Conformational Change of HPC-HTAB Complexes Studied by Dynamic Light Scattering and Viscometry

Ms. Sucheera Rujithumkul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of 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 1996 ISBN 974-633-602-9

Thesis Title	-	Conformational Change of HPC-HTAB Complexes	
		Studied by Dynamic Light Scattering and	
		Viscometry	
By	:	Ms. Sucheera Rujithumkul	
Program	:	Polymer Science	
Thesis Advisors	:	1. Prof. Alexander M. Jamieson	
		2. 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.

(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Commitee

En land

(Prof. Alexander MA Jamieson)

Animatlouvat

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

mehan Tukal

(Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo)

ABSTRACT

##942012 : MAJOR POLYMER SCIENCE KEY WORDS : HYDROXYPROPYL CELLULOSE /HPC/ HEXADECYLTRIMETHYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE/ HTAB/ DYNAMIC LIGHT SCATTERING/ VISCOSITY SUCHEERA RUJITHUMKUL : CONFORMATIONAL CHANGE OF HPC-HTAB COMPLEXES STUDIED BY DYNAMIC LIGHT SCATTERING AND VISCOMETRY: THESIS ADVISORS : PROF. ALEXANDER M. JAMIESON AND ASSOC. PROF. ANUVAT

SIRIVAT, 64 PP. ISBN 974-633-602-9

The structure and behavior of polymer-micelles complexes formed in solutions of nonionic polymer, hydroxypropyl cellulose (HPC) and low molecular weight cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) are studied by dynamic light scattering and viscometry as a function of surfactant concentration, polymer concentration, gram ratio of surfactant to polymer and ionic strength. The initial increase in the hydrodynamic radius and specific viscosity of the polymer-surfactant complex is attributed to charging up of the polymer by binding of the cationic surfactant until the polymer chain is saturated. The decrease after the binding reaches saturation is due to the effect of counterions on the polymer chain. At higher gram ratios of surfactant to polymer and higher concentrations of polymer, the system undergoes the semidilute regime. An addition of salt reduces electrostatic interactions of micelles along the polymer chain because of charge screening and results in the decrease in hydrodynamic radius and specific viscosity.

บทคัดย่อ

สุชีรา รุจิธรรมกุล : การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของ HPC-HTAB โดยใช้เทคนิคการกระจายของแสงแบบไดนามิกส์และความหนืด [Conformation Change of HPC-HTAB Complexes Studied by Dynamic Light Scattering and Viscometry], อาจารย์ที่ปรึกษา : Prof. Alexander M. Jamieson และ รศ.คร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์, 64 หน้า, ISBN. 974-633-602-9

การศึกษาโครงสร้างและคณสมบัติของสารประกอบเชิงซ้อนพอลิเมอร์-ไมเซลล์ที่ก่อตัว ขึ้นในสารละลายของพอลิเมอร์ที่ไม่มีประจุ ไฮครอกซีโพรพิลเซลลูโลส (HPC) และสารลคแรง ์ ดึงผิว (surfactant) ประจุบวกที่มีมวลโมเลกุลต่ำ เฮกซะเด็กซิลไตรเมธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (HTAB) โดยการกระจายของแสงแบบไดนามิกส์และความหนืดภายใต้สภาวะต่างๆ ได้แก่ ความ เข้มข้นของสารลดแรงดึงผิว ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ อัตราส่วนโดยกรัมของสารลดแรงดึงผิว การเพิ่มขั้นต้นของรัศมีที่ว่าด้วยกำลังและอำนาจ ต่อพอลิเมอร์และความแน่นหนาของไอออน ของของเหลว (hydrodynamic radius) และค่าความหนีดจำเพาะ (specific viscosity) ของสาร ประกอบเชิงซ้อนพอลิเมอร์-สารลคแรงตึงผิวเนื่องมาจากการเกิดประจุขึ้นของพอลิเมอร์โคยการ ้เกี่ยวพันของสารลดแรงตึงผิวประจุบวกจนกระทั่งสายของพอลิเมอร์อิ่มตัว การลดลงหลังจากการ เกี่ยวพันถึงจุดอื่มตัวเกิดจากอิทธิพลของไอออนตรงกันข้าม (counterion) บนสายของพอลิเมอร์ อัตราส่วนโคยกรัมของสารลดแรงตึงผิวต่อพอลิเมอร์สูงๆและความเข้มข้นของพอลิเมอร์สงๆ ณ ระบบเข้าสู่บริเวณกึ่งเจือจาง (semidilute regime) การเดิมเกลือจะลคแรงกระทำทางไฟฟ้าสถิด ของไมเซลล์ตามสายของพอลิเมอร์เนื่องจากการกำบังของประจูและเป็นผลให้เกิดการลดลงของ รัศมีที่ว่าด้วยกำลังและอำนาจของของเหลวและค่าความหนืดจำเพาะ

ACKNOWLEDGEMENTS

v

The author would like to give thanks to the Petroleum Authority of Thailand (PTT) for a scholarship award during the two academic years. Shewould like to give gratitude to all professors who gave her the knowledge in the Polymer Science Program at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

The author greatly her advisor, Professor Alexander M. Jamieson of Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio. USA for his valuable suggestions and originating this thesis work. She would like to give special thanks to her co-advisor, Associate Professor Anuvat Sirivat for his numerous helpful suggestion, proof-readings of thesis writings and providing her the opportunity to present her research work in Newton Institute DSM Research Symposium, Rheology/Chain Structure Relationships in Polymers at Issac Newton Institute for Mathematic Sciences, University of Cambridge, Cambridge, U.K. She is also gratitude to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for lending the light scattering instrument for her work. She would like to give sincere thanks to Associate Professor Kanchana Trakulcoo for being one of her thesis committee members.

She wishes to express her sincere thanks to all of her friends who always give encouragement to the author. Her thanks also go to all the staff of the college for their help to all students.

Finally, she wishes to express her deep gratitude to her parents for their great love, understanding, and generous encouragement.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER

PAGE

Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgements	v
Table of Contents	vī
List of Tables	ix
List of Figures.	x

I INTRODUCTION

1.1	Hydroxypropyl Cellulose	1
1.2	Hexadecyltrimethylammonium Bromide	2
1.3	Uncharged Polymer and Ionic Surfactant	3
	1.3.1 Critical Concentration in Polymer-	
	Surfactant Solutions	4
	1.3.2 The Main Driving Force	4
	1.3.3 Structure of Polymer-Surfactant Complexes	6
	1.3.4 How can we know when polmer-surfactant	
	complexes form	8
	1.3.5 Applications of the HPC-Ionic Surfactant System	. 8
1.4	Literature Reviews	9
1.5	Objective	12

II EXPERIMENTAL SECTION

2.	l Ma	teri	ials	13
	2.1	. 1	Polymer	13
	2.1	.2	Cationic Surfactant	13
	2.1	.3	Solvent and Chemicals	13
2.	2 App	par	atus	14
	2.2	2.1	Light Scattering Instrument	14
	2.2	2.2	Capillary Viscometric Instrument	15
	2.2	2.3	Sintered Glass and Syringe Filter	15
	2.2	2.4	Conductivity Meter	16
	2.2	2.5	Tensiometer	16
2.	3 Me	thc	odology	16
	2.3	8.1	Sample Preparation	16
	2.3	8.2	Dynamic Light Scattering	17
	2.3	3.3	Viscosity Measurement	20
2.	4 Exp	per	imental Techniques	21

III RESULTS AND DISCUSSION

3.1	Effect of Surfactant Concentration	25
3.2	Effect of Salt	32
3.3	Effect of HPC Concentration as a Function of Gram	
	Ratio of HTAB/HPC	38
3.4	Effect of Gram Ratio of HTAB/HPC as a Function	
	of HPC Concentration	44

CHAPTER P		
IV	CONCLUSIONS	47
	APPENDICES	
	REFERENCES	61

1.4

LIST OF TABLE

TABLE		
1.1	List the evident interactions between nonionic polymers	
	and cationic surfactants	11

LIST OF FIGURES

FIGURE PAG		
1.1	Chemical structure of HPC	2
1.2	Schematic representation of cationic surfactant	
	in aqueous solution	2
1.3	Schematic representations of interaction between	
	a nonionic polymer and an ionic surfactant	7
2.1	The dynamic light scattering (Malvern model 4700)	14
2.2	The reproducibily of dynamic light scattering was shown	
	between apparent hydrodynamic radius and HTAB	
	concentration of 0.02 % wt of HPC/HTAB system	23
3.1	Dependence of apparent hydrodynamic radius (R _{h,app})	
	on HPC concentration	24.
3.2	Dependence of apparent hydrodynamic radius $(R_{h,app})$ on	
	HTAB concentration at constant 0.02 % wt of HPC	25
3.3	Dependence of specific viscosity (η_{sp}) on HTAB	
	concentration, at constant 0.02 % wt of HPC	26
3.4	Schematic representation of the model proposed for	
	the reaction between HPC and HTAB	29
3.5	Determination of critical aggregation concentration (cac)	
	for the HPC/HTAB system at constant 0.02 % wt HPC	
	by measuring conductance	
3.6	Apparent hydrodynamic radius $(R_{h,app})$ as a function of	
	HTAB concentration at different ionic strength and	
	constant 0.02 % wt of HPC	
3.7	Specific viscosity as a function of HTAB concentration	
	at different ionic strength and constant 0.02 % wt of HPC	

FIGURE

3.8	Determination of critical aggregation concentration (cac)
	for the HPC/HTAB in 0.02 % wt of NaCl and at constant
	0.02 % wt of HPC system by surface tension measurement
3.9	Dependence of apparent hydrodynamic radius (R _{h,app})
	and specific viscosity (η_{sp}) on concentration of NaCl
	at constant 0.02 % wt of HPC and 0.025 % wt of HTAB
3.10	Relationship between apparent hydrodynamic radius (R _{h,app})
	and gram ratio of HTAB/HPC at different HPC concentrations39
3.10(a)	Apparent hydrodynamic radius $(R_{h,app})$ as a function
	of gram ratio of HTAB/HPC at 0.005 % wt of HPC40
3.10(b)	Apparent hydrodynamic radius $(R_{h,app})$ as a function of gram
	ratio of HTAB/HPC at 0.01, 0.015, and 0.02 % wt of HPC42
3.10(c)	Apparent hydrodynamic radius $(R_{h,app})$ as a function of gram
	ratio of HTAB/HPC at 0.025, 0.03, and 0.04 % wt of HPC43
3.11	Relationship between apparent hydrodynamic radius (R _{h,app})
	and HPC concentration at different gram ratio of HTAB/HPC44
3.12	Relationship between specific viscosity (η_{sp}) and HPC
	concentration at different gram ratio of HTAB/HPC45