavna u upotrebi, koji se zasnivaju na istiskivanju kapljevinu iz posuda komprimiranim plinovima (npr. na principu djelovanja sifona za soda-vodu, aparata za gašenje požara). Međutim, princip raspršivanja ekspanzijom ukapljenog plina ima niz prednosti u usporedbi s principom raspršivanja ekspanzijom komprimiranog plina i omogućuje široku primjenu.

Kad se ventil spreja otvoriti pritiskanjem njegove glave (4), plinska faza (7) u dozi ekspandira i time istjeruje kapljevitu fazu (8) kroz uzlavnu cijev (2) i ispusnu sapnicu (5). Čim kapljevita faza spreja dospije u atmosferu, sredstvo za raspršivanje, koje se nalazi u njoj, naglo ekspandira i tako dispergira

djelujuću tvar u mlaz (6) vrlo finih kapljica. To je dispergiranje osobito žestoko kad je sredstvo za dispergiranje ukapljeni plin. Kad se zatvori ventil takva spreja (odizanjem prsta s glave ventila), isparivanjem ukapljenog plina u unutrašnjosti doze brzo se ponovo uspostavlja ravnotežno stanje s jednakim tlakom kao i prije upotrebe. Međutim, u sprejevima s komprimiranim plinovima tlak u dozi postepeno opada s upotrebotom.



Sl. 2. Shema presjeka doze za aerosolni sprej. 1 tlačna posuda, 2 uzlavna cijev, 3 nosač (ventilski tanjur), 4 ventilska glava, 5 ispusna sapnica za raspršivanje, 6 mlaz vrlo finih kapljica, 7 plinska faza, 8 kapljevita faza

Sastav kapljevine sprejeva s ukapljenim plinom u načelu obuhvaća tri komponente: djelujuću tvar, otapalo i sredstvo za raspršivanje. Kad se sve te tvari međusobno miješaju, pa su otopljene jedna u drugoj, kapljevina spreja je homogen (otopina) i sadržaj je spreja dvo fazni sustav (od jedne kapljevite i jedne plinske faze). Međutim, ako se sredstvo za raspršivanje (kad je kapljivo pod uvjetima u dozi) ne miješa, ili se samo djelomično miješa s otopinom djelujuće tvari, odnosno ako je kapljevita faza jedna, ali je u njoj suspendirana neka čvrsta tvar (npr. u tzv. puder-aerosolima), sadržaj je spreja trofazni sustav. Tada se govori o trofaznom aerosolu, koji se, da bi se dobio mlaz jednoličnog sastava, mora promučati prije upotrebe.

Djelujuće tvari koje se raspršuju sprejevima izvanredno su raznovrsne i brojne, a njihov se niz danomice povećava, tako da već danas vrlo teško pregledan. Zbog toga ni klasiranje tih tvari nema svrhe.

Sredstva za raspršivanje najvažnije su komponente za funkciranje sprejeva, a ponekad služe i kao otapala za djelujuće tvari. Redovno su to fluidi s vrelistom ne mnogo nižim od običnih okolnih temperatura, koji su zbog toga pod atmosferskim tlakom plinoviti, ali se dadu razmijerno lako ukapljiti tlačenjem. Zbog sigurnosti u upotrebi sprejeva obično se propisima o tlačnim posudama određuje da ti fluidi smiju biti samo oni kojima je tlak potreban za ukapljivanje na 50 °C manji od 1,2 MPa.

Ipak, time još uvijek ne bi bio previše ograničen izbor tvari za te svrhe. Prema tim propisima kao sredstva za raspršivanje u sprejevima dopuštena je upotreba, npr., nižih alkana, etera, halogenuglikova i halogenuglikovodika (v. *Alifatski ugljikovodici*,

TE 1, str. 194; v. *Eteri*, TE 5, str. 356; v. *Fluor*, TE 5, str. 493). Međutim, drugi zahtjevi, kao što su da sredstva za raspršivanje sprejeva ne budu zapaljiva, da ne tvore eksplozivne smjese sa zrakom, da nisu toksična, da nemaju vonja, da su kemijski i termički stabilna, sve više ograničuju izbor tih sredstava na halogenugliko metanskog reda.

S obzirom na sve te zahtjeve, za sredstva za raspršivanje sprejeva najprikladnije su smjese monofluorotriklorometana (t. k. 23,77 °C), difluordiklorometana (t. k. -29,80 °C) i tetrafluorodikloretana (t. k. 3,64 °C), koji su u trgovini poznati kao frigen 11, frigen 13, odnosno frigen 114. Jedini možda ozbiljni prigovor upotrebi tih spojeva i njihovih smjesa za proizvodnju sprejeva jest pretpostavka da štetno djeluju u stratosferi (v. *Fluor*, TE 5, str. 506).

Miješanjem tih spojeva u različitim omjerima mogu se dobiti sve smjese s tlakovima para od $0\text{--}4,8 \cdot 10^5$ Pa na 20 °C. Najviše se upotrebljavaju smjese frigen 11/12 5050, frigen 11/12 2575 i frigen 12/114 4060. Brojnik i nazivnik razlomka tih oznaka kazuju od kojih je spojeva iz reda frigena sastavljena smjesa, a četveroznamenkasti brojevi u kojemu su postotnom omjeru pomiješani (npr. brojčana oznaka posljednje od navedenih smjesa znači 40% frigena 12 i 60% frigena 114).

Komprimirani plinovi danas se vrlo malo upotrebljavaju za raspršivanje u sprejima. To su još samo ugljik(IV)-oksid i dušik(I)-oksid. Drugi plinovi nisu prikladni za tu svrhu, jer im je topljivost u otapalima djelujućih tvari premalena da bi im koncentracija na ispuštu iz sapnice bila dovoljna za primjereni ekspanzijski učinak.

Otapala djelujućih tvari omogućuju ne samo otapanje tih tvari nego i dobivanje homogene kapljive faze sustava spreja i onda kad zbog premalene polarnosti molekula sredstvo za raspršivanje ne može biti otapalo za te tvari.

Za otapala djelujućih tvari često se upotrebljavaju etanol, izopropanol, dikalorimetan, trikloreten, esteri octene kiseline, glikoleter, ketoni, neki aromatski spojevi (v. *Otapala*). Za otapalo u nekim sprejima, npr. sprejima za dobivanje pjene za brijanje, upotrebljava se i voda.

Međusobno je djelovanje otapala i sredstava za raspršivanje u sprejima složeno i omjer se njihova sadržaja u kapljivini sustava veoma odražava na svojstva tih proizvoda. Među ostalim, u skladu s Raoultovim zakonom (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324), otapala smanjuju tlak zasićene pare sredstva za raspršivanje, pa je dispergiranje na ispusnoj sapnici slabije. Zbog toga su kapljice disperzije koja se dobiva to veće što sprej sadrži više otapala. Kaže se da suhi sprej postaje mokar.

Konstrukcija doza za sprejeve mora biti u skladu s propisima o tlačnim posudama. Među ostalim, tim se propisima ograničuje i volumen tih doza, obično na 1000 cm^3 . Izrađuju se u različitim oblicima od crnog, bijelog i aluminijskog lima, te stakla i umjetnih smola.

Doze sprejeva najčešće su dvodijelne ili trodijelne, sa zavarenim, zalemljenim ili bešavno izvučenim plaštem. Aluminijiske su doze za sprejeve jednodijelne. Dobivaju se izvlačenjem. Za zaštitu od agresivnih sastojaka neke se metalne doze za sprejeve iznutra zaštićuju ličenjem lakovima od fenolnih ili epoksidnih smola.

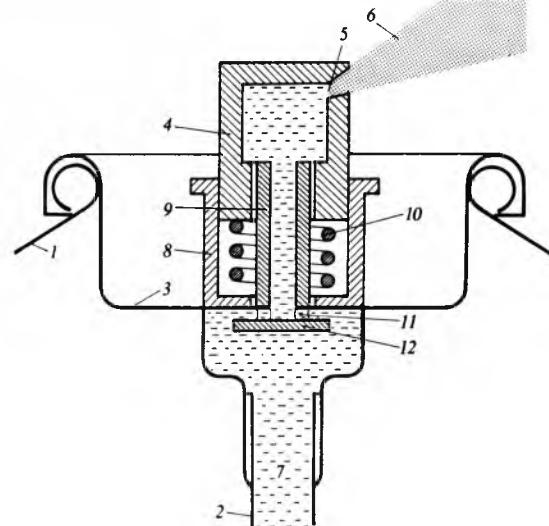
Staklene doze najviše se upotrebljavaju za kozmetičke i farmaceutske aerosolne sprejeve. Proizvode se s oblogom od umjetnih smola ili bez nje. Proizvodnja doza za sprejeve od umjetnih smola još je uvijek u razvojnom stadiju.

Ventili doza za sprejeve moraju biti izrađeni prema principima izradbe preciznih instrumenata, jer o njima potpuno zavisi funkciranje tih proizvoda. Obično su ventili za sprejeve učvršćeni na nosačima (tzv. ventilskim tanjurima) s kojima onda čine posebne sklopove. Ti se sklopovi montiraju na dozna grla nekim strojem koji najprije proširi ventilski tanjur, pa ga upreša pod rub grla. Za dobivanje potpuno nepropusnog spoja ventilskog tanjura s grлом doze potrebno je i brtvenje među njima. Brtve za tu svrhu izrađuju se od materijala kao što su buna, neopren.

Glavni dijelovi ventila za sprejeve (sl. 3) jesu: kućište (8) u koje odozdo ulazi uzlazna cijev (2) za dovod kapljivine (7),

ventilска glava (4) koja je utisnuta u kućište s gornje strane i ima ispusnu sapnicu (5) za raspršivanje, visoki trupac (9) koji je uložen u ventilsku glavu i nosi gumeni zapor (12), te oprugu (10) koja svojim rastezanjem pritišće gumeni zapor o sjedalo, pri čemu otvor (11) biva prekriven, a ventil zatvoren. Pritiskom na ventilsku glavu (4) prema dolje spušta se visoki trupac (9) i gumeni zapor (12), pa kroz oslobođeni otvor (11) prodire pod tlakom kapljive faze do sapnice (5) i raspršuje se u mlaz (6) vrlo finih kapljica aerosola. Propisi obično ne dopuštaju upotrebu ventila za sprejeve bez te opruge.

Ventil za sprej svakako mora biti zaštićen kapom koja štiti od nehotičnog otvaranja i time od gubitka kapljivine iz doze.



Sl. 3. Presjek ventila za aerosolni sprej. 1 tlačna posuda, 2 uzlazna cijev, 3 nosač (ventilski tanjur), 4 ventilска glava, 5 ispusna sapnica za raspršivanje, 6 mlaz vrlo finih kapljica, 7 kapljiva faza, 8 kućište ventila, 9 visoki trupac, 10 opruga, 11 otvor na sjedalu, 12 gumeni zapor

Punjjenje doza ukapljenim plinom može biti hladnim ili tlačnim postupkom. U prvoj se sredstvo za raspršivanje najprije ohladi na -40 do -45 °C i tako kondenzira, a otopina djelujuće tvari prethlađi. Zatim se otvorene doze pune najprije jednom pa drugom komponentom, a onda zatvore ventilom.

Prikladniji je tlačni postupak punjenja. U njemu se u dozne otvore ulijeva samo otopina djelujuće tvari na običnoj temperaturi, pa se onda zatvore ventilom. Zatim se kroz ventil ubrizga sredstvo za raspršivanje iz glave nekog automata za tlačno punjenje. Pri tom se sredstvo za raspršivanje kondenzira u dozi. Zbog toga što su te operacije mnogo jednostavnije i jeftinije, taj je postupak uvelike istisnuo iz upotrebe hladno punjenje.

Proces proizvodnje sprejeva uključuje i ispitivanje svake doze na nepropusnost. To se provodi zagrijavanjem na vodenoj kupelji do postizanja tlaka u dozi koji odgovara stanju na 50 °C. (Pri tom, a i općenito u upotrebi, tlak u dozi ne smije prekoracići 2/3 od ispitnog tlaka.) Dalji je propis za sigurnost u upotrebi sprejeva da na 50 °C smije samo 90% volumena doze biti ispunjeno kapljivom fazom.

Proizvodnja sprejeva u svijetu vrlo je velika. Već početkom sedamdesetih godina vjerojatno je prelazila $5 \cdot 10^9$ doza. U SAD proizvodi se približno polovica, u Evropi (bez istočnih zemalja) približno 35% od toga.

Proizvodnjom sprejeva po stanovniku u Evropi prednjači Švicarska, a slijede je Nizozemska, SR Njemačka, Velika Britanija, Francuska, Norveška, Belgija, Italija i Švedska.

LIT.: R. J. Hartman, Colloid Chemistry. I. Pitman & Sons Ltd., London 1947. — D. Sinclair, Handbook on Aerosols. Washington D. C., 1950. — K. Edelmann, Lehrbuch der Kolloidchemie, Bd. I, II. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962, 1964. — E. Matijević (edit.), Surface and Colloid Science, Vol. 2, 3. Wiley-Interscience, New York-London-Sidney-Toronto 1969/1971.

R. Wolf