

Svetska proizvodnja celuloze danas iznosi ~ 50 Mt, a računa se da će se povećati do godine 1975 na 120 Mt.

LIT.: I. N. Stephenson, Pulp and paper, Manufacture, New York 1950. — A. Guillemonat, Le bois, matière première de la chimie moderne, Paris 1951. — E. Hagglund, Chemistry of wood, New York 1951. — F. Kollmann, Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, Bd. 1, Berlin 1951. — L. E. Wise, E. C. Jahn, Wood chemistry, New York 1952. — E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin, Cellulose and cellulose derivatives, New York 1952/55. — Lensi, La cellulosa e le sue applicazioni industriali, Firenze 1953. — A. J. Stamm, E. E. Harris, Chemical processing of wood, New York 1953. — S. A. Pozovnin, H. H. Shorygina, Химия целлюлозы и ее спутников, Москва 1953. — A. C. Сергеева, Химия древесины и целлюлозы, Москва 1954. — H. Fiedler, Sulfitzellstoff, Heidelberg 1954. — W. Sandermann, Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipzig 1956. — F. Kozmál, Výroba papiera v teorii i praxi. I. Výroba vláknitých papierenských hmôt, Bratislava 1958. — J. Grant, Cellulose pulp and allied products, New York 1959. — J. P. Casey, Pulp and paper, vol. I, New York 1960. — O. Würz, Zellstoff- und Papierherstellung aus Einjahrespflanzen, Darmstadt 1960. — E. Ziegler, Technologie der Holzentrindung, Leipzig 1960. — A. A. Санотницкий, Использование сульфитных целюлоз, Москва 1960. — I. Vilars, Aspects techniques de la fabrication des pâtes et du papier, Paris 1962. — H. Henschel, Chemische Technologie der Zellstoff- und Papierherstellung, Berlin 1962. — C. E. Libby, Pulp and paper science and technology, vol. 1, New York 1962. — H. H. Хукин, Химия древесины и целлюлозы, Москва 1963. — H. H. Хукин, Технология целлюлозы, Москва 1963. — The bleaching of pulp, TAPPI Monograph No. 27, New York 1963. — W. Sandermann, Chemische Holzverwertung, München 1963. — K. W. Britt, Handbook of pulp and paper technology, New York 1964. — С. Г. Жудро, Проектирование предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, Москва 1964. — П. А. Жучков, Процессы сушки в целлюлозно-бумажной промышленности, Москва 1964. — Н. А. Баранов, Технология древесной массы и целлюлозы, Москва 1965. — S. A. Rydholm, Pulping processes, New York 1965. D. Maširević

CELULOZNI DERIVATI, kemijski produkti koji se dobivaju supstitucijom hidroksilnih grupa u molekuli celuloze. Takvim postupkom proizvodi se niz tehnički značajnih celuloznih estera i etera koji se upotrebljavaju kao plastične mase, umjetna vlakna, folije, filmovi, lakovi, ljepila, sredstva za zgušćavanje i eksplozivi. Celulozni derivati topljivi u organskim otapalima bili su, zajedno s kaučukom, prvi industrijski važni visokomolekularni spojevi s termoplastičnim svojstvima. Pred nekoliko decenija znatno su više nego danas služili kao materijal za plastične mase i umjetna vlakna. Danas su takvi produkti (npr. celulozni nitrat, celulozni acetat, etilceluloza) jednim dijelom zamijenjeni sintetskim polimerima. Međutim, u novije vrijeme raste proizvodnja i primjena celuloznih derivata topljivih u vodi, kao što su natrijum-karboksimetil-celuloza, metilceluloza i hidroksietilceluloza.

Tehnički važni esteri i eteri celuloze sastavljeni su od molekula različite veličine i različitog opsega supstitucije te sadrže i znatnu količinu nesupstituiranih hidroksilnih grupa. Mogućnost reagiranja svake pojedine hidroksilne grupe u molekuli celuloze ovisi o njenom položaju u jedinici anhidroglukoze (primarne OH-grupe reaktivnije su od sekundarnih), o prisutnosti susjednih hidroksilnih grupa i o poziciji same molekule u strukturi vlakna. Prosječan broj supstituiranih hidroksilnih grupa u jedinici anhidroglukoze nekog celuloznog derivata naziva se *stupnjem supstitucije* (DS, prema engl. degree of substitution). Budući da jedna anhidroglukoza ima tri hidroksilne grupe koje se mogu supstituirati (jednu primarnu i dvije sekundarne), najviša DS-vrijednost u celuloznim derivatima teorijski iznosi 3. Međutim, potpunu i ravnomjernu supstituciju teško je postići, kako zbog kemijske tako i zbog fizičke strukture vlakna. Brzina reagiranja celuloze ovisi o brzini bubenja vlakna i difundiranja reagensa do pojedinih hidroksilnih grupa; difuzija je brža u amorfnim područjima vlakna, a znatno sporija u kristalnim. Za pravilan tok reakcija važno je da bubenje vlaknaca teče što jednoličnije. Najravnomjernija supstitucija postiže se reakcijom među otopinama; u tom slučaju utjecaj strukture vlakna posve je eliminiran, a raspodjela supstituiranih grupa duž molekule ovisi o slučajnosti i o relativnoj reaktivnosti pojedinih hidroksilnih grupa. Zato se takve »topokemijske« reakcije ne mogu izražavati stehiometrijskim omjerima. Produkte sa DS-vrijednostima ispod 3, koji nisu cijeli brojevi, ne treba prema tome smatrati smjesama celuloze i stehiometrijskih derivata sa DS-vrijednostima 1, 2 ili 3. O stupnju supstitucije ovisi topljivost pojedinih celuloznih derivata u različitim otapalima. Svi tehnički važni celulozni derivati topljivi u organskim otapalima imaju DS-vrijednosti između 2 i 3, a derivati topljivi u vodi mogu pokazivati i niže vrijednosti.

Osim supstituiranja hidroksilnih grupa, pri proizvodnji derivata celuloze dolazi i do depolimerizacije, tj. do smanjenja molekula produkta cijepanjem veze između pojedinih jedinica anhidroglukoze. To se postiže hidrolizom pomoću kiselina, oksidacijom (npr. djelovanjem natrijum-hipoklorita ili natrijum-peroksida),

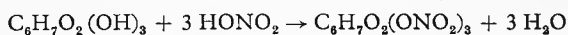
toplinskom razgradnjom, mehaničkom razgradnjom (mljevenjem, ultrazvučnim valovima) ili mikrobiološkom razgradnjom. Veličina molekula celuloznih derivata izražava se *stupnjem polimerizacije* (DP, prema engl. degree of polymerisation). Stupanj polimerizacije odgovara prosječnom broju jedinica anhidroglukoze u molekuli produkta. Od DP-vrijednosti zavisi viskozitet, a i mnoga mehanička svojstva celuloznih derivata, kao vlačna čvrstoća, udarna čvrstoća, otpornost prema savijanju, rasteljivost itd.; stupanj polimerizacije i mehanička svojstva takvih produkata mogu se procijeniti mjerenjem viskoziteta njihovih otopina. Prirodna celuloza ima DP-vrijednost 3500·10 000. Najmanja DP-vrijednost celuloznih derivata koji još mogu služiti kao plastične mase, za vlakna ili filmove, iznosi 50·100. Povišenjem DP-vrijednosti od 100 na 250 mehanička svojstva proizvoda naglo se poboljšavaju. Dalje povišenje (preko 250) dovodi do znatno sporijeg poboljšanja mehaničkih svojstava. Na svojstva celuloznih derivata utječe i distribucija molekula s različitim težinama. Tako npr. prisutnost relativno malenih molekula u produktu određene DP-vrijednosti negativno utječe na njegovu čvrstoću.

CELULOZNI ESTERI

Celulozni nitrat je najznačajniji anorganski ester celuloze. Nije nitrospoj, pa je prema tome pogrešan naziv »nitroceluloza«, pod kojim je također poznat. Prvi je put proizveden 1845 (Schönbein), no u velikim količinama počeo se upotrebljavati kao eksploziv (bezdimni barut) tek u vrijeme Prvog svjetskog rata.

Celulozni nitrat je bijela, vlaknasta, lako zapaljiva masa, d 1,66, netopljiva u vodi i u koncentriranoj sumpornoj kiselini, po strukturi slična nenitriranoj celulozi. Zapaljen odmah izgori žutim plamenom bez razvijanja dima.

Tehnički se celulozni nitrat dobiva nitriranjem celuloze pomoću smjese dušične kiseline, sumporne kiseline i vode, prema jednadžbi:



Opseg nitracije, koji se obično izražava sadržajem dušika, i druga svojstva celuloznog nitrata mogu se podesiti samim sastavom kiselinske smjese i mijenjanjem različitih uvjeta reakcije. Sumporna kiselina u tom procesu ima funkciju vezanja vode, i one koja nastaje reakcijom i one iz dušične kiseline, jer dušična kiselina u vodenoj otopini postoji kao hidrat $HNO_3 \cdot H_2O$. Optimalni molarni omjeri sumporne kiseline, dušične kiseline i vode iznose nakon završene reakcije 2:1:2; u tom slučaju dušična kiselina potpuno je dehidrirana, pa dolazi do maksimalne moguće nitracije. Pri procesu nitracije smjesom sumporne i dušične kiseline također je važno da smjesa kiselina bude sastavljena tako da ne otapa celulozni nitrat, odn. tako da daje produkt željenog stupnja supstitucije i da se odrazi njegova vlaknasta struktura.

Najpoznatiji postupak za dobivanje celuloznog nitrata je postupak firme E. I. du Pont de Nemours & Co. Oko 15 kg celuloze (pamučni lintersi ili bijeljena drvena celuloza) sa < 1% vlage pomiješa se u reaktoru sa oko 800 kg kiselinske smjese koja je prethodno dovedena na određenu temperaturu. Postrojenje ima četiri reaktora, a njihovim pogonom upravlja jedna osoba. Nakon završene nitracije (20·30 minuta) smjesa se ispusti u centrifugu. Tu se brzim postupkom uklanja najveći dio upotrijebljene kiseline i crpe u rezervoar, gdje se dodavanjem koncentrirane kiseline ponovo dovede do koncentracije potrebne za nitriranje. Celulozni nitrat ispusti se kroz dno centrifuge u posebni bazen gdje se miješa s velikom količinom vode i crpe u prostor za pročišćavanje. Za vrijeme centrifugiranja celulozni nitrat nakvašen kiselinama apsorbira vlagu iz zraka, što dovodi do izvjesne denitracije uz razvijanje topline. Zbog toga samo centrifugiranje i potapanje celuloznog nitrata u vodi treba izvoditi brzo. Jedna centrifuga naizmjenice obrađuje produkte iz sva četiri reaktora.

U novije vrijeme sirovi celulozni nitrat ispire se i kontinuiranim protustrujnim postupkom; time postaje nepotrebno potapanje sirovog produkta u vodi, a razmjerno veći dio upotrijebljene kiseline može se ponovo iskorištavati.

Celulozni nitrat vrlo je nestabilan i lako može eksplodirati od udara ili trenja. Eksplozivnost mu se povećava prisutnošću raspadnih produkata koji nastaju ako celulozni nitrat sadrži tragove kiseline, alkalija ili drugih onečišćenja. Stoga je za tehničku primjenu

naročito važno dobiti što stabilniji produkt, koji neće sadržavati ni otpušteni kiseline. Kiseloj produktu može potjecati od nepotpuno ispranih kiselina upotrijebljenih za nitriranje, od minimalnih količina nastalog sulfatnog estera celuloze, od estera dušikaste kiseline ili od onečišćenja nitriranim neceluloznim ugljikohidratima. Stabilizacija celuloznog nitrata vrši se višekratnim kuhanjem u vrlo razrijeđenoj smjesi kiselina, a između dva kuhanja produkt se ispire vodom; time se hidroliziraju sulfatni esteri celuloze. Iza toga produkt se još natapa ili kuha u razrijeđenoj otopini natrijum-karbonata da bi se uklonili tragovi slobodnih kiselina. Radi neutralizacije kiselina ili dušikovih oksida koje bi produkt mogao otpustiti dodaju se stabilizatori, osobito produktima sa višim sadržajem dušika. Po potrebi celulozni nitrat se još i bijeli kalijum-permanganatom ili natrijum-hipokloritom, na sličan način kao i celuloza. Budući da je opasno čuvati ga i transportirati u suhom stanju, celulozni nitrat redovno dolazi u promet nakvašen vodom ili alkoholom (obično ~ 35% alkohola).

Stupanj supstitucije i stupanj polimerizacije celuloznog nitrata za različite tehničke svrhe mogu znatno varirati, pa se ta svojstva reguliraju u samom procesu proizvodnje prema namjeni produkta. Stupanj supstitucije celuloznog nitrata izražava se procentnim sadržajem dušika: supstitucija svih triju hidroksilnih grupa odgovarala bi sadržaju dušika 14,14%, dviju OH-grupa sadržaju 11,1% N, a jedne OH-grupe sadržaju 6,8% N. Maksimalnu nitraciju, odgovarajući trinitratu $[C_6H_7O(ONO_2)_3O]_n$, nije moguće postići; komercijalni produkt sa najvišim stupnjem supstitucije sadrži 13,4% dušika. Stupanj polimerizacije različitih vrsta celuloznog nitrata može se kretati od 150-300 sve do 1000-2000. Željeni viskozitet produkta može se postići upotrebom celuloze odgovarajućeg viskoziteta ili mijenjanjem uvjeta reakcije (trajanja i temperature nitracije). U proizvodnji nitroceluloze za eksplozive treba nastojati da se izbjegne depolimerizacija. Međutim, za dobivanje celuloznog nitrata niskog viskoziteta (koji služi u industriji lakova i sačinjava najveći dio ukupne proizvodnje) potrebno je smjesu celuloznog nitrata zakiseljenu vodom podvrći digestiji pri visokoj temperaturi i pritisku.

Različite vrste celuloznog nitrata znatno se razlikuju po topljivosti u različitim otapalima. Univerzalno otapalo za sve tipove celuloznog nitrata je aceton. Najvažnije karakteristike pojedinih komercijalnih vrsta celuloznog nitrata prikazane su na tablici 1.

Tablica 1
KOMERCIJALNE VRSTE CELULOZNOG NITRATA

% dušika	DS	Otapala	Razređivači	Primjena
10,9-11,2 11,3-11,7	1,9-2,0 2,1-2,2	etanol metanol, etanol etil-acetat	etanol, n-butanol alifatski ugljikovodici	Plastične mase Umjetna vlakna, filmovi
11,8-12,2	2,2-2,3	amil-acetat, aceton		Lakovi, eksplozivi
12,5-13,5	2,4-2,6	aceton		Eksplozivi, bezdimni barut

Mnoge organske tvari izazivaju bubenje i želatiniranje celuloznog nitrata uz stvaranje plastičnih produkata različite konzistencije, sve do tvrde termoplastične mase. Tako se iz kamfora i celuloznog nitrata u alkoholnoj otopini dobiva celulozoid. Dugo se vremena celulozni nitrat ubrajao među najvažnije sirovine za proizvodnju plastičnih masa; danas mu je upotreba prilično ograničena. Ne primjenjuje se više ni u proizvodnji umjetne svile, a u industriji fotografskih filmova i filmskih vrpca zamijenjen je nezapaljivim celuloznim acetatom. Danas je najvažnija primjena celuloznih nitrata u industriji lakova (kolodijum), bezdimnog baruta i eksploziva za pokretanje projektila i raketa (pirosilin). (V. Lakovi i Eksplozivi.)

Celulozni sulfat je od svih celuloznih derivata najlakše topljiv u vodi (kao natrijumska sol). Dobiva se iz celuloze i koncentrirane sumporne kiseline ili iz celuloze i klorsulfonske kiseline u prisutnosti piridina. Djeluje na sprečavanje koagulacije krvi, slično heparinu, no zbog jake toksičnosti ne upotrebljava se u medicini. Nema tehničke primjene.

Celulozni acetat (acetylceluloza) tehnički je najvažniji derivat celuloze iz niza estera koji se mogu prirediti esterifikacijom celuloze organskim kiselinama. Prvi put je proizveden 1865 (Schützen-

berger). Temelji današnje industrije celuloznog acetata postavljeni su početkom XX st., kad je primarni, teško topljivi triacetat uspješno hidrolizom prevesti u sekundarni acetat lako topljiv u acetonu (Miles, Eichengrün i Becker, 1904).

Celulozni acetat je bijela masa bez mirisa i okusa, d 1,28-1,32. Dobiva se djelovanjem octenog anhidrida na celulozu u prikladnom otapalu, u prisutnosti katalizatora (najčešće sumporne kiseline, rjeđe cink-klorida). Kao otapalo upotrebljava se najviše octena kiselina, zatim metilen-klorid, a rjeđe etilen-klorid ili kloroform. Sumporna kiselina solvatira hidroksilne grupe celuloze i omogućuje djelovanje reagensa, pa prema tome nije katalizator procesa u doslovnom značenju. Produkt te reakcije naziva se primarni celulozni acetat ili triacetat, iako se po stupnju supstitucije (2,8) i sadržaju acetila (43,5%) tek približuje trisupstitucijskom derivatu $[C_6H_7O_5(COCH_3)_3]_n$. Produkti s nižim stupnjem supstitucije ne mogu se prirediti direktnom esterifikacijom, jer se ravnomjerna supstitucija OH-grupa može dobiti samo uz uvjet da produkt bude potpuno topljiv u smjesi za esterifikaciju, što se postiže tek u proizvodnji triacetata. Zbog toga se acetylceluloze s DS-vrijednostima 2,0-2,6 (sekundarni celulozni acetati) dobivaju iz primarnog acetata reakcijom obrnutom od esterifikacije, tj. djelomičnom saponifikacijom otopine triacetata. Sekundarni acetati (ili hidrocelulozni acetati) lako su topljivi u acetonu i u smjesama acetona s alkoholom.

U proizvodnji celuloznih acetata najprije je potrebno osušenu celulozu (bijeljene pamučne linterse) jednolično nakvasiti ledenom octenom kiselinom (u kojoj može biti otopljen i neki katalizator procesa esterifikacije) i ostaviti da stoji pri sobnoj temperaturi 15 minuta do nekoliko sati; time se povećava permeabilnost celuloze pa smjesa za acetyliranje lakše prodire u vlakno. Bez prethodnog natapanja acetyliranje traje predugo, a dobiveni produkti sadrže i neotopljenih vlakana, pa se smatraju manje vrijednim za tehničku primjenu. Acetyliranje se najčešće vrši smjesom octenog anhidrida, ledene octene kiseline i sumporne kiseline. Na 100 dijelova celuloze dolazi 260-300 dijelova anhidrida octene kiseline. Pri reakciji ne nastaje odmah čisti triacetat, već tzv. »sulfoacetat«, tj. mješoviti sulfatni i acetatni ester celuloze, koji tek pri procesu hidrolize prelazi u čisti acetat. Sama reakcija, u kojoj uz esterifikaciju nastaje i razgradnja molekule celuloze, izrazito je egzotermna. Da bi se dobio produkt željenog viskoziteta, važno je održavati određenu temperaturu (intenzivnim hlađenjem) te pratiti početnu brzinu i ukupno trajanje reakcije. Acetyliranje obično počinje na temperaturi između 0 i 15 °C. Polučvrsta masa, natopljena smjesom za acetyliranje, prelazi pri temperaturi od 25 do 35 °C postepeno u veoma gustu ljepljivu tekućinu. Proces je dovršen kad produkt više ne sadrži vlaknaca i kad je postignut željeni viskozitet; stoga se, ako je pri dovršenom otapanju vlaknaca viskozitet još previsok, depolimerizacija može nastaviti. Acetyliranje traje ukupno 4-8 sati; prekida se dodatkom vode, pri čemu se preostali octeni anhidrid prevede u octenu kiselinu.

Reaktori u kojima se izvodi acetyliranje treba da budu građeni čvrsto, jer je smjesa veoma gusta i viskozna; s druge strane ne smiju biti preveliki, jer je masu potrebno jednolično hladiti zbog oslobodene topline i za vrijeme procesa strogo kontrolirati temperaturu. Zato reaktori za postupak s octenom kiselinom kao otapalom ne mogu odjednom raditi sa više od 100-300 kg celuloze. Međutim, u procesu s metilen-kloridom mogu se odjednom acetylirati znatno veće količine (do 3500 kg celuloze), jer se u tom postupku oslobodena toplina troši povratnim isparavanjem metilen-klorida. Takvo acetyliranje vrši se u horizontalno položenim cilindrima, zapremine 10-40 m³, od specijalne bronce ili nerđajućeg čelika, s lopatama za miješanje na horizontalnoj osovini.

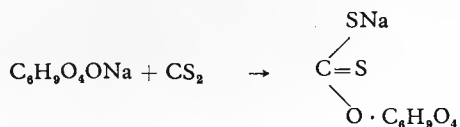
Iza dovršenog acetyliranja pristupa se hidrolizi (djelomičnoj saponifikaciji) dobivenog triacetata. Hidroliza se obavlja uz ponovno dodavanje određene količine sumporne kiseline, na temperaturi 40-60 °C, u istoj aparaturi kao i acetyliranje ili u posebnim hidrolizatorima koji su građeni od sličnog materijala kao i reaktori, a imaju miješalice na vertikalnoj osovini. Brzina hidrolize može se podesiti reguliranjem temperature i omjera sumporna kiselina: voda, te se, uz različito trajanje samog procesa, mogu proizvesti sekundarni acetati određenih fizičkih i kemijskih svojstava. Karakteristična svojstva celuloznih acetata jesu viskozitet (koji ovisi o stupnju polimerizacije) i topljivost (koja ovisi o stupnju supsti-

tucije). Kad se uz pomoć kontrolnih testova topljivosti utvrdi da je produkt hidroliziran do željenog stupnja supstitucije, proces se zaustavi neutraliziranjem slobodne sumporne kiseline pomoću natrijum-acetata. Zatim se acetat taloži uz dodatak vode i uz snažno mućkanje s viškom razrijeđene octene kiseline. Nakon toga se iz svježe istaloženog sekundarnog celuloznog acetata (u obliku flokula) ispiranjem vodom uklone posljednji tragovi kiseline, što je osobito važno za dobivanje stabilnog produkta; najmanji tragovi kiseline mogu katalitički djelovati na razgradnju celuloznog acetata. Produkt se može stabilizirati i dodatkom magnezijum-iona, čime se smanjuje koncentracija sulfatnih iona u otopini. Obradivanjem sekundarnog celuloznog acetata kuhanjem s vodom koja može biti slabo zakiseljena hidroliziraju se i zaostale esterski vezane sulfatne grupe koje su u molekulu uvedene za vrijeme acetiliranja. Produkt se na kraju suši u vakuumu do sadržaja vlage 1...3%.

Rentabilnost proizvodnje celuloznog acetata ovisi umnogome o regeneriranju upotrijebljene octene kiseline za ponovnu upotrebu. Smjesa tekućina upotrijebljenih za ispiranje, koja sadrži 18...20% octene kiseline, isparavanjem i destilacijom prevede se u 95...98%-tnu octenu kiselinu, koja se može ponovo upotrijebiti.

Celulozni acetati upotrebljavaju se za proizvodnju umjetne svile (acetatne svile) i, uz dodatak omekšivača, za izradu fotografskih filmova, lakova, folija, magnetofonskih vrpca i plastičnih masa od kojih se izrađuju mnogi predmeti široke potrošnje. Služe i za izolaciju električkih kablova, za impregniranje tkanina, papira itd. U mnogim primjenama danas ih, međutim, zamjenjuju plastične mase od jeftinijih sintetskih polimera (polistirena, polietilena). (V. Lakovi, *Plastične mase, Vlakna umjetna.*)

Celulozni ksantogenat je ester celuloze koji se dobiva djelovanjem ugljik-disulfida na alkalnu celulozu:



Ne proizvodi se kao kemikalija za trgovinu, već je njegova otopina u lužini, zvana *viskoza*, međuproizvod u proizvodnji umjetnih vlakana i folija od regenerirane celuloze (v. *Vlakna, umjetna*).

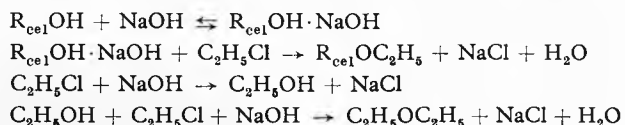
Mješoviti esteri celuloze dobivaju sve veće tehničko značenje jer su otporniji prema vlazi od acetilceluloze, a bolje se miješaju s različitim omekšivačima. Najvažniji mješoviti celulozni esteri jesu *celulozni acetat-propionat* i *acetat-butirat*. Pripremaju se esterifikacijom celuloze smjesom odgovarajućih kiselinskih anhidrida, sličnim postupkom kao i celulozni acetat. Budući da propionski i butirni anhidrid sporije difundiraju i reagiraju od octenog, treba da im je koncentracija u postupku proizvodnje veća od koncentracije octenog anhidrida. Produkti esterifikacije celuloze s višim masnim kiselinama općenito su mekši i imaju niže talište nego celulozni acetat. Međutim, teže ih je proizvesti, pa su znatno skuplji od acetilceluloze. Već prema broju ostataka pojedinih kiselina u molekulama ovih estera dobivaju se produkti različitih svojstava. Povišenjem sadržaja acetila raste talište i vlačna čvrstoća produkta. Kod acetil-butirilceluloze povišenjem količine butirila i nesupstituiranih hidroksila produkti postaju elastičniji i lakše se miješaju s omekšivačima. Veći broj nesupstituiranih hidroksila pospešuje topljivost u polarnim otapalima, a povišenje sadržaja butirila proširuje topljivost i smanjuje gustoću produkta. Acetil-propilceluloza i acetil-butirilceluloza primjenjuju se u proizvodnji plastičnih masa, filmova i lakova (v. *Lakovi, Plastične mase*). *Celulozni acetat-falcat* upotrebljava se za prevlačenje tableta koje treba da se otope tek u crijevima, jer je teško topljiv u kiselom želučanom soku, a lakše u alkalnom medijumu crijeva. Služi i u fotografskoj tehnici. *Celulozni acetat-sulfat* dobiva se obradivanjem celuloze otopinom $NaHSO_4$ i octenog anhidrida u octenoj kiselini. Sulfatni DS produkta iznosi 0,6...0,9 a acetatni DS 1,6...1,8. Ima termoplastična svojstva i dolazi u trgovinu pod nazivom Sulfacel. Proizveden je tek nedavno i još nema šire primjene.

CELULOZNI ETERI

Etilceluloza je žućkastobijeli amorfni prah ili zrnata masa bez mirisa, netopljiva u vodi, alkalijama i kiselinama, DS 2,2...2,55 (što odgovara 44...49% etoksila), d 1,14, n_D^{20} 1,47. Mekša je od ace-

tilceluloze, ima niže talište i otpornija je prema alkalijama. Nezapaljiva je i ne mijenja svojstva dužim stajanjem. Topljivost u organskim otapalima ovisi o stupnju supstitucije etilceluloze. Najobičniji komercijalni produkti otapaju se u octenom esteru, butil-acetatu, acetonu, benzenu i toluenu. Termoplastični materijali od etilceluloze veoma su čvrsti i zadržavaju elastičnost i nakon većih promjena temperature. Etilceluloza se miješa s mnogim smolama i omekšivačima i po svojstvima je slična acetil-butirilcelulozi.

Etilceluloza se tehnički proizvodi iz alkalne celuloze i etilklorida. Alkalna celuloza dobiva se kvašenjem celuloze vodenom otopinom natrijum-hidroksida. Time celuloza nabubri pa hidroksilne grupe postaju lakše dostupne reakciji. Kemijski sastav alkalne celuloze nije posve jasan; čini se da ovisi o više faktora, osobito o koncentraciji NaOH. U postupku proizvodnje etilceluloze ($R_{cel}OC_2H_5$) iz celuloze ($R_{cel}OH$), nastaju ove reakcije:



Pamučna ili drvena celuloza jednolično se nakvase koncentriranom otopinom natrijum-hidroksida. Koncentracija NaOH treba da je po mogućnosti što veća: time se povećava brzina i sam opseg etiliranja, a ujedno se smanjuje sporedna reakcija, tj. hidroliza etilklorida do etanola i do stvaranja etera. Obično se upotrebljava 50%-tna NaOH ili (uz zagrijavanje) lužina još veće koncentracije. U nekim postupcima dodaje se i čvrsti NaOH da bi se koncentracija lužine u toku procesa održala što višom. U postupku I. G. na 110 kg celuloze dolazi 1200 kg 50%tne NaOH. Smjesa se gnječi 3...4 sata i nakon »sazrijevanja« izmiješa se sa 420 kg etilklorida. Etiliranje se vrši u poniklimim autoklavima, ispočetka na 90 °C, a kasnije se temperatura postepeno povisuje sve do 150 °C. Za vrijeme procesa, koji traje 12 sati, pritisak u autoklavu penje se na 20...25 atm, a pri kraju, zbog smanjene količine etilklorida, spušta se na 12 atm. Po dovršenom etiliranju pritisak u autoklavu postepeno se smanji otvaranjem ispušnog ventila, nakon čega se preko hladila predestiliraju hlapljiva otapala (etil-klorid, etanol, eter). Na kraju se vodena faza (NaOH i NaCl) odvoje filtracijom, a etilceluloza, zaostala u obliku zrnatog taloga, čisti se na vakuum-filtru višekratnim ispiranjem vodom i suši na 70...80 °C. Radi zaštite od oksidacije uklanjaju se iz produkta metalna onečišćenja i dodaju antioksidansi, npr. difenilamin. Od 110 kg celuloze dobije se u spomenutom postupku 137...140 kg etilceluloze. Sporedni produkti procesa, etanol i eter, prevedu se ponovo u etilklorid grijanjem sa HCl uz prisustvo cink-klorida kao katalizatora. Smjesa se prije etiliranja može razrijediti organskim otapalima (benzenom, toluenom) u kojima se kasnije otapa finalni produkt. Time se općenito usporava reakcija etiliranja, ali se ujedno usporava i hidroliza etilklorida.

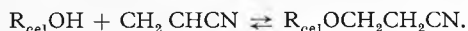
Glavna je poteškoća u postupku proizvodnje etilceluloze teška topljivost etilklorida u lužnato-vodenoj fazi u početnom stadiju procesa i teška topljivost NaOH u organskim otapalima, tj. u smjesi koja se stvara pri kraju procesa. U početku etiliranja, lužinom nabubrena celuloza olakšava reagiranje OH-grupa. Prvi, nisko supstituirani produkti etiliranja (DS 0,8...1,2) topljivi su u hladnoj vodi, a netopljivi u vrućoj. Kako se proces odvija na povišenoj temperaturi, početni reakcijski produkt ostaje još neotopljen i vlaknast. Produženjem etiliranja (DS 1,5...2,0) produkt postaje topljiv u etanolu i eteru (koji se stvaraju kao sporedni produkti u toj fazi). U tom stadiju smjesu treba snažno mućkati da bi proces tekao jednolično. Sa DS 2,5 produkt se dobro otapa u organskim otapalima (uključivši i etilklorid) i hidrofoban je, te istjeruje NaOH iz organske faze. Na kraju reakcije nastaje emulzija: otopina etilceluloze u etilkloridu, etanolu i eteru emulgirana je u vodenoj fazi (otopini NaOH i NaCl). Sam postupak troši razmjerno mnogo etilklorida jer se na svaki dio etilklorida upotrijebljen na reakciju s celulozom utroše 2...3 dijela etilklorida koji daju etanol i eter. Manje etilklorida troši se ako se NaOH dodaje postepeno ili ako se reakcijska smjesa prethodno razrijedi benzenom.

Stupanj supstitucije regulira se u toku procesa uzimanjem odgovarajućih proporcija lužine i etilklorida i podešavanjem tempe-

rate reakcije. Molarni omjer $C_2H_5Cl : NaOH$ ne smije biti iznad 1 ; u tom bi slučaju reakcijska smjesa mogla postati kisela zbog hidrolize suviška klorida, što bi moglo dovesti do razgradnje etilceluloze. Produkt željenog viskoziteta dobiva se upotrebom celuloze određenog stupnja polimerizacije. Viskozitet etilceluloze može se po potrebi još smanjiti procesom »sazrijevanja«, tj. time što se prije samog etiliranja alkalna celuloza oksidira miješanjem u prisutnosti zraka, a temperatura i trajanje miješanja reguliraju se prema potrebi. Depolimerizacija se može obavljati i kasnije, za vrijeme samog etiliranja, tako da se količina zraka u autoklavu regulira ventilom.

Upotreba etilceluloze danas je veoma široka i raznovrsna. Zbog svoje čvrstoće, rastezljivosti, termoplastičnosti, otpornosti prema otapalima i drugim kemikalijama, prema vlazi i promjenama temperature, etilceluloza ima veliku primjenu u industriji plastičnih masa, lakova, ljepila i zaštitnih prevlaka za različite materijale (v. *Plastične mase, Lakovi, Ljepila*).

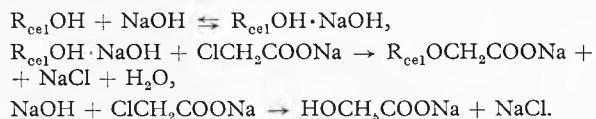
Cijanoetilceluloza se počela proizvoditi u USA i u Njemačkoj u vrijeme Drugoga svjetskog rata iz celuloze i akrilonitrila. U prisutnosti razrijeđene otopine natrijum-hidroksida reakcija teče ovako:



Već prema opsegu supstitucije mogu se dobiti različiti produkti topljivi u alkalijama, u vodi ili u organskim otapalima. Visokosupstituirani produkt, tricijanoetilceluloza, dobiva se prema postupku firme Du Pont tako da se celuloza sa srednjom DP-vrijednošću 350–400 najprije nakvasi 2%tnom NaOH te višak tekućine istisne centrifugiranjem. Zatim se doda veliki suvišak akrilonitrila (1 : 17) i zagrije do temperature koja odgovara povratnom isparavanju otapala. Nakon 30 min dobivena tekućina ohladi se do 50 °C, taloži dodatkom 50%tnog etanola i dobiveni talog ispire vodom. Tako se dobije tricijanoetilceluloza sa 13,1% dušika u obliku bijele pahuljaste mase topljive u acetonu, akrilonitrilu, dimetilformamidu i piridinu. Visokosupstituirane cijanoetilceluloze (DS 2,6–2,8) zbog visoke dielektričke konstante (10–12) i niskog faktora rasipanja (0,02) služe u elektrotehnici (npr. kao kalupi za fosfor u luminescentnim lampama). Tehnički su značajni i produkti s niskim stupnjem supstitucije. Cijanoetilirana drvena celuloza sa DS 0,2 upotrebljava se za izolacijske papire za transformatore; takvi su papiri stabilni prema visokim temperaturama. Pamučna pređa ili tkanina, cijanoetilirana do DS ~ 0,5, ima veću otpornost prema djelovanju mikroorganizama, topline, kiseline ili trenja, a prikladnija je za bojadisanje od običnog pamuka.

Benzilceluloza se priređuje višestrukim miješanjem alkalne celuloze s benzilchloridom na povišenoj temperaturi u posebnim autoklavima. Na kraju se benzilceluloza odvoji od vodeno-lužnate faze otapanjem u benzilalkoholu i u dibenzileteru koji nastaju kao sporedni produkti reakcije; iz te otopine taloži se dodatkom metanola na sobnoj temperaturi, ispire metanolom od ostataka benzilalkohola i dibenziletera i suši na 70 °C. Produkt dolazi u promet u obliku bijelog ili žućkastog praha, d 1,20–1,22; otapa se u etilacetatu, butilacetatu, cikloheksanonu, metilenkloridu i u smjesama od 90% aromatičnih ugljikovodika i 10% nižih alkohola. Na svjetlu je nestabilan i požuti. Upotrebljava se u proizvodnji različitih vrsta lakova (v. *Lakovi*).

Karboksimetilceluloza (celulozni glukolat) je najznačajniji spoj među celuloznim eterima topljivim u vodi. U promet dolazi u obliku natrijumske soli celuloza-glukolne kiseline. Natrijum-karboksimetilceluloza je bijela masa bez mirisa i okusa, koloidno topljiva u vodi kad joj je DS iznad 0,4. Tehnički se iskorištavaju produkti sa DS od 0,4 do 1,4, a najviše produkti sa DS od 0,7 do 0,8 (d 1,59, n_D^{20} 1,515). Natrijum-karboksimetilceluloza se dobiva iz alkalne celuloze i natrijum-kloracetata, pri čemu ujedno natrijum-kloracetat prelazi u natrijum-glukolat:



U postupku firme Du Pont sulfatna drvena celuloza kvasi se 1 sat sa 30% NaOH (1 : 10), višak lužine istisne i smjesa usitnjava i mrvi uz dodatak natrijum-kloracetata. Nakon 13 sati dobiva se

produkt topljiv u vodi, koji se još ispire 70%tnim metanolom. Natrijum-kloracetat dodaje se bilo u substanciji bilo u otopini, a neki postupci upotrebljavaju slobodnu kloroctenu kiselinu, uz naknadni dodatak lužine radi neutralizacije. Natrijum-karboksimetilceluloza s vodom nabubri stvarajući najprije gel, a daljnjim dodavanjem vode prelazi postepeno u gel-otopinu i u sol-otopinu. Te su koloidne otopine stabilne i ne mijenjaju se ni kuhanjem ni smrzavanjem. Dodatkom kiseline (ispod pH 3) odvaja se iz otopine bijeli pahuljasti talog karboksimetilceluloze.

Natrijum-karboksimetilceluloza upotrebljava se, jednako kao i ostali celulozni eteri topljivi u vodi, u različitim granama industrije namjesto škroba, dekstrina, želatine ili biljnih guma i sluzi. Glavna joj je prednost pred spomenutim prirodnim produktima manja osjetljivost prema mikroorganizmima. Zbog svojstva da sprečava ponovno deponiranje nečistoća na tkaninama, natrijum-karboksimetilceluloza se upotrebljava kao dodatak detergentima (2%). Osobito mnogo služi kao ljepilo u industriji papira i tekstila. Budući da je fiziološki inertna i neutrovalna, upotrebljava se kao sredstvo za vezanje, emulgiranje, suspendiranje ili zgušnjavanje u industriji živežnih namirnica, lijekova i u kozmetici (tzv. celulozna guma). Služi i kao dodatak isplaci u dubinskom bušenju na naftu i plin. Kao 6%tna otopina, uz dodatak borne ili benzojeve kiseline, upotrebljava se za konzerviranje jaja. Služi i u keramici. U USA je 1961 proizvedeno 48 milijuna funti natrijum-karboksimetilceluloze (v. *Ljepila, Emulgatori*).

Otopinu natrijum-karboksimetilceluloze talože metalni ioni stvarajući soli. Zbog toga se u novije vrijeme u proizvodnji tekućih detergenata i laštila za metale upotrebljavaju produkti u kojima je karboksimetilna grupa djelomično zamijenjena hidroksilnom (natrijum-karboksimetil-hidroksietil-celuloza).

Hidroksietilceluloza je bijela ili bezbojna masa bez mirisa. U promet dolazi u dva oblika: kao produkt niske supstitucije, netopljiv u vodi, i kao tehnički značajniji u vodi topljivi produkt visokog stupnja supstitucije (DS 2,0–2,5, d 1,23, n_D^{20} 1,51). Ovaj posljednji dobiva se iz alkalne celuloze i etilenoksida u prisutnosti izopropilnog alkohola, tercijarnog butilnog alkohola ili acetona. Upotrebljava se kao sredstvo za zgušnjavanje i kao sastavni dio ljepljivih papira. Dodaje se i portland-cementima za sprečavanje gubitka vode. Služi također kao zaštitni koloid u emulzijskoj polimerizaciji vinilnog acetata i njegovih kopolimera.

Metilceluloza se dobiva djelovanjem dimetilsulfata (na 50 °C) ili metilklorida (pod pritiskom) na alkalnu celulozu. Uz metiliranje dolazi ujedno i do slabije ili jače depolimerizacije celuloze, pa tako mogu nastati produkti različitog viskoziteta. Postoje i metilceluloze s različitim stupnjem supstitucije, od 0,1 do 2,8. U tehnici se najviše iskorištava produkt sa DS 1,6–2,0. Taj je bijela masa bez mirisa i okusa koja se može dispergirati u hladnoj vodi ako se prethodno natopi vrućom vodom, d 1,29, t. t. 290–350 °C, n_D^{20} 1,49. Vodena otopina grijanjem postaje viskozna i prelazi u gel. Metilceluloza često dolazi u promet pomiješana s hidroksietilcelulozom ili s mješovitim celuloznim esterima u obliku čvrstih vlaknastih masa topljivih u vodi ili pasta različitog viskoziteta i konzistencije; takvi produkti služe kao zamjena za arapsku gumu ili tragantnu gumu. Upotrebljava se mnogo i u kozmetici (dodaje se kremama, depilatorima, zubnim pastama, sapunima), također u medicini (purgativ), u farmaciji za galerte i kapsule (mjesto želatinskih). Sastavni je dio mnogih detergenata, ljepila i sredstava za vezanje boja (Glutolin, Glutofix). Služi i u proizvodnji olovaka (Coloresin).

Etilhidroksietilceluloza dolazi na tržište pod imenom Modocoll i Ethulose kao granule bez mirisa i nečiste bijele boje. Ima svojstva donekle slična svojstvima u vodi topljive metilceluloze ali se lakše otapa u vodi (i bez prethodnog impregniranja toplom vodom), topljiva je i u alkoholu, a pod razmjerno blagim uvjetima može se reagentima koji stvaraju poprečne veze prevesti u netopljivo stanje. Proizvodi se s različitim viskozitetima 2%ne vodene otopine na 20 °C, od 50 do 12 000 cP, djelovanjem etilklorida i etilenoksida na alkalnu celulozu. Može se upotrijebiti kao sredstvo za emulgiranje, zgušnjavanje, stabiliziranje i dispergiranje plastifikatora, za zgušnjavanje i suspendiranje u polivinilacetatnim i akrilnim bojama, kao vezivo za jezgre ljevačkih kalupa, itd.

OKSICELULOZA

Dušik-tetroksidom celuloza se na vrlo specifičan način oksidira, tj. jedino primarna hidroksimetilna grupa na mjestu 6 (v. str. 564) oksidira se na karboksilnu, te od celuloze nastaju celuronske kiseline. Takve kiseline imaju još vlaknastu strukturu i posjeduju posebno svojstvo da zaustavljaju krvarenje, pa se u USA od njih pravi sterilni zavojni materijal (Oxycel, Hemo-Pak). Tako dobivena oksiceluloza ima i svojstvo izmjenjivača za alkalioide. Budući da ima sličnu strukturu kao pektin, možda će se moći primijeniti na područjima gdje se dosad upotrebljavao samo pektin (industrija prehrambenih proizvoda, farmacija).

LIT: E. C. Worden, Technology of cellulose ethers, Milbourn 1930. — O. Faust, Celluloseverbindungen, Berlin 1935. — G. Champetier, Dérivés cellulosiques, Paris 1947. — V. Stannet, Cellulose acetate plastics, London 1950. — K. Fabel, Nitrocellulose, Herstellung und Eigenschaften, Stuttgart 1955. — O. Wurz, Celluloseäther, Darmstadt 1960. — E. D. Klug, Cellulose derivatives, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, New York 1964. (V. i Celuloza.)
Lj. Grlić

CEMENTI, u vodi netopljiva hidraulička građevinska veziva, tj. veziva koja pomiješana s vodom očvršćavaju i stvrđnjavaju na zraku ili pod vodom i prelaze u čvrsto, kamenito stanje pa na taj način mogu povezati kameni agregat u jednu cjelinu: malter (mort) ili beton. Cementi se sastoje u suštini od spojeva kalcijum-oksida s oksidima silicijuma, aluminijuma i željeza, koji spojevi nastaju žarenjem homogene sirovinske smjese najmanje do temperature sinterovanja.

Hidraulička veziva bila su poznata već u starom vijeku, a naročito su ih usavršili Rimljani, koji su ih proizvodili miješanjem vulkanskih pepela, pucolana (nazvanih po mjestu Puteoli ispod Vezuva), trasa (trahitnog tufa s područja Rajne) ili usitnjene opeke s gašenim vapnom. Riječ *mentum* ili *caementum* (od *caementum*) potječe od lat. glagola *caedere* (*lapidem*) = lomiti (kamen) i označavala je prvobitno lomljeni ili klesani zidarski kamen, kasnije je dobila značenje maltera i zidne žbuke, a tek od najnovijeg vremena označava samo vezivo. Moderni cementi počeli su se proizvoditi početkom XIX st. u Engleskoj pečenjem vapnenca i gline i mljevenjem pečnog produkta, cementnog klinkera, u prah. Naziv portland-cement spominje se prvi put 1824 u jednom engleskom patentu; izumilac je dao svome izumu to u ono vrijeme privlačno ime po poznatom građevnom kamenu iz Portugala u Engleskoj. Polovinom prošlog stoljeća počela se industrija cementa razvijati na evropskom kontinentu, a nešto ranije u USA. Naša industrija cementa nastala je sredinom prošlog stoljeća; prve tvornice cementa podignute su 1854 u Kamniku i Rovinju, a oko 1865 u Beočinu i Splitu. No već 1838 upotrijebljen je beočki lapor za pečenje cementa kojim se gradio Lančani most u Budimpešti.

Vrste cementa. Prema svom osnovnom kemijskom sastavu cementi se dijele na silikatne cemente, u kojima su glavni nosioci stvrđnjavanja i ostalih tehničkih svojstava silikati kalcijuma, i na aluminatne cemente, čija svojstva uslovljavu uglavnom kalcijum-aluminati. Glavni predstavnik silikatne grupe je *portland-cement*, koji danas od svih cemenata ima najveću primjenu. Od portland-cementa izvode se cementi s hidrauličkim dodacima, tj. tvarima koje same nemaju sposobnost da otvrdnu s vodom, ali to svojstvo ispoljavaju kad se pomiješaju s portland-cementom. — Metalurški cementi se dobijaju mljevenjem mješavine portland-klinkera i granulirane (kaljene) zgure (troske) visokih peći željezara. U nas, kao i u nekim drugim zemljama, standardizirana su dva tipa metalurškog cementa: portland-cement sa dodatkom zgure (*željezo-portland-cement*), sa najmanje 70% portland-klinkera i najviše 30% zgure, i *metalurški cement* (u užem smislu, ili *cement visokih peći*) sa 15...69% portland-klinkera i 31...85% zgure. Portland-cement s dodatkom do 30% pucolana i *pucolanski cementi* s dodatkom preko 30% pucolana dobijaju se mljevenjem mješavine portland-klinkera s prirodnim ili vještačkim pucolanima, pucolanskom ili santorinskom zemljom, trasom i drugim tufovima, dijatomejskom zemljom, opalskom brečom, lebdećim pepelom iz elektro-otprašivača ložišta parnih kotlova i dr. Prema propisu našeg standarda za cement, vrsta i procent tih hidrauličkih dodataka treba da su naznačeni na svakoj vreći cementa. Metalurški i pucolanski cementi otporniji su prema agresiji sulfatnih soli koje se nalaze u vodi ili tlu i razvijaju manje topline u toku hidratacije-stvrđnjavanja nego portland-cement, ali mogu imati manje početne čvrstoće. U kasnijem toku očvršćavanja oni, međutim, mogu postići iste čvrstoće kao odgovarajući portland-cementi. Upotrebljavaju se naročito za podmorske gradnje i za masovni beton (brane). Hidraulična moć pojedinih pucolana vrlo je različita, pa njihovu prikladnost za dodavanje cementu treba unaprijed ispitati. — *Supersulfatni cement* proizvodi se mljevenjem smjese od najviše 5% portland-klinkera, 12...15% sadrovca (gipsa) ili anhidrita i 80...85% granulirane zgure visokih

peći. Zbog visokog sadržaja zgure ima ovaj cement veću otpornost prema otopinama soli nego drugi cementi, a otporan je čak i prema slabijim kiselinama. U našoj zemlji još nije standardiziran.

Zasebne varijante portland-cementa predstavljaju *Ferrarijev cement* i *Kühlov cement*, kojima je u sirovinskoj smjesi povećan sadržaj Fe_2O_3 na račun sadržaja Al_2O_3 (dodatkom željezne rude ili piritne ogorine); to su portland-cementi s malom toplinom hidratacije (engl. low-heat cement). Smanji li se sadržaj Fe_2O_3 u sirovini ispod 0,3%, dobija se *bijeli portland cement*. Kao sirovina za bijeli cement upotrebljavaju se obično čist vapnenac i kaolin.

Od portland-cemenata prepariranih dodatkom kemikalija treba spomenuti cement nepropustan za vodu, koji se dobija tako da se klinkeru pri mljevenju dodaje 1% kalcijumskog sapuna ili stearina. U novije vrijeme sve se više primjenjuje *aerirani cement* ili cement s uvučenicim (upijenim) zrakom, koji se proizvodi tako da se klinkeru prilikom mljevenja doda precizno odmjerena količina (~0,05%) pogodnih smola ili pak tako da se u betonsku miješalicu dodaje otopina smole. Zračne pore što ih dodani agensi za aeriranje stvaraju u malteru i betonu nisu kapilarnog karaktera i nemaju ništa zajedničko s mnogo većim porama plinobetona. Treba ih smatrati elastičnom sastojinom betona koja djelom nadomještava pijesak i vodu i tako daje betonu naročita svojstva, osobito otpornost prema učestalim ciklusima smrzavanja i otkravlivanja i prema djelovanju soli.

Nekadnji *roman-cement*, koji se je još do Prvoga svjetskog rata proizvodio u razmjerno znatnim količinama, doduše je hidrauličko vezivo, ali nije cement u današnjem smislu, jer nije pečen do sinterovanja. Danas se slična veziva pod nazivom *hidrauličko vapno* proizvode pečenjem pogodnih lapora u komadima u vertikalnim ili kružnim pećima i mljevenjem pečnog proizvoda.

Aluminatni (boksitni) cementi proizvode se taljenjem mješavine boksita i vapnenca ili vapna u pećima plamenicama ili elektropećima. Odlikuju se vrlo visokim početnim i kasnijim čvrstoćama, razvijaju velike količine topline pri stvrđnjavanju i otporni su prema sulfatnim i ugljičnokiselim vodama. Visoka hidratacijska toplina koju aluminatni cement razvija pri stvrđnjavanju čini ga pogodnim za betoniranje na niskim temperaturama. Poraste li temperatura okoline iznad 30 °C, opada postignuta čvrstoća betona izrađenog od aluminatnog cementa; zbog toga se ovaj cement pri betoniranju za toplijeg vremena i pri betoniranju masovnih objekata može upotrijebiti samo uz naročite mjere opreza. Aluminatni cementi upotrebljavaju se u posljednje vrijeme sve više kao vezivo za vatrostalan beton. Pomiješani s portland-cementom, metalurškim cementima ili vapnom daju brzovezujuće cemente slabije mehaničke otpornosti.

Fabrikacija portland-cementa. Proizvodnja cementa standardnih osobina, naročito cemenata visokih mehaničkih otpornosti, osniva se na uspostavljanju i održavanju usko ograničenih količinskih odnosa između kiselih i baznih sastojaka sirovine, brižljivo finog mljevenja i miješanja sirovina, i pečenja tako pripravljene smjese do sinterovanja, tj. do početnog taljenja, na temperaturi 1400...1450 °C. Time se sve vapno u smjesi kemijski veže s oksidima silicijuma, aluminijuma i željeza, te nastaje tvrd, kamenit produkt, cementni klinker, koji već ima osnovna svojstva cementa.

Bazna je komponenta sirovinske mješavine za proizvodnju portland-cementa vapnenac, a kisela komponenta je glina ili kvarciti pijesak. Vrlo pogodnu sirovinu za cement predstavljaju lapori (laporci, tupine) koji su prirodne smjese vapnenca i gline s različitim sadržajem $CaCO_3$. I neki otpaci industrije kao što su zgure metalurških peći i ložišta parnih kotlova, kalcijum-karbonat koji otpada u fabricaciji sode i sl. upotrebljavaju se kao sirovine za pečenje portland-klinkera. Sadrovac (gips) i anhidrit prženi s dodatkom gline daju sumpor-dioksid koji se prerađuje na sumpornu kiselinu, a kao nusprodukt dobiva se portland-klinker.

Prirodne sirovine kopaju se na uobičajeni način, bušenjem mina i otpucavanjem, obično u otvorenim kamenolomima ili gliništu. Dobijeni materijal drobi se prije dalje prerade pogodnim drobilicama na veličinu najviše 25 mm, što omogućava mehaničku manipulaciju materijalom i grubo proporcioniranju sirovinske mješavine.