

명도 차이에 따른 염색모발의 열분석에 관한 연구

김문선, 이귀영¹, 최은영, 김동희², 장병수*

한서대학교 보건학부 피부미용학과, ¹한서대학교 화학과 미용화학 전공
²연세대학교 원주의과대학 환경의생물학교실

Study on the Thermal Analysis of Dyed Hair Depending on the Brightness Level

Moon Sun Kim, Gui Young Lee¹, Eun Young Choi,
Dong Heui Kim² and Byung Soo Chang*

Department of Cosmetology and ¹Chemistry, Hanseo University, Seosan, Chungnam 356-706, Korea
²Department of Environmental Medical Biology, Wonju College of Medicine, Yonsei University,
Wonju, Gangwon 220-701, Korea

(Received July 3, 2008; Accepted September 18, 2008)

ABSTRACT

Morphological and physicochemical changes of a woman's virgin hair treated with various dye depths were investigated by using scanning electron microscopy and thermal analyzer. With the hair treated with the dye of the high brightness level, the speed of weight decrease was slower than compared with thermal analysis weight of a normal hair sample. We confirmed that the moisture content and protein composition of hair were changed depending on level depth of coloring agent. Moreover oxidative residues and dye molecules penetrated into the hair cause chemical changes of hair structure. As a result, the heat reaction speed of hair treated with high level coloring agent was made slower than normal hair.

Keywords : Coloring agent, Hair, Scanning electron microscopy, Thermal analysis

서 론

인간의 모발은 감각작용과 체온 유지 등의 기본적인 인체 보호의 역할을 하여 왔으며, 현대에 와서 아름다움을 표현하는 장식적인 의미로서의 역할을 하고 있다. 그러나 모발은 태양광선과 물리적 마찰 및 환경오염 등에 의한 일상적인 손상 외에도 미용실에서 이루어지는 모든 물리적 화학적 시술에 의해서도 손상을 받게 된다. 이와 같은 모발의 손상을 풍화(weathering)라고 한다(Hong et al., 2000; Chang, 2003;

Chang et al., 2006).

현대인들은 매우 다양한 모발제품을 일상적으로 사용할 뿐만 아니라 주기적으로 화학적인 처리 즉, 퍼머넌트 웨이브(permanent wave)와 다양한 종류의 염색을 시술받고 있다. 특히, 최근에 활발하게 일어나고 있는 염색 시술은 모발에 색상을 표현하는 것으로 모발의 모간(hair shaft) 부위에 인위적으로 색을 입힘으로써 시술된다.

자연 모발에 인위적으로 색상을 부여하는 염색의 기원은 기원전 3000년경 고대 이집트에서부터 시작되었다. 고대 이집트는 화장품 과학의 발생지로서 당시 남녀 모두 입술과

본 연구의 일부는 제37차 한국전자현미경학회 추계학술대회에 발표하였음.

* Correspondence should be addressed to Dr. Byung Soo Chang, Department of Cosmetology, Hanseo University, Seosan, Chungnam 356-706, Korea. Ph.: (041) 660-1584, Fax: (041) 660-1590, E-mail: bschang@hanseo.ac.kr

볼에 붉은 색의 염료를 사용하였고 안티몬(antimony)로 눈썹을 그리고 가루로 만든 공작석(malachite)을 사용하여 눈꺼풀에 색을 입혔으며, 모발 염색을 위해서는 헤나(Henna) 혹은 인디고(Indigo)를 사용하였다. 그러나 염모제가 현대적인 모습의 산화염모제로 사용된 것은 19세기 말에 para-phenylenediamine이 개발되면서 시작되었다.

현재 한국시장에서 유통되고 있는 염모제의 대부분은 염색 지속시간에 따라서 염모의 유지기간이 다음 삼푸시까지 유지되는 염색인 일시적 염모제(temporary coloring agent), 산성염모제나 헤어 매니큐어 등과 같이 염모의 유지기간이 4~6주 정도로 시간이 지날수록 색이 빠져나가는 반영구 염모제(semi-permanent coloring agent) 및 알칼리성 산화 염모제와 같이 한 번의 염색으로 모발이 잘려나가기 전까지 모발 안에 염색 효과가 남아 있는 영구 염모제(permanent coloring agent)로 분류된다(Draeos, 1991; Johnson, 1997; Bolduck & Shapiro, 2001; Robbins, 2002). 이 중에서 알칼리성 산화염모제인 영구염모제가 시장판매의 70~80%를 차지하고 있어서 현대인의 모발 손상에 큰 영향을 주고 있다.

모발 염색 색상의 명도 차이(brightness level)라는 용어는 색상의 표현을 함유하지 않는 밝음의 등급을 의미한다. 모발의 명도를 높이기 위해서는 모발내의 색소인 유멜라닌(eumelanin)과 페오멜라닌(pheomelanin)을 산화시켜 색소가 없는 옥시 멜라닌(oxi-melanin)과 옥시 페오멜라닌(oxi-pheomelanin)으로 만들어야 한다. 염색을 통하여 모발의 색소를 완전히 제거하는 것이 아니고 색소를 지닌 멜라닌을 색소가 없는 물질로 변화시키는 것을 의미한다.

고명도 제품과 중·저명도의 염모제와의 차이점은 첫째, 모발을 팽윤시키고 과산화수소를 활성화시키기 위하여 사용되는 알칼리의 양이다. 일반적으로 고명도의 제품일수록 알칼리의 배합 비율을 높게 하는 경우가 많다. 둘째, 과산화수소의 농도 또는 함유량이다. 일반적으로 외국에서는 모발의 명도를 조절하기 위해서는 과산화수소의 농도를 높여서 사용하기 때문에 3% (10 volume), 6% (20 volume), 9% (30 volume), 혹은 드물지만 12% (40 volume)의 농도까지 사용한다(The state of California, USA, 1997).

한국의 경우 미용실에서 염색제품과 혼합하여 모발에 사용할 수 있는 과산화수소의 한계를 6%로 법으로 규정하고 있기 때문에 한국과 일본 등의 국가에서는 밝은 명도의 염색을 희망하는 경우 과산화수소의 함유 비율을 증가시켜 1제인 알카리제에 비해 2제인 산화제의 혼합이 많게는 2~3배까지 사용되기도 한다. 따라서 현재 미용시장에서 사용하고 있는 일반적인 염모제의 명도가 낮을수록 1제인 알칼리제의 함유도가 낮으며 2제인 과산화수소와의 혼합 비율을 1대 1로 유지하고 염모제의 명도가 높을수록 1제인 알칼리제의 함유도가 높다.

본 연구는 명도깊이가 각각 다른 염모제를 모발에 염색한

후 열분석기(thermal analyzer)를 사용하여 모발의 중량감소 비율을 건강모발과 비교 분석하고 주사전자현미경(scanning electron microscope)을 사용하여 연소 과정 중 온도 변화에 따른 모발의 형태적 변화를 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

1) 모발 염색 시약

염모제는 명도의 깊이에 따라 색깔이 밝은 9명도(9/00), 14명도(14/00)의 W사 제품을 사용하였다. 각 염모제의 주요성분은 sulphuricacidtoluene-2,5-diamine, m-aminophenol, p-amino-o-cresol, resorcin을 함유하고 있으며, 산화제로는 6% H₂O₂를 사용하였다.

2) 시료 모발 채취

실험에 사용된 모발은 한 번도 화학적인 시술을 받지 않은 15세 여성의 건강모발로서 빗질이나 물리적인 영향을 비교적 덜 받는 후두부의 두피로부터 5cm 떨어진 부분에서 10cm 길이로 채취하여 사용하였다.

3) 염색 시약 처리

깨끗한 염색용 그릇과 염색용 붓을 준비한 후 각 시약을 저울을 사용하여 정확한 비율로 측정하였다. 이때 각 제품의 1제와 2제의 비율을 제조자가 제시하는 매뉴얼의 제품 사용 권장 비율에 따라 9명도의 경우 1제와 2제의 비율은 1:1로 사용하고 14명도의 경우에는 1제와 2제의 비율을 1:3으로 사용하였다.

모발 시료에 염모제를 도포한 다음 30분 동안 방치한 후 흐르는 물에 세척하였다. 세척된 시료는 깨끗한 백지 위에서 24시간 정도 자연 건조시켰다.

2. 실험 방법

1) 열분석(Thermal analysis)

염색 명도에 따른 모발의 물리·화학적 변화를 관찰하기 위하여 건강모발과 9/00과 14/00 명도의 염모제로 염색한 각각의 시료 모발을 기름종이(oil paper) 위에서 1cm 미만의 길이로 자른 후 중량을 측정한 다음 열분석용 sample holder에 장착하였다. 모발 시료에 대한 열분석은 sample holder와 reference holder에 열을 동시에 가하면서 표준물질과 상대 비교하였다. 이때 표준물질은 감마 알루미늄(Al₂O₃)을 사용하였다. 표준물질과 모발과의 무게 차이를 컴퓨터 프로그램을 이용하여 0점(0 point)까지 정확히 미세 조정된 다음, 열분석기(Thermal Analyzer: Linseis Gas control L-40/2053 LBI-2)를 사용하여 컴퓨터 프로그램 상에서 모발의 가열

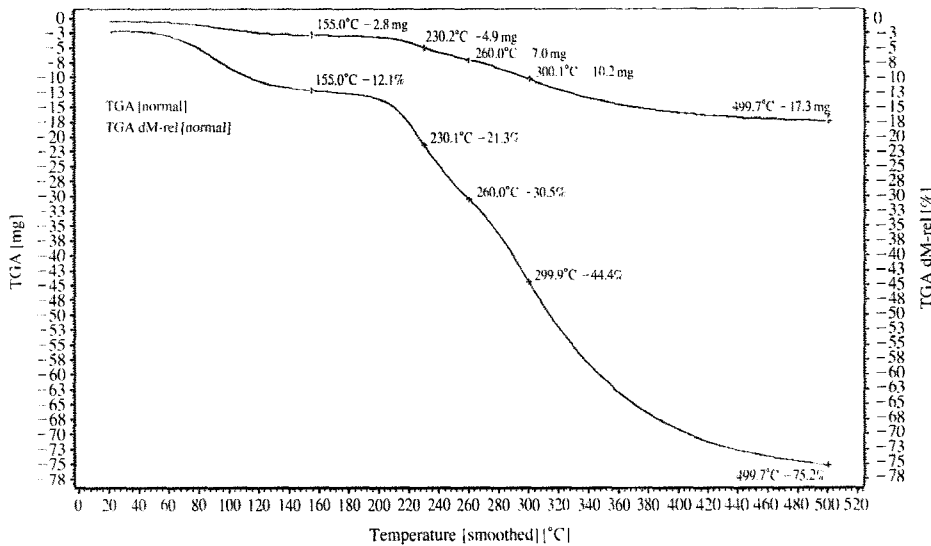


Fig. 1. Thermal analysis graph of normal hair sample shows that weight decrease for heat has been faster than both 9/00 and 14/00 of treated hair sample.

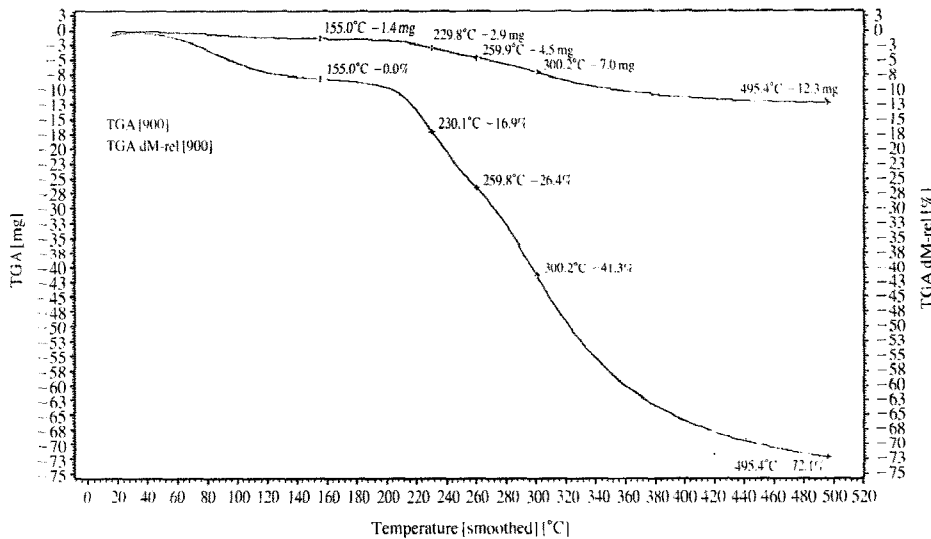


Fig. 2. Thermal analysis graph of 9/00 treated hair sample shows that weight decrease for heat has been slower than normal hair sample and faster than 14/00 of treated hair sample.

계획(heating schedule)을 분당 5°C로 설정 후 500°C까지 상승시키면서 모발의 무게 감량비를 측정하였다.

2) 주사전자현미경 관찰

열분석과정에서 300°C까지 연소된 염색모발 시료와 500°C까지 연소된 염색시료를 각각 탄소테이프 처리된 Stub 위에 나열한 다음 IB-5 ion coater (Eiko)를 사용하여 20 nm 두께로 백금 도금(platinum coating)한 다음 S-4700 (Hitachi) 주사전자현미경으로 10 kV에서 관찰하였다.

결 과

건강모발의 가열계획을 분당 5°C로 설정하여 500°C까지 상승시키면서 모발의 무게 감량비를 측정하였으며 열중량 분석 그래프(Thermal analysis graph, TAG)로 나타냈다. 23

mg의 건강모발에 열을 가한 결과, 무게 변화는 155°C에서 일어났으며 이것은 유기물질의 특성상 가장 열에 반응을 잘하는 수분이 감소한 것이라고 볼 수 있고, 이는 총 중량의 12.1%에 달하는 2.8mg이 이 구간에서 감소하였다. 그래프에서 230°C~260°C~299°C에 달하는 구간은 모발 조성 중의 미량원소와 단백질 등의 감소구간이라는 것을 알 수 있으며, 각각 21.3%인 4.9 mg, 30.5%인 7.0 mg, 44.4%인 10.2 mg이 감소하였다. 건조중량의 75.2%가 감소한 499°C 부분에서 그래프의 속도가 매우 완만해지는 것으로 모발내의 단백질은 모두 탄화하였다(Fig. 1).

9/00의 염모제로 염색한 모발의 가열계획을 분당 5도로 설정하여 500°C까지 상승시키면서 모발의 무게 감량비를 측정할 TAG 그래프이다(Fig. 2). 9/00의 염모제로 염색한 모발시료 17mg에 열을 가한 결과, 155°C에서 무게의 8.0%에 달하는 1.4mg이 감소하였다. 이는 건강모발의 시료에

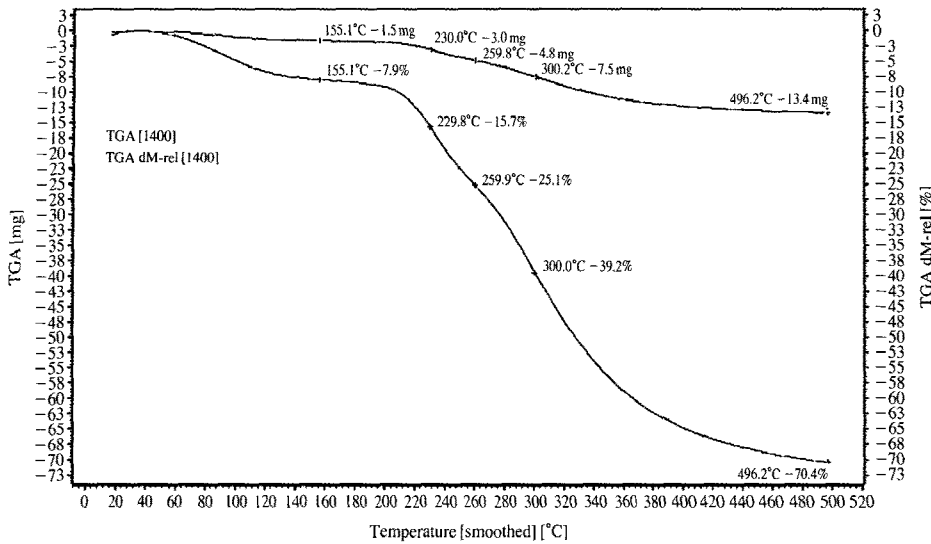


Fig. 3. Thermal analysis graph of 14/00 treated hair sample shows that weight decrease for heat has been slower than normal hair sample and 9/00 treated hair sample.

Table 1. Multi thermal analysis weight chart of normal hair sample, 9/00 and 14/00 treated hair sample. The normal hair sample weight has been changed rapidly whenever temperature rises. In case of 14/00 dyed hair, the speed of weight decrease has been slower relatively than 9/00 treated hair sample

°C	Normal hair		9/00 dyed hair		14/00 dyed hair	
	mg	%	mg	%	mg	%
Initial value	23.00	100	17.00	100	19.00	100
155	-2.8	-12.1	-1.4	-8.0	-1.5	-7.9
230	-4.9	-21.3	-2.9	-16.9	-3.0	-15.7
260	-7.0	-30.5	-4.5	-26.4	-4.8	-25.1
300	-10.2	-44.5	-7.0	-41.3	-7.5	-39.2
499	-17.3	-75.2	-12.3	-72.1	-13.4	-70.4

비하여 작은 양의 수분이 연소되었다는 것을 의미한다. Fig. 2에서 230°C~259°C~300°C에 달하는 구간의 무게변화는 각각 16.9%인 2.9 mg, 26.4%인 4.5 mg, 41.3%인 7.0 mg이 감소하였다. 이는 동일한 구간에서 건강모발시료의 무게 감소가 각각 21.3%인 4.9 mg, 30.5%인 7.0 mg, 44.4%인 10.2 mg인 것에 비하여 반응의 정도가 비교적 완만하게 나타났다.

또한 건강모발 시료의 그래프의 속도가 매우 완만해지는 탄소구간의 시작은 건조중량의 75.2%가 감소한 499°C에서 나타났지만 9/00으로 염색한 모발의 경우에는 495.4°C에서 72.1%의 감소로 건강모발 시료에 비하여 열에 대한 반응이 비교적 느리게 나타남을 알 수 있다(Fig. 2).

14/00의 염모제로 염색한 모발의 가열계획을 분당 5°C로 설정하여 500°C까지 상승시키면서 모발의 무게 감량비를 측정한 TAG 그래프이다(Fig. 3). 14/00의 염모제로 염색한 모발 시료 19 mg에 열을 가한 결과, 첫째 155°C에서 수분 감소량이 7.9%인 1.5 mg이 감소하였다. 동일연소구간에서 건강모발 시료와 9/00으로 염색한 모발에 비하여 가장 중량변화가 적은 것으로 나타났다. 이는 명도가 높은 염모제

로 처리된 모발일수록 수분의 함유량이 적다는 것을 의미한다.

그래프에서 229°C~259°C~300°C에 달하는 구간 역시 건강모발 시료와 9/00으로 염색한 모발에 비하여 반응의 정도가 비교적 완만한 결과를 보였다. 건강모발 시료의 그래프의 속도가 매우 완만해지는 탄소구간의 시작은 건조중량의 75.2%가 감소한 499°C 부분에서 진행되었으나, 9/00으로 염색한 모발의 경우에는 72.1%가 감소한 495.4°C에서 일어났으며, 14/00으로 염색한 모발의 경우 열에 대한 반응이 가장 느리게 나타나는 496.2°C에서 13.4 mg이 연소되어 총 중량의 70.4%가 감소하였다(Fig. 3, Table 1).

열분석 과정에서 건강모발의 형태학적 연소과정을 주사 전자현미경으로 관찰하였다. 300°C에서 연소된 모발은 마치 대나무와 같이 내부가 텅 비어 있는 상태로 관찰되었다. 큐티클층(cuticular layer)은 용해되어 표면은 매끄러웠으며 비늘(scale)은 형태를 거의 잃어버린 상태로 관찰되었다(Fig. 4). 300°C의 연소온도에서 모발의 용해되는 과정은 수질에서부터 피질의 외피질(exocortex) 부위로 용해되어 나가는 것을 확인하였다. 300°C에서 연소된 모발은 큐티클층과 외

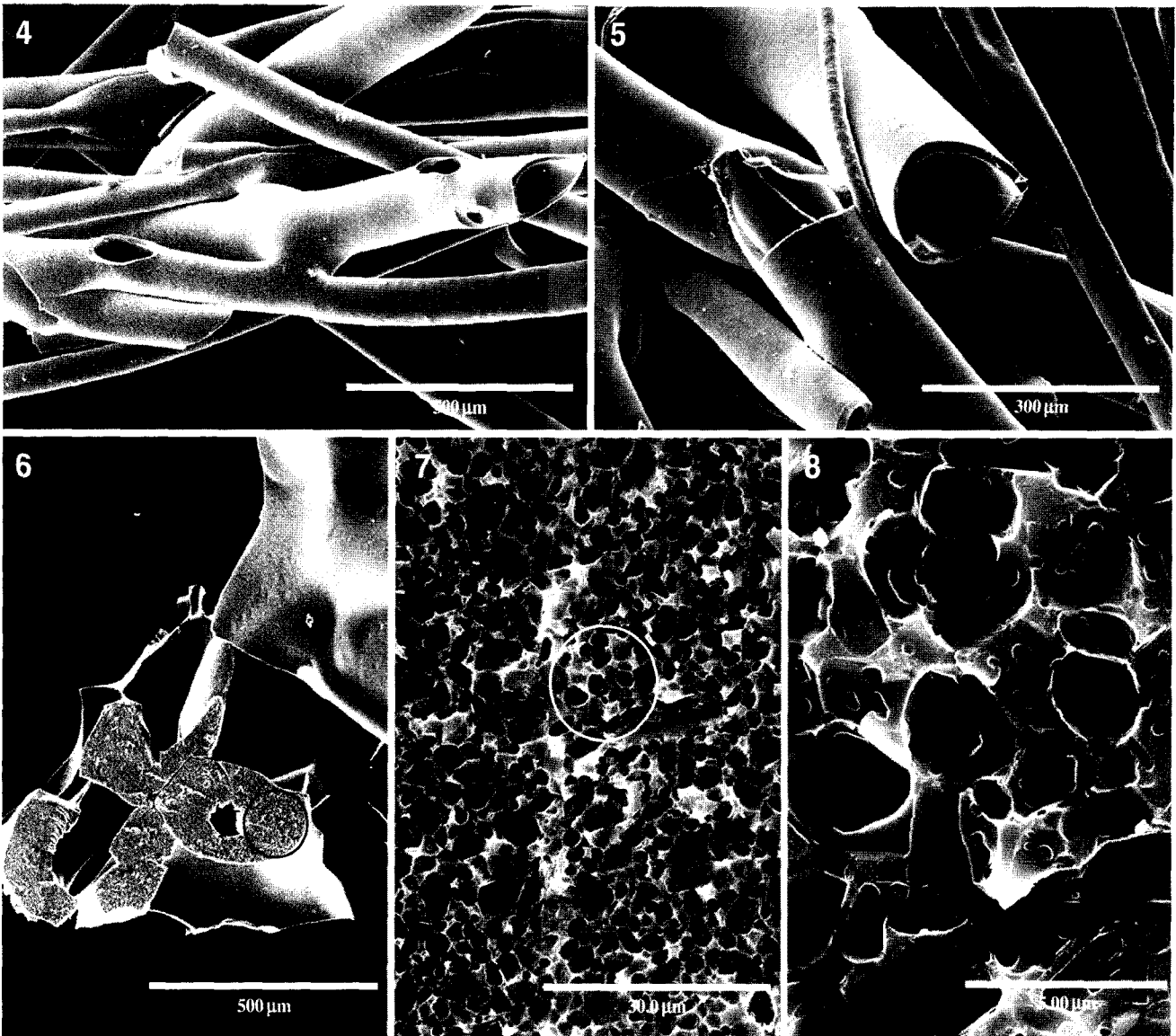


Fig. 4. Scanning electron micrograph of hairs after combustion at 300 degree shown fusion of the hairs.
Fig. 5. Magnification scanning electron micrograph of the Fig. 4. The burned hairs at 300 degree appeared to just as bamboo shape structure.
Fig. 6. Scanning electron micrograph of the burned hair sample at 500 degree shown complete melting substance. the surface of the melting substance was smooth and cutting plane of its have been many blowholes.
Fig. 7. Magnification scanning electron micrograph of a circle in Fig. 6.
Fig. 8. High magnification scanning electron micrograph of a circle in Fig. 7. The perfect combustion hair sample had many blowholes in the cross section.

피질만 존재하였는데 이 부위는 모발의 구성 원소 중에서 황(sulfur)이 다량 존재하고 있다. 또한, 인접된 모발과 모발은 융합되기 시작하여 서로 붙어 있는 상태로 관찰되었다 (Fig. 5).

500°C까지 연소된 모발은 형태를 알아볼 수 없었고 완전히 융합되어 덩어리를 형성하고 있었다 (Fig. 6). 500°C에서 연소된 모발은 완전히 탄화되어 있었다. 탄화된 덩어리 표면은 매우 매끄러웠으며 덩어리 내부는 기포가 생기면서 형성된 일정한 모양의 구멍들이 산재되어 있었다 (Figs. 7, 8).

고 찰

모발의 풍화 과정은 케라틴 단백질의 분해와 신축성 및 강도의 상실을 초래한다. 결국 모발은 표면이 거칠어지고, 색깔을 상실하여 딱딱해지면서 쉽게 부서지게 된다 (Rook, 1976; Georgalas & Dowbrands, 1993; Santos & Joekes, 2004; Chang et al., 2005). 특히 현대에 와서 모발이 미적인 아름다움을 추구하는 장식의 역할을 하면서 다양한 화학제품에

노출될 수 있는 기회가 많아짐에 따라 모발손상을 더욱 가속화시킨다(Chang, 2003).

본 연구에서 사용된 고명도의 염모제는 모발의 큐티클층에 물리·화학적 변화를 주게 되는데, 이와 같은 결과는 모발에 침투해 들어가는 염료의 화학성분들이 모발표면을 팽윤시키고 연화시키는 과정에서 나타난다.

본 연구에서 고명도의 염모제를 사용하여 모발의 색상을 밝게 나타냈다. 염색이 진행될 때 염모제가 모발내부로 침투해 들어가는 것은 알칼리 성분에 의해서 큐티클층이 팽윤되면서 염료분자들이 농도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 확산되어 일어난다. 또한, 염료분자들이 큐티클 세포사이의 세포막사이복합체를 통과하여 피질내부로 침투해 들어가는 데 이때 세포막사이복합체의 유기분자들이 용해된다(Tate et al., 1993).

모발의 색상은 멜라닌 색소의 유형과 분포 양에 의해서 알 수 있지만, 수질에 채워진 공기의 양에 의해서도 나타난다. 산화 염모제는 영구적인 염모제로써 사용된다. 염색작용은 레소시놀(resorcinol), m-아미노페놀(m-aminophenol) 등의 파라페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 커플러(coupler), 과산화수소(hydrogen peroxide)와 암모니아(ammonia)의 산화작용에 의해 중합체의 색소를 모발섬유에 침착시킨다(Zviak & Millequant, 2005)

모발을 밝게 하는 염모제들은 일반적으로 pH 9.5~10.0 사이의 알칼리성을 유지하고 있다. 염모제의 높은 pH는 모발의 연화와 팽윤을 시켜서 큐티클층으로부터 피질로 염모제의 침투를 용이하게 한다. 또한, 알칼리성의 pH는 과산화수소에 의한 멜라닌 과립의 빠른 분해 작용과 탈색 작용을 촉진시키는 역할을 한다(John, 2002).

본 연구는 국내에서 처음으로 명도가 각각 다른 모발을 실험재료로 사용해서 열분석을 실시하여 모발의 중량감소 과정을 비교 분석하였다. 모발에 관련된 열중량분석은 Guthrie et al. (1995)이 건강모발과 탈색모발 및 염색모발에 관하여 비교 분석하였지만 염색 명도 차이에 관련된 연구는 미흡한 실정이다.

열분석은 물질의 가열 또는 냉각 과정에서 나타나는 성질인 불연속적인 변화를 이용하는 것으로 온도를 일정한 간격으로 상승, 변화시키면서 물질이나 반응 생성물의 물리적 성질을 함수로 측정한다. 이것은 물질의 물리변수를 온도의 함수로 나타내어 물성을 연속적으로 측정하는 방법으로 미지의 시료가 가열될 때 일어나는 물리적, 화학적 변화에 대한 정보를 분석하여 그 물질의 성분을 정성, 정량분석을 한다.

본 연구에서 건강모발과 명도 9/00으로 염색한 모발 및 14/00으로 염색한 모발을 분당 5도로 설정하여 500도까지 가열 상승시키면서 모발의 무게 감량비를 측정한 결과 155°C에서 건강모발의 경우 2.8 mg 감소하였고, 9/00 처리모발

은 1.4 mg 감소하였으며, 14/00 처리모발은 1.5 mg 감소하였다. 이런 변화는 230°C, 260°C, 300°C에서도 동일하게 나타났으며 최종적으로 탄화되기 직전인 499°C에서도 건강모발은 17.3 mg 감소하였고, 9/00 처리모발은 12.3 mg 감소하였으며, 14/00 처리모발은 13.4 mg 감소하였다.

본 연구 결과, 일정한 연소온도에서 모발의 염색 명도가 높을수록 모발의 중량 감소는 적은 것으로 나타났다. 결국 염색 명도가 높은 염모제로 처리한 모발은 건강모발이나 명도가 낮은 염모제로 처리한 모발보다 수분 함유량이 감소됨을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 모발 내부로 침투한 산화 잔류물과 염료 분자들의 침착으로 연소과정 중에 중량의 감소가 느리게 나타나는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Bolduc C, Shapiro J: Hair care products (waving, straightening, conditioning, and coloring). *Clinic Dermatol* 19 : 431-436, 2001.
- Chang BS: Fine structure of damaged hair shaft by daily treatment of heat for a beautiful face. *Korean J Electron Microscopy* 33 : 215-222, 2003. (Korean)
- Chang BS, Hong WS, Lee E, Yeo SM, Bang IS, Lim DS, Mun GH, Kim J, Park SO, Shin DH: Ultramicroscopic observations on morphological changes in hair during 25 years of weathering. *Forensic Sci Int* 151 : 193-200, 2005.
- Chang BS, Na SK, Lee GY: Study on the physicochemical change of human hair shaft following radiation with ultraviolet. *Korean J Electron Microscopy* 36 : 109-118, 2006. (Korean)
- Draelos ZK: Hair cosmetics. *Dermatol Clinic* 9 : 19-27, 1991.
- Georgalas A, Dowbrands LP: Photoprotection for hair. *Cosm & Toil* 108 : 75-80, 1993.
- Guthrie JT, Kazlauciusas A, Rongong L, Rush S: The characterization of treated and dyed hair. *Dyes and Pigments* 29 : 23-44, 1995.
- Hong WS, Chang BS, Lim DS, Park SO, Yoe SM: Morphological change of men's hair shaft by weathering. *Korean J Electron Microscopy* 30 : 11-20, 2000. (Korean)
- John H: Hair structure and Chemistry simplified. Milady Thomson Learning, pp. 114-160, 2002.
- Johnson DH: Hair and hair care. Marcel Dekker, New York, pp. 191-216, 1997.
- Robbins CR: Chemical and physical behavior of human hair. Springer-Verlag, New York, pp. 311-344, 2002.
- Rook A: The clinical importance of 'weathering in human hair'. *Br J Dermatol* 95 : 111-112, 1976.
- Santos NAC, Joekes I: Hair color changes and protein damage caused by ultraviolet radiation. *J Photochem Photobiol* 74 : 109-177, 2004.
- Tate ML, Kamath YK, Ruetsch SB, Weigmann HD: Quantification and prevention of hair damage. *J Soc Cosmet Chem* 44 : 347-

371, 1993.

The State of California: Cosmetology performance criteria. Department of consumer Affairs, USA, pp. 10-11, 1997.

Zviak C, Millequant J: Oxidation Coloring. In: Bouillon C, Wilkinson J, eds, The Science of Hair Care, pp. 277-312, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.

< 국문초록 >

본 연구는 색상을 함유하고 있지 않은 자연계열의 염모제인

9/00과 14/00을 여성의 건강모발에 염색한 후 염색된 모발을 열 분석과 주사전자현미경을 이용하여 모발의 물리·화학적 변화를 규명하였다. 열분석에서 정상 모발시료의 경우 열에 대한 연소 반응이 비교적 빠르게 나타났으며, 9/00 염색모발의 경우에는 건강모발과 14/00 염색 모발의 중간 정도의 연소반응을 나타냈고, 14/00 염색 모발의 경우에는 열에 대한 연소반응이 비교적 느리게 나타나는 것을 확인하였다. 이는 고명도의 염모제일수록 모발의 수분 함유량이 감소되었다는 것을 의미하며, 모발 내부로 침투한 산화물과 염료 분자로 인하여 모발의 화학적 변화가 야기된 것으로 사료된다.