TURBULENT WALL SHEAR STRESS MEASUREMENT IN AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING POLY(ETHYLENE OXIDE) AND HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE COMPLEXES

Siriluck Suksamranchit

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2006

ISBN 974-9990-11-0

Thesis Title: Turbulent Wall Shear Stress Measurement in Aqueous Solutions Containing Poly(ethylene oxide) and Hexadecyltrimethylammonium Choride Complexes

By: Siriluck Suksamranchit

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
Prof. Alexander M. Jamieson

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet .... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Anuvat Sirivat
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

(Prof. Alexander M. Jamieson)

(Assoc. Prof. Pitt Supaphol)

Nispa Seetapan
(Dr. Nispa Seetapan)

ABSTRACT

4391004063: Petrochemical Technology Program

Siriluck Suksamranchit: Turbulent Wall Shear Stress Measurement in Aqueous Solutions Containing Poly(ethylene oxide) and Hexadecyltrimethylammonium Choride Complexes.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Prof. Alexander M. Jamieson 247 pp. ISBN 974-9990-11-0

Keywords: Turbulent wall shear stress/ Poly(ethylene oxide)/ Cationic surfactant/Hexadecyltrimethylammonium Choride/Couette flow

Turbulent drag reduction in Couette flow was investigated in term of wall shear stress measurement for aqueous solutions of a nonionic polymer, poly(ethylene oxide) (PEO), a cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium choride (HTAC), and their complexes. Drag reduction can be observed for PEO solutions above a critical molecular weight, $0.91 \times 10^5 < M_c < 3.04 \times 10^5$. Minimum wall shear stress occurs at an optimum concentration, c^*_{PEO}, which scales inversely with molecular weight, and the %maximum drag reduction increases with molecular weight. For aqueous HTAC solutions, wall shear stress decreases with increasing HTAC concentration and levels off at an optimum concentration, c^*_{HTAC}, comparable to the critical micelle concentration. For PEO-HTAC mixtures, the critical PEO molecular weight for drag reduction decreases, interpreted as due to an increase in hydrodynamic volume because of binding of HTAC micelles to PEO. Consistent with this interpretation, at fixed PEO concentration, minimum wall shear stress is observed at an optimum HTAC concentration, $c^*_{HTAC/PEO}$, comparable to the maximum binding concentration, MBC. For the aqueous PEO-HTAC in salt solutions, addition of salt reduces the hydrodynamic radius of PEO-HTAC complex. These observations are consistent with the scenarios of the polymer chain contraction via electrostatic screening and the dissociation of multichain complexes. The minimum wall shear stress measurement of the aqueous HTAC solution occurs at the optimum HTAC concentration; its value decreases with increasing ionic strength. For the aqueous PEO-HTAC solution titrated with HTAC, wall shear stresses upon addition of HTAC beyond the respective CMC values are strongly reduced as ionic strength increases. For the aqueous PEO-HTAC solution titrated with PEO, minimum wall shear stress occurs at an optimum PEO concentration, which is smaller than that of pure PEO, and whose value increases with ionic strength.

บทคัดย่อ

สิริลักษณ์ สุขสำราญจิตต์ : การวัดค่าความเครียดเฉือนที่ผนังในการไหลแบบปั่นป่วนซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายน้ำที่ประกอบด้วยพอลิเอธิลีออกไซด์และเฮกซะเดคซิลไตรเมธิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Turbulent Wall Shear Stress Measurement in Aqueous Solutions Containing Poly(ethylene oxide) and Hexadecyltrimethylammonium Choride Complexes.) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ และ ศ.ดร. อเล็กเซนเดอร์ เอ็ม เจมิซัน 247 หน้า ISBN 974-9990-11-0

การลดแรงเสียดทานในการไหลแบบปั่นป่วนภายในเซลล์ทรงกระบอกรูปวงแหวนได้รับการศึกษาโดยการวัดค่าความเครียดเฉือนที่ผนังของสารละลายน้ำที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ประเภทไร้ประจุ พอลิเอธิลีออกไซด์ (พีอีโอ)และสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุบวกเฮกซะเดคซิลไตรเมธิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (เอชทีเอซี) และสารประกอบร่วมของมัน ในสารละลายพีอีโอพบว่าการลดแรงเสียดทานเกิดขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพีอีโอสูงกว่าน้ำหนักโมเลกุลวิกฤติ โดย 0.91×10^5 < น้ำหนักโมเลกุลวิกฤติ < 3.04×10^5 กรัมต่อโมล ค่าความเครียดเฉือนที่ผนังที่ต่ำที่สุดเกิดขึ้นที่ค่าความเข้มข้นออบติมัม c^*_{PEO} ซึ่งค่านี้แปรผกผันกับน้ำหนักโมเลกุลของพีอีโอ และค่าเปอร์เซ็นต์ของการลดแรงเสียดทานเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพีอีโอเพิ่มขึ้น สำหรับสารละลายเอชทีเอซี ค่าความเครียดเฉือนที่ผนังลดลงเมื่อความเข้มข้นเอชทีเอซีเพิ่มขึ้นและคงที่เมื่อความเข้มข้นเอชทีเอซีอยู่ที่ค่าความเข้มข้นออบติมัม c^*_{HTAC} ซึ่งค่านี้ใกล้เคียงกับค่าความเข้มข้นวิกฤติในการเกิดไมเซลล์ (ซีเอ็มซี) สำหรับสารละลายผสมพีอีโอ – เอชทีเอซี ค่าน้ำหนักโมเลกุลวิกฤติของพีอีโอในการลดแรงเสียดทานลดลงเพราะปริมาตรไฮโดรไดนามิคที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการรวมกันระหว่างไมเซลล์ของเอชทีเอซีบนพีอีโอซึ่งสอดคล้องกับการสังเกตที่ว่าเมื่อให้ค่าความเข้มข้นของพีอีโอคงที่ ค่าความเครียดเฉือนที่ผนังที่ต่ำสุดเกิดขึ้นที่ความเข้มข้นออบติมัมเอชทีเอซี $c^*_{HTAC/PEO}$ โดยค่านี้ใกล้เคียงกับค่าความเข้มข้นเอ็มบีซี ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นเอชทีเอซีสูงสุดในการรวมตัวกันระหว่างเอชทีเอซีกับพีอีโอ สำหรับสารผสมพีอีโอ – เอชทีเอซีในสารละลายเกลือพบว่าการเติมเกลือลงไปจะลดค่ารัศมีไฮโดรไดนามิคของสารผสมพีอีโอ – เอชทีเอซี ข้อสังเกตนี้สอดคล้องกับการที่พบว่าสายโซ่ของพอลิเมอร์มีการหดตัวเนื่องจากอิทธิพลของประจุทางไฟฟ้าและการแตกตัวของสายโซ่ในสารละลายผสมพีอีโอ – เอชทีเอซี ค่าความเครียดเฉือนที่ผนังที่ต่ำสุดของสารละลายเอชทีเอซีเกิดขึ้นที่ความเข้มข้นออบติมัมเอชทีเอซี โดยค่านี้ลดลงเมื่อความเข้มข้นของประจุมากขึ้น สำหรับสารละลายผสมพีอีโอ – เอชทีเอซีเมื่อไตเตรทกับปริมาณเอชทีเอซีที่เพิ่มขึ้น พบว่าค่าความเครียดเฉือนที่ผนังเมื่อเติมเอชทีเอซีมากกว่าค่าซีเอ็มซีของสารผสมนั้นจะ

ลงอย่างมากเมื่อความเข้มข้นของประจุเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่สารละลายผสมพีอีโอ – เอชทีเอซีเมื่อไตเตรทกับปริมาณพีอีโอที่เพิ่มขึ้น พบว่าความเข้มข้นออบติมัมพีอีโอซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายผสมพีอีโอ – เอชทีเอซี มีค่าต่ำกว่าค่าความเข้มข้นออบติมัมพีอีโอในสารละลายพีอีโอ และค่านี้เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของประจุเพิ่มขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This research could not have been completed without the participation of the following individuals and organizations. The author would like to thank all of people for making this work possible.

The author would like to acknowledge the financial support from the Thailand Research Fund (TRF), the Royal Golden Jubilee (RGJ), grant no. PHD/0149/2543. This work was financially supported by the fund from MTEC, grant no. MT-43-POL-09-144-G, the fund from the ADB Consortium Grant and the fund from Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author would like to gratefully acknowledge all professors who have taught her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. The author greatly appreciates Associate Professor Anuvat Sirivat, her advisor for his valuable suggestions, motivation, constructive criticism and proof-reading of manuscripts and this dissertation book. The author express her deepest appreciation to her advisor, Professor Alexander M. Jamieson of Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA, for providing valuable suggestions, inspiring guidance, and giving her the opportunity to do her research work in his lab for 3 months. The author appreciates Assistant Professor Pitt Supaphol and Dr. Nispa Seetapan for being research committee members.

The author would like to give special thanks to the Unilever Thai Holding Co., Ltd. for raw materials support.

The author thanks all of her friends who encouraged her in carrying out the experiment and moral support. The author also extends her sincere thanks to all of the staffs of the Petroleum and Petrochemical College for giving the permission to freely use the research facilities.

Most of all, the author would like to dedicate this work to her parents and family, for their tender love and care, generous encouragement, understanding, financial and moral support during this study.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

CHAPTER VII

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

FIGURE PAGE

CHAPTER VI

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VII

ABBREVIATIONS

M_w	Molecular weight of sample
PEO	Poly(ethylene oxide)
PEO1	Poly(ethylene oxide) quoted $M_w = 1 \times 10^5$ g/mol
PEO3	Poly(ethylene oxide) quoted $M_w = 3 \times 10^5$ g/mol
PEO6	Poly(ethylene oxide) quoted $M_w = 6 \times 10^5$ g/mol
PEO9	Poly(ethylene oxide) quoted $M_w = 9 \times 10^5$ g/mol
PEO20	Poly(ethylene oxide) quoted $M_w = 4 \times 10^6$ g/mol
PEO1_40	PEO1 concentration of 40 ppm
HTAB, HTAC	Hexadecyltrimethylammonium Bromide and Choride
CTAB, CTAC	Cetyltrimethylammonium Bromide and Choride
NaSal	Sodium Salicylate
CMC	Critical Micelle Concentration
CAC	Critical Aggregate Concentration
MBC	Maximum Binding Concentration
SCU	Single Couette cell
DCU	Double Couette cell

LIST OF SYMBOLS

DR	Drag reduction
T	Temperature
R_{IB}	Inner radius of bob
R_{IC}	Inner radius of cup
R_{OB}	Outer radius of bob
R_{OC}	Outer radius of cup
L	Bob length
μ	Sample viscosity
ρ	Solvent density
υ	Kinematic viscosity
f	Friction factor of solution
f_o	Friction factor of solvent
τ_w	Wall shear stress
M_{DCU}	Total torque measuring from double Couette cell
M_{SCU}	Total torque measuring from single Couette cell
$\dot{\gamma}$	Shear rate
$\dot{\theta}$	Motor angular velocity
K_γ	Strain constant
K_τ	Stress Constant
[HTAC]/[NaSal]	The mole ratio of HTAC to NaSal
c^*_{PEO}	The optimum PEO concentration in aqueous solution of PEO
c^*_{HTAC}	The optimum HTAC concentration in aqueous solution of HTAC
$c^*_{HTAC/PEO}$	The optimum HTAC concentration in aqueous solution of PEO/HTAC complex
D_{app}	Apparent diffusion coefficient
D_{cm}	Center of mass diffusion coefficient
D_o	Infinite dilution diffusion coefficient
R_h	Hydrodynamic radius

R_g	Radius of gyration
η	Shear viscosity
η^*	Dynamic viscosity
η_{sp}	Specific viscosity
η_r	Reduced viscosity
η_o	Zero shear viscosity
G_o	Plateau shear modulus
G'	Storage Modulus
G"	Loss modulus
G''_{min}	The dip of loss modulus in Cole-Cole plot
ω	Frequency
ω_{co}	Cross over frequency
τ_R	Relaxation time
τ_{rep}	Reptation time
τ_{br}	Mean waiting time for micelle of mean length $\overline{L}$ to break into two pieces
l_e	Entanglement length
l_p	Persistence length
$\overline{L}$	Average micellar length