JAROSLAV M. KATONA
VERICA J. SOVILJ
LIDIJA B. PETROVIĆ

Tehnološki fakultet,
Univerzitet u Novom Sadu,
Novi Sad

NAUČNI RAD

661.728+632.981.4:532.135

VISKOZITETNI SINERGIZAM HIDROKSIPROPILMETIL CELULOZE I NATRIJUM KARBOKSIMETIL CELULOZE

Ispitane su reološke osobine rastvora derivata celuloze i to: nejonskog hidroksipropilmetil celuloze (HPMC) i anjonskog natrijum karboksimetil celuloze (NaCMC) različitih koncentracija, i upoređene sa reološkim osobinama 1% rastvora njihovih smeša, različitih masenih odnosa HPMC i NaCMC. Rastvori HPMC i NaCMC pokazuju pseudoplastičan tip proticanja. Promene stepena pseudoplastičnosti, n i koeficijenta konzistencije, K sa koncentracijom rastvora daleko su izraženije kod HPMC u poređenju sa NaCMC. Rastvori smeša HPMC i NaCMC takođe pokazuju pseudoplastičan tip proticanja uz pojavu viskozitetnog sinergizma što je posledica HPMC–NaCMC interakcije. Maksimum sinergizma za ispitivane derivate celuloze pojavljuje se pri masenom odnosu HPMC/NaCMC od 0,4/0,6 bez obzira na primenjenu brzinu smicanja.

Čitav niz prehrambenih, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda mogu se posmatrati kao složeni koloidni sistemi [1]. Osobine takvih sistema posledica su prisustva kolodnih komponenenata (npr. makromolekula, dispergovanih čestica, površinski aktivnih materija), te njihovih međusobnih interakcija [2–6]. Jedna od najvažnijih osobina takvih proizvoda su reološke osobine [7,8]. Primeri gde reološke osobine dolaze do punog izražaja su na pr. mazivost (majonez, margarin, kreme za ruke i telo, ruž za usne itd.), sipanje jogurta ili "gustog" soka u čašu, zatim topljenje čokolade u ustima, mogućnost dispergovanja neke tečnosti u kapljice mikroskopskih veličina (na pr. parfem, dezodorans) itd.

U cilju regulisanja reoloških svojstava proizvoda dodaju se reološki modifikatori, najčešće razne makromolekularne materije, gde derivati celuloze rastvorni u vodi zauzimaju značajno mesto [9]. Svi u vodi rastvorni derivati celuloze se komercijalno proizvode sa različitim stepenom supstitucije, međusobnim odnosom supstituisanih grupa (ukoliko ih ima više od jedne), te različitim prosečnim stepenom polimerizacije (prosečnom molekulskom masom), što utiče na njihove osobine, a samim tim i primenu. Upotrebom dva ili više reoloških modifikatora u formulisanju proizvoda moguće je poboljšati njegove reološke osobine. Takođe, usled potencijalnog sinergističkog delovanja dva modifikatora na viskoznost, kao posledice njihovih međusobnih interakcija, moguće je smanjiti njihovu koncentraciju u proizvodu i na taj način postići određene nutritivne i ekonomske efekte.

Adresa autora: J.M. Katona, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Katedra za Primenjene i inženjerske hemije, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad
E-mail: jkatona@uns.ns.ac.yu
Rad primljen: Oktobar 16, 2007.
Rad prihvaćen: Januar 11, 2008.

U tom cilju, u ovom radu ispitane su reološke osobine rastvora različitih koncentracija dva derivata celuloze hidroksipropilmetil celuloze (HPMC) i natrijum karboksimetil celuloze (NaCMC), kao i 1% rastvora njihovih smeša različitog masenog odnosa HPMC i NaCMC. Određene su krive tečenja i reološke karakteristike svih ispitivanih sistema. Takođe, ispitano je sinergističko delovanje HPMC i NaCMC na viskoznost rastvora njihovih smeše, odnosno mogućnost njihovog kombinovanja u cilju regulisanja reoloških osobina proizvoda.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

Hidroksipropilmetil celuloza (HPMC); komercijalni naziv Methocel K4M CR, proizvođač Colorcon Ltd., Engleska. Prema proizvođačkoj deklaraciji sadržaj hidroksipropil grupa iznosi 8,9% dok je sadržaj metoksi grupa 22,7%. Prosečna molarna masa određena na 20 °C Ubhelode–ovim kapilarnim viskozimetrom iznosi M_v = 91500 g/mol dok kritična koncentracija preklapanja (c^*) za HPMC iznosi c^* = 0,1269% (m/m) [5].

Natrijum karboksimetil celuloza (NaCMC); proizvođač "Milan Blagojević", Srbija. Prema proizvođačkoj deklaraciji čistoća >96% dok stepen supstitucije iznosi DS = 0,77. Prosečna molarna masa određena Ubhelode–ovim kapilarnim viskozimetrom na 25 °C iznosi M_v=121000 g/mol, dok je c^* = 0,1927% (m/m) [6]. Za pripremu svih rastvora korišćena je bidestilovana voda.

Priprema rastvora

Osnovni rastvor NaCMC (1% m/m) pripreman je rastvaranjem odgovarajuće mase uzorka u bidestilovanoj vodi na sobnoj temperaturi. Osnovni rastvor HPMC (2%) pripreman je rastvaranjem određene

mase HPMC u bidestilovanoj vodi temperature oko 80°C (iznad gel tačke HPMC, koja iznosi oko 70°C za 2% vodeni rastvor). Da bi se obezbedila potpuna rastvorljivost makromolekula, osnovni rastvori derivata celuloze ostavljeni su 24 h na sobnoj temperaturi pre dalje upotrebe.

Rastvori HPMC, odnosno NaCMC, pripremani su razblaživanjem datih osnovnih rastvora do željene koncentracije (od 0,00 do 1,00%).

Rastvori smeše HPMC i NaCMC pripremani su mešanjem osnovnih rastvora HPMC i NaCMC uz dodatak bidestilovane vode. Ukupna koncentracija makromolekula u rastvorima smeše HPMC i NaCMC uvek je iznosila 1,00%, dok je maseni odnos makromolekula (HPMC/NaCMC) u njima variran (od 1/0 do 0/1). Pripremljeni rastvori smeše HPMC i NaCMC ostavljeni su 24 h na sobnoj temperaturi pre dalje upotrebe.

Reološka merenja

Reološka merenja izvedena su na modularnom reometru RS600 (Thermo, USA) na 20°C. Korišćena je konus–ploča geometrija (d = 60 mm, θ= 1°). Krive tečenja dobijene su primenom kontinualnog histerezisnog postupka [10]. Dobijene krive tečenja rastvora HPMC i NaCMC, kao i rastvora smeše HPMC i NaCMC ukazuju na pseudoplastični karakter datih sistema. Uzlazna i silazna kriva tečenja dobijena prilikom histerezisnog postupka se poklapaju. Eksperimentalni podaci fitovani su jednačinom Ostwald de Waele:

$$\eta_a = KD^{n-1} \quad (1)$$

gde je: K – koeficijent konzistencije; n – stepen pseudoplastičnosti; η_a – prividni viskozitet.

Teorijski očekivana vrednost prividnog viskoziteta rastvora smeše HPMC i NaCMC data je sledećom jednačinom:

$$\eta_{at} = \eta_{aHPMC} + \eta_{aNaCMC} \quad (2)$$

gde je: η_{at} – teorijski očekivana vrednost prividnog viskoziteta 1% rastvora smeše derivata; η_{aHPMC} i η_{aNaCMC} – prividni viskoziteti rastvora HPMC i NaCMC, pri čemu je zbir koncentracija dva rastvora 1%.

Sinergistično delovanje HPMC i NaCMC na viskoznost rastvora njihove smeše kvantitativno je izraženo putem relativne pozitivne devijacije, *RPD* [11]:

$$\mathrm{RPD} = \left(1 - \frac{\eta_{a,\mathrm{HPMC+NaCMC}}}{\eta_{a,\mathrm{HPMC/NaCMC}}}\right) \cdot 100\ [\%] \quad (3)$$

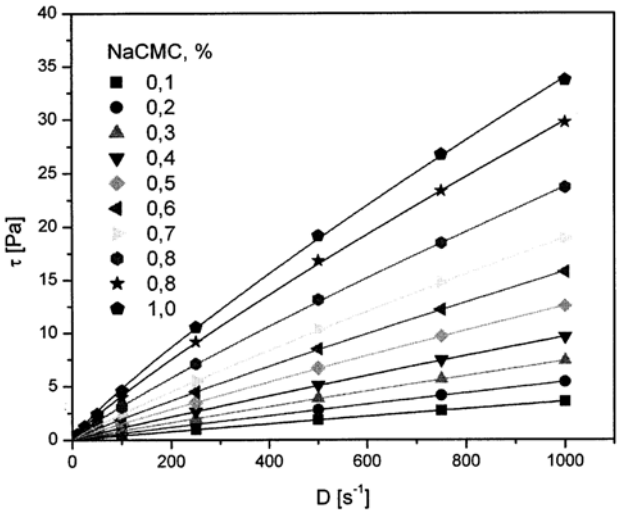
gde je: $\eta_{a,HPMC+NaCMC}$ – zbir prividnih viskoziteta rastvora HPMC i rastvora NaCMC datih koncentracija, pri čemu je zbir HPMC i NaCMC koncentracija uvek 1%; $\eta_{a,HPMC/NaCMC}$ – prividni viskozitet 1% rastvora smeše HPMC i NaCMC identičnih koncentracija HPMC i NaCMC kao što su upotrebljene kod $\eta_{a,HPMC+NaCMC}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

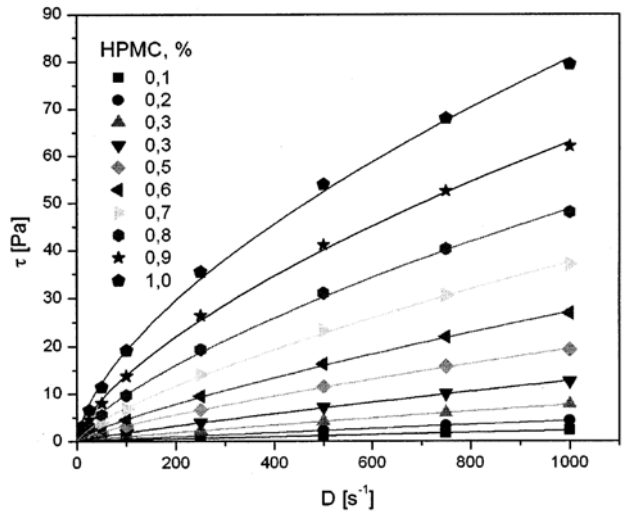
Reološke osobine rastvora HPMC i NaCMC

Krive tečenja rastvora NaCMC i HPMC različitih koncentracija prikazane su na slikama 1 i 2. Dobijene zavisnosti napona smicanja od brzine smicanja ukazuju na pseudoplastičan karakter datih sistema.

Pseudoplastično proticanje je karakteristično za rastvore makromolekula i posledica je jednog od sledeća dva efekta, ili njihove kombinacije [12]: Prvi efe-



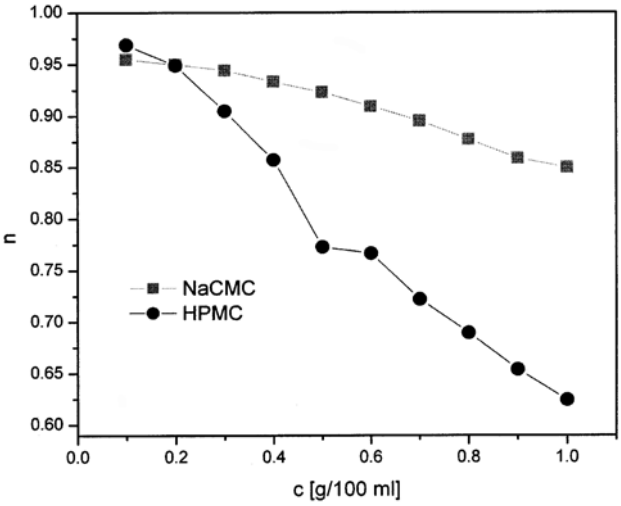
Slika 1. Krive tečenja rastvora NaCMC različitih koncentracija.
Figure 1. Flow curves of NaCMC solutions of different concentrations.



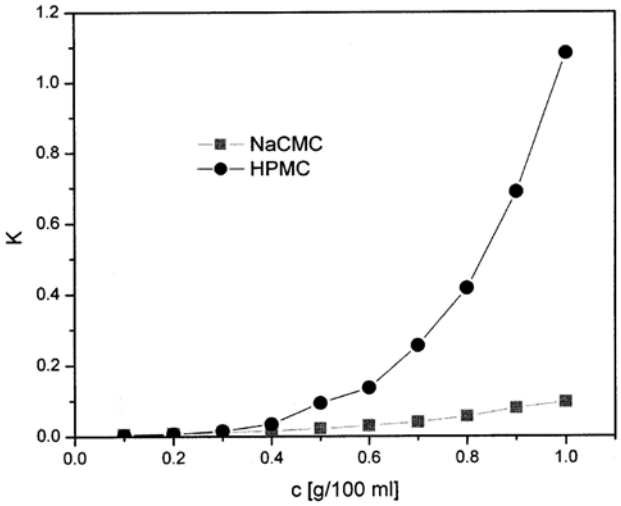
Slika 2. Krive tečenja rastvora HPMC različitih koncentracija.
Figure 2. Flow curves of HPMC solutions of different concentrations.

kat posledica je raskidanja međumolekulskih veza usled delovanja smicajnog polja, što je praćeno opadanjem prividnog viskoziteta. U tom slučaju koncentracija polimera mora biti veća od koncentracije preklapanja (c^*) i sami makromolekuli moraju pokazivati težnju ka asocijaciji. Drugi efekat je posledica orijentacije makromolekula kao i promene njegove konformacije usled dejstva smicajnog polja, pri čemu takođe dolazi do opadanja prividnog viskoziteta.

Uticaj dva gore navedena efekta se može detaljnije analizirati na osnovu promene parametara n i K krivih tečenja dobijenih za date rastvore.



Slika 3. Stepen pseudoplastičnosti, n u zavisnosti od koncentracije rastvora HPMC i NaCMC, c.
Figure 3. Dependence of the degree of non–Newtonian behavior n, on HPMC and NaCMC solutions concentration, c.



Slika 4. Koeficijent konzistencije, K u zavisnosti od koncentracije rastvora HPMC i NaCMC, c.
Figure 4. Dependence of the coefficient of consistency, K on HPMC and NaCMC solutions concentration, c.

Kod oba ispitivana uzorka, sa porastom koncentracije dolazi do porasta pseudoplastičnosti (opadanje vrednosti n) kao i do porasta viskoziteta (porast vrednosti K). Međutim, primećuje se da su promene parametara n i K daleko izraženije kada se radi o rastvorima HPMC. Naime, hidrofobni supstituenti unutar nejonogenog molekula HPMC omogućavaju asocijaciju istih. Takođe, molekuli HPMC su fleksibilni i lako menjaju konformaciju delovanjem smicajnog polja. Kao što je već prethodno navedeno oba ova efekta doprinose pseudoplastičnosti sistema. Povećanjem koncentracije rastvora efekat asocijacije i efekat orijentacije/konformacije postaju sve izraženiji, što se i ogleda u naglim promenama parametara n i K. S druge strane, prisustvo karboksilnih grupa čini molekul NaCMC naelektrisanim, te usled elektrostatičkog odbijanja istoimeno naelektrisanih grupa onemogućena je asocijacija. Stoga su i promene konformacije kao i mogućnost orijentacije usled delovanja smicajnog polja u manjoj meri izražene. Zbog toga, sa promenom koncentracije rastvora NaCMC promene vrednosti parametara n i K su mnogo manje nego kod rastvora HPMC.

Takođe, kod svih ispitivanih rastvora HPMC i NaCMC primećuje se odsustvo prinosnog napona kao indikatora prisustva izraženije strukturacije sistema.

Sinergistički efekti u rastvorima smeše HPMC i NaCMC

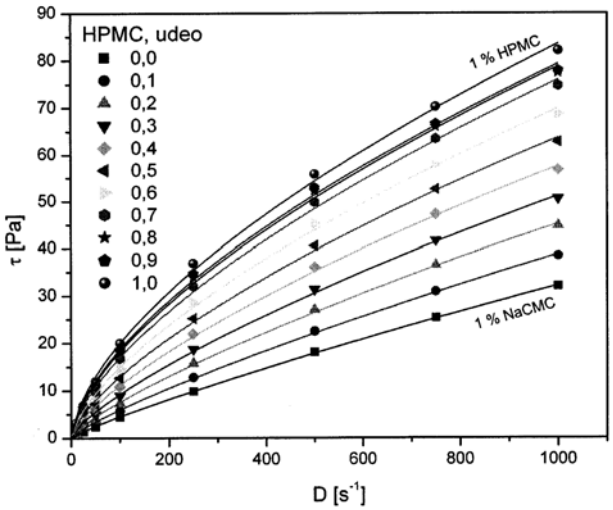
U literaturi je poznato da su rastvori jonskih i nejonskih derivata celuloze međusobno kompatibilni kao i da njihove smeše pokazuju izvestan stepen sinergističkog efekta na viskozitet što je posledica interakcije dva makromolekula [5,11,13,14]. Sinergistički efekti su u prvom redu definisani molekulskom masom, vrstom supstituenta i stepenom supstitucije [14]. Maksimum sinergizma se obično pojavljuje kada je maseni odnos dva makromolekula takav da je broj hemijskih grupa koje stupaju u međudejstvo isti [11,13].

Da bi se ispitao sinergistički efekat molekula HPMC i NaCMC ispitane su reološke osobine 1% rastvora smeša ova dva derivata različitih masenih odnosa HPMC i NaCMC. Dobijeni rezultati su poređeni sa reološkim osobinama rastvora HPMC i NaCMC različitih koncentracija, te je kvantifikovan iznos sinergizma u datim rastvorima smeša.

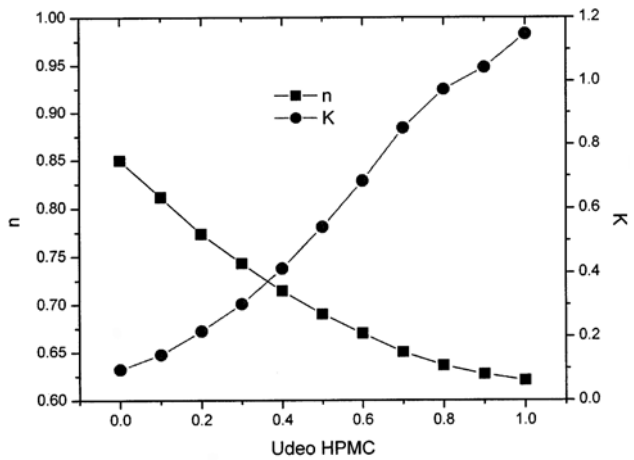
Na slici 5 prikazane su krive tečenja 1% rastvora smeše HPMC i NaCMC pri različitim udelima HPMC. Primećuje se pseudoplastičan karakter kivih tečenja kao što je dobijeno i za rastvore NaCMC i HPMC, slike 1 i 2. Odsustvo prinosnog napona ukazuje da, u datim uslovima, u rastvorima smeša takođe ne dolazi do uspostavljana čvrstih i stabilnih veza

između HPMC i NaCMC koje bi dovele do izražene strukturacije sistema.

Stepeni pseudoplastičnosti kao i koeficijenti konzistencije ispitivanih rastvora smeša prikazani su na slici 6. Povećanje udela HPMC u sistemu dovodi do porasta pseudoplastičnosti (opadanje n) i povećanja viskoziteta (povećanje K). S obzirom da su promene parametara n i K sa koncentracijom kod rastvora pojedinačnih makromolekula, slika 3 i 4, daleko izraženije kod HPMC nego što je to slučaj sa NaCMC, ovakvo ponašanje se može smatrati očekivanim. Date promene parametara nisu direktni indikator postojanja interakcija HPMC sa NaCMC.

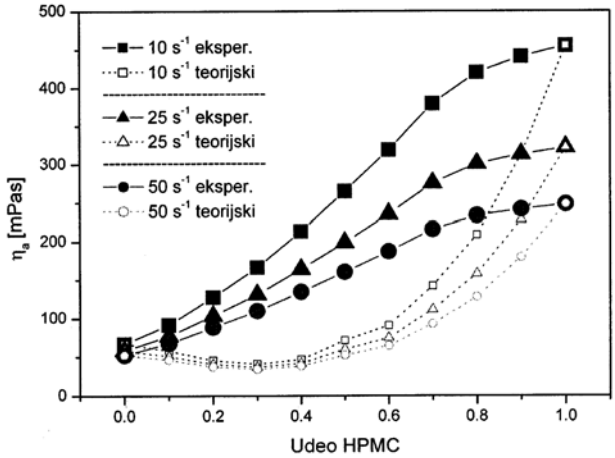


Slika 5. Krive tečenja 1% rastvora smeša HPMC i NaCMC pri različitim udelima HPMC.
Figure 5. Flow curves of 1% HPMC/NaCMC binary mixtures at different HPMC shares.

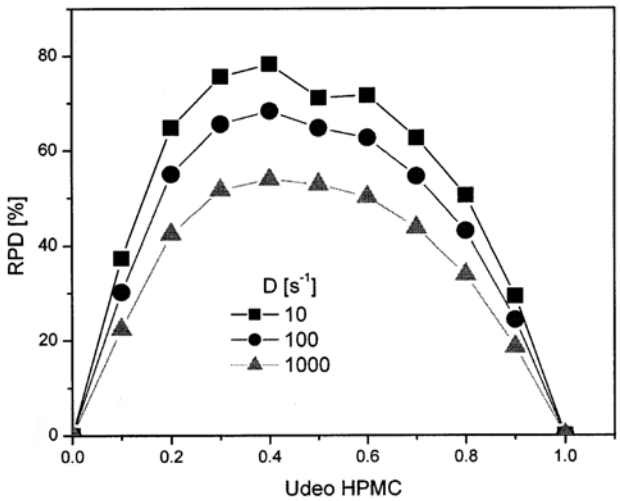


Slika 6. Promena stepena pseudoplastičnosti n i koeficijenta konzistencije K, u zavisnosti od udela HPMC u 1% rastvorima smeše HPMC i NaCMC.
Figure 6. Dependence of the degree of non–Newtonian behavior n and the coefficient of consistency K, on HPMC mass ratio in 1% HPMC/NaCMC binary mixture.

Da bi se utvrdilo postojanje interakcije između HPMC i NaCMC, eksperimentalno određen prividni viskozitet ispitivanih rastvora smeše ova dva derivata, η_a, upoređen je sa teorijskim vrednostima, η_{at}, izračunatim putem jednačine 2. Ukoliko ne postoji interakcija između HPMC i NaCMC u rastvoru njihove smeše onda se očekuje da zbir prividnih viskoziteta rastvora pojedinačnih makromolekula odgovarajućih koncentracija bude istovetan sa izmerenim η_a datog



Sika 7. Promena prividnog viskoziteta, η_a, eksperimentalno izmerenih i teorijski izračunatih u zavisnosti od udela HPMC u 1% rastvoru smeše HPMC i NaCMC, data za tri različite brzine smicanja.
Figure 7. Dependence of experimentally obtained and theoretically expected apparent viscosity, η_a, on HPMC mass ratio in 1% HPMC/NaCMC binary mixture given at three different shear rates.



Slika 8. Promena relativne pozitivne devijacije, RPD, određene pri konstantnim brzinama smicanja, u zavisnosti od udela HPMC u 1% rastvorima smeša HPMC i NaCMC.
Figure 8. Dependence of relative positive deviation, RPD, obtained at constant shear rate, on HPMC mass ratio in 1% HPMC/NaCMC binary mixture.

rastvora njihove smeše, pri istoj brzini smicanja. Kao što se primećuje na slici 7, eksperimentalno dobijene vrednosti η_a rastvora smeše HPMC i NaCMC veće su od teorijskih, ukazujući na prisustvo sinergističkog efekta na viskozitet koji je posledica HPMC–NaCMC interakcije.

Naime, interakcija HPMC–NaCMC ogleda se u stvaranju vodoničnih veza između hidroksilnih grupa supstituenata na molekulima HPMC i karboksilnih grupa NaCMC i povećava viskozitet rastvora smeše [14]. Takođe, na slici 7 se primećuje da se razlike između eksperimentalnih i teorijskih vrednosti viskoziteta smanjuju sa porastom brzine smicanja. Očigledno, prisustvo smicajnog polja umanjuje sinergistični efekat, najverovatnije usled raskidanja jednog broja HPMC–NaCMC veza, kao i orijentacije i promene konformacije makromolekula u smicajnom polju.

Stepen sinergizma u 1% rastvorima smeša HPMC i NaCMC različitih masenih odnosa izražen je putem relativne pozitivne devijacije, *RPD*, slika 8. Maksimum sinergizma, bez obzira na primenjenu brzinu smicanja, javlja se u rastvoru smeše sastava 0,4% HPMC i 0,6% NaCMC. Može se reći da se pri datom masenom odnosu HPMC i NaCMC ostvaruje maksimum vodoničnih veza između dva makromolekula.

Takođe, primećuje se da *RPD* opada sa porastom brzine smicanja, odnosno da je sinergistički efekat dva derivata najizraženiji pri malim brzinama smicanja.

ZAKLJUČAK

Ispitivanja reoloških osobina rastvora HPMC i NaCMC različitih koncentracija pokazala su da rastvori HPMC i NaCMC pokazuju pseudoplastičan tip proticanja. Porast stepena pseudoplastičnosti i koeficijenta konzistencije sa koncentracijom daleko je izraženiji kod rastvora HPMC u poređenju sa rastvorima NaCMC, što ukazuje na veću mogućnost asocijacije HPMC molekula, veću fleksibilnost i veću mogućnost orijentacije pri povećanju brzine smicanja. Reološka ispitivanja 1% rastvora smeša HPMC i NaCMC različitih masenih odnosa dva derivata pokazuju takođe pseudoplastičan tip proticanja uz pojavu sinergističkog dejstva na viskozitet rastvora njihove smeše kao posledicu HPMC–NaCMC interakcije. Sa porastom brzine smicanja sinergistični efekat opada. Maksimum sinergizma izražen kao relativna pozitivna devijacija, *RPD*, postiže se pri masenom odnosu HPMC/NaCMC od 0,4/0,6 bez obzira na primenjenu brzinu smicanja.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekta br. 371004. Takođe, autori se zahvaljuju kompaniji Colorcon, Engleska na dobijenim uzorcima HPMC.

LITERATURA

[1] K. Holmberg, D.O. Shah, M.J. Schwuger, Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, John Wiley & Sons, 2002.

[2] E.D. Goddard, K.P. Ananthapadmanabhan, Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.

[3] S. Friberg, K. Larsson, J. Sjoblom, Food Emulsions, Marcel Dekker, New York, 2004.

[4] V.J. Sovilj, L.B. Petrović, Influence of molecular characteristics of nonionic cellulose ethers on their interaction with ionic surfactant investigated by conductometry, Colloid Polym. Sci. **284** (2005) 334–339.

[5] V.J. Sovilj, L.B. Petrović, Influence of hydroxy- propylmethyl cellulose–sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability, Carbohydr. Polym. **64** (2006) 41–49.

[6] V.J. Sovilj, L.B. Petrović, Interaction and phase separation in the system HPMC/NaCMC/SDS, Colloid. Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects **298** (2007) 94–98.

[7] M.A. Rao, Rheology of Fluid and Semisolid Foods, Aspen Publisher, Gaithersburg, Maryland, 1999.

[8] H. Butler, Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps: 10th edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 2000.

[9] D.B. Braun, M.R. Rosen, Rheology Modifiers Handbook: Practical Use and Application, William Andrew Publishing, Norwich, New York, 2000.

[10] V. Sovilj, P. Dokić, Influence of shear rate on gelation of biopolymer solutions, Prog. Colloid Polym. Sci. **102** (1996) 15–18.

[11] L.M. Zhang, Synergistic blends from aqueous solutions of two cellulose derivatives, Colloid Polym. Sci. **277** (1999) 886–890.

[12] M. Tirrel, Fundamentals of PolymerSolutions. In: D. E. Goddard (ed.), Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, p. 67.

[13] C.V. Walker, J.I. Wells, Rheological synergism between ionic and non–ionic cellulose gums, Int. J. Pharm. **11** (1982) 309–322.

[14] C. Alvarez–Lorenco, R. Duro, J.L. Gomez–Amoza, R. Martinez–Pacheco, C. Souto, A. Concheiro, Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethyl cellulose–sodium carboxymethyl cellulose dispersions, Colloid Polym. Sci. **279** (2001) 1045–1057.

SUMMARY

VISCOSITY SINERGISM OF HYDROZYPROPMETHYL AND CARBOXY METHYL CELLULOSE

(Scientific paper)

Jaroslav M. Katona, Verica J. Sovilj, Lidija B. Petrović
Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad

Rheology modifiers are common constituents of food, cosmetic and pharmaceutic products. Often, by using two or more of them, better control of the product rheological properties can be achieved.
In this work, rheological properties of hydroxypropymethyl cellulose (HPMC) and sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC) solutions of different concentrations were investigated and compared to the flow properties of 1% HPMC/NaCMC binary mixtures at various HPMC/NaCMC mass ratios. Solutions of HPMC and NaCMC were found to be pseudoplastic, where pseudoplasticity increases with increase in the macromolecules concentration. Changes of the degree of pseudoplasticity, n as well as the coefficient of consistency, K with the concentration are more pronounced in HPMC solutions when compared to the NaCMC ones. This is mostly due to the ability of HPMC molecules to associate with each other at concentrations above critical overlap concentration, c^*, and greater flexibility of macromolecular chains. Binary mixtures of HPMC/NaCMC were also found to be pseudoplastic. Experimentally obtained viscosities of the mixture were proved to be larger than theoretically expected ones, indicating viscosity synergism as a consequence of HPMC–NaCMC interaction. Maximum in synergy was observed when HPMC/NaCMC mass ratio was 0.4/0.6, no matter of the shear rate applied. On the other hand, it was found that relative positive deviation, *RPD* decreases when shear rate is increased.

Key words: Hydroxypropylmethyl cellulose • Sodium carboxymethyl cellulose • Rheology • Synergism •

Ključne reči: Hidroksipropilmetil celuloza • Natrijum karboksimetil celuloza • Reologija • Sinergizam •