

ผลกระทบขององค์ประกอบหลักต่อคุณสมบัติของน้ำยาทาเล็บประเภทเซลลูโลสไนเตรต



นางสาวเอมอร ตรีวิเศษสร

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1198-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF MAJOR COMPONENTS ON THE PROPERTIES OF  
CELLULOSE NITRATE-TYPED NAIL ENAMEL

Miss Aimon Treewisessorn



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-53-1198-7

Thesis Title            EFFECTS OF MAJOR COMPONENTS ON THE  
   PROPERTIES OF CELLULOSE NITRATE-TYPED  
   NAIL ENAMEL  
By                            Miss Aimon Treewisessorn  
Field of study            Chemical Engineering  
Thesis Advisor           Assistant Professor Sarawut Rimdusit. Ph.D.  
Thesis Co-advisor      Assistant Professor Toemsak Sriksirin, Ph.D.

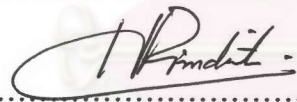
---


Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


  
.....  
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)                            Dean of the Faculty of Engineering

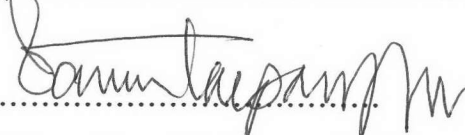
THESIS COMMITTEE

  
..... Chairman  
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

  
..... Thesis Advisor  
(Assistant Professor Sarawut Rimdusit, Ph.D.)

  
..... Thesis Co-advisor  
(Assistant Professor Toemsak Sriksirin, Ph.D.)

  
..... Member  
(Associate Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

  
..... Member  
(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)

เอมอร ศรีวิเศษสร : ผลกระทบขององค์ประกอบหลักต่อคุณสมบัติของน้ำยาทาเล็บประเภท  
เซลลูโลสไนเตรต. (EFFECTS OF MAJOR COMPONENTS ON THE PROPERTIES  
OF CELLULOSE NITRATE-TYPED NAIL ENAMEL) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร.  
ศราวุธ ริมคุสิต, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ผศ. ดร. เต็มศักดิ์ ศรีศิริรินทร์ 159 หน้า. ISBN 974-53-1198-7.

เซลลูโลสไนเตรตเป็นฟิล์มพอลิเมอร์กึ่งสังเคราะห์ที่มีความโปร่งใสดีเยี่ยมสามารถต้านทานน้ำได้ดี  
ใช้แพร่หลายในอุตสาหกรรมเคลือบผิว เรซินที่ได้จากกระบวนการผลิตมีผลิตภัณฑ์ร่วมที่เป็นน้ำและ  
ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ไม่เกิน 3 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ในงานวิจัยนี้ศึกษาหาปริมาณ  
น้ำที่ยอมรับได้ในผงเซลลูโลสไนเตรตเพื่อประยุกต์ใช้ในงานน้ำยาทาเล็บ โดยศึกษาการเกิดฟิล์มที่มี  
คุณสมบัติที่ดีและผลกระทบของการเติมอนุภาคดินประเภทแผ่นซิลิเกตเป็นสารปรับสภาพการไหลในน้ำยา  
ทาเล็บ ปริมาณน้ำในผงเซลลูโลสไนเตรตมีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนตั้งแต่ 1, 2, 3, 4, 6, 8, และ 10 เปอร์เซ็นต์  
โดยน้ำหนัก เมื่อศึกษาผลกระทบของน้ำที่มีผลต่อคุณภาพฟิล์มซึ่งพบว่าปริมาณน้ำมีผลต่อความหนืดและ  
ระยะเวลาการแห้งตัวแต่จะไม่มีผลกระทบมากนักต่อฟิล์มแข็ง ตามที่เซลลูโลสไนเตรตมีความสามารถในการ  
การยึดเกาะต่ำจึงต้องศึกษาเรซินชนิดอื่นเพื่อช่วยความสามารถในการยึดเกาะของเซลลูโลสไนเตรต ซึ่ง  
พบว่าเรซินที่เหมาะสมคืออีพอกซีและมาเลอิกเรซินซึ่งเป็นของเหลวและของแข็งที่อุณหภูมิห้องตามลำดับ  
โดยจะทำการปรับสัดส่วนระหว่างเรซินทั้งสอง 10:0, 8:2, 5:5, 2:8, และ 0:10 ซึ่งสัดส่วนที่ 5:5 ให้ฟิล์มที่  
ค่อนข้างดีทนดี การเตรียมสารปรับสภาพการไหลได้เปรียบเทียบการเตรียมแบบมอเตอร์สเตอร์เรอร์ที่  
ความเร็วรอบ 650 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 4, 8, 14, 24, และ 48 ชั่วโมง การเตรียมแบบโฮโมจีไนเซอร์ที่  
ความเร็วรอบ  $6.5 \times 10^3$ ,  $9.5 \times 10^3$ ,  $13.5 \times 10^3$ ,  $21.5 \times 10^3$ , และ  $24 \times 10^3$  รอบต่อนาที พบว่าสารปรับสภาพการ  
ไหลที่เตรียมด้วยโฮโมจีไนเซอร์จะมีความหนืดสูงกว่าและมีสามารถเกิดเจลในในเวลาอันสั้น ฟิล์มที่ได้มี  
ความละเอียดเรียบและให้ค่าความมันวาวสูงกว่าการเตรียมแบบมอเตอร์สเตอร์เรอร์ ออร์แกโนเคลย์ที่ใช้เป็น  
สารแขวนลอยในโพลูอินในงานวิจัยนี้มี 3 ชนิด คือ ไคเมทิลไดออกตะดีซิลแอมโมเนียมเฮกโตไรท์,  
ไคเมทิลเบนซิลโคดีซิลเฮกโตไรท์, และไคเมทิลไดออกตะดีซิลแอมโมเนียมเบนโตไนท์ โดยจะปรับ  
สัดส่วน 1, 3, 4, และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าที่สัดส่วน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถแขวนลอย  
เม็ดสีได้โดยไม่ตกตะกอน

ภาควิชา...วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....เอมอร ศรีวิเศษสร  
สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา...2547.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



# # 4570668321 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: CELLULOSE NITRATE / NANOCOMPOSITE / ORGANOCCLAY /  
NAIL ENAMEL

AIMON TREEWISESSORN: EFFECTS OF MAJOR COMPONENTS ON THE  
PROPERTIES OF CELLULOSE NITRATE-TYPED NAIL ENAMEL

THESIS ADVISOR: ASST. PROF. SARAWUT RIMDUSIT, Ph.D.,

THESIS CO-ADVISOR: ASST. PROF. TOEMSAK SRIKHIRIN, Ph.D.

159 pp. ISBN 974-53-1198 -7.

Cellulose nitrate (CN) is a semi-synthetic polymer rendering outstanding film properties such as good transparency, and water resistance, thus finds its major utilization in coating industry. Raw CN has water and isopropyl alcohol by-product at maximum content of approximately 3 and 30 wt%, respectively. The tolerance water level in the CN powder for a potential application as nail polish is investigated in order to produce good film-forming properties. The effect of adding layered silicate clay particles as thixotropic agent in the nail enamel is also examined. The water content was varied at different weight percent i.e. 1, 2, 3, 4, 6, 8 and 10 wt%. It was found that the increase in water content affected the solution properties of CN by reducing its viscosity and drying time but it has no more effect to the dried films. According to poor adhesion of CN, adhesion promoter types were investigated for CN adhesion improvement. The suitable adhesion promoters are epoxy and maleic resin which is liquid and solid at room temperature, respectively. The compositions of maleic-epoxy mixture were investigated by varying resin ratio 10:0, 8:2, 5:5, 2:8, and 0:10 wt%. At composition 5:5 provides relatively good durable film. Thixotropic suspension preparation was compared mechanical stirrer preparation at 650 r.p.m. for 4, 8, 14, 24, and 48 hr. with homogenizer at  $6.5 \times 10^3$ ,  $9.5 \times 10^3$ ,  $13.5 \times 10^3$ ,  $21.5 \times 10^3$ , and  $24 \times 10^3$  r.p.m. for 5 minutes. The suspension preparing by homogenizer furnishes higher viscosity and produces gel in short time, dried film also show fined texture which is higher gloss than motor stirrer preparation. Three kinds of organoclay using as suspension in toluene were dimethyl dioctadecyl ammonium hectorite, dimethyl benzyl dodecyl ammonium bentonite, and dimethyl dioctadecyl ammonium bentonite varying contents from 1-5 wt%. The suitable content is about 5 wt% where able to suspend pigment without hard packed settling.

Department...Chemical Engineering..... Student's signature.....  
107105 ๓๓๖๖๖๖๖๖

Field of study...Chemical Engineering..... Advisor's signature.....  
S. Rimdit.

Academic year ...2004..... Co-advisor's signature.....  
T. Srikhirin.

## ACKNOWLEDGMENT

I wish to express my sincerest gratitude and deep appreciation to my advisor, Asst. Prof. Dr.Sarawut Rimdusit, and my co-advisor, Asst. Prof. Dr.Toemsak Sriksirin, for their kindness, invaluable supervision, invaluable guidance, advice, and encouragement throughout the course of this study and editing of this thesis.

I am grateful to the Polymer Engineering Laboratory, the Center of Excellence in Particle Technology, the Graduate School, Chulalongkorn University, and the Nitro Chemical Industry Co., Ltd. for the Industry-University Joint Research Fund financial support that enable me to undertake this study.

I would like to thank Cornell Brothers Co., Ltd. for providing the organoclays, Eternal Resin Co., Ltd. for providing maleic resin, and Koventure Co., Ltd. for providing pigments for this research.

I wish to thank Assoc. Prof. Aran Hansuebsai for his helpful and good advise on the gloss meter and humidifier control room, Dr. Sarintorn Limpanart for her helpful and support on the homogenizer, Mr. Passakorn Woonwiriyaakit for his helpful and good advise on viscosity analysis, and Mrs. Sukanya Petchsirivej for her helpful and good advise on x-ray diffraction analysis.

My thanks are also extended to staff of Nitro Chemical Industry Co., Ltd., staff of the Department of Imaging and Printing Technology Science, Faculty of Science Chulalongkorn University, staff of Dental Material Science Research Center Chulalongkorn University, students and staff of nanotechnology Center Mahidol University, and staff of Metallurgy and Materials Science Research Institute for their kind assistance and wonderful friendships.

Finally, I would like to express my deepest appreciation and gratitude to my precious father, Alvin Kual, and all my friends for their love, encouragement and sincere care in every way throughout this study.



## CONTENTS

	PAGE
<b>ABSTRACT IN THAI</b> .....	iv
<b>ABSTRACT IN ENGLISH</b> .....	v
<b>ACKNOWLEDGEMENT</b> .....	vi
<b>CONTENTS</b> .....	vii
<b>LIST OF TABLES</b> .....	x
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	xi
<b>CHAPTER I INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPTER II THEORY</b> .....	8
2.1 Nail lacquer base formulation.....	8
2.2 Ingredients of nail enamel lacquer .....	9
2.2.1 Cellulose nitrate.....	9
2.2.2 Resin .....	14
2.2.3 Solvents.....	15
2.2.3.1 Dibutyl phthalate.....	15
2.2.3.2 Ethyl acetate.....	16
2.2.3.3 Butyl acetate.....	16
2.2.3.4 Isopropyl alcohol.....	16
2.2.3.5 Ethyl alcohol.....	17
2.2.3.6 Toluene.....	17
2.2.4 Nacreous pigments.....	19
2.2.5 Clay and clay mineral .....	22
2.2.5.1 Smectites.....	24
2.2.5.2 Montmorillonite .....	26
2.2.5.3 Organoclay.....	27
2.2.5.4 Application .....	28
2.3 The manufacture of nail lacquers.....	30

**PAGE**

2.4 Type of rheological behavior .....	30
2.4.1 Newtonian viscous fluid.....	30
2.4.2 Non Newtonian viscous fluid .....	31
2.4.2.1 Non-Newtonian fluids - time independent .....	31
2.4.2.2 Non-Newtonian fluids – time dependent.....	31
2.4.3 Characterization of thixotropic flow.....	32
2.4.3.1 Hysteresis loop method .....	33
<b>CHAPTER III LITERATURE REVIEWS .....</b>	<b>36</b>
<b>CHAPTER IV EXPERIMENTS .....</b>	<b>52</b>
4.1 Cellulose nitrate solution .....	52
4.1.1 Flow behavior.....	53
4.1.2 Drying time .....	55
4.1.3 Adhesion .....	56
4.1.4 Gloss .....	57
4.1.5 Hardness.....	58
4.1.6 Surface texture.....	59
4.2 Clear nail enamel.....	59
4.3 Thixotropic agent preparation and its solution characterization.....	60
4.4 Preparation of polymer/clay nanocomposite casted Sheet .....	63
4.5 Color nail enamel .....	64
<b>CHAPTER V RESULTS AND DISCUSSIONS .....</b>	<b>66</b>
5.1 Characterization of cellulose nitrate solution at various water content.....	66
5.1.1 Rheology behavior of cellulose nitrate solution.....	66
5.1.2 Drying time of cellulose nitrate solution .....	67
5.1.3 Hardness of cellulose nitrate film.....	68
5.1.4 Gloss of cellulose nitrate film .....	69
5.1.5 Surface texture of cellulose nitrate film.....	69
5.2 Effects of adhesion promoter on CN film .....	69



**PAGE**

5.3 Clay suspension preparing by motor stirrer and homogenizer method.....	70
5.3.1 Mechanical stirring .....	70
5.3.2 Homogenizing .....	70
5.4 X-ray diffraction patterns of organoclays in CN nail enamel films.....	71
5.4.1 Bentone38 .....	71
5.4.2 Bentone27 .....	71
5.4.3 Bentone34 .....	72
5.5 Nail enamel film characterization .....	73
5.6 Rheology of resulted nail enamels .....	73
5.7 Drying time of resulted nail enamels .....	74
5.8 Gloss of resulted nail enamels .....	74
5.9 Sedimentation of various clay-suspended nail enamels .....	75
5.9.1 Bentone38.....	75
5.9.2 Bentone27.....	75
5.9.3 Bentone34.....	75
5.10 Evaluation of the formulated nail enamels on human .....	76
<b>CHAPTER VI CONCLUSIONS.....</b>	<b>118</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>120</b>
<b>APPENDICES.....</b>	<b>123</b>
Appendix A Water content in cellulose nitrate.....	124
Appendix B d-spacing calculation .....	125
Appendix C Thixotropic indices.....	126
Appendix D List of publications.....	127
Appendix E Questionnaire.....	128
<b>VITAE.....</b>	<b>159</b>

## LIST OF TABLES

	<b>PAGE</b>
Table 2.1 Typical nail lacquer base.....	8
Table 2.2 Variation of ester nitrogen content with water content of nitrating bath.....	11
Table 2.3 Applications of cellulose nitrate of varying nitrogen content and degree of substitution .....	13
Table 2.4 Physical properties of cellulose nitrate .....	14
Table 2.5 Properties of solvents in nail enamel .....	18
Table 2.6 The physical characteristics of the two grades titanium dioxide.....	20
Table 2.7 The physical characteristics of used titanium dioxide coated mica in this research.....	21
Table 2.8 The Classification of phyllosilicates, emphasis on clay minerals.....	23
Table 2.9 The Chemical formula of clay in 2:1 phyllosilicates types.....	24
Table 3.1 Disclosed nail enamel ingredients in US patent from 1997-2004.....	39
Table 5.1 Effect of various adhesion promoters on CN films.....	85
Table 5.2 Effect of maleic resin content in CN films on adhesion .....	86
Table 5.3 d-Spacing of clay interlayer in CN nail enamel films prepared by homogenizing at high shear rate of 9500 rpm for 5 minutes.....	98
Table 5.4 Thixotropic index of various organoclay in nail enamel.....	104
Table 5.5 Recovery time at 90% viscosity of various organoclays in nail enamel.....	104
Table 5.6 Drying time of various organoclay in nail enamel.....	105
Table 5.7 Gloss of various organoclay in nail enamel at 60° .....	105
Table 5.8 Formulated of nail enamels.....	109

## LIST OF FIGURES

	<b>PAGE</b>
Figure 2.1	The reaction of cellulose nitrate formation ..... 10
Figure 2.2	Flow diagram of nitration by batch process ..... 10
Figure 2.3	Flow diagram of nitration of cellulose by Hercules continuous process ..... 12
Figure 2.4	Idealized structure for montmorillonite ..... 25
Figure 2.5	Microstructure of montmorillonite ..... 27
Figure 2.6	The cation-exchange process between alkylammonium ions and cations initially intercalated between clay layers ..... 28
Figure 2.7	Dimethyl dioctadecyl ammonium ion..... 29
Figure 2.8	Dimethyl benzyl dodecyl ammonium ion. .... 29
Figure 2.9	Diagram summary of Newtonian and non-Newtonian time independent fluids ..... 32
Figure 2.10	Diagram summary of non-Newtonian time dependent fluids..... 32
Figure 2.11	Thixotropic behavior ..... 34
Figure 2.12	Typical shear rates of coating application in thixotropic systems 35
Figure 4.1	Oven ..... 52
Figure 4.2	Karl Fisher titrator ..... 53
Figure 4.3	Viscometer..... 54
Figure 4.4	Coaxial standard measuring system MS-Z3..... 54
Figure 4.5	Humidifier in control room ..... 55
Figure 4.6	Film applicator ..... 56
Figure 4.7	Sample of adhesion. .... 57
Figure 4.8	Gloss meter ..... 58
Figure 4.9	Microhardness tester..... 59
Figure 4.10	Clear enamel preparation..... 60
Figure 4.11	Organoclays powder..... 61
Figure 4.12	Mechanical stirring ..... 62
Figure 4.13	Homogenizing ..... 62
Figure 4.14	Suspension gels of three organoclay ..... 63



Figure 4.15	X-ray diffraction .....	64
Figure 4.16	Color nail enamel.....	65
Figure 5.1	Flow curves of CN solution at various contents of water .....	77
Figure 5.2	Shear stress versus shear rate of CN solution at various contents of water.....	78
Figure 5.3	Viscosity versus shear rate of CN solution at water content 3%wt.	79
Figure 5.4	Viscosity of CN solution at various water contents at shear rate 620 (1/s).....	80
Figure 5.5	Drying time of CN solution at two different relative humidity .....	81
Figure 5.6	Hardness of CN film at various water contents .....	82
Figure 5.7	Gloss of CN films at different reflection angles .....	83
Figure 5.8	SEM micrographs of two different water contents on CN films....	84
Figure 5.9	Effect of maleic resin content in CN films on hardness .....	87
Figure 5.10	Effect of maleic-epoxy resin mixtures on hardness in CN films.....	90
Figure 5.11	Viscosity of 8wt% bentone38 in toluene at various mixing times using a mechanical stirrer at speed 650 rpm .....	91
Figure 5.12	Hysteresis of 8wt% bentone38 in toluene at various mixing times using a mechanical stirrer at speed 650 rpm .....	92
Figure 5.13	Viscosity of 8wt% bentone38 in toluene at various high speed shear rates using a homogenizer 5 minutes .....	93
Figure 5.14	Hysteresis of 8wt% bentone38 in toluene at various high speed shear rates using a homogenizer 5 minutes .....	94
Figure 5.15	XRD patterns of bentone38 in CN nail enamel films .....	95
Figure 5.16	XRD patterns of bentone27 in CN nail enamel films .....	96
Figure 5.17	XRD patterns of bentone34 in CN nail enamel film .....	97
Figure 5.18	SEM micrographs of pigmented nail enamel .....	99
Figure 5.19	SEM micrograph of two different preparation formulated nail enamel.....	100
Figure 5.20	Non-newtonian flows of nail enamel using various thixotropes 5wt %.....	101

**PAGE**

Figure 5.21	Effect of types of clays on thixotropic behaviors of formulated nail enamel at 5wt%.....	102
Figure 5.22	Step shearing 4/400/4 (1/s) for thixotropic test of the result nail enamel at 5wt %.....	103
Figure 5.23	Sedimentation of formulated nail enamel at various contents of bentone38 (at day 10 <sup>th</sup> ).....	106
Figure 5.24	Sedimentation of formulated nail enamel at various content of bentone27 (at day 10 <sup>th</sup> ).....	107
Figure 5.25	Sedimentation of formulated nail enamel at various content of bentone34 (at day 10 <sup>th</sup> ) .....	108
Figure 5.26	Comparative test on human of formulated nail enamels of various suspending agents.....	110
Figure 5.27	Comparative test on human of formulated nail enamels of various suspending agents.....	111
Figure 5.28	Comparative test on human of formulated nail enamels of various suspending agents.....	112
Figure 5.29	Human satisfaction on pick up characteristic of formulated nail enamel.....	113
Figure 5.30	Human satisfaction on ease of brushing characteristic of formulated nail enamel.....	114
Figure 5.31	Human satisfaction on drying time characteristic of formulated nail enamel.....	115
Figure 5.32	Human satisfaction on gloss characteristic of formulated nail enamel.....	116
Figure 5.33	Human satisfaction on abrasion characteristic of formulated nail enamel.....	117