

JELENA V. ŠALETIĆ<sup>1</sup>  
VERICA J. SOVIJ<sup>2</sup>  
LIDIJA B. PETROVIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Malo brdo N3/4, Podgorica,  
Srbija i Crna Gora

<sup>2</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet  
u Novom Sadu, Srbija i Crna  
Gora

NAUČNI RAD

676.042:661.728:532.135

## UTICAJ INTERAKCIJE HIDROKSIPROPILMETIL CELULOZE I NATRIJUM LAURILSULFATA NA REOLOŠKE OSOBINE RASTVORA

*Ispitivana je interakcija nejonogenog derivata celuloze–hidroksipropilmetil celuloze (HPMC) i anjonske površinski aktivne materije–natrijum laurilsulfata (SDS) u vodi kao rastvaraču. Praćene su promene reoloških karakteristika rastvora HPMC različitih koncentracija (od 0,5 do 1,5%) sa povećanjem koncentracije SDS (od 0,06 do 4%). Reološka merenja su rađena pomoću rotacionog viskozimetra, a primenjen je kontinualni histerezisni postupak.*

*Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanjem koncentracije SDS dolazi do karakterističnih promena reoloških karakteristika rastvora kao posledica različitih mehanizama interakcije HPMC–SDS. Na osnovu promena viskoziteta sa koncentracijom SDS određene su karakteristične koncentracije SDS pri kojoj interakcija HPMC–SDS započinje i završava se, kao i njihova zavisnost od koncentracije HPMC. Rastvor na početku interakcije pokazuje nenjutnovsko pseudoplastično proticanje koje sa interakcijom postaje sve izrazitije, da bi nakon završene interakcije postalo njutnovsko.*

Derivati celuloze se koriste u mnogim proizvodima prehrambene, farmaceutske, i hemijske industrije kao ugušćivači, sredstva za vezivanje, emulgatori i stabilizatori. Najčešće se koriste kao korektori viskoziteta i za postizanje različitih reoloških osobina rastvora [1,2]. Osobine rastvora derivata celuloze u vodi mogu se modifikovati interakcijom sa površinski aktivnim materijama (PAM), pri čemu se u zavisnosti od stepena interakcije postižu različiti efekti. Zbog toga je izučavanje interakcije polimer–PAM od velikog praktičnog značaja.

Brojne metode se koriste za izučavanje interakcije nejonski polimer–jonska PAM, a većina od njih se zasniva na praćenju promena osobina rastvora usled stvaranja kompleksa polimer–PAM kao što su: merenje površinskog napona, električne provodljivosti, viskoziteta, fluorescencije i drugo [1,3]. Pomoću ovih metoda indirektno se može doći do podataka o uslovima pri kojima interakcija započinje i završava se, a takođe mogu se pretpostaviti i mehanizmi formiranja kompleksa polimer–PAM u pojedinim fazama interakcije [4–8].

Nejonogeni derivat celuloze, hidroksipropilmetil celuloza (HPMC) ima široku primenu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji zbog svoje neškodljivosti, biokompatibilnosti i emulgacionih sposobnosti. Zbog toga je interakcija HPMC sa prisutnim PAM u rasvoru, najčešće sa natrijum laurilsulfatom, izučavana primenom različitih metoda [1,3,9]. Za ispitivanja su korišćeni uglavnom razblaženi rastvori polimera pri čemu se pokazalo da se interakcijom formira kompleks različitih struktura i osobina u zavisnosti od toga da li je došlo do inter ili intramolekulskog povezivanja [9,10].

Cilj ovog rada je bio da se ispita mogućnost određivanja interakcije hidroksipropilmetil celuloze i natrijum laurilsulfata u koncentrovanijim rastvorima indirektno na osnovu praćenja promena reoloških karakteristika rastvora.

### EKSPERIMENTALNI DIO

#### Materijal

U radu je korišćena hidroksipropilmetil celuloza, HPMC K4M (Colorcon Company, USA), farmaceutskog stepena čistoće, sadržaja metil grupa 22,7%, hidroksipropil grupa 8,9%, prosečne molarne mase  $M_v = 91500$  (g/mol), određene viskozimetrijski pomoću Ubelhodeovog kapilarnog viskozimetra na 20°C i kritične koncentracije  $C^* = 0,127\%$ . Kao anjonska površinski aktivna materija korišćen je natrijum laurilsulfat, SDS (Merck, USA), 99% čistoće i kritične micelarne koncentracije  $KMK = 0,2430\%$ , određene konduktometrijskom titracijom na 20°C [11].

#### Priprema rastvora

Za ispitivanja su pripremani rastvori HPMC koncentracija 0,5; 0,75; 1,0 i 1,5% (w/w) sa različitim koncentracijama SDS (od 0 do 4,0%). Rastvori HPMC su pripremani dispergovanjem određene mase HPMC u bidestilovanoj vodi na 80°C. Nakon hlađenja, dodavana je ista zapremina rastvora različitih koncentracija SDS, uz intenzivno mešanje. Koncentracije polaznih rastvora HPMC i SDS su podešene tako da se nakon mešanja dobiju željene koncentracije u smeši. Rastvori su ostavljeni da stoje na sobnoj temperaturi 24 h radi uspostavljanja ravnoteže, a nakon toga su izvedena reološka merenja.

#### Reološka merenja

Reološka merenja rastvora HPMC–SDS izvedena su pomoću rotacionog viskozimetra RV20 "Haake" – Nemačka sa koaksijalnim cilindrima, na temperaturi od 20°C. Primenjen je kontinualni histerezisni postupak [12] tako što je napon smicanja  $\tau$  (Pa) određivan pri kontinualnom povećanju brzine smicanja  $D$  ( $s^{-1}$ ) od nule do maksimalne vrednosti ( $D = 465 s^{-1}$ ) i obratno, nakon smicanja pri maksimalnoj brzini u toku 2 minuta. U dijagramu zavisnosti napona smicanja od brzine smicanja,

Adresa autora: V. Sovilj, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija i Crna Gora

E-mail: miso@uns.ns.ac.yu

Rad primljen: Juli 19, 2004

Rad prihvaćen: Oktobar 22, 2004

dobijene krive proticanja pokazivale su pseudoplastično i njutnovsko proticanje. Pojavu malog iznosa tiksotropije pokazivali su samo rastvori najveće koncentracije HPMC pri koncentracijama SDS 0,75% i 0,85%, kada se mere pri velikim brzinama smicanja, ali zbog prisutnog elektrovizkoznoznog efekta ovo nije uzeto u obzir.

Pseudoplastično proticanje može se opisati stepenim zakonom Ostwald-Reiner-a:

$$\tau = KD^n \quad (1)$$

gde K predstavlja indeks konzistencije, a n stepen nenjutnovskog ponašanja.

Viskozitet je računat po formuli:

$$\eta = \frac{\tau}{D} \text{ (Pas)} \quad (2)$$

gde je  $\eta$  karakteristična veličina za određenu brzinu smicanja i predstavlja prividni viskozitet,  $\eta_a$ .

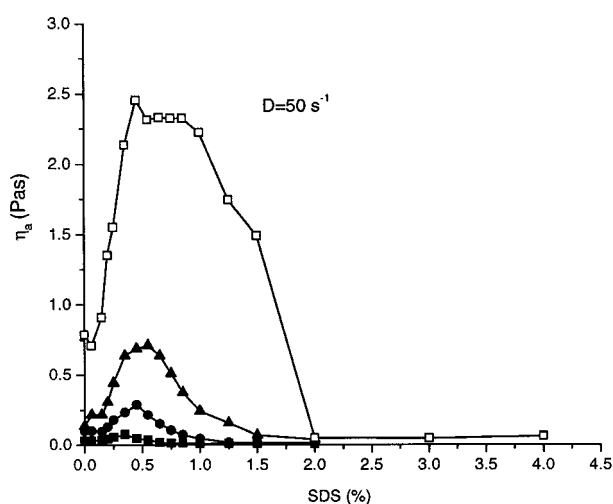
Krive zavisnosti viskoziteta od brzine smicanja aproksimirane su funkcijom:

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(D + 1)^m} + \eta_\infty \quad (3)$$

gde su  $\eta_0$  i  $\eta_\infty$  vrednosti viskoziteta pri  $D = 0$  i  $D = \infty$  [13].

## REZULTATI I DISKUSIJA

Reološka ispitivanja rastvora smeša HPMC i različitih koncentracija SDS pokazala su da u prisustvu SDS dolazi do značajnih promena reoloških karakteristika rastvora. Ove promene nisu proporcionalne porastom koncentracije SDS, što ukazuje na postojanje različitih strukturnih promena uzrokovanih interakcijom HPMC-SDS. Na slici 1 prikazane su promene viskoziteta rastvora različitih koncentracija HPMC sa porastom

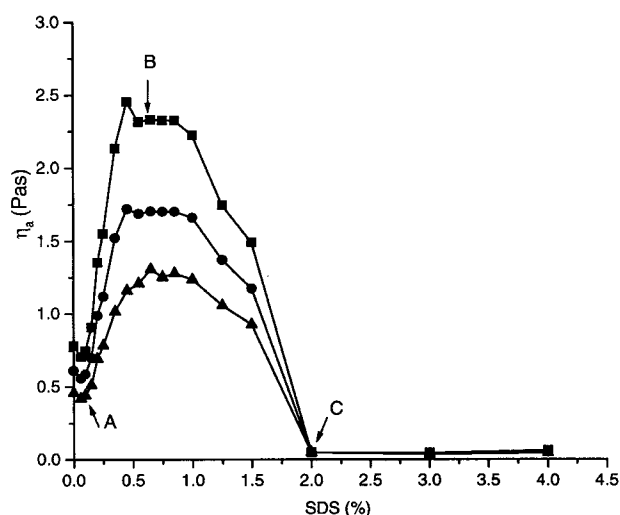


Slika 1. Zavisnost viskoziteta rastvora različitih koncentracija HPMC: 0,5% (■), 0,75% (●), 1,0% (▲) i 1,5% (□) od koncentracije SDS.

Figure 1. Changes of the viscosities of the HPMC solutions various concentrations: 0.5% (■), 0.75% (●), 1.0% (▲) and 1.5% (□) with SDS concentrations.

koncentracije SDS. Pri koncentracijama SDS do 0,15%, viskozitet rastvora praktično ne zavisi od koncentracije SDS. Nakon koncentracije SDS od 0,15% dolazi do interakcije HPMC-SDS, pri čemu se značajno povećava viskozitet rastvora. Ova koncentracija naziva se kritična agregaciona koncentracija (*cac*), karakteristična je veličina za dati sistem polimer-PAM i predstavlja koncentraciju pri kojoj počinje vezivanje molekula SDS za HPMC u obliku micela. Ovakvo ponašanje je karakteristično za sve rastvore nejonogen polimer-jonska PAM, pri čemu je *cac* uvek niža od kritične micelarne koncentracije PAM [9,10]. Interakcija između molekula SDS i HPMC odvija se na taj način što se SDS veže na hidrofobne supstituente molekula HPMC u obliku mešanih micela. Na ovaj način dolazi i do intermolekulskog povezivanja supstituenta susednih molekula HPMC jednom micelom SDS, što utiče na povećanje viskoziteta rastvora. Porast viskoziteta posledica je i promene konformacije molekula HPMC, jer dolazi do ekspanzije lanca polimera pri asociiranju sa naelektrisanom PAM [1,3,14]. Nakon toga, daljim povećanjem koncentracije SDS, dolazi do formiranja micela oko svakog supstituenta posebno, intermolekulsko povezivanje je sprečeno, a veze između susednih lanaca polimera se raskidaju. Ovo ima za posledicu opadanje viskoziteta rastvora do određene koncentracije SDS kada su promene viskoziteta neznatne i kada je interakcija sa molekulima SDS završena. Nakon završene interakcije molekuli HPMC su u maksimalno sklupčanom obliku, a viskozitet je niži od viskoziteta rastvora HPMC bez prisustva SDS [10].

S obzirom da tokom interakcije dolazi do različitih strukturnih promena u rastvoru, može se pretpostaviti da će ove promene biti osetljive na delovanje brzine smicanja tokom reoloških merenja. Na slici 2 prikazane su



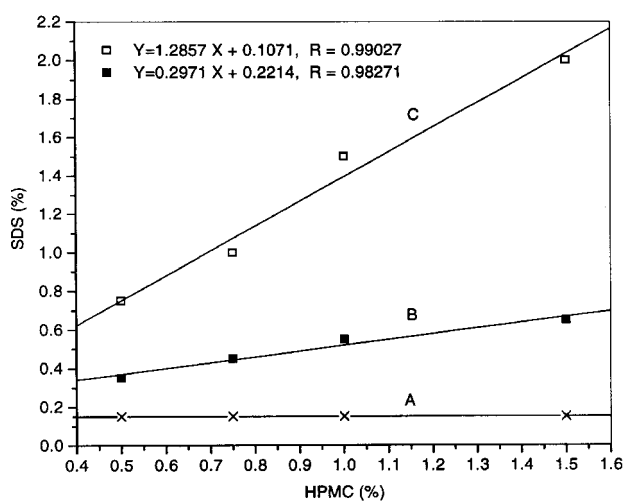
Slika 2. Zavisnost viskoziteta 1,5% rastvora HPMC od koncentracije SDS pri različitim brzinama smicanja: 50 s<sup>-1</sup> (■), 100 s<sup>-1</sup> (●) i 200 s<sup>-1</sup> (▲).

Figure 2. Changes of the viscosities of 1.5% HPMC solutions with SDS concentrations at various shear rates: 50 s<sup>-1</sup> (■), 100 s<sup>-1</sup> (●) and 200 s<sup>-1</sup> (▲).

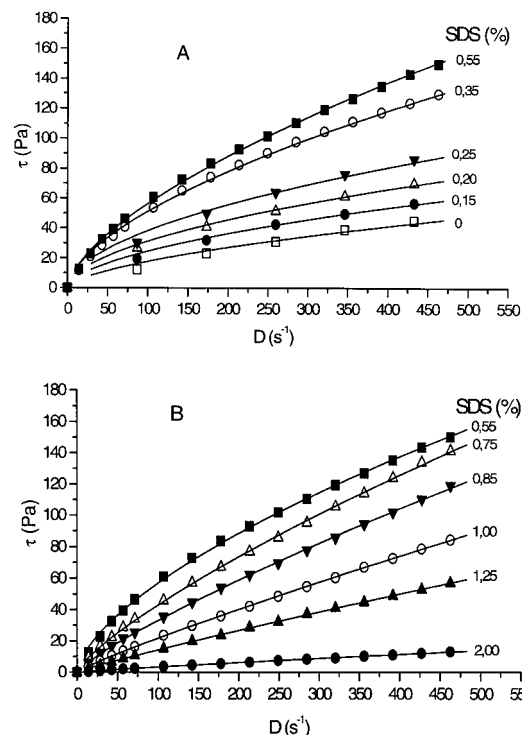
promene prividnog viskoziteta  $\eta_a$  sa koncentracijom SDS, određene pri različitim brzinama smicanja,  $D$ . Jasnno se vidi da u oblasti interakcije HPMC–SDS promene viskoziteta jako zavise od brzine smicanja, a izrazitije su pri nižim brzinama smicanja, što ukazuje na promene u strukturi formiranog kompleksa HPMC–SDS tokom delovanja brzine smicanja. Porastom koncentracije SDS promene viskoziteta su sve manje zavisne od brzine smicanja dok se ne dostigne određena koncentracije SDS kada su one neznatne. Nakon ove koncentracije može se smatrati da je interakcija između molekula HPMC–SDS završena.

Ovakve promene viskoziteta pokazuju svi ispitivani rastvori, te se na osnovu toga mogu razlikovati tri oblasti: oblast pre interakcije (do tačke A), oblast interakcije (A–B–C) i oblast završene interakcije (od tačke C), slika 2. Tačke A, B i C predstavljaju karakteristične koncentracije SDS za određenu koncentraciju HPMC. Tačka A predstavlja kritičnu agregacionu koncentraciju,  $cac$ , i nezavisna je od koncentracije HPMC. Tačka B predstavlja koncentraciju gde se dostiže maksimum viskoziteta tj. gde intermolekulsko povezivanje najviše dolazi do izražaja i zavisi od koncentracije polimera. Tačka C predstavlja kritičnu koncentraciju zasićenja,  $psp$ , tj. koncentraciju nakon koje je interakcija između molekula SDS i HPMC završena i ona takođe zavisi od koncentracije polimera.

Zavisnost karakterističnih koncentracija SDS od koncentracije HPMC prikazana je na slici 3. Vidi se da je  $cac$  konstantna (0,15%) i niža od kritične micelarne koncentracije SDS koja iznosi 0,2430%. Koncentracije SDS pri maksimumu viskoziteta i koncentracije pri kojima je interakcija završena,  $psp$ , linearno rastu sa povećanjem koncentracije HPMC, s obzirom na sve veći broj hidrofobnih mesta na kojima može doći do intermolekulskog asociiranja. Odgovarajuće jednačine linearnih zavisnosti takođe su date na slici 3.



Slika 3. Promene karakterističnih koncentracija SDS:  $cac$ , A (x), maksimum viskoziteta, B (■) i  $psp$ , C (□) sa koncentracijom HPMC. Figure 3. Characteristic SDS concentrations:  $cac$ , A (x), maximum viscosity, B (■) and  $psp$ , C (□) as a function of HPMC concentrations.



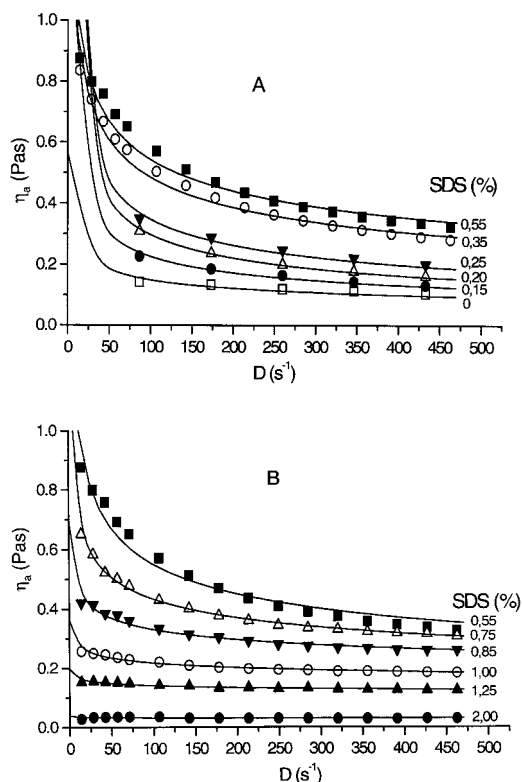
Slika 4. Krive proticanja 1,0% rastvora HPMC pri koncentracijama SDS od 0 do 0,55% (A) i od 0,55 do 2,0% (B).

Figure 4. Flow curves of 1,0% HPMC solutions at SDS concentrations from 0 to 0,55% (A) and from 0,55 to 2,0% (B).

Usled interakcije HPMC–SDS dolazi i do promena reoloških karakteristika rastvora. Na slici 4 prikazane su krive proticanja 1,0% rastvora HPMC, pri karakterističnim koncentracijama SDS.

Tačke na slici predstavljaju vrednosti dobijene na osnovu merenja, dok povučene linije predstavljaju fitovane eksperimentalne vrednosti jednačinom krive proticanja (1). Zapaža se dobro slaganje eksperimentalnih vrednosti sa jednačinom proticanja. U oblasti koncentracija SDS ispod  $cac$  (od 0 do 0,15%), rastvor pokazuje pseudoplastično proticanje koje ne zavisi mnogo od koncentracije SDS. Daljim povećanjem koncentracije SDS, krive proticanja pokazuju porast viskoziteta do neke maksimalne vrednosti pri koncentraciji SDS od 0,55% (slika 4A). Nakon dostizanja maksimuma viskoziteta, krive proticanja pokazuju opadanje viskoziteta sa povećanjem koncentracije SDS (slika 4B) i stepena nenjutnovskog pseudoplastičnog ponašanja, sve do koncentracije SDS kada je interakcija završena (1,5%). U oblasti završene interakcije proticanje prelazi u njutnovsko, što ukazuje na to da su molekuli formiranog kompleksa, koji predstavlja solubilizovan molekul HPMC micelama SDS, maksimalno sključani i ponašaju se kao individualne čestice.

Promene viskoziteta sa brzinom smicanja za 1,0% HPMC pri različitim koncentracijama SDS date su na slici 5A i 5B. Povučene linije predstavljaju fitovane eksperimentalne vrednosti jednačinom (3). Viskozitet opada sa porastom brzine smicanja, što je karakteristično za sve



Slika 5. Zavisnost viskoziteta od brzine smicanja za 1.0% HPMC pri koncentracijama SDS od 0 do 0,55% (A) i od 0,55 do 2,0% (B).

Figure 5. Dependence of the viscosity on the shear rate for 1.0% HPMC solutions at SDS concentrations from 0 to 0.55% (A) and from 0.55 to 2.0% (B).

pseudoplastične sisteme, a povećava se sa koncentracijom SDS (slika 5A) do maksimalne vrednosti pri koncentraciji SDS od 0,55%. Nakon ove vrednosti dolazi do opadanja viskoziteta i stepena nenjutonovskog ponašanja (slika 5B) sve do koncentracije SDS kada je interakcija završena, *psp*. Pri završenoj interakciji viskozitet je konstantan, ne zavisi od brzine smicanja i proticanje postaje njutonovsko.

Promene u rastvoru nastale usled interakcije HPMC–SDS odražavaju se i na vrednosti parametara jednačina (1) i (3) i izrazitije su sa porastom koncentracije HPMC. Zato su u tabeli 1, date vrednosti parametara  $K$ ,  $n$  i  $\eta_0$  za koncentracije HPMC 1,0 i 1,5%. Vrednosti viskoziteta određene pri  $D = \infty$ , tj.  $\eta_\infty$  su zanemarljive, odnosno približavaju se viskozitetu rastvarača tako da nisu ni unete u tabelu, dok  $m$  nije pokazivao pravilnost u ponašanju.

Vrednosti parametara  $K$  i  $\eta_0$ , koji su merilo konzistencije tečnosti, na isti način se menjaju sa koncentracijom SDS kao i prividni viskoziteti na slici 1. Opadanje vrednosti parametra  $n$ , u oblasti interakcije, ukazuje na porast nenjutonovskih karakteristika rastvora usled intermolekulskog povezivanja. Nakon određene koncentracije SDS, tj. nakon *psp*, stepen nenjutonovskog ponašanja  $n$  je blizak jedinici, dok  $K$  ima vrednosti niže od vrednosti za  $K$  odgovarajuće koncentracije HPMC bez prisustva

Tabela 1. Reološki parametri rastvora HPMC pri različitim koncentracijama SDS

Table 1. Rheological parameters for the HPMC solutions at various SDS concentrations.

SDS (%)	1,0% HPMC			1,5% HPMC		
	$K$	$n$	$\eta_0$ (Pas)	$K$	$n$	$\eta_0$ (Pas)
0,00	1,082	0,6088	0,568	3,656	0,6062	2,930
0,06	1,548	0,5699	1,202	3,132	0,6205	2,705
0,15	1,845	0,5633	1,312	4,597	0,5855	4,704
0,20	2,624	0,5392	2,096	8,596	0,5248	7,029
0,25	3,243	0,5371	2,173	11,67	0,4906	9,977
0,35	3,165	0,6050	2,200	17,70	0,4596	16,55
0,45	2,892	0,6360	2,092	19,15	0,4718	17,82
0,55	2,933	0,6425	2,214	13,51	0,5426	11,39
0,65	1,982	0,7029	1,921	17,25	0,5114	15,29
0,75	1,209	0,7752	1,238	13,75	0,5438	12,46
0,85	0,733	0,8272	0,689	13,04	0,5564	12,31
1,00	0,371	0,8840	0,356	10,62	0,5963	10,70
1,25	0,220	0,9052	0,194	7,377	0,6318	6,949
1,50	0,083	0,9379	0,087	5,700	0,6582	6,570
2,00	0,051	0,9026	0,041	0,044	1,0136	0,038
3,00				0,057	0,9110	0,038
4,00				0,090	0,8699	0,036

SDS. Sve ovo ukazuje na to da je interakcija HPMC–SDS završena i pritanje postaje njutonovsko.

## ZAKLJUČAK

Interakcija između HPMC i SDS utiče na reološke karakteristike rastvora. Promene viskoziteta u rastvoru su najizrazitije pri malim brzinama smicanja pri kojima ne dolazi do značajnijih promena u strukturi formiranog kompleksa HPMC–SDS. Interakcija između molekula HPMC i SDS započinje pri određenoj koncentraciji SDS koja se naziva kritična agregaciona koncentracija (*cac*). Ova koncentracija je nezavisna od koncentracije polimera i iznosi 0,15%. Daljim povećanjem koncentracije SDS, usled interakcije, viskozitet prolazi kroz maksimum da bi postao konstantan nakon dostizanja kritične koncentracije zasićenja (*psp*). Kritična koncentracija zasićenja linearno zavisi od koncentracije polimera.

Interakcija između molekula HPMC i SDS utiče i na reološke karakteristike rastvora tako što se povećava stepen nenjutonovskog pseudoplastičnog ponašanja sve do određene koncentracije SDS nakon koje opada. Pri koncentracijama SDS većim od *psp* proticanje prelazi u njutonovsko.

Ispitivanja sprovedena u ovom radu pokazuju da se na osnovu promena viskoziteta i reoloških karakteristika rastvora mogu odrediti uslovi pri kojima se odvija interakcija polimer–anjonska PAM. Poznavanje uslova interakcije komponentata sistema i efekata koji se pri tome postižu od izuzetne je važnosti za formulisanje proizvoda složenog sastava.

**ZAHVALNOST**

Rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku, tehnologiju i razvoj republike Srbije (Projekat br. 0426). Autori se zahvaljuju hemijskoj kompaniji Colorcon – Engleska za uzorak HPMC.

**LITERATURA**

- [1] E.D. Goddard, In Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press: Boca Raton (1993) str. 123.
- [2] L.M. Zhang, Cellulosic associative thickeners, Carbohydrate Polymers, **45** (2000) 1.
- [3] F.M. Winnik, S.T.A. Regismond, Colloids and Surfaces A, **118** (1996) 1.
- [4] J.E. Loeffroth, Progr. Colloid Polymer. Sc., **84** (1991) 73.
- [5] C. Holmberg, S. Nilsson, S.K. Singh, L.O. Sundeloef, J. Phys. Chem., **96** (1992) 871.
- [6] A. Hammarstroem, L.O. Sundeloef, Colloid Polym. Sci. **271** (1993) 1129.
- [7] V. Sovilj, Colloid Polym. Sci., **276** (1998) 328.
- [8] V. Sovilj, Lj. Đaković i P. Dokić, Journal of Colloid and Interface Sci. **158** (1993) 483.
- [9] S. Nilsson, Macromolecules, **28** (1995) 7837.
- [10] R.M. de Martins, C.A. Silva, C.Becker, D. Samions, C.I.D. Bica, M. Christoff, Studies on anionic surfactant structure in the aggregation with hydroxypropyl cellulose, Ciencia a Tecnologia, **12** (2002) p. 109–114.
- [11] V. Sovilj, L. Petrović, V Simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, 10–11. oktobar (2003) pp 117.
- [12] P. Dokić, Lj. Đaković, V. Sovilj, Kem. Ind. **31** (1992) 447.
- [13] Lj. Đaković, Koloidna hemija, Tehnološki fakultet, Zavod za izdavanje udžbenika, Novi Sad, (1985) str. 288.
- [14] S. Panmai, R.K. Prud'homme, D.G. Peiffer, S. Jockusch, N.J. Turro, Interactions between Hydrophobically Modified Polymers and Surfactants: A Fluorescence Study, Langmuir, **18** (2002) 3860.

**SUMMARY**
**INFLUENCE OF HYDROXYPROPYLMETHYL CELLULOSE – SODIUM LAURYL SULFATE INTERACTION ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE SOLUTION**

(Scientific paper)

Jelena Šaletić<sup>1</sup>, Verica Sovilj<sup>2</sup> and Lidija Petrović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Malo brdo N3/4, Podgorica, Serbia and Montenegro

<sup>2</sup>Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia and Montenegro

Interactions between the polymers and surfactants in solution have widely been investigated because of their scientific and technological importance. These interactions can be utilized to modify the physicochemical properties of system in many food products, pharmaceutical formulations, personal care products, paints, pesticides, etc.

Interaction between nonionic polymer – hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) and anionic surfactant – sodium laurylsulfate (SDS) in solution has been investigated in this paper by rheological measurements. Rheological measurements are performed by rotational viscometer at 20°C and changes of rheological characteristics of HPMC solutions (0.5–1.5%) with increasing SDS concentrations (0–4.0%) were determined.

The results of these investigations showed that viscosity of the solution is dependant on HPMC–SDS interaction. At particular SDS concentration viscosity increases, reach maximum and after that decreases until reach constant value. From the viscosity changes the characteristic concentrations of SDS, critical aggregation concentration (*cac*) and polymer saturation point (*psp*), were determined. These concentrations are in linear relationships with HPMC concentrations. Rheological properties of the solution are strong influenced by HPMC–SDS interaction and exhibits more or less pronounced pseudoplastic behavior, which changes to Newtonian one after the *psp* has been reached.

**Key words:** Hydroxypropylmethyl cellulose • Sodium laurylsulfate • Interaction • Rheology •

**Ključne reči:** Hidroksipropilmetil celuloza • Natrijum laurilsulfat • Interakcija • Reologija •