

**EFFECT OF SURFACTANT BINDING ON CHAIN CONFIGURATION
AND RHEOLOGY OF
WATER-SOLUBLE POLYMER (HPC-HTAB)**

Ms. Anchulee Pisutwimon

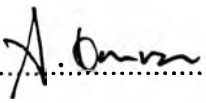
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998

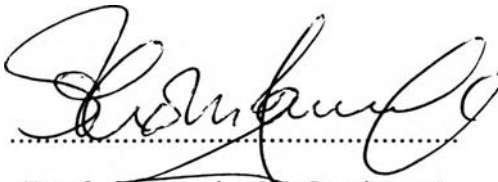
ISBN 974-638-513-5


Thesis Title : Effect of Surfactant Binding on Chain Configuration
and Rheology of Water-Soluble Polymer (HPC-HTAB)
By : Ms. Anchulee Pisutwimon
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Prof. Alexander M. Jamieson
Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

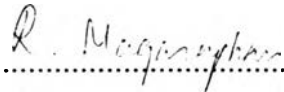
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.


..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. Alexander M. Jamieson)


.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)


.....
(Dr. Rathanawan Magaraphan)

บทคัดย่อ

อัญชุลี พิสุทธิวิมล : ผลกระทบอันเนื่องมาจากการยึดเกาะของสารลดแรงตึงผิวต่อลักษณะและการไหลของสายพอลิเมอร์ที่ละลายน้ำ (Effect of Surfactant Binding on Chain Configuration and Rheology of Water Soluble Polymer) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมิสัน (Prof. Alexander M. Jamieson) และ รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 161 หน้า ISBN 974-638-513-5

ในงานวิจัยนี้อาศัยเทคนิคการวัดการกระจายแสงและการวัดความหนืดในการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลส (HPC) และเฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (HTAB) ในสารละลายเจือจางภายใต้สภาวะต่าง ๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ความเข้มข้นของพอลิเมอร์และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารลดแรงตึงผิวต่อพอลิเมอร์ (C_{HTAB}/C_{HPC}) จุดที่สารลดแรงตึงผิวจับกับสายพอลิเมอร์ได้มากที่สุดจะมีค่า C_{HTAB}/C_{HPC} เท่ากับ 1.35 และมีค่าคงที่ทุก C_{HTAB}/C_{HPC} การศึกษาการเกิดเจลที่ผันกลับได้โดยอาศัยความร้อนในสารละลายเข้มข้นของพอลิเมอร์และสารละลายเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนจะใช้เทคนิคการวัดการไหลเพื่อหาอุณหภูมิที่ loss tangent ไม่ขึ้นกับความถี่หรือเรียกว่าจุดเกิดเจล (gel point) ณ จุดนี้ ตัวแปรทางวิสโคอีลาสติกจะแปรผันตรงกับความถี่ตามกฎกำลัง (power law) สำหรับระบบของสารละลายพอลิเมอร์เข้มข้นในช่วงความเข้มข้นระหว่าง 3.0 ถึง 5.0%wt เลขยกกำลังของกฎกำลัง n จะเพิ่มขึ้นจาก 0.06 ถึง 0.19 และค่าความแข็งแรงวิกฤต S จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของพอลิเมอร์ สำหรับการศึกษาระบบของสารละลายเข้มข้นระหว่างพอลิเมอร์กับสารลดแรงตึงผิวจะตรงที่ $C_{HTAB}/C_{HPC} = 1.35$ อุณหภูมิของจุดที่เกิดเจลในช่วงความเข้มข้นของพอลิเมอร์เท่ากับ 4.0 ถึง 5.0%wt จะเพิ่มขึ้น ค่าของ n ณ อุณหภูมิที่เกิดเจลจะลดลงจาก 0.50 ไปยัง 0.39 แต่ค่าของ S ยังคงเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวและพอลิเมอร์ แต่สารละลายที่มีความเข้มข้นของพอลิเมอร์ต่ำกว่า 4.0%wt และสูงกว่า 5.0%wt จะไม่พบจุดที่เกิดเจล

ABSTRACT

962001 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEYWORDS : Hydroxypropylcellulose/ HPC/ Hexadecyltrimethylammonium bromide/ HTAB/ Static light scattering/ SLS/ Dynamic light scattering/ DLS/ Viscosity/ Sol-gel transition/ Gelation/ Rheology

Anchulee Pisutwimon : Effect of Surfactant Binding on Chain Configuration and Rheology of Water Soluble Polymer (HPC-HTAB). Thesis Advisors : Prof. Alexander M. Jamieson and Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, 161 pp. ISBN 974-638-513-5

The structure and size of complexes formed by HPC and HTAB were studied by light scattering and viscosity techniques in dilute solutions as a function of C_{HTAB} , C_{HPC} and C_{HTAB}/C_{HPC} in %wt. The maximum binding point occurs at $C_{HTAB}/C_{HPC} = 1.35$ and is independent of C_{HTAB}/C_{HPC} . Rheological studies of the polymer system and the complex system in concentrated solutions were carried out in order to identify gel point. The gel point was determined by the observation of the frequency independent loss tangent. At the gel point, a power law of frequency dependence of the G' and G'' functions was observed. For the pure polymer systems, the experiments were carried out in the C_{HPC} range from 3.0 to 5.0%wt. At gel point the power law exponent, n , increases from 0.06 to 0.19 and the critical gel strength parameter, S , also increases with C_{HPC} . For the complex systems, the measurements were performed at fixed $C_{HTAB}/C_{HPC} = 1.35$. In the C_{HTAB} range 4.0 to 5.0%wt, the gel point was found to shift toward higher temperatures. The value of n decreases from 0.50 to 0.39 but S still increases with an increase in C_{HTAB} and C_{HPC} . For C_{HTAB} lower than 4.0%wt and higher than 5.0%wt, the gel point could not be found.

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to gratefully acknowledges all professors who have taught her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, especially those in the Polymer Science Program.

The author greatly appreciates the efforts of her research advisors, Professor Alexander M. Jamieson and Associate Professor Anuvat Sirivat for their constructive criticisms, suggestions and proof-reading of this manuscript. The author would like to give sincere thanks to Dr. Ratthanawan Magaraphan for being a thesis committee member.

The author wishes to express her thanks to all of her friends who have given her encouragement and also to all of college staff for providing the use of research facilities.

Finally, The author is deeply indebted to her presents for their love, understanding, encouragement, and for being a constant source of her inspiration.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	
1.1 Hydroxypropylcellulose (HPC)	2
1.2 Hexadecyltrimethylammonium Bromide (HTAB)	3
1.3 The Interaction between Uncharged Polymer and Ionic Surfactant	5
1.4 The Main Driving Force	6
1.5 Structure of Polymer-Surfactant Complexes	7
1.6 Gelation	9
1.7 Applications of Hydroxypropylcellulose and Cationic Surfactants	10
1.8 Literature Reviews	11
1.8.1 Interaction between Nonionic Polymers and Ionic Surfactants	11
1.8.2 Gelation	13
1.9 Objectives	17

CHAPTER	PAGE
II	EXPERIMENTAL SECTION
2.1	Materials 18
2.1.1	Polymer 18
2.1.2	Cationic Surfactant 18
2.1.3	Solvent and Other Chemicals 18
2.2	Instruments 19
2.2.1	Capillary Viscometer 19
2.2.2	Light Scattering Instrument 19
2.2.3	Refractometer 20
2.2.4	Rheometer 21
2.2.5	Tensiometer 21
2.2.6	Conductometer 22
2.2.7	Filtering Accessories 22
2.2.8	Centrifuge 22
2.3	Methodology 22
2.3.1	Sample Preparation 22
2.3.2	Viscosity Measurement 23
2.3.3	Dynamic Light Scattering 27
2.3.4	Static Light Scattering 29
2.3.5	Refractive Index Increment 33
2.3.6	Rheology 34
III	RESULTS AND DISCUSSION
3.1	Dilute Solution : Determination of Maximum Binding Point 37
3.1.1	Binary System (HPC/Water) 37

CHAPTER	PAGE
3.1.2 Binary System (HTAB/Water)	44
3.1.3 Ternary System (HPC/HTAB/Water)	46
3.2 Concentrated Solution : Determination of Sol- Gel Transition	57
3.2.1 Binary System (HPC/Water)	57
3.2.2 Ternary System (HPC/HTAB/Water)	62
3.2.3 Mechanism and Gel Strength	68
3.2.4 Fractal Dimension	69
IV CONCLUSION	72
REFERENCES	74
APPENDICES	79
CURRICULUM VITAE	161

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Dynamic properties of HPC in aqueous solutions	44
3.2	Maximum binding points of complex at different polymer concentrations	55
3.3	Parameters in binary systems at sol-gel transition	61
3.4	The amounts of polymer and surfactant in each sample solution	62
3.5	Parameters in ternary systems at sol-gel transition	66
3.6	Fractal dimensions for the binary and ternary systems	71

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Preparation of hydroxypropylcellulose	2
1.2 Chemical structure of hydroxypropylcellulose	3
1.3 Preparation of quaternary ammonium salts	3
1.4 Structure of hexadecyltrimethylammonium bromide	4
1.5 The models of site clustering type and mixed micelle	8
2.1 The dynamic light scattering instrument (Marvern, model 4700)	20
2.2 The fluid rheometer (Rheometric Scientific Inc., model ARES)	21
2.3 Determination of dn/dc for two measurements of HPC solutions	33
3.1 Reduced viscosity and inherent viscosity for hydroxypropyl- cellulose in water as a function of polymer concentration at 30°C	38
3.2 Dynamic viscosity for hydroxypropylcellulose as a function of polymer concentration at 30°C	39
3.3 Apparent diffusion coefficient for HPC in water at fixing C_{HPC} of 0.10%wt as a function of scattering wave vector square at 30°C	40
3.4 Center of mass diffusion coefficient for HPC in water as a function of polymer concentration at 30°C	41
3.5 Polydispersity of relaxation time for HPC solutions at 90° as a function of polymer concentration at 30°C	42

FIGURE	PAGE
3.6 Zimm plot for light scattering intensities of HPC solutions at 30°C	43
3.7 Surface tension for HTAB solution versus surfactant concentration at 28±1°C.	45
3.8 Conductance for HTAB solution versus surfactant concentration at 28±1°C	45
3.9 Surface tension for complex system at the fixed C_{HPC} of 0.04%wt as a function of surfactant concentration at 28±1°C	47
3.10 Specific viscosity for complex solution at the fixed C_{HPC} of 0.06%wt as a function of surfactant concentration at 30°C	48
3.11 Schematic representation of the interaction between HPC and HTAB in ternary system	49
3.12 Specific viscosity of complex system at different polymer concentrations as a function of surfactant concentration at 30°C	51
3.13 Apparent diffusion coefficient for complex system at the fixed C_{HPC} of 0.10%wt as a function of scattering wave vector square at 30°C	52
3.14 Diffusion coefficient and hydrodynamic radius of complex system as a function of surfactant concentration at 30°C	53
3.15 Polydispersity of relaxation time for complex solutions at 90° as a function of surfactant concentration at 30°C	54

FIGURE	PAGE
3.16 Specific viscosity of complex system at different polymer concentrations as a function of surfactant concentration at 30°C	56
3.17 Viscoelastic loss tangent at different polymer concentrations as a function of temperature at indicated frequencies	58
3.18 Frequency dependence of the loss tangent at different polymer concentration at indicated temperatures	59
3.19 Plots of G' and G'' vs frequencies for different polymer concentrations at the gel point showing the power law behavior	60
3.20 Viscoelastic loss tangent for complex system as a function of temperature at indicated frequencies	63
3.21 Plots of G' and G'' vs frequencies at different polymer concentrations as a function of frequency for complex systems at the gel point showing the power law behavior	65
3.22 Viscoelastic loss tangent for complex systems as a function of temperature at indicated frequencies	67