

수분거동 패턴에 따른 차폐막 설정을 통한 모발단백질 소실방지

송상훈·임병택·손성길·강내규[†]

LG생활건강기술연구원

(2020년 3월 10일 접수, 2020년 3월 20일 수정, 2020년 3월 23일 채택)

Prevention of Protein Loss Using A Shield Coating According to Moisture Behavior in Human Hair

Sang-Hun Song, Byung Tack Lim, Seong Kil Son, and Nae-Gyu Kang[†]

E10 LG Science Park, LG Household & Health Care, 70 Magog Jungang 10ro, Seoul, Korea, 07795

(Received March 10, 2020; Revised March 20, 2020; Accepted March 23, 2020)

요약: 세정 과정에서 물에 의한 단백질 소실을 차폐막을 통해서 방지 하고자 먼저 모발 내부의 물 거동 경로를 파악하였다. 이를 위해서 소수성을 가지는 건강한 모발과, 모발 내부는 정상이지만 표면의 최외곽 지질층에서 18-methyleicosanoic acid (18-MEA)만 소실시켜 친수성이 된 모발과, 다시 표면에 18-MEA를 결합시킨 회복 모를 이용해서 모발 수분의 거동을 파악하였다. 모발에 열을 가할 때 일어나는 수분 증발에 따른 질량 변화를 관찰한 결과 표면이 소수성인 모발들은 39 s와 151 s의 두개의 시간 상수로 감소하였다. 이에 반해 표면이 친수성으로 변한 손상 모발에서는 83 s의 하나의 빠른 시간 상수로 감소함을 확인하였는데, 이는 모발 내부에 있는 비결합과 결합 수분들이 외곽으로 빠져나올때 모발 표면에 소수성 막이 없음으로써 바로 용출됨을 반증한다. 따라서 세정과정에서 모발 내부의 단백질 용출을 효율적으로 방지하기 위해서는 모발 표면을 소수성 코팅하여 물분자의 거동을 저지시킬 필요가 있을 것이라는 가정된 결과 친수성 polyethylene glycol (PEG)를 코팅한 경우 179 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 단백질이 용출한데 반해서 소수성 polydimethylsiloxane (PDMS)를 코팅한 모발은 보다 적은 148 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 를 용출하였으며, 표면을 소수성 및 친수성으로 코팅하여 모발 내부 단백질을 검량하여 비교하였다. 마침내 소수성 차폐막이 세정 과정에서 모발 단백질 소실을 방어하는 방법이 됨을 확인하였고, 이 소수성 지표를 lateral force microscopy (LFM) 값으로 환산하여 정리하였다. 마침내 이 연구 결과물은 세정 과정에서 발생하는 단백질 소실을 소수성 코팅막을 부여함으로써 막을 수 있는 모발 세정제품 개발에 기여할 수 있다.

Abstract: To prevent loss of hair protein during hair washing process by water through, a shield coating the pathway of water molecules was studied. Hydrophobic virgin hair, hydrophilic hair, which was damaged only methyleicosanoic acid (18-MEA) on the surface, and a repaired hair re-bound 18-MEA, were prepared and water mass changes by as heat were measured. Results showed that hydrophobic hairs followed bi-exponential function of 39 s and 151 s and other two hairs exhibited fast- and mono-exponential decay with 83 s, reflecting the extraction of water molecules without any resistance at the hydrophobic surface. On the assumption that hydrophobic surface resists an extraction of protein in water during the wash, the protein concentrations were compared from the hair of hydrophobic and hydrophilic surface. The extracted hair proteins were 179 and 148 $\mu\text{g}/\text{mL}$ from the hair coated with hydrophilic polyethylene glycol (PEG) and hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS), respectively. This study suggested that hydrophobic coating on the hair surface could be used to prevent protein loss in wash, represented by LFM. In conclusion, this research provides some

[†] 주 저자 (e-mail: ngkang@lghnh.com)
call: 02)6980-1533

useful information to contribute to the development of hair washing products that can prevent protein loss in the cleaning process by granting hydrophobic coatings.

Keywords: oil delivery, hair, shampoo, protein protection, moisture

1. 서 론

경제가 발전하고 생활이 여유로워지면서 현대 사회에서 모발 스타일, 모발 염색에 관한 관심은 세대와 성별을 떠나 증가하고 있다. 이에 맞추어 새로운 기능을 첨가한 모발 화장품이 개발되고 있는데 이들 뷰티 화장품은 모발 세정제에도 그 기능들이 첨가됨으로써 그 제형 범위가 확대되고 있다. 그런데, 현대 사회의 모발 화장품이 사용하는 상기 뷰티 기능 첨가물이 모발 손상을 야기하고 있음이 보고되고 있다[1]. 심지어 이것은 쥐 털의 탈모를 야기시키는 등 생리학적인 문제도 야기시킨다[2]. 이에 따라 모발 손상에 대한 관심이 커지고 있는 실정이다.

20세기에 모발의 물리적 및 화학적 분석을 통한 구조적 이해는 비약적으로 잘 완성되었다. 이에 따르면 모발은 모발 중량의 65 ~ 95%를 차지하는 수분, 단백질, 지질로 이루어져 있다[3]. 세정 과정에서 일어나는 모발 내부 성분 소실은 이들 수분과, 단백질과 지질에서 일어난다[4,5]. 세정 과정에서 일어나는 모발 단백질 소실은 모발 내 계면활성제의 침투 뿐 아니라 모발 내 수분의 거동에도 큰 영향을 받는다[6]. 따라서 단백질이 소실될 때는 수분과 함께 소실될 것으로 생각되기 때문에, 세정과정에서 의해 일어나는 모발 단백질 소실을 이해하기 위해서는 모발 내부 수분 거동을 이해할 필요가 있다.

모발은 구조적으로 세 가지로 나뉘는데 모표피(cuticle), 모피질(cortex)와 모수질(medella)로 나뉜다[4]. 이 중에 모표피 최외곽에 에피큐티클(epicuticle)이 위치하는데 18-methyleicosanoic acid (18-MEA)가 모발 단백질과 결합되어 있다[7]. 이렇게 최외곽층이 18-MEA로 덮여 있어서 모발 표면은 소수성 특징을 가진다[4]. 폼, 탈색 및 염색 등의 뷰티 모발 화장품은 산화 과정에 의한 화학적인 반응을 모발에 일으키는데 이때 모발의 표면이 손상되면 특성이 친수성으로 변하게 됨이 원자현미경(atomic force microscope, AFM)의 나노인텐터 모드 소수성 팁과 모발 표면간의 점착력으로 확인되었다[8].

최외곽층의 18-MEA가 소실된 모발 표면은 친수성으로

바뀌게 되고 이런 물성 변화는 분명히 모발 수분함량의 변화율에 영향을 미치게 된다[9]. 이 가정하에 모발 표면 물성에 어떤 변화를 가지는지 알기 위해서 모발 내부는 건강모 상태를 유지하고 모발 표면의 18-MEA만 소실시켰다[10]. 열 공급에 따른 모발 수분 변화를 분석하고, 이 결과를 바탕으로 모발 표면을 다양하게 코팅하고 그에 따른 단백질 용출량을 비교한 결과 가장 단백질을 적게 소실시키는 모발 코팅 조건을 발견해보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 모발 무게 변화

모발은 동양인 흑모(Beaulax)로 해피콜(Korea)에서 구입하였다. 모발 4 g을 흐르는 물에 1 min 간 세정하고 물로 인해 무게가 증대된 모발을 타월로 물기를 제거하였다. 이 때 최종 수분에 의한 모발 무게 증가량이 1.6 g (40%)이 되도록 3 개의 트레스를 제작하였다. 이 후 상대 습도 45% 온도 25 °C인 항온항습실에서 드라이어로 건조시키면서 무게를 측정하였다. 드라이어를 이용할 경우에는 모발과의 거리를 25 cm 유지하고 각 모발 샘플마다 N = 3으로 측정하였다.

모발 내부의 수분 측정은 수분량측정기(HX204, Mettler Toledo, USA)로 평가하였으며 잘게 자른 모발 1 g을 넣어 65 °C 공급하고 다음으로 연속해서 125°C에서 측정하였다.

2.2. 지질 제거 및 복구

모발의 소수성과 친수성을 조절하기 위해서 지질을 제거하거나 붙였다. 다른 polydimethylsiloxane (PDMS) 등을 바르게 되면 물성은 조절되지만, 다시 제거하는 것이 힘들어서 직접 수분함량을 정량하고 수분분석기를 가동하기 위해 샘플을 사용하는 것이 어려운 단점이 있다.

18-MEA의 선택적 제거는 Tanamachi 등이 소개한 방법을 따랐다[10]. Potassium tert-butoxide (Daejung, Korea)을 tert-butanol (Daejung, Korea)에 1 M 녹이고 모발을 1 : 10

(w/w)로 5 min간 정지시켰다. tert-Butanol로 2 회 세정하고 에탄올 (Daejung, Korea)로 1 회 세정한 후 최종적으로 물로 세정하였다. 지질 복구는, 기존 선행연구를 참조하여 진행하였으며, n-hydroxy succinimide ester (18-MEA NHS, LG H&H, Korea)를 일정량 도포하여 복구하였다[11].

2.3. 시약

Sodium lauryl sulfate (SLES)는 LG생활건강(Korea)에서 합성한 것이며, 양이온 셀룰로오스 폴리머는 KCI(Korea)의 polyquaternium-10 (PQ-10, 폴리쿼터늄-10)를 사용하였다. Cocamidopropyl betaine (코카미도프로필 베타인)은 미원 (Korea)에서 입수하였다. 이 외에 샴푸 제조에 쓰이는 점증제 및 pH 조정제 NaCl, 구연산, EDTA-4Na 등은 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입하였다. Polydimethylsiloxane (PDMS)은 다우케미칼(US)에서 입수하였고 dimethiconol (디메티코놀)은 SFG873으로 KCC (Korea)에서 입수하였다. Propane-1,2-diol (프로필렌 글라이콜)은 코스넷(Korea)에서 입수하였다. Poly (oxyethylene) (폴리에틸렌글라이콜, PEG)은 유창(Korea)에서 입수하였다.

2.4. 샴푸처리

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

Table 1. The Composition of The Shampoo Formulated

Contents	Weight (%)
Cationic conditioning polymer	0.5
Sodium lauryl sulfate (SLES)	8.0
Cocamido propyl betaine	4.5
EDTA 4Na, Citric acid	0.1
Danisol-k, Fragrance	0.9
Water	up to 100

모든 모발은 표면의 지질 및 불순물을 제거하기 위해서 모발 중량 대비 10% SLES 용액으로 45 s 동안 거품을 낸 후 2 min 간 행구를 2 회 반복하였다. 모발 트레스는 1.25 g으로 제작 후, 본드로 접착하고 48 h 자연건조

시킨 후 윗 부분 1 cm를 잘라 없앤 후, 전체 길이 25 cm 되게 아랫부분을 잘라내었다. 이렇게 제작하여 1 g으로 만든 트레스를 잘게 자르고 상기 Table 1에서 제조한 샴푸 10 % 용액 100 mL에 넣고 40 min, 400 rpm으로 교반하였다. 교반한 모발은 채에 담고 흐르는 물로 2 min 행구고 자연건조시켰다. 처리한 모발은 25 °C 상대습도 50%인 항온항습실에 24 h 동안 두었다.

2.5. 염색 처리

모발 1 g 트레스를 SLES 2 회 처리하고 엘라스틴 제품 oil blended foam color로 1제와 2제를 1 : 2로 혼합하여 모발 1 g에 2 g씩 골고루 도포하였다. 30 min 후 Table 1과 같이 처방한 샴푸로 1 회 세정하고 4 mL/s 흐르는 물에 10 min간 행구고 폼 2제 2 g을 골고루 모발에 도포하고 10 min간 방치하였다. 흐르는 물에 5 min 간 행구고 SLES로 세척하고 2 min 간 드라이어로 건조하였다.

2.6. 모발 코팅

염색한 모발을 잘게 자르고, 모발 표면에 코팅 처리할 대상인 여러 가지 오일을 준비하되 균질하게 코팅하고 흡착량을 높이기 위해서 모발 무게의 10 배로 원액으로 준비하여 담그고 손으로 1 min 맞사지 하였다. 1 min 후 꺼내어 채에서 흐르는 물에 모발에 점성이 줄어들 때까지 수 min 동안 세정하였다. 샴푸액 10%를 함유한 비커 100 mL에 모발을 넣고 40 min 600 rpm으로 교반하였는데 600 rpm 이하일 경우는 모발 코팅간 점착력에 의해서 모발이 덩어리로 교반되기 때문에 모발을 분리시켜 용출을 증대시키기 위해서 교반 속도를 필요에 따라 최대한 증대시켰다.

2.7. AFM 분석

AFM은 XE-100 (Park Systems, Korea)로 lateral force microscopy로 횡축 방향에서 걸리는 힘을 측정하였다. 팁은 LFM (Nanosensors, US)를 사용하였다. LFM 값은 5 micron 면적 내부의 값을 20 개 위치로 정해 값을 매긴 후 평균하였다.

2.8. 단백질 분석

잘게 자른 머리카락 1 g을 증류수 30 mL에 넣고 99 min 초음파 세척기에 넣고 단백질을 용출하였다. 단백질을 검량하기 위해 bicinchoninic acid assay (Thermo Fisher

Scientific, US)로 96 well plate에서 직접 반응시켜 562 nm에서 흡광도를 측정하였다.

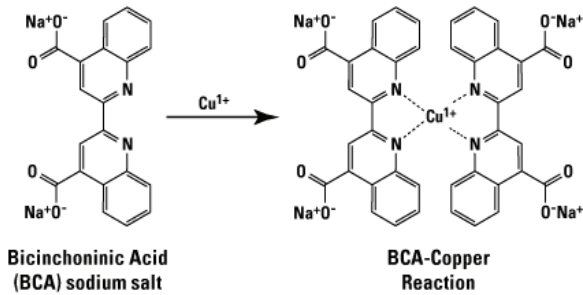


Figure 1. Chemical reaction of bicinchoninic acid assay (BCA assay) to protein for determination of the protein concentration using Cu ion complex from website of Thermo Fisher Scientific (US).

3. 결과 및 고찰

3.1. 수분 거동과 모발 표면 물성 관계

모발 표면은 최외곽층이 18-MEA로 덮여 있어서 표면이 소수성 특징을 가진다. 펌, 탈색 및 염색 등의 뷰티 모발 화장료는 산화 과정에 의한 화학적인 반응을 모발에 일으키는데 이때 모발의 표면의 질질이 손상되게 된다. 이 손상 작용에 의해서 손상 모발은 친수성으로 변하게 된다[8].

모발이 손상되면 수분 함량이 큰 변화가 일어나는데 [12,13], 모발 표면의 물성 변화는 모발을 세정한 후 건조될 때의 속도의 차이를 일으키게 될 것이다. 이를 확인하기 위하여 모발 내부는 그대로 두고 표면에 있는 18-MEA만 손상시켰다[10]. 그리고 손상시키지 않은 건강한 모발과 표면을 손상시킨 모발에 일정량의 수분을 도포시킨 후 자연건조시킬 때 일어나는 변화를 관찰하였다.

Figure 2는 건강한 모발(virgin)과 손상모발(damaged)에 동일량의 물을 흡수시킨 후 자연 건조시킬 때의 시간에 따른 모발 질량 변화를 관찰한 것이다. 우선 건강모와 손상모가 머금은 수분량의 차이를 알기 위해 모발 트레스 1 g을 제작하여 150 mL 수조에 넣고 1 min 방치 후에 건져내어 무게를 정량하여 모발 무게 대비 Figure 2A에 무게 차이를 나타내었다. 실제 건강모에 비해 소수성 막이 제거된 손상모가 약 3.4 배 가량 물을 많이 흡수시킨 것을 알 수 있다.

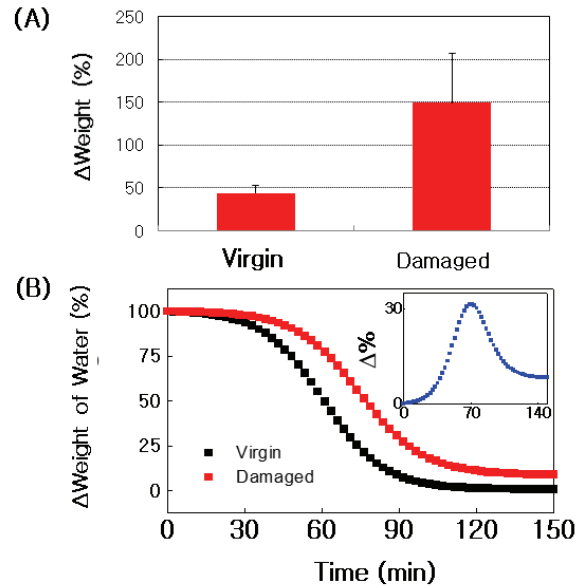


Figure 2. The amount of water bound or absorbed to hair depends on the hydrophobicity upon the surface of hair. (A) Change of mass of water after soaking in water (N = 5). (B) The difference of weight between virgin hair and damaged hair. Inset shows difference between virgin and damaged hair in the normalized weight by the weight prior to evaporation. Data acquisition for the fitting was performed in ambient condition.

Figure 2B는 수분량을 40%로 맞추고 드라이어로 증발시킨 모발 무게를 나타낸다. 그래프 안에 있는 그래프 (inset)는 건강한 모발과 손상모발의 값을 각각 질량 최대값으로 나눈 값의 차이를 나타낸다. 이 결과를 보면 건강한 모발의 질량 변화가 손상모발보다 빠르며, 즉 건강한 모발이 더 빨리 수분을 건조시키고 있음을 알 수 있다.

건강한 모발과 손상모발의 시간에 따른 질량 차이를 보면 70 min까지 차이가 증가하다가 그 후는 다시 감소하게 됨을 알 수 있다. 손상모발의 증발 속도는 손상되지 않은 모발(건강한 모발)의 수분 증발 속도에 비해서 느린데, 시간이 지날수록 70 min까지는 이 차이가 가속화되어 커지고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 모발 표면에 있던 수분이 먼저 증발된 후에는 내부의 수분이 확산되어 표면으로 나오게 되는데, 한번 확산이 시작되면 모발 내부 수분이 급속도로 증발되게 됨을 의미한다. 많은 수분이 제거된 후에는 전체적인 수분량이 적어서 수분의 증발 속도가 줄어들기 시작했다.

모발 내부의 수분은 모발과 결합되지 않은 수분과 결

함되어 있는 수분으로 나뉜다[14,15]. 이를 모발 표면 상태와 더불어 관찰하기 위해서 모발을 3가지로 준비하였는데, 무처리 모발(virgin)과, 최외곽층의 18-MEA를 소실시켜 모발 표면을 친수성으로 바꾼 모발(damaged)과, 이 모발에 다시 18-MEA를 복구시킨 모발(repaired)이다. 이 모발들에 의도적으로 수분을 Figure 3에서와 같이 정량하여 머리카락에 수분을 흡수시킨 후 드라이어로 100°C 가량되는 지점에서 강제적으로 건조시키고 수분 증발을 의미하는 질량 감소변화를 관찰하였다.

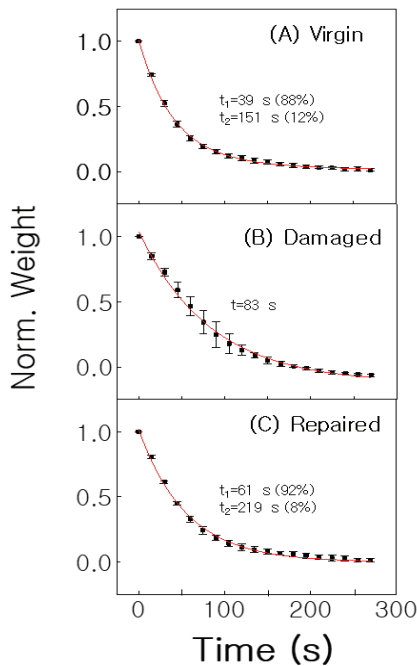


Figure 3. Moisture forcibly was evaporated using a hair-drier. Water absorption was done in flow-tap water of basin. Error bars indicate standard deviations (N = 3).

손상 전 소수성을 가지는 무처리 모발과 손상 후 친수성 모발에 18-MEA를 다시 복구시켜 소수성을 회복시킨 모발은 시간에 따른 질량변화가 bi-exponential을 따르며 decay 하였으며, 흥미롭게도 유사한 scale로 모발의 수분량이 감소하였다. 두 가지 시간 상수 중 짧은 시간 상수는 비결합 수분으로 보이며, 긴 시간 상수는 모발에 결합되어 있던 수분으로 열에너지에 의해 결합이 끊어져 나오는데 걸리는 시간이 반영된 것으로 보인다.

반면에 Figure 3B에서 표면에 18-MEA가 소실됨으로써 모발 표면 물성이 친수성으로 바뀐 모발에서 exponential

curve는 mono로 fitting되며 시간 상수가 83 s로 한 개로 평가되었다. 손상 모발 또한 다른 표면 18-MEA 지질을 가진 모발과 내부 구조가 같음을 짐작할 때 모발 내부에는 마찬가지로 비결합과 결합 수분이 존재한다고 볼 수 있다. 그럼에도 친수성 모발에서 mono exponential로 수분이 얻어짐은, 모발 표면의 상태와 밀접한 연관이 있음을 의미한다. 즉, 표면이 소수성일 경우 결합 수분의 증발 속도가 느려지지만, 소수성막 지질이 없다면 드라이어로부터의 열이 결합 수분을 끊어버리면 수분이 가속화되어 증발됨을 알 수가 있다. 이것은 Figure 2에서 관찰했던 70 min까지 수분이 가속화되어 증발하던 현상과 같은 맥락에서 이해할 수 있다.

한편 소수성 막이 없는 손상모의 수분 증발 시간은 다른 모발의 느린 시간 상수에 비해서는 빠르지만 두 개를 종합해서 볼 때는 가장 느리게 진행되고 있음을 알 수가 있다. 모발에 수분을 적실 때 모발 표면이 친수성이라서 다른 소수성 모발 샘플들보다 물이 상대적으로 내부에 많이 침투되었을 것이다. 따라서 열 공급시 내부에서 외부로 물이 빠져나오는데 시간이 많이 걸린 것으로 보인다.

인위적으로 수분량을 증대시키지 않고 처음부터 모발이 함유하는 수분량을 동일하게 맞추기 위해서 일정시간 항온항습 조건에서 둔 모발로 실험하였다. 그리고 내부에 존재하는 수분의 증발 경향을 파악하기 위해서 수분분석기로 모발 온도를 65 °C와 140 °C로 올릴 때의 질량 변화를 추적하였다.

Figure 4는 수분 분석기 안에서 모발에 열을 가할 때 일어나는 질량 변화를 그래프화 한 것이다. 모발은 300 °C 이상의 열에서 타기 때문에 이 온도 이하에서 일어나

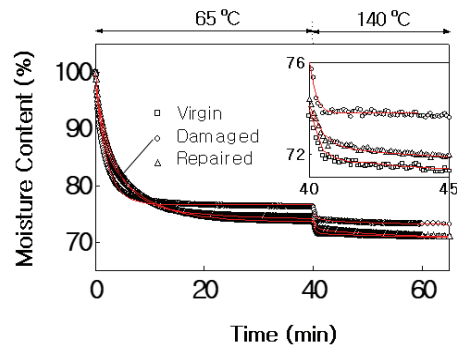


Figure 4. Temporal development of the weight of moisture inside hair. Inset indicates the curve of decay for response to 140 °C from the 40 min.

는 질량 변화는 수분의 증발을 의미한다[14]. 먼저 65 °C 일 때 일어나는 변화는 모발과 결합하지 않은 수분의 증발에 의해 일어나는 질량 변화이다. 이를 반영하듯, 모든 time constant는 mono-exponential curve로 decay하였다. 40 min 65 °C의 열을 공급하였을 때, 건강한 모발과 18-MEA를 손상 후 다시 지질을 복구시킨 모발은 온도에 따른 비슷한 질량 변화를 보였다. Table 2에 표기한대로 건강한 모발과 회복시킨 모발의 decay time은 mono-exponential로 fitting 되었으며 각각 decay time은 4.6 min 과 4.4 min 이었다.

Table 2. Averaged Decay Time from Exponential Fitting (N = 3) at The Experiment of Figure 4.

		t ₁ (min)	t ₂ (min)
Non-binding moisture	Virgin	4.6	-
	Damaged	2.1	-
	Repaired	4.4	-
Binding moisture	Virgin	0.29 (70.2%)	21 (29.8%)
	Damaged	0.23	-
	Repaired	0.27 (84.6%)	16 (15.5%)

흥미롭게도 18-MEA를 손상시켜서 표면을 친수성으로 만든 모발은 빨리 수분이 증발하였다. 이것은 Figure 3에서 손상모가 천천히 수분이 증발한 것과 대비되는데, Figure 4에서는 모발 내부에 있는 수분의 양이 동일하기 때문이다. 보다 빠르게 수분이 증발된 것은 모발 표면에서 모발 수분의 증발을 보호해 줄 소수성 막이 존재하지 않기 때문이다.

40 min 열을 공급하니 질량 변화가 크게 감지되지 않았으므로, 연속해서 140 °C로 열을 공급하였는데 이때의 모발 질량 변화는 모발과 결합된 수분의 증발을 뜻한다 [14]. 표면에 18-MEA가 있어서 소수성을 가지는 건강한 모발과 회복모의 경우는 bi-exponential function으로 fitting이 되었는데 0.29 min scale로 빠른 상수를 가지고 움직이는 물질 부분(component)이 있고 소수의 21 min으로 느리게 감소하는 물질 부분(component)이 공통적으로 존재했다. 이 bi-exponential function은 Figure 3에서와 같은 결과를 보이고 있다. 그런데 빠른 decay 시간 상수가 각각 70.2%와 84.6%를 차지하고 있음은 여전히 비결합 수분이 더 많이 함유되고 있음을 의미한다. 만일 65 °C에서 비결합 수분이 모두 증발되었다면, 이 빠른 decay 상수는 결

합된 수분 중 가속화되어 증발되고 있는 수분을 의미한다. 따라서 모발 내부에 자리잡은 수분들이 고온에서 빠르게 확산되어 증발됨을 의미한다. 한편 건강한 모발과 회복모는 각각 29.8%와 15.4%의 비결합 수분을 함유하고 있는 것으로 파악된다.

그런데 표면의 지질이 손상된 친수 모발은 mono-exponential fitting으로 0.23 min으로 빠른 decay만 가지고 있었다. 이 모발은 모발 내부가 아닌 표면만 손상시켰으므로, 모발 내부에 자리잡은 수분량은 다른 모발과 유사할 것이다. 즉, 모발 내부의 비결합 및 결합 수분이 고온에 의해 확산되어 나올 때 수분이 표면에 소수성 막이 없어서 인해 표면에서 빠르게 방출되는 것으로 보여진다.

3.2. 소수성 표면 개질에 따른 단백질 정량

3.1.에서 모발 내부의 수분이 외곽으로 이동하여 빠져나오는 과정에서 모발 표면이 소수성일 경우 수분의 증발 속도가 느려지는 현상을 확인하였다. 따라서 모발 표면이 인위적으로 소수성으로 코팅한다면 세정 과정에서 흘러나오는 물의 흐름을 저지함으로써 단백질의 소실도 줄일 수 있을 것이다. 이 가정하에 모발 단백질을 추출하고 단백질을 정량하는 실험을 진행하였다.

모발 단백질은 손상 정도가 심할수록 단백질 추출량이 더 많아진다[16]. 이것은 손상모가 손상되는 과정에서 풀어진 α -helix가 주변 유닛에 랜덤해서 결합(random coil)된 후 재생성된 구조가 손상전에 비해서 불안정하기 때문에 내부 네트워크간 결합 정도가 완전하지 않아서 세정 등의 과정에서 쉽게 단백질이 용출되는데 따른 것이다.

Figure 5는 염색 횟수의 증가에 따른 단백질 추출액의 농도를 보이고 있다. 손상 정도가 심해질수록 용출되는 단백질 농도가 증가함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서

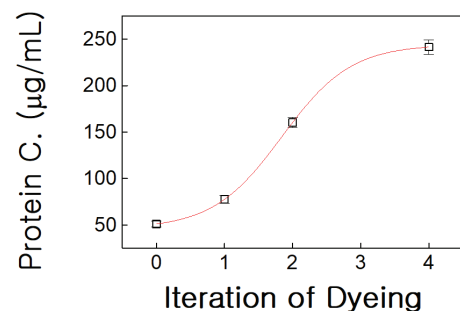


Figure 5. Concentrations of hair protein from human hair as dye-treatment increases (N = 4).

는 염색 1 회 처리한 손상모발로 실험을 진행할 경우에, 단백질 추출량이 적을수록 내부 단백질 보호가 효과적으로 적용되었을 것이라는 가정하에 실험을 진행하였다.

모발을 손상시키기 위해서 상용 염모제로 1 회 처리하여 모발을 염색시켰다. Figure 1에서와 같이 염료가 BCA와 반응하기 때문에(data not shown) 염모제가 단백질로 오인될 수 있다. 따라서 염색한 모발을 물 1 L에 정지시키는 과정을 총 2 회 실시하였는데, 이 경우 모발 단백질 소실을 막기 위해서 모발에 물리적인 자극이 가해지는 것을 피해 매 1 h 동안 충분히 정지시켰다. 다음으로 모발 표면에 친수 또는 소수기를 코팅시키기 위해서 모발 무게의 10 배에 해당하는 샘플 중량액에 1 min 동안 침전시킨 후 충분히 세정하였다. 그 후에 세정에 의한 자극을 주기 위해서 샴푸액에서 40 min 교반하였다. 이 과정에서 손상 정도가 심한 모발은 세정 과정에서 침투하는 계면활성제와 수분의 거동에 의해서 내부 구조가 교란될 것이다.

다음, 샴푸 10% 용액에 넣고 교반을 40 min 후에 초음파 세척기로 단백질을 용출하면 세정 과정에서 교란된 구조에 의한 단백질 용출은 손상 정도에 따라 비례해서 나오게 된다. 이 실험은 4 개의 새로운 모발 트레스에서 시행하였다.

친수기를 가지는 것으로 PG와 PEG를 선택하였다. 소수성을 가지는 코팅으로 10만 cs (Centi Stokes)를 가지는 PDMS와 한쪽이 OH기인 dimethiconol로 실험하였다.

Figure 6에서와 같이 소수기를 가지는 PDMS는 148 μ g/mL의 단백질이 용출되었으며, 건강한 모발 대비 20.7%

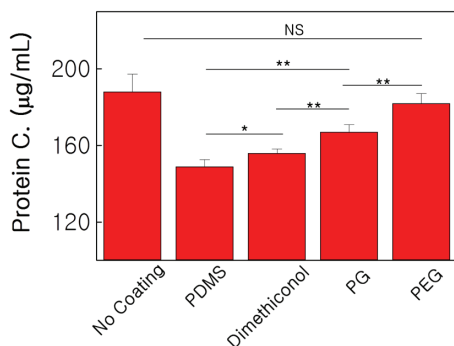


Figure 6. Protein concentration extracted from damaged hair after washing for 40 min. Hair was coated with various films. PG: propylene glycol, PEG: polyethylene glycol. The lines above the bar graph denote a significant difference (N = 4) calculated using Student's t-test. * $p < 0.01$, ** $p < 0.05$, NS: not statistical difference.

가 적은 양의 단백질이 용출되었다. 이는 세정과정에서 모발 내부 수분이 소수성 막으로 인해서 빠져나가는 것이 어려웠고 이때 모발 단백질 또한 함께 유화되어 나가는 것이 방해받게 되어 결론적으로 단백질 소실이 세정 과정 동안 적었던 것으로 보인다. Dimethiconol 같은 경우는 한쪽이 친수기라서 세정될 때 PDMS에 비해서 필름 막이 약해진 것으로 보여 단백질 용출량이 더 높은 것으로 보인다.

상대적으로 높은 친수기를 가지는 PG와 PEG의 경우는 단백질 용출량이 높는데, PEG를 코팅한 경우 179 μ g/mL의 단백질이 용출되었으며 PG의 경우 167 μ g/mL가 용출되었다. 이들 모발은 세정과정에서 모발의 구조가 단백질 소실로 약화되었고, 이것이 물에서 용출될 때 단백질 용출량을 많게 한 것으로 보인다.

무코팅 처리 모발의 경우는 가장 단백질 용출량이 많았는데 이것은 무코팅이 좋지 않다기 보다 용출 과정에서 일어난 실험 요인으로 보인다. 용출시 다른 실험군 모발은 코팅되어 있어서 계면활성제 및 외부 수분의 침입을 막아서 단백질 용출이 무코팅 모발보다 오히려 적은 것으로 보인다. 마침내 본 실험에서는 소수성 코팅을 통해 세정 과정에서 단백질 구조를 안정화하고 소실을 방지할 수 있음을 알 수 있다.

Figure 6에서 실시한 머리카락에 흡착된 코팅재들의 물리적인 값을 파악하고 이들을 코팅재의 물성으로 삼아 단백질 추출 농도와의 상관관계를 파악해보려고 하였다. 머리카락의 물성은 탄력, 인장강도, 벤딩 같은 부분들도 있으며 텍스처와 상관된 물성도 있다. 이들은 머리카락 외부에 형성된 코팅에 의해 파생될 수 있는 물성들이다.

직접적으로 코팅재들의 물성을 파악하기 위해서 점착력과 표면 점성을 말할 수 있다. 그런데 이들 물성을 AFM 나노인덴터로 수직 입사시 걸리는 힘으로 측정한 결과 점도가 10만 cs인 PDMS의 경우 값이 너무 커서 AFM의 cantilever가 오염되어 값의 편차가 커짐에 따라 물리적인 값으로 평가하는 것이 불가능하였다. 대신에, AFM으로 스캔 방향과 평행하게 걸리는 점착력을 측정하기로 하였다. 모발 횡축 방향으로 움직일 때 걸리는 힘을 lateral force 라고 하며 이를 lateral force microscopy (LFM) 라고 한다[17]. 이를 이용해서 코팅재들의 물성값을 정리하였다[18].

Figure 7에서와 같이 건강한 모발의 경우 가장 낮은 LFM 값을 가지는 것으로 평가되었다. 물질이 가지는 마

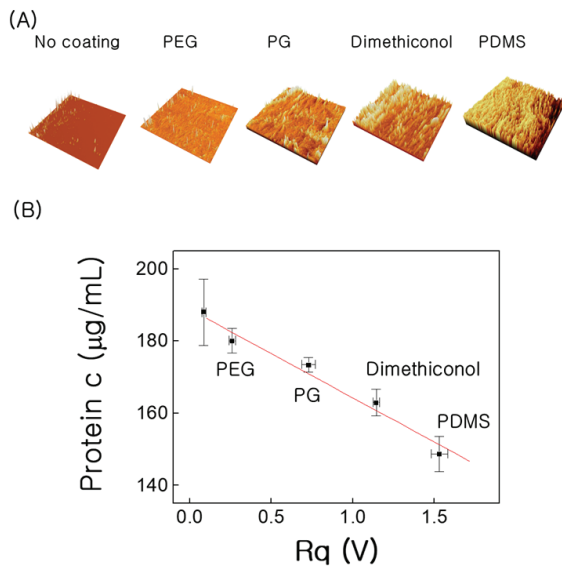


Figure 7. Relevance of LFM upon the surface coating from Figure 6 and concentration of protein. The LFM was averaged from 20 spots. (A) LFM mapping images upon hair responding to the coating on the surface. (B) Linear relationship between lateral force and the protective effect of protein loss against wash.

찰력을 점찰력과 마찰계수의 합으로 정의하기 때문에 무코팅 물질이 가지는 낮은 LFM 값은 특별히 차폐막 코팅의 물성과 상관없으므로 무시할 수 있다. 친수 코팅인 PEG와 PG의 경우 LFM의 값이 낮게 평가되었다. 그리고 다음으로 dimethiconol과 PDMS는 LFM 값이 높았다.

PEG부터 PDMS가 가지는 LFM 값은 Figure 6에서 구한 단백질 용출량과 반비례한다. 이 관계를 Figure 7B에 표기하였는데 LFM의 값이 용출된 단백질 농도와 반비례함을 알 수가 있다. 세로축에 표기되는 용출된 단백질 농도는 용출 전 세정과정에서 모발 내부 구조가 무너지는 것에서 기인되기 때문에 세정에 의한 손상 정도를 뜻한다. 따라서 세로축 값이 낮으면 세정에 의한 모발 손상이 방지됨을 의미한다.

마침내 Figure 7에서 모발의 LFM 값이 높은 코팅이 손상모발의 단백질을 세정과정에서 보호하는 효과가 있음을 알 수 있다. 앞서 살펴보았듯이 수분에 의한 단백질 용출이 소수성 막에 의해 수분 거동이 차단됨으로써 모발 단백질이 보호되는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 LFM 값을 측정하여 높은 값의 코팅 소재를 찾는다면 세정 과정에서 일어나는 단백질 소실을 방어하는 지표로

활용할 수 있을 것이다.

LFM 값은 나노 스케일의 마찰력을 반영하는 것이어서 매크로 스케일에서 감성적으로 느끼는 관능 마찰력과는 일치하지 않을 수 있다. LFM 값이 반드시 현실적인 감성을 반영하는 값이라 할 수는 없기 때문에 LFM 값이 큰 소재를 선정하는 것은 다른 컨디셔닝 기능을 저하시킨다고 말할 수는 없지만, 적어도 돌기나 굴곡이 없는 표면에서는 상관관계가 있을 것이다. 따라서 LFM 값이 큰 소재가 단백질 손상을 줄인다고 LFM 값이 큰 소재를 샴푸 컨디셔닝 오일로 선정하기보다 적절한 범위 값에서 선정해야 할 필요가 있을 것이다.

4. 결 론

세정 과정에서 손상모는 단백질이 소실되는데 그 손상 정도가 강할수록 내부의 구조적인 불안정함이 단백질간 결합력 약화를 일으켜서 단백질 소실이 커짐을 확인하였다. 모발 외부와 내부의 수분의 거동을 열공급을 통해 질량분석으로 관찰한 결과, 모발 내부 수분은 모발 표면 코팅에 소수성막 지질이 있으면 수분 거동이 저지됨을 확인하였다.

한편 세정 과정에서 일어나는 수분 거동은 모발의 단백질을 소실시키는 요인이기 때문에, 모발 세정 후 모발 내부의 단백질 용출액에서 단백질을 검량한 값을 수분 거동과 연관되는 모발 표면 코팅별로 비교하였다. 그 결과 모발에 소수성 코팅막이 있을 경우 모발 단백질이 보호됨을 확인하였는데, 이를 LFM 물성값과 상관관계를 매겨 적절한 범위에서의 LFM 값은 단백질 보호의 지표로 사용할 수 있음을 확인하였다.

Reference

1. J. A. Seo, I. H. Bae, W. H. Jang, J. H. Kim, S. Y. Bak, S. H. Han, Y. H. Park, and K. M. Lim, Hydrogen peroxide and monoethanolamine are the key causative ingredients for hair dye-induced dermatitis and hair loss, *J. Dermatol. Sci.*, **66**(1), 12 (2012).
2. R. Dawber, Hair: its structure and response to cosmetic preparations, *Clin. Dermatol.*, **14**(1), 105 (1996).
3. C. R. Robbins, Chemical and physical behavior of

- human hair, eds C. R. Robbins, and R. Clarence, 94, Springer, Heidelberg (2012).
4. S. H. Song, H. Y. Kim and S. Son, The method to determine amount of adsorbed oil in wash using absorption spectroscopy, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **45**(2), 105 (2019).
 5. R. C. C. Wagner and I. Joekes, Hair protein removal by sodium dodecyl sulfate, *Colloids Surf B Biointerfaces*, **41**(1), 7 (2005).
 6. N. Nicolaides, and S. Rothman, Studies on the chemical composition of human hair fat, The overall composition with regard to age, sex and race, *J. Invest. Dermatol.*, **21**(1), 9 (1953).
 7. C. R. Robbins, The cell membrane complex: three related but different cellular cohesion components of mammalian hair fibers, *J Cosmet Sci*, **60**(4), 437 (2009).
 8. M. Korte, S. Akari, H. Kuhn, N. Baghdadli, H. Mohwald, and G. S. Luengo, Distribution and localization of hydrophobic and ionic chemical groups at the surface of bleached human hair fibers, *Langmuir*, **30**(41), 12124 (2014).
 9. U. Natarajan and C. R. Robbins, The thickness of 18-MEA on an ultra-high sulfur protein surface by molecular modeling, *J Cosmet Sci*, **61**(6), 467 (2010).
 10. H. Tanamachi, S. Tokunaga, N. Tanji, M. Oguri, and S. Inoue, 18-MEA and hair appearance, *J Cosmet Sci*, **61**(2), 147 (2010).
 11. E. Kim, S. Son, and C. Lee, Recovery of covalently linked fatty acid monolayer on the hair surface using biomimetic lipid, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **38**(2), 139 (2012).
 12. K. M. Belletti, I. H. Feferman, T. R. Mendes, A. D. Piacessi, V. F. Monteiro, A. Valentini, E. R. Leite, and E. Longo, Evaluation of hair fiber hydration by differential scanning calorimetry, gas chromatography, and sensory analysis, *J Cosmet Sci*, **54**(6), 527 (2003).
 13. T. Gao, Evaluation of hair humidity resistance/ moisturization from hair elasticity, *J Cosmet Sci*, **58**(4), 393 (2007).
 14. Y. Lee, Y. Kim, H. Hyun, L. Pi, X. Jin, and W. S. Lee, Hair shaft damage from heat and drying time of hair dryer, *Ann Dermatol*, **23**(4), 455 (2011).
 15. R. Crawford, C. R. Robbins, J. Curran, and K. Chesney, A hysteresis in heat dried hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **32**(1), 27 (1981).
 16. C. R. R. C. Lima, R. A. A. Couto, T. B. Freire, A. M. Goshiyama, A. R. Baby, M. V. R. Velasco, V.R. L. Constantino, and J. D. R. Matos, Heat-damaged evaluation of virgin hair, *J Cosmet Dermatol*, **18**(0) 1885 (2019).
 17. P. Cyganik, A. Budkowski, J. Raczkowski, and Z. Postawa, AFM/LFM surface studies of a ternary polymer blend cast on substrates covered by a self-assembled monolayer, *Surf. Sci.*, 507-510, 700 (2002).
 18. S. Son, S. W. Kim, M. K. Park, S. H. Song, S. J. Park, S. L. Hwang, and S. M. Lee, Effect of the coacervate systems in shampoo formulation on hair damage, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **44**(2), 141 (2018).