pISSN 1226-2587
J. Soc. Cosmet. Sci. Korea eISSN 2288-9507
Vol. 44, No. 3, September 2018, 285-293 http://dx.doi.org/10.15230/SCSK.2018.44.3.285

복합 코아세르베이트의 오일 전달 효율 증대

송 상 훈† · 손 성 길

LG생활건강기술연구원

(2018년 6월 26일 접수, 2018년 8월 14일 수정, 2018년 9월 4일 채택)

Enhancement of Oil Delivery by A Mixture of Coacervate Systems

Sang-Hun Song† and Seong Kil Son

E10 LG Science Park, LG Household & Health Care, 70 Magok Jungang 10ro, Seoul, 07911, Korea

(Received June 14, 2018; Revised August 16, 2018; Accepted September 28; 2018)

요 약: 코아세르베이트의 구조는 모발의 오일 및 폴리머 같은 기능성 성분 흡착에 매우 큰 영향을 준다. 본 연구의 목적은 알킬 셀룰로오스와 구아검 간 복합 코아세르베이트의 혼합물에서 그 구조적인 결합의 특성을 밝히는데 있다. 모발에 흡착되면 모발에 뻣뻣함을 부여하는 구아검 컨디셔닝 폴리머가 오일과 함께 알킬 셀룰로오스와 혼합될 경우 동일 함량 및 알킬 셀룰로오스와의 비가 3 : 1일 경우에 모발을 매우 부드럽게 함을 발견하였다. 이는 글루코스링을 백본으로 하는 양이온 알킬기 셀룰로오스 폴리머와 구아검 폴리머를 혼합하여 오일을 결합시키면, 알킬 셀룰로오스의 친수성 부위와 음이온 계면활성제가 정전기적으로 결합하고, 알킬 셀룰로오스의 4급 알킬 암모늄기에 포함되는 알킬기가 계면활성제의 소수성 부위와 함께 결합함과 동시에, 구아검 코아세르베이트가 전체적으로 안정적인 구조를 이루게 하여 많은 양의 코아세르베이트를 생성하게 하는 것을 코아세르베이트 생성양 측정 및 모발 유연성 증대를 통해 확인하였다.

Abstract: A structure of coacervate affects the adsorption of oil and polymer as a conditioning ingredient. This study aims to elucidate a structural characterization of the coacervate of which is a mixture of alkyl cellulose and guar gum. It is well known that the guar gum supports stiffness to the hair when it is adsorbed on the hair. However, addition of guar gum in the formulation composed of alkyl cellulose tremendously increased flexibility in hair. The stable complex system is induced by an electrostatic force between a head group of anionic surfactant and an quarternary ammonium at the alkyl cellulose, and the affinity of alkyl chain to the oil inside the micelle of surfactant by hydrophobic interactions. Taken together, amount of the coacervate increased oil-delivery upon hair in shampooing and these caused a low bending rigidity and calming on the hair swatch.

Keywords: *coacervate, conditioning polymers, shampoo, oil delivery*

1. 서 론

최근에 굵은 모발, 직모, 또는 손상모 등을 유연(flexible)하게 만들어 찰랑거리도록 하는 기능에 대한 시장 수요가 증가하고 있다. 특별히 모발 두께가 굵고, 숱이 많거나 또는 머리카락이 직모가 아닌 곱슬머리 소비자들의 모발에 유연함을 주면 부스스하고 지저분하게 뜬 머리카락이 정발되어 깔끔한 모발 스타일을 공급할 수 있다. 뿐만 아니라 염색, 퍼머, 과도한 드라이어 건조 또는 자외선 등에 의하여 화학적으로 손상된 모발은 탄력을 잃어 정발성이 없어 부스스한 머리카락이 많은데 이런 모발에 유연함을 공급하면 모발이

† 주 저자 (e-mail: sanghunsong@lgcare.com)
call: 02)6980-1221

Table 1. The Composition of the Shampoo Formulated

배합성분	중량비(%)
Cationic conditioning polymer	0.5
Oil	1.0
Sodium lauryl sulfate (SLES)	8.0
Cocamido propyl betaine	4.5
EDTA 4Na, Citric acid	0.1
Danisol-k, Fragrance	0.9
Water	85.0
Total	100.0

정발되어 건강모로 회복되게 만들 수 있다.

모발에 정발성을 부여하기 위해 화학적인 점착성 폴리머를 사용한 스타일링제가 사용된다. 스프레이, 무스, 겔 타입의 제형은 머리를 경화시켜 재스타일링(reshape)이 안되는 단점이 있으며 필요 이상으로 과다량이 도포되는 문제점이 있다. 왁스나 포마드 제형은 모발에 기능 성분이 균질하게 도포되지 못하는 문제점이 있다. 그리고 부스스하게 솟아오르는 머리카락에 화학적인 스타일링제의 성분을 흡착시킴으로써 머릿결이 떡지거나 뭉치는 문제도 야기시켜 왔다. 이런 문제점들을 극복할 수 있는 제형은 샴푸 세정제이다. 종래에는 모발에 유연한(flexible) 사용감을 부여하기 위해서 손가락이 느낄 수 있는 거칠지 않은 매끄러운 감촉을 주는 시도가 있어왔고 실제 모발이 굽을 때 걸리는 힘을 적게 만들려는 시도는 적었다. 최근 들어 샴푸 세정제를 통해 실제 기능성 성분을 모발에 침투시켜 모발의 강도를 증대시키는 기술이 아미노 실란(3-aminopropyltrimethoxysilane)을 통해 구현되었다[1].

샴푸에서 양쪽성이온계면활성제 또는 음이온계면활성제가 양이온폴리머와 만나면 전하량의 중성화 현상에 의해 물에 용해가 되지 않고 층 분리가 일어나는 코아세르베이트(coacervate) 현상이 일어난다[2,3]. 코아세르베이트는 컨디셔닝 성분인 폴리머 또는 오일과 결합하고 오일 전달에 관여함이 알려져 있다[4-6]. 그런데, 세정하는 과정에서 코아세르베이트가 안정적으로 전달되지 않으면 컨디셔닝 성분 전달에 따른 효과를 모발에 줄 수 없으며, 이를 위해서 코아세르베이트의 수송 능력을 높이는 것이 중요한 과제이다[7-13].

코아세르베이트의 구조는 전기적 상호작용으로 음이온 계면활성제와 양이온 폴리머간 결합이 폴리머의 백본을 따라 형성되어 있는데 샴푸 처방에 쓰인 계면활성제의 종류 및 양 외에도 개별적인 폴리머의 특성에도 영향을 받는다[14-16]. 최근 샴푸 처방은 폴리머를 복합적으로 처방하고 있는데 서로 다른 폴리머의 구조 결합에 관한 연구는 없으며, 혼합 조성물로서 코아세르베이트 형성을 위한 구성성분간의 결합관계에 대해서는 알려진 바 없다.

이러한 배경 하에 본 연구는, 물에 희석될 때 안정적인 코아세르베이트를 형성할 수 있는 샴푸조성물로서, 알킬 셀룰로오스, 계면활성제, 구아검 및 오일이 연결된 결합관계를 규명하기 위해서 진행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 물질

소듐라우레스설페이트(sodium lauryl sulfate)는 LG생활건강에서 합성한 것이며, 양이온 구아검 폴리머(구아하이드록시프로필트리모늄클로라이드) L80KC는 KCI(한국)와 폴리쿼터니움-67(폴리쿼터니움-67)은 Dow Chemical (US) SoftCAT 제품을 사용하였다. 코카미도프로필 베테인(코카미도프로필베타인)은 미원(Korea)에서 입수하였다. 이 외에 샴푸 제조에 쓰이는 점증제 및 pH 조정제 NaCl, 구연산, EDTA-4Na 등은 Sigma (USA)에서 구입하였다. 오일은 야자오일인 Cegesoft GPO (Elaeis Guineenis oil, Cognis, Germany)을 사용하였다.

2.2. 모발 샴푸 제조

Table 1과 같이 샴푸를 제조하였다. 양이온 폴리머 첨가 후 계면활성제를 수차적으로 투입하여 용해시킨 후, EDTA・4Na와 함수구연산을 첨가하여 pH를 중화시켰다. 기타 성분은 방부제, 향료, 분산제, 점도조절제 및 pH 조절제를 상온에서 첨가하여 400 rpm으로 교반하였다.

2.3. 모발 트레스 처리

굽힘 강도를 평가하기 위한 모발 트레스는 동양인 흑모(Beaulax)로 해피콜(Korea)에서 구입하였다. 모든 모발은 표면의 지질 및 불순물을 제거하기 위해서 모발 중량 대비 10% SLES 용액으로 45 s 동안 거품을 낸 후 2 min 간 헹굼을 2회 반복하였다. 1 g 트레스에 Table 1에서 제조한 샴푸 1 mL를 투여하여 거품을 문질러 45 s

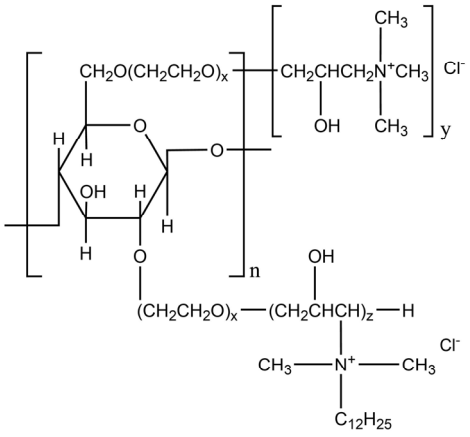

Figure 1. Chemical structure of alkyl cellulose.

간 내고 유속 4 mL/s 흐르는 물로 2 min 간 헹굼의 과정을 5회 반복 실시하였다. 처리한 모발은 25 ℃ 상대습도 50%인 항온항습실에 하룻밤 동안 두었다.

실제 유연성 평가를 보기 위한 자연 웨이브 모발로 브라질인 모발(Nadula Hair)과 동양인 스트레이트 모발(Phoenix)을 사용하였다. 모발 펌 처리는 1제 암모니움 타이글리코레이트(ammonium thioglycolate, pH 9.5)를 모발에 도포한 후 세정하고, 2제 3% 과산화수소(pH 7)를 도포하고 세정하고 건조하였다.

2.4. 코아세르베이트 생성량 평가

코아세르베이트의 양을 평가하기 위해서 원심분리 평가법과 투과도 평가를 진행하였다. 샴푸 희석액을 1.5 min 동안 교반한 후, 15 mL 튜브에 가득채우고 5 min 동안 정치시킨 후, 3,000 rpm 으로 5 min 동안 원심분리 후 침전물의 높이를 육안으로 측정하였다. 투과도법은 샴푸액 샘플을 특정 비율로 희석시키고 순간적으로 코아세르베이트 입자들이 생겨날 때 1 min 후의 투과도를 UV spectrometer (Shimadzu, Japan)로 600 nm에서 transmission 모드로 측정하였다.

2.5. 굽힘 강도 평가 측정

굽힘 강도 평가기 KES-FB2-S (KATO TECH, Japan)를 사용하여 모발의 굽힘 강도를 평가하였다. 굽힘 강도가 낮을수록 모발의 유연성(flexibility)은 증대되는 것이다. 본 트레스 홀더는 KATO TECH에서 권장하는 매뉴얼대로 평가하였다. 가로, 세로가 각각 11 cm, 3 cm인 직사각형 종이의 왼쪽 3 cm 부근부터 오른쪽으로 3 cm 부분을 자르고 그곳에 샴푸 처리한 모발 두께 70-80 μm인 50모를 선발하여 간격 없이 붙인 트레스 홀더를 제조하였다. 제조사에서는 200모를 붙일 것을 권장하고 있으나, 50모와 200모간 평가되는 힘이 약 네 배 정도 차이로 평가되었고 모발 개체수와 걸리는 힘 간의 상호 비례관계가 관찰되어 본 연구에서는 샴푸 처리의 상대평가에 걸리는 시간을 절약하기 위해서 50모로 평가하였다.

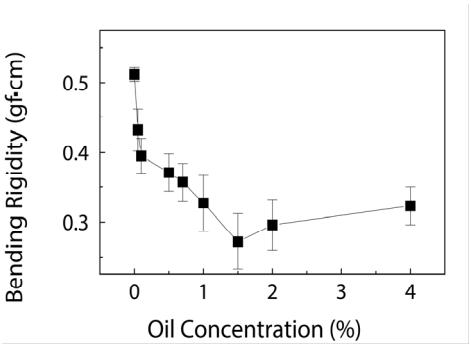

Figure 2. Bending rigidity as a function of concentration of oil at the formulation of alkyl cellulose: guar gum = 1 : 1 (n = 4).

3. 결과 및 고찰

3.1. 코아세르베이트 내 입자사이즈 분포

본 연구에서 사용한 알킬 셀룰로오스는 폴리쿼터니움-67은 Figure 1과 같이 셀룰로오스 폴리머(폴리쿼터니움-10)와 같은 글루코스 단위체링을 갖는데 탄소자리 C2 및 C3 중에 선택된 어느 하나의 위치에 부착된 OH기에 폴리에틸렌 옥사이드가 연결되어 있으며, 실제 대다수는 링의 입체 구조상 C2에 부착된다. C2와 C5에 4급 알킬암모늄기를 갖는 것으로 대개, x + y = 1 이상이고, x + z는 1 이상이다(Dow chemical 제공 자료). 질소함량부가 C2와 C5에 있기 때문에 양이온성이 일반 셀룰로오스 폴리머에 비해 높으며 질소부 다음에 알킬기가 연결되어 있는 것이 특징이다.

일반적으로 오일은 부드러움을 주는 컨디셔닝 소재로 사용된다. 특별히 극성 오일이 사용될 경우에 모발 내로 침투가 용이하므로 물성 변화를 유도할 소재 후보가 될 수 있다[17,18]. 극성 오일로 야자오일을 선택하였고, 오일이 실제 모발에 미치는 영향을 알아보기

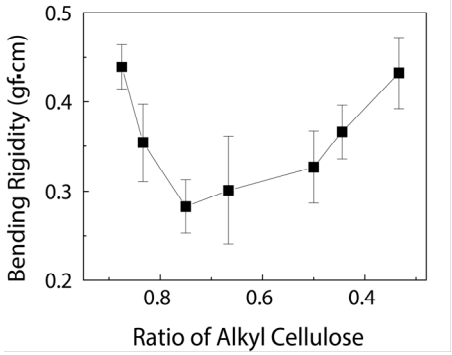

Figure 3. Bending rigidity in various ratios of volume for alkyl cellulose in a mixture with guar gum (n = 4).

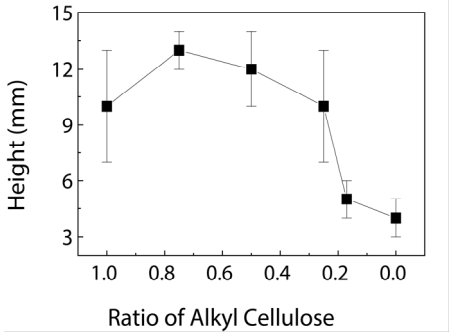

Figure 4. Amount of coacervate in a ratio of alkyl cellulose in a mixture of alkyl cellulose and guar gum (n = 4).

위해서 Table 1에서의 처방으로 샴푸를 알킬 셀룰로오스 및 구아검의 비율 1 : 1로 제조하고 극성 오일로 야자수 오일을 후 첨하여 모발에 샴푸처리 하였고 이 모발의 굽힘 강도를 Figure 2와 같이 측정하였다. 그 결과 오일을 첨가할수록 굽힘 강도가 약화되는 것을 발견하였다. 오일 함량이 전체 중량 1.5%일 때 가장 강도가 약화되었으며, 즉 유연성이 증대되었는데, 그 이상부터 다시 증가함을 관찰하였다. 이는 오일 함량이 증대됨으로써 코아세르베이트에 결합될 수 있는 오일 분량 외의 오일이 샴푸액에 존재함으로써 전체적으로 물성이 변화되어 모발에 대한 샴푸 코아세르베이트의 흡착에 의한 전달력을 저지시킨 것으로 보인다.

일반적으로 구아검은 섬유유연제와 모발 케어 제품에서 뻣뻣한(stiff) 감성을 부여하는 것으로 알려져 있으며, 셀룰로오스 및 알킬 셀룰로오스는 이와는 반대로 부드러운(flexible) 감성을 주는 것으로 널리 알려져 있다. Table 1의 오일을 포함한 샴푸 조성물을 제조함에 있어서, 양이온 컨디셔닝 폴리머인 알킬 셀룰로오스에 뻣뻣함을 부여하는 구아검을 혼합하여 알킬 셀룰로오스 : 구아검의 혼합비율을 0.5 : 1에서 7 : 1까지 바꿔보면서 이를 모발에 처리하고 굽힘강력을 측정하였다. 이 굽힘 강도 결과를 양이온 폴리머 중에서 알킬 셀룰로오스의 혼합 비율을 기준으로 Figure 3과 같이 나타내었다. 오일이 함유되어 있는 상태에서, 알킬 셀룰로오스의 비율이 0.75 내지 0.5일 때 가장 굽힘 강력이 낮아짐을 관찰하였다. 즉, 구아검의 중량이 0에서 0.5로 증가해감에 따라 오히려 굽힘 강력이 낮아짐이 관찰되었으며, 특별히 알킬 셀룰로오스 및 구아검의 비율이 1 : 1 및 3 : 1일 때 모발의 굽힘 강력이 많이 낮아짐을 확인하였다. 이는 폴리머 조성비에 의해 특정한 코아세르베이트의 구조적인 결합이 형성되어 모발에 흡착되고 있음을 암시하고 있다. 한편 1 : 1 내지 5 : 1 중량비를 벗어나는 비율의 조성물에서는 모발에 적용시 굽힘 강도가 높아졌는데 마찬가지로 안정적인 코아세르베이트가 형성되지 않은 것으로 보인다.

즉, 알킬 셀룰로오스 및 구아검의 비율이 3 : 1일 때 유연성이 가장 증대됨을 확인하였는데, 같은 조성비여도 오일이 첨가되지 않을때는 유연성이 좋아지지 않으므로(Figure 6), 이는 유연성은 오일 딜리버리와 연관됨을 알 수 있음과 동시에 오일이 유연성 증대에 관여하고 있음을 보이고 있다.

알킬 셀룰로오스와 구아검이 혼합되는 어느 특정 부위부터 유연성이 강화되는 이 현상이 코아세르베이트의 생성량과 연관되어 있는지 확인하기 위하여 원심분리법을 통하여 해당 조성물의 코아세르베이트 생성량을 측정해보았다[19]. 폴리머는 구조적인 물성이 다르기 때문에 서로 다른 폴리머는 수분함량도 다를 수 있다. 따라서 다른 폴리머를 함유한 조성물에서 코아세르베이트 생성량을 상대 비교하기 위해서 액상 상태에서도 코아세르베이트를 측정할 수 있어 측정이 용이한 원심분리 평가법을 사용하였다[19].

알킬 셀룰로오스와 구아검의 비율을 다르게 하여 10% 샴푸액을 제조하고 원심분리 후 생성된 침전물의 높이를 평가한 결과 Figure 4와 같이 알킬 셀룰로오스의 비율이 0.75일 때 코아세르베이트 생성량이 최대값을 가짐을 관찰하였다. 즉, 알킬 셀룰로오스와 구아검의 비율이 3 : 1 내지 1 : 1일 경우에 가장 많은 코아세르베이트가 생성되었는데, 3 : 1과 1 : 1의 비율에서의

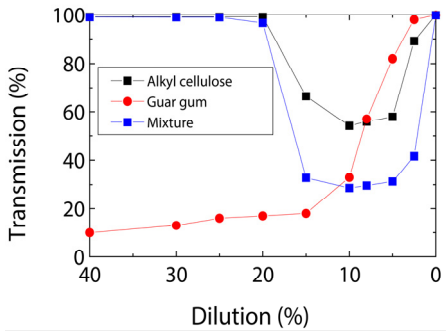

Figure 5. Transmission of aqueous mixture of cationic polymer.

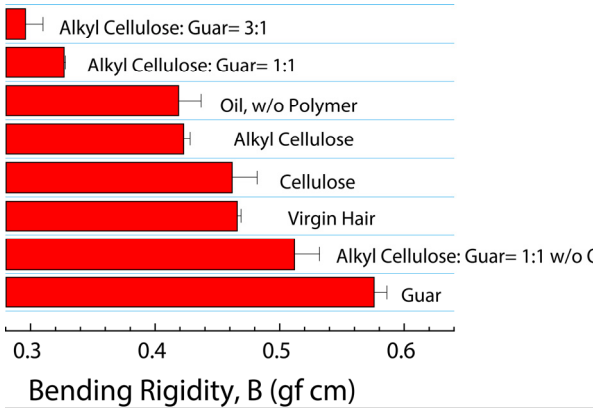

Figure 6. Bending rigidities by various hair swatch from treatment with the different shampoo formulations (n = 4).

침전물 높이 결과에 대한 Student의 *t*-검증 결과는 유의차가 없는 것으로 판명되었다. 따라서 Figure 4에서의 결과는 각 조성마다 오일 함량이 다를 수 있음을 의미함과 동시에, 두 폴리머간 조성비가 3 : 1과 1 : 1일 경우에 오일을 가장 효율적으로 함유하는 구조를 가짐을 유추할 수 있다. 이는 Figure 3에서의 굽힘 강도 결과가 코아세르베이트에 결합된 오일에 영향을 받은 것으로 풀이될 수 있음을 말한다.

오일 함량이 1.5%일 때와, 알킬 셀룰로오스와 구아검의 혼합비율이 3 : 1일 경우에 가장 코아세르베이트의 오일 및 폴리머 컨디셔닝 성분의 모발에 대한 흡착 수송력이 최대임을 밝혔다. 하지만 오일 함량이 1.5% 이면 오일의 낮은 점도 물성이 샴푸에 반영되고 오일만의 뭉침 현상이 발생하여 샴푸하는 과정에서 모발에 균질하게 도포하는 것이 어려웠다. 따라서 추가 실험에서는 알킬 셀루로스와 구아검의 혼합비율이 3 : 1인 조건에서 오일 함량을 1.0%로 낮추어 실험하였다. 샴푸에서의 코아세르베이트의 생성량을 정량화하기 위한 연구에 따르면 투과도(transmission) 평가법으로 간편하게 그 생성량을 평가할 수 있다[19,20]. 따라서 해당 샴푸 희석액을 제조한 후 1 min 후 600 nm에서 측정하여 실제 코아세르베이트가 생성되는 양이 폴리머 조성비에 따라 차이가 나는지 확인하였다. 원심분리법의 경우 오일이 함유되면 층분리 현상이 생길 수 있어서 많은 종류의 폴리머를 동시에 비교하는 것은 힘들 수 있어서 투과도 평가법을 수행하였다[19].

샴푸 처리시 샴푸액의 농도는 헹굼시 투입되는 물의 양에 따라 바뀐다. 즉, 헹굼 과정에서 코아세르베이트의 상태는 샴푸액의 농도에 따라 바뀌게 된다. 따라서 기포낼 때의 농도를 5 내지 20%로 가정하고, 헹굼시 농도를 5% 이하로 가정할 때, 40%부터 농도를 줄여가며 투과도를 측정하였다. Table 1의 샴푸 처방에서 알킬 셀룰로오스가 0.5%일 때 처리한 모발과 구아검 0.5%일 때 배합한 샴푸에 오일을 1% 넣고 처리한 모발의 투과도를 희석액 농도에 따라 평가한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

코아세르베이트는 샴푸액에서 생성되는 성분의 비용해(insoluble) 현상이므로 코아세르베이트가 침전되기 전 용액의 투과도(transmission)의 강도와 생성 코아세르베이트의 양을 역의 관계로 볼 수 있다. 투과도 측정 결과, Figure 5와 같이 구아검은 농도가 15% 이하일 경우에 투과도가 증가하므로 코아세르베이트의 양이 줄어듬을 알 수 있었다. 그런데 알킬 셀룰로오스의 경우는 20% 이상의 고농도에서와 5% 이하의 저농도에서는 코아세르베이트가 관찰되지 않았으며, 10% 근처에서 가장 큰 코아세르베이트를 발견할 수 있었다. 한편 알킬 셀루로스와 구아검의 혼합비율을 3 : 1로 한 경우에는 희석 농도별 코아세르베이트 생성 곡선의 희석액 농도별 경향은 알킬 셀룰로오스의 경향과 비슷하게 나타났다. 하지만 이 투과도가 현격히 낮아졌을 알 수가 있었다. 즉, 특정 폴리머 조성비에서는 코아세르베이트 생성량이 증대됨을 알 수 있다.

이 결과들을 볼 때, 복합 코아세르베이트가 존재할 경우 어떤 구조적인 결합이 오일과 강하게 결합하여 많은 오일을 모발에 수송하고 있음을 알 수가 있다. 이것을 입증하기 위해서, 폴리머 및 오일을 다양한 배합으로 만든 샴푸를 처리한 모발의 굽힘 강도를 관찰해 보았다. Figure 6은 굽힘 강도의 크기값대로 배열한 그

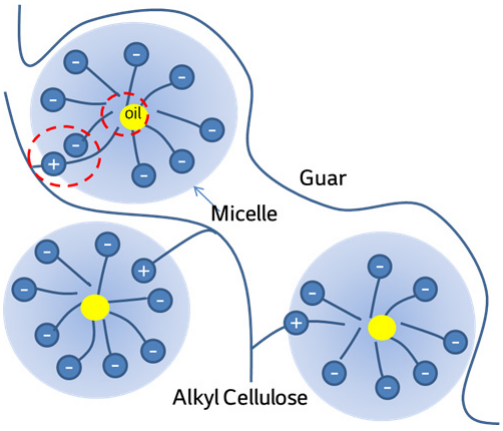

Figure 7. Scheme of network of coacervate by a mixture of alkyl cellulose and guar gum with oil.

래프이다. 특별히 w.o. oil로 표기한 결과를 제외하면 (alkyl cellulose : guar = 1 : 1) 모두 야자 오일을 1% 함유시켰다. 알킬 셀룰로오스와 비교하여 알킬기가 없고 양이온성이 더 낮으면서 비슷한 구조를 가지는 셀룰로오스 폴리쿼터니움-10으로 샴푸 처리를 한 모발로 굽힘 강력 테스트를 하여 그 구조적인 강점을 찾고자 하였다. 실험에 사용한 폴리쿼터니움-10은 Figure 1의 글루코스 링 C2 또는 C3에 연결되는 4급 알킬 암모늄기 알킬기가 없으며, 폴리쿼터니움-67의 질소함량 1.7% (w/w) 보다 낮은 질소함량 1.0% (w/w)을 가지는 LR30 M을 셀룰로오스 폴리머로 사용하였다.

오일만 처방하였을 경우에는 무처리 모발(virgin hair)보다 모발의 굽힘 강도가 낮아졌으며 이는 오일 자체가 모발에 침투하여 모발을 유연하게 함을 뜻한다. 무처리 모발(virgin hair)과 비교할 때, 셀룰로오스 폴리머의 모발의 굽힘 강도는 유의차가 없는 상태로 관찰되었다. 즉, 셀룰로오스 폴리머 자체는 모발 굽힘 강도 및 유연성에 아무런 영향을 미치지 않았다. 이에 반해 알킬 셀룰로오스 처리 모발의 굽힘 강도 값은 낮아졌다. 이는 알킬 셀룰로오스의 알킬기와 셀룰로오스에 비해 보다 높은 양이온성이 코아세르베이트의 구조에 영향을 미치고 있음을 뜻한다.

구아검만 처방한 샴푸는 모발의 굽힘 강도를 현격히 증대시켰다. 이는 구아검 필름의 단단한 특유의 강도가 모발 굽힘에 영향을 주는 것으로 보인다. 오일을 함유하지 않은 상태에서의 알킬 셀룰로오스와 구아검의 1 : 1 비율로 처리한 굽힘 강도도 함께 비교해보았는데, 폴리머를 처방하지 않은 모발보다 오히려 굽힘 강도가 증가하였다. 이는 1 : 1 비율에서는 구아검의 영향이 크게 작용하여 굽힘 강도를 증대시킨 것으로 보인다. 그런데 같은 알킬 셀룰로오스 : 구아검 = 1 : 1의 배합에 오일을 처방하면 굽힘 강도 값이 현격하게 낮아졌다. 이를 통해 볼 때, 폴리머 배합에 따른 굽힘 강도 변화는 오일의 수송과 연관됨을 알 수 있다. 뿐만 아니라 알킬기가 없는 일반 셀룰로오스에 구아검을 1 : 1로 혼합하여 오일과 함께 샴푸 처리한 모발에서는 유연성 값의 변화가 관찰되지 않았다(data not shown). 이는 알킬기가 구조적인 결합에 작용을 하고 있음을 의미하고 있다.

Figure 6에서 확인한 바에 의하면 알킬기가 함유된 셀룰로오스와 구아검의 비율을 3 : 1로 하였을 경우 상대적으로 확실히 유연성을 증대되는 것을 확인할 수 있다. Figure 4에서와 같이 코아세르베이트의 생성량이 1 : 1과 3 : 1의 조성에서 유사하였음에도 굽힘 강도 및 유연성에서는 차이가 있는 것은, Figure 6의 결과가 코아세르베이트에 따른 오일의 흡착량 뿐만이 아니라 폴리머 자체의 물성에도 영향을 받고 있음을 말한다. 즉, 1 : 1의 조성물이 뻣뻣한 감성을 주는 구아검을 보다 더 많이 함유하고 있어서 유연성이 감소된 것으로 보인다.

이 결과들을 바탕으로 우리는 Figure 7과 같은 모델을 제안한다. 코아세르베이트의 내부에서는 알킬 셀룰로오스가 가지는 알킬기와 배합시에 투입한 오일간의 소수성 결합이 있을 것으로 보인다. 뿐만 아니라, 알킬 셀룰로오스의 양이온 헤드와 마이셀을 형성하는 음이온 계면활성제의 음이온 헤드간의 전기적 결합력도 있을 것으로 보인다[21]. 이 부분들이 셀룰로오스와 비교해서, 알킬 셀룰로오스의 투과도 및 모발 굽힘강력 결과를 바탕으로 오일 수송력을 높이는데 기인한 강한 코아세르베이트를 만든 요인으로 보인다.

한편, Figure 6에 따르면 구아검이 혼합되고, 특히 알킬 셀룰로오스와 구아검이 3 : 1의 비율일 때, 가장 코아세르베이트의 결합이 강해짐을 알 수가 있다. 구아검은 셀룰로오스 폴리머와 비교하여 소수성 성분이 강해서 계면활성제와의 결합이 강하다[22]. 즉, 구아검의 코아세르베이트가 알킬 셀룰로오스와 함께 마이셀을 싸고 있어서 복합 코아세르케이트 네트워크의 강한 결합을 주는 것으로 보인다. 뿐만 아니라, 알킬 셀룰로오스 구

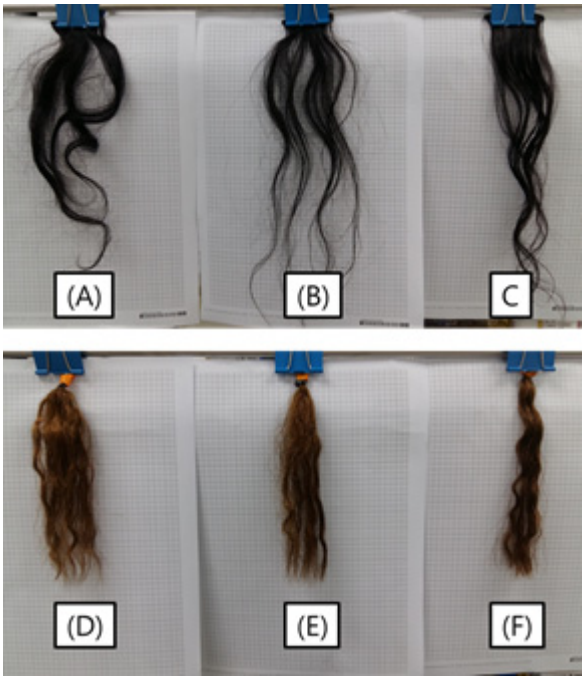

Figure 8. Test for flexibility with hair swatch treated by a shampoo formulated with a mixture of alkyl cellulose and guar gum. (upper) natural curly hair. (bottom) chemically permed hair. (A), (D) is curly hair swatch washed with 10% of SLES solution, (B), (E) treated with a shampoo composed of a cationic polymer, LR30M, (C), (F) treated with a shampoo composed of a mixture of alkly cellulose and guar gum in a ratio of 3 : 1.

조와 비교해서 구아검은 분지형 구조(branch)를 이루고 있어서[22], 이 네트워크가 구조적으로 안정되게 전체적으로 감싸고 있을 수 있다고 보인다. 한편, 혼합 비율이 알킬 셀룰로오스와 구아검의 3 : 1 비율에서 가장 크게 결합이 일어난 것은, 구조적인 볼륨이 3 : 1일 때 가장 안정적인 구조를 이루기 때문으로 생각된다.

실제 모발 위에 수송된 오일의 흡착량 및 모발에 침투한 오일량을 파악하기 위해 TOF-SIMS (time-of flight secondary ion mass spectrometry)를 통한 연구가 진행되었으며[17], 본 연구에서도 모발에 흡착된 오일을 탐지하고자 TOF-SIMS를 사용하였지만, 탐지 시간(exposure time)이 며칠 소요되었으며, 그마저도 직접 도포한 것이 아닌 세정 시 처리한 오일 농도는 매우 낮아서 탐지가 되지 않았다(data not shown). 대신에, 오일이 많이 수송되면 무게가 증가하고 침투된 모발이 유연하게 되어 굽은 모발 부분이 펴질 것에 착안하여 모발 트레스의 펴짐 평가를 통해서 오일 수송력을 평가하고자 하였다. 이를 위해서 자연 곱슬 또는 인위적인 펌 모발을 사용하여 굽은 정도를 어떻게 펴는지 확인해보았다.

자연 곱슬 모발을 평가한 결과 Figure 8과 같이 계면활성제(SLES)로만 세정한 모발(A)은 가로의 폭이 8.2 cm로 측정되었다. (B)의 경우는 Table 1의 처방에서 폴리머를 셀룰로오스 폴리머(LR30M)와 야자오일 1%를 사용하였는데, 이 경우는 폭이 8.3 cm였다. 이에 반해, 알킬 셀룰로오스와 구아검을 3 : 1로 처방하고 오일을 1% 처방한 샴푸로 처리한 모발은 폭이 4.6 cm로 그 폭이 매우 줄어들었다.

인위적으로 펌 처리한 트레스의 길이 또한 SLES를 처리한 (D)에서는 6.4 cm, LR30M을 사용한 (E)에서는 4.6 cm를 보였는데 알킬 셀룰로오스와 구아검을 3 : 1로 처방하고 오일을 1% 혼합한 샴푸 처리 모발은 (F)처럼 2.1 cm로 폭이 절반정도 줄어들었다. 이는 Figure 7의 모델에서 제시한 오일을 강하게 결합한 코아세르베이트가 모발 표면에 많은 양의 오일을 수송시켜 흡착량이 증대되어 모발 무게가 증대되어 모발의 굽힘성이 감소되었을 뿐만 아니라 침투된 오일이 모발 유연성을 올려 모발의 컬이 펴진 것으로 해석된다.

소수성 알킬기와 높은 양이온성 코아세르베이트가 분지성 구아검 코아세르베이트와 복합 코아세르베이트를 형성할 때 오일과 강한 결합을 이룬다는 것을 오일의 수송량 증대로 확인하였는데, 이를 굽힘 강력을 통한 물성 변화와 모발 웨이브 및 펌을 이용한 유연성 테스트로 검증하였다. 향후, 결정 구조 연구 등을 통해서 실제 결합 구조를 확인해보는 것이 필요하며, 본 연구에서 사용한 폴리머와 같은 계열의 당야한 셀룰로오스 또는 구아검 계열의 폴리머로도 동일 효과 결합이 나타나는지 검증을 한다면, 복합 코아세르베이트를 통한 오일 수송 증대 연구에 큰 도움이 될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서 양이온 4급 암모늄이 계면활성제의 음전하를 가지는 친수성 부위와 전기력으로 결합해있고 4급 알킬 암모늄기에 포함되는 알킬기가 계면활성제의 소수성 부위와 함께 미셀을 형성할 수 있는 복합 코아세르베이트는 강한 결합을 가짐을 굽힘 강력 테스트를 통해 확인하였다. 알킬 셀룰로오스는 물에 희석 시

코아세르베이트가 생성되도록 하는데 중요한 역할을 하며, 4급 알킬 암모늄기가 갖는 알킬기의 길이, 소수성 치환 지수, 및 양이온화도에 따라 코아세르베이트 생성 여부가 조절될 수 있으므로 향후 이를 조정하여 복합 코아세르베이트를 제조할 경우 샴푸 유효성분 전달 연구에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 보인다.

Acknowledgement

우리는 본 연구의 모발 펌 처리에 도움을 주신 박소연 연구원에게 고마움을 표합니다.

Reference

1. P. Hallegot, G. Hussler, V. Jeanne-Rose, F. Leroy, and P. Pineau, Discovery of a sol-gel reinforcing the strength of hair structure: mechanisms of action and macroscopic effects on the hair samain. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **79**(2), 359 (2016).
2. H. G. Bungenberg de Jong, Colloid Science, ed. H. R. Kruyt, Elsevier Publishing Co. Inc., Amsterdam, 335 (1949).
3. C. Lepilleur, J. Mullay, C. Kyer, P. McCalister, and T. Clifford, Use of statistical modeling to predict the effect of formulation composition on coacervation, silicone deposition, and conditioning sensory performance of cationic cassia polymers. *J. Cosmet. Sci.*, **62,** 161 (2011).
4. E. D. Goddard, T. S. Phillips, and R. B. Hannan, Water soluble polymer-surfactant interaction part I, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **26**(9), 461 (1975).
5. J. A. Faucher, E. D. Goddard, and R. B. Hannan, Sorption and desorption of a cationic polymer by human hair: effect of salt solutions, *Textile Res. J.*, **47**(9), 616 (1977).
6. Y. K. Kamath, C. J. Dansizer, and H. D. Weigmann, Surface wettability of human hair. Ⅲ. role of surfactants in the surface deposition of cationic polymers, *J. Appl. Polymer Sci.*, **30**(3), 1 (1985).
7. S. Chiron, Performance and Sensorial Benefits of Cationic Guar in Hair Care Applications, *Cosmet. & Toil.*, **119,** February (2004).
8. Y. Hiwatari, K. Yoshida, T. Akutsu, M. Yabu, and S. I. Polyelectrolyte, Micelle coacervation-effect of coacervate on the properties of shampoo, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan.*, **26**(6), 316 (2004).
9. E. Terada, Y. Samoshina, T. Nylander, and B. Lindman, Adsorption of cationic cellulose derivatives/anionic surfactant complexes onto solid surface. I. silica surfaces, *Langmuir*, **20**(5), 1753 (2004).
10. E. Terada, Y. Samoshina, T. Nylander, and B. Lindman, Adsorption of cationic cellulose derivatives/anionic surfactant complexes onto solid surface. II. hydrophobized silica surfaces, *Langmuir*, **20**(16), 6692 (2004).
11. F. E. Antunes, E. F. Marques, R. Gomes, K. Thuresson, B. Lindman, and M. G. Miguel, Network formation of cationic vesicles and oppositely charged polyelectrolytes. effect of polymer charge density and hydrophobic modification, *Langmuir*, **20**(11), 4647 (2004).
12. S. Zhou, C. Xu, J. Wang, P. Golas, and J. Batteas, Phase behavior of cationic hydroxyethyl cellulose-sodium dodecyl sulfate mixtures: effect of molecular weight and ethylene oxide side chain length of polymers, *Langmuir*, **20**(20), 8482 (2004).
13. C. Goh, New cationic conditioning polymers for hair care, *Asia Pac. Personal Care*, September (2005).
14. S. A. H. Khalil, J. r. Nixon, and J. E. Carless, Role of pH in the coacervation of the systems: gelatin-water-ethanol and gelatin-water-sodium sulphate, *J. Pharm. Pharmacol.*, **20**, 215 (1968).
15. F. Weinbreck and R. H. W. Wientjes, Rheological properties of whey protein/gum arabic coacervates, *J. Rheol.*, **48**, 1215 (2004).
16. C. Thomassin, H. P. Merkle, and B. A. Gander, Physico-chemical parameters governing protein microencapsulation into biodegradable polyesters by coacervation, *Int. J. Pharm.*, **147**, 173 (1997).
17 S. B. Ruetsch, Y. K. Kamath, A. S. Rele, and R. B. Mohile, Secondary ion mass spectrometric in vestig-

ation of penetration of coconuta nd mineral oils into human hair fibers: relevance to hair damage, *J. Cosmet. Sci.*, **52**(3), 169 (2001).
18. A. Rele and R. B. Mohile, Effect of mineral oil, sunflower oil, and coconut oil on prevention of hair damage, *J. Cosmet. Sci.*, **54**, 175 (2003).
19. S. H. Song, B. Park, S. K. Son, and S. Choi, Quantitative analysis for amount of coacervate in shampoo, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **44**, 251 (2018).
20. C. Lepilleur, J. Mullay, C. Kyer, P. McCalister, and T. Clifford, Use of statistical modeling to predict the effect of formulation composition on coacervation, silicone deposition, and conditioning sensory performance of cationic cassia polymers, *J. Cosmet. Sci.*, **62**, 161 (2011).
21. F. Weinbreck and R. H. W. Wientjes, Rheological properties of whey protein / gum arabic coacervates, *J. Rheol.*, **48**, 1215 (2004).
22. A. V. Svensson, L. Huang, E. S. Johnson, T. Nylander, and L. Piculell, Surface deposition and phase behavior of oppositely charged polyion/surfactant ion complexes. 1. cationic guar versus cationic hydroxyethylcellulose in mixtures with anionic surfactants, *Appl. Mater. Interf.*, **11**, 2431, (2009).