

**INTERACTIONS OF HYDROXYPROPYLCELLULOSE WITH
n-OCTYL β -D-THIOGLUCOPYRANOSIDE AND
CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE
AS STUDIED BY DYNAMIC LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY
MEASUREMENTS**

Ms. Pimpa Hormnirun

**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 974-638-514-3

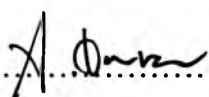
Thesis Title : Interactions of Hydroxypropylcellulose
with n-Octyl β -D-thioglucopyranoside and
Cetyltrimethylammonium Bromide as Studied by
Dynamic Light Scattering and Viscosity Measurements

By : Pimpa Hormnirun


Program : Polymer Science


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

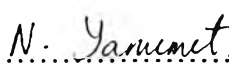
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee


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


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


.....
(Dr. Nantaya Yanumet)

ABSTRACT

962006 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS : Hydroxypropylcellulose / HPC / n-Octyl β -D-thioglucopyranoside / OTG / Cetyltrimethylammonium Bromide / CTAB / Dynamic Light Scattering / Viscosity

Pimpa Hormnirun : Interactions of Hydroxypropylcellulose with n-Octyl β -D-thioglucopyranoside and Cetyltrimethylammonium Bromide as Studied by Dynamic Light Scattering and Viscosity Measurements. Thesis Advisor: Prof. Alexander M. Jamieson and Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, 154 pp. ISBN 974-638-514-3

The interactions between hydroxypropylcellulose (HPC) and two surfactants, n-octyl β -D-thioglucopyranoside (OTG) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), were investigated in a dilute regime as a function of surfactant concentration, polymer concentration, and surfactant/polymer concentration ratio at temperature of 30 °C, by means of surface tension, viscosity, conductivity, and dynamic light scattering measurements. The critical micelle concentration (CMC) of these surfactants was not affected by the presence of polymer. The results from dynamic light scattering and viscosity measurements indicated complex formations in the case of the HPC/CTAB/water system but there was no apparent interaction in the case of the HPC/OTG/water system. The polyelectrolyte effect, which arised on HPC chains upon the formation of charged complex with CTAB, was clearly demonstrated by the viscosity and dynamic light scattering measurements. The increases in specific viscosity and hydrodynamic radius (R_h) of HPC chains upon addition of CTAB to the system occurred because of the electrostatic repulsion between the cationic micelles bound onto the polymer coils, causing

them it to expand. The specific viscosity and hydrodynamic radius both increased until the polymer chains were fully saturated with CTAB micelles and any further addition of CTAB only added nonbound micelles to the system. The decreases in specific viscosity and hydrodynamic radius after the binding saturation concentration were interpreted in terms of a contraction of the extended coils because of the decrease in the electrostatic repulsion between charged micelles due to the higher solution ionic strength. The influence of the ionic strength on the HPC/CTAB/water system was also investigated by adding salt.

บทคัดย่อ


พิมพ์ หอมนิรันดร์ : การศึกษาปฏิกิริยาของไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลสกับนอร์มัล-ออกทิล เบตา-ดี-ไทโอกลูโคไพราโนไซด์ และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ โดยอาศัยเทคนิคการกระจายแสงแบบไดนามิกส์และการวัดความหนืด (Interactions of Hydroxypropylcellulose with n-Octyl b-D-thioglucoopyranoside and Cetyltrimethylammonium Bromide as Studied by Dynamic Light Scattering and Viscosity Measurements) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมสัน (Prof. Alexander M. Jamieson) และ รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 154 หน้า ISBN 974-638-514-3

การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลส (HPC) กับสารลดแรงตึงผิวสองชนิด ได้แก่ นอร์มัล-ออกทิล เบตา-ดี-ไทโอกลูโคไพราโนไซด์ (OTG) และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ทำได้โดยอาศัยเทคนิคการวัดความตึงผิว การวัดความหนืด การวัดสภาพความนำไฟฟ้า และการกระจายแสงแบบไดนามิกส์ ในสารละลายเจือจางที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะต่าง ๆ ได้แก่ การเปลี่ยนความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว การเปลี่ยนความเข้มข้นของพอลิเมอร์ และการเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับพอลิเมอร์ จาก การวัดความเข้มข้นวิกฤต (CMC) ของสารลดแรงตึงผิวทั้งสองพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงในระบบที่มีพอลิเมอร์อยู่ด้วย ผลการทดลองจากการวัดการกระจายแสงแบบไดนามิกส์และการวัดความหนืด แสดงผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในระบบสารละลายผสม HPC-CTAB แต่ไม่สามารถเห็น การเกิดปฏิกิริยาในระบบสารละลายผสม HPC-OTG สมบัติการเกิดเป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ของ HPC เมื่อเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุกับ CTAB สามารถสังเกตได้โดยเทคนิค การวัดการกระจายแสงแบบไดนามิกส์และการวัดความหนืด โดยพบว่า การเพิ่มขึ้นของค่าความหนืดจำเพาะและค่ารัศมีพลศาสตร์ของเหลว (hydrodynamic radius) ของ HPC เกิดขึ้นเมื่อเติม CTAB เข้าไปในระบบเนื่องจากแรงผลักกันทางไฟฟ้าสถิตระหว่างไมเซลล์ที่มีประจุบวกเมื่อเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ การเพิ่มขึ้นของทั้งสองค่านี้เพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงค่าความเข้มข้นหนึ่งที่ไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวเกิดปฏิกิริยาสมบูรณกับสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งหลังจากจุดนี้การเพิ่มความเข้มข้นของ CTAB จะเป็นเพียงแต่การเกิดไมเซลล์อิสระ และยังเป็นผลให้เกิดการลดลงของทั้งค่าความหนืดจำเพาะและค่ารัศมีพลศาสตร์ของเหลว (hydrodynamic radius) นั้นหมายถึงการหดตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ อันเนื่องมาจากการลดลงของแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตระหว่างไมเซลล์ที่มีประจุบวกบนสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อค่าความแรงไอออนิก (ionic strength) ในสารละลายเพิ่มขึ้น

อิทธิพลของการเปลี่ยนความแรงไอออนิกในระบบสารละลายผสม HPC-CTAB โดยการเติมเกลือ
ลงไป

ACKNOWLEDGMENTS

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

She 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. She would like to give sincere thanks to Dr. Nantaya Yanumet  being a thesis committee member.

She wishes to express her thanks to all her friends who gave her encouragements and also all of college staff for providing the use of research facilities.

Finally, she is deeply indebted to her parents for their love, understanding, encouragements, and for being a constant source of her inspiration.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	vi
List of Tables	xi
List of Figures	xii
 CHAPTER	
I	INTRODUCTION
1.1	Background 3
	1.1.1 Surfactant Solutions 3
	1.1.2 Polymer Solutions 7
	1.1.3 Polymer-Surfactant Solutions 9
1.2	Literature Review 14
	1.2.1 Nonionic Polymer and Cationic Surfactant 16
	1.2.2 Nonionic Polymer and Nonionic Surfactant 16
1.3	Objectives 19
II	EXPERIMENTAL SECTION
2.1	Materials 20
	2.1.1 Polymer 20
	2.1.2 Surfactants 20
	2.1.3 Solvent and Other Chemicals 20

CHAPTER		PAGE
2.2	Instruments	21
	2.2.1 Capillary Viscometric Instrument	21
	2.2.2 Light Scattering Instrument	22
	2.2.3 Obtilab DSP Interferometric Refractometer	24
	2.2.4 Tensiometer	25
	2.2.5 Conductivity Meter	25
	2.2.6 Centrifuge Machine	25
2.3	Methodology	25
	2.3.1 Sample Preparation	25
	2.3.2 Viscosity Measurement	26
	2.3.3 Static Light Scattering Measurement	34
	2.3.4 Dynamic Light Scattering Measurement	37
	2.3.5 The Refractive Index Measurement	42
III	RESULTS AND DISCUSSION	
3.1	Binary Systems	50
	3.1.1 The HPC/Water System	50
	3.1.2 The OTG/Water System	56
	3.1.3 The CTAB/Water System	59
3.2	Ternary Systems	61
	3.2.1 The HPC/OTG/Water system	62
	3.2.2 The HPC/CTAB/Water system	66
IV	CONCLUSIONS	85
	REFERENCES	86

CHAPTER	PAGE
APPENDIX	90
CURRICULUM VITAE	154

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Nomenclature of solution viscosity	27
3.1	Solution properties of HPC in water	55
3.2	Summary for GPC results	55
3.3	Literature data on the CMC values of OTG	58
3.4	Literature data on the CMC values of CTAB	59
3.5	T_1 and T_2 for the HPC/CTAB/water system	66
3.6	The binding saturation concentration in term of CTAB concentration at various polymer concentrations	75
3.7	The binding saturation concentration in term of the CTAB/HPC concentration ratio at various polymer concentrations	76
3.8	The binding saturation concentration in term of the CTAB concentration at various polymer concentration	84

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Surfactant architecture	4
1.2	Forces between surfactant molecules in solution	5
1.3	Chemical structure of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)	6
1.4	Chemical structure of n-octyl b-D-thioglucopyranoside (OTG)	7
1.5	Chemical structure of hydroxypropylcellulose (HPC)	8
1.6	Schematic diagram of polymer-surfactant complex (a) site clustering; (b) mixed micelle	13
2.1	Dynamic light scattering instrument (4700 schematic)	22
2.2	Interconnection diagram	24
2.3	Plot of h_{sp}/c or $\ln h_r/c$ versus concentration	29
2.4	Schematic illustrations of (a) an Ostwald U-tube viscometer; (b) an Ubbelohde suspended-level viscometer; (c) a modified Ubbelohde viscometer with a large reservoir bulb for dilution	30
2.5	Schematic illustration of a Zimm plot for analyzing light scattering data. The solid points represent	36
2.6	Plan polarized beam A is split into two orthogonal plan wave B and C by a Wollaston prism. The direction is into the plane of the figure. Beam A lies at 45° to the optical axes B and C of the prism	43

FIGURE	PAGE	
2.7	Illustration of two orthogonal plane polarized beams produced from a single polarized beam by means of a Wollaston prism	45
2.8	Recombination of two beams at the second Wollaston prism resulting in a rotated plane-polarized wave. A quarter wave plate and analyzer detect the rotation of the plane of polarization	47
2.9	Upon recombining, the resultant beam is plane polarized at angle $\phi/2$ with respect to the incident beam	47
2.10	Plot of dn as a function of HPC concentration at 30 °C	49
3.1	Plot of the reduced viscosity (η_{sp}/c) and the inherent viscosity ($\ln \eta_r/c$) as a function of total HPC concentration at 30 °C for the HPC/water system	51
3.2	Plot of the relative viscosity (η_r) as a function of total HPC concentration at 30 °C for the HPC/water system extending to semidilute regime	52
3.3a	Plot of the apparent diffusion coefficient as a function of the scattering vector at 30 °C at the fixed HPC concentration of 1 g/l	53
3.3b	Plot of the diffusion coefficient as a function of total HPC concentration at 30 °C for the HPC/water system	54
3.4	A GPC chromatogram of hydroxypropylcellulose at 25 °C	56
3.5	Plot of surface tension as a function of total OTG concentration at 30 °C for the OTG/water system	57

FIGURE		PAGE
3.6	Plot of the viscosity as a function of total OTG concentration at 30 °C for the OTG/water system	58
3.7	Plot of surface tension as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the CTAB/water system	60
3.8	Plot of conductivity as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the CTAB/water system	60
3.9	Plot of the viscosity as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the CTAB/water system	61
3.10	Plot of surface tension as a function of total OTG concentration at 30 °C for the HPC/OTG/water system at the fixed HPC concentration of 5 g/l	62
3.11	Plot of the specific viscosity as a function of total OTG concentration at 30 °C for the HPC/OTG/water system at the fixed HPC concentration of 5 g/l	63
3.12	Plot of the viscosity as a function of total OTG concentration at 30 °C for the HPC/OTG/water system and the OTG/water system	64
3.13	Plot of the diffusion coefficient as a function of total OTG concentration at 30 °C for the HPC/OTG/water system at the fixed HPC concentration of 5 g/l	65
3.14	Plot of the hydrodynamic radius as a function of total OTG concentration at 30 °C for the HPC/OTG/water system at the fixed HPC concentration of 5 g/l	65

FIGURE	PAGE
3.15 Plot of surface tension as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system and for different HPC concentrations (a) HPC concentration is 1 g/l; (b) HPC concentration is 5 g/l	67
3.16 Plot of conductivity as a function of the total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at different HPC concentrations as shown	68
3.17 Plot of the specific viscosity as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at the fixed HPC concentration of 4 g/l	70
3.18(i) Schematic representation of the model proposed for the interaction between HPC and CTAB	71
3.18(ii) Schematic representation of intermolecular cross-linking oh HPC chain on CTAB micelle (a) low CTAB/HPC concentration ratio; (b) high CTAB/HPC concentration ratio	72
3.19 Plot of the specific viscosity as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at different concentrations of NaCl. The HPC concentration was fixed at 4 g/l	73
3.20 Plot of the specific viscosity as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at different HPC concentrations	74

FIGURE		PAGE
3.21	Plot of the specific viscosity as a function of the CTAB/HPC concentration ratio at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at different HPC concentrations	76
3.22	Plot of $h_I/h_{I, \max}$ as a function of the CTAB/HPC concentration ratio at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at different HPC concentrations	79
3.23	Plot of the diffusion coefficient as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at the fixed HPC concentration of 5 g/l	80
3.24	Plot of the hydrodynamic radius as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system and for the fixed HPC concentration of 5 g/l	81
3.25	Plot of the diffusion coefficient (a) and the hydrodynamic radius (b) as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at the fixed HPC concentration of 1 g/l	82
3.26	Plot of the diffusion coefficient (a) and the hydrodynamic radius as a function of total CTAB concentration at 30 °C for the HPC/CTAB/water system at the fixed HPC concentration of 3 g/l	83