

모발 내부 지질 함량이 모발 부피 변화 및 잔머리 프리즈에 미치는 영향

송상훈[†] · 임병택 · 황병우 · 주장호 · 손성길 · 강내규[†]

LG생활건강 기술연구원
(2020년 2월 28일 접수, 2020년 3월 23일 수정, 2020년 3월 27일 채택)

Influence of Lipid Contents in Human Hair on the Hair Volume and Hair Frizzing Phenomena

Sang-Hun Song[†], Byung Taek Im, Byung Woo Hwang, Jang Ho Joo, Seongkil Son, and Nae-Gyu Kang[†]

LG Household & Healthcare Ltd., E 10 LG Science Park, 70 Magok jungang 10 ro, Gagnseo-gu, Seoul 07795, Korea
(Received February 28, 2020; Revised March 23, 2020; Accepted March 27, 2020)

요약: 모발이 부스스하게 떠서 부피가 커졌거나 정발된 모발에서 이탈한 잔머리를 프리즈 모발이라고 하는데 어떤 요인이 프리즈 현상을 일으키는지에 대해서는 알려져 있지 않다. 모발 내부 지질은 탄력, 인장강도 등 물성과 관계되는데, 프리즈에 관해서는 인종 간 연구에서 프리즈 모발이 많은 아프리카인 모발과 지질량과의 관계가 보고되어 있다. 모발 외부에 손상을 입히지 않고 모발의 내부 지질량을 조절하는 방법은 세정에 의한 소실이 유일하지만 세정횟수와 지질 소실량은 비례하지 않는다. 본 연구에서는, 다양한 컨디셔닝 폴리머와 극성이 서로 다른 오일을 사용한 샴푸 처방으로 모발을 세정하여 모발 내부 지질량을 분석하였다. 그 결과 오일의 극성도가 높을수록 지질량이 많이 보존되는 것을 확인하였다. 이 방법을 인디언 프리즈 모발에 적용하여 프리즈 정도를 평가한 결과 지질량이 적은 모발일수록 부피가 커지는 볼륨 프리즈 정도가 심하다는 것을 발견하였다. 반면에 잔머리 프리즈 모발 부피는 지질량이 많은 모발에서 더 넓게 관찰되었다. 아울러 모발 표면 마찰력은 처리한 오일에 따른 차이가 없었기 때문에 모발 프리징은 오일 간 점착력에 영향을 받지 않고 모발 내 지질량의 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구는 안티 프리즈 기술을 구현하는데 모발 내부 지질 조절이 중요한 해법이 될 수 있음을 제시한다.

Abstract: A frizz hair is referred to the fly-away hairs that have become bulky or deviated from the regular hair and the cause of that is not clear known. The internal lipids are related to the physical properties of hair such as elasticity and tensile strength and interracial studies have previously conducted to relate the lipid mass and Afrikaan hair, which has a lot of frizzy hair. Although washing hair is the only way to control the hair loss without damage of hair surface, the number of washing and lipid loss are not linearly correlated. In this study, the amount of lipid hair was analyzed by washing the hair with a few different types of shampoos containing various conditioning polymers and oils of different polarities. The results confirmed that the higher the polarity of the oil, the higher the lipid content. This method was applied to Indian frizzy hair to evaluate the degree of frizziness and found that the frizzy volume was more severe for a hair with less lipids. On the other hand, the frizzy hair volume of fly-away hairs was observed more broadly for the hairs with higher lipid contents. In addition, the friction on the surface of the hair did not differ due to the oil treatment. Taken together, it was concluded that hair frizzing was affected by the amount of lipids in the hair rather than by the adhesion between the oils. Thus, this study suggests that controlling the lipid contents in hair may

[†] 주 저자 (e-mail: sanghunsong@lghnh.com, ngkang@lghnh.com)
call: 02-6980-1221, 02-6980-1533

be an important solution in the development of hair anti-frizzy technology.

Keywords: lipid, frizz, anti-frizz, shampoo, hair

1. 서론

현대 소비자들은 모발 건강을 중요시하기 때문에 화장품 산업에서 손상 모발을 회복시키거나 모발을 손상 인자로부터 보호하는 것은 매우 중요한 일이다. 모발이 손상되면 윤기가 감소하거나 지모 및 끊어짐 현상이 생기며 무엇보다도 매끄러움이 저하되어 모발이 푸석거리게 된다. 따라서 많은 샴푸, 컨디셔너, 트리트먼트들은 이런 모발의 손상 인자로 나타나는 현상들을 극복하기 위해 개발되고 있다.

이와 같은 손상 인자에 의해서 나타나는 현상과는 달리 반곱슬머리와 곱슬머리인 경우, 또는 직모인 경우이라도 정발된 모발에서 이탈되어 부스스하게 뜨는 잔머리들이 생성되는데 이를 차분하게 정발시키기 위한 제품 수요가 있다. 이러한 현상을 프리즈(frizz) 모발이라고 하는데 빗으로 펴도 바로 동그랗게 말리거나, 정발하지 않은 모발에서 이탈한 모발을 지칭한다[1]. 안티 프리즈(anti-frizz)는 화장품 시장에서 잔머리를 가라앉혀 차분한 모발을 공급하여 정발성을 주거나 선천적인 곱슬머리를 끈게 펴는 기능을 주는 기술을 의미한다.

건강한 모발을 구현하는 화장품 제품을 개발하기 위해서는 모발이 탈색, 염색 같은 화학적인 자극 또는 세정에 의한 물리력으로부터 어떻게 내부 물성이 변화하는지 정량하여 변화를 추적하는 것이 중요하다. 모발에 일어나는 손상으로는 큐티클, 코텍스의 구조적인 변화도 있을 수 있고, 구조적으로 고형화되어 안정한 외곽보다는 모발 내부에서 내부 성분의 함량 변화도 일어날 수 있다. 그런데 프리즈 현상의 경우에는 그 자체가 손상되지 않은 모발이기 때문에 연구에 어려움이 많다. 따라서 프리즈 모발 현상을 연구하고 극복하기 위해서는 모발의 내부 성분을 이해하고 이를 기반으로 해서 접근할 필요가 있다.

모발의 내부 성분은 크게 지질, 단백질, 수분으로 분류할 수 있다[1]. 모발은 구조적으로 세 가지로 나뉘는데 큐티클, 코텍스와 메둘라로 나뉜다. 큐티클 층은 최외곽에 에피큐티클이 위치하는데 18-메틸아이코사노의 지방산 (18-MEA) 이 모발 단백질과 결합되어 있다[1]. 내부 성분 지질들은 β

-층과 δ-층으로 이루어진 CMC (cell membrane complex)에 위치하고 있어서 이 멤브레인을 통해서 소수기 또는 친수 성분 물질이 통과할 수 있는데 이는 지질의 주요 이동 경로이다[2,3]. 지질은 모발 1 g당 24.79 mg 존재하는데[4], 인종과 사람마다 그 함유량이 모두 다르다[5]. 지질은 다섯 가지로 크게 나뉘는데 58% 지방산, 20% 왁스에스터(wax ester), 5% 콜레스테롤, 3% 스쿠알렌과 2% 글리세라이드로 구성되어 있다[6]. 이 중에 가장 큰 함량을 차지하는 지방산은 36% 팔미틴산(C16), 18% 올레인산(C18=1), 9.5% 미리스틴산(C14), 5%의 스테아린산(C18)으로 이 네 가지가 대다수를 이룬다.

지질의 함량 변화를 일으키는 주요 요인으로 작용하는 것은 계면활성제이다[7]. 화학적인 산화 손상 인자를 포함하는 염색 및 펴는 표면에 미치는 영향이 크에도 불구하고 모발 지질량은 계면활성제에 의한 세정 처리와 크게 차이가 나지는 않았다[8]. 자외선 또한 산화 손상을 통해 지질량의 감소를 일으킨다[9-12]. 모발의 프리즈 상태와 지질량에 관한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 다만, 인종 간 모발 연구 결과들에 따르면, 스페인의 연구 그룹에서는 프리즈 모발이 많은 아프리카 모발의 지질량이 더 많게 보고하고 있고[5,13], 반면에 한국의 연구 그룹에서는 지질량이 더 적다고 보고한 바 있다[12].

분명한 사실은 지질량의 감소는 모발 탄력과 구조적 강도 감소로 이어진다는 것이다[14]. 화장품학에서 지질이 주는 기능적인 면을 이해하려는 시도가 꾸준히 있어왔다 [7,8,15,16]. 하지만 이제까지 프리즈 모발 현상의 원인을 이해하고자 하는 연구는 없었는데, 본 연구는 이와 같은 질문에서 접근하여 내부 지질량 변화와 프리즈 정도의 상관관계를 추적한 최초의 사례다. 먼저 모발 외부는 보존하고 내부 지질량만 소실시키기 위해서 화학적인 손상 방법이 아닌 세정에 의한 소실로 샘플을 제조하였다[7]. 네 가지 지방산의 함량을 오일을 통해서 조정하고 모발 전체 트레스에서의 프리즈 체적 변화를 관찰하였고, 이를 통해 프리즈모의 물성을 파악함으로써 이를 극복할 수 있는 해법을 제시해 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 모발 세정 처리

모발은 동양인 흑모 직모와 인디언 모발을 해피콜 (Beaulax, Korea)에서 구입하였다. 이 모발의 물성 편평도 측정을 위한 굽기는 레이저 측정기(Mitutoyo, Japan)를 사용하였다.

소듐라우레스설페이트(sodium laureth sulfate, SLES)는 LG생활건강(Korea)에서 합성한 것이며, 양이온 셀룰로오스 폴리머는 KCI (Korea)의 PQ-10 (폴리쿼터니움-10)를 사용하였다. 구아검 폴리머(구아하이드록시프로필트리모늄클로라이드)는 KCI (Korea)와 합성폴리머는 미츠비시 화학(Japan)의 PQ-73(폴리쿼터니움-73) 제품을 사용하였다. 코카미도프로필 베타인(코카미도프로필베타인)은 미원(Korea)에서 입수하였다. 이 외에 샴푸 제조에 쓰이는 점증제 및 pH 조절제 NaCl, 구연산, EDTA-4Na 등은 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입하였다. 야자오일은 Cegesoft GPO (Elacis Guineensis oil, Cognis, Germany)을 사용하였다. 양이온 단백질로 쿼터니움-79 (Mackpro KLP, Solvay, Belgium)를 사용하였다.

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

실험 전에 모든 모발은 표면의 지질 및 불순물을 제거하기 위해서 모발 중량 대비 10% SLES 용액으로 45 s 동안 거품을 낸 후 2 min 간 행굼하는 과정을 2 회 반복하였다. 모발 트레스는 1.25 g으로 제작 후, 본드로 접착하고 이를 동안 자연건조 시킨 후 윗 부분 1 cm를 잘라 없앤

후, 전체 길이 25 cm 되게 아랫부분을 잘라내었다. 이렇게 제작하여 1 g으로 만든 트레스에 상기 Table 1에서 제조한 샴푸 1 mL를 투여하여 45 s 동안 문질러 거품을 내고 유속 4 mL/s 흐르는 물로 2 min 간 행굼의 과정을 반복 실시하였다. 처리한 모발은 25 °C 상대습도 50%인 항온항습실에 하룻밤 동안 두었다.

2.2. 지질 추출

지질 추출 방법은 이전 연구방법을 따랐다[7]. 유기용제를 사용하여 다음과 같은 다단계추출방법을 이용하였다 [17-24]. 먼저 클로로포름(Daejung, Korea)과 메탄올(Daejung, Korea)을 부피 2 : 1로 혼합하고 표준물질 용액을 1 mg/mL로 준비하였다. 모발 총 1.2 g을 준비하고 모근에서 10 cm 정도 떨어진 모발 중간부를 1 mm이하로 잘게 잘랐다. 잘게 자른 모발 250 mg을 클로로포름과 메탄올의 2 : 1 혼합 용매 30 mL에 넣고 3 h 동안 초음파 시킨 후 상층액을 분리 보관하였다. 계속해서 남은 모발에 추가로 클로로포름 메탄올의 1 : 1 혼합 용제 30 mL을 넣고 3 h 동안 초음파 자극을 준 후 상층액을 분리 보관하였다. 다음으로 모발에 클로로포름 메탄올의 1 : 2 부피비의 용제 30 mL를 추가한 뒤 3 h 동안 초음파 시킨 후, 3 h 정치하여 상층액을 분리 보관하였다. 최종적으로 모아놓은 상층액을 0.5 mL까지 농축한 후(JeioTech, hx-03, Korea), 다시 클로로포름과 메탄올의 2 : 1 용매로 3 mL로 표정하고 기기분석을 수행하였다.

2.3. Gas Chromatography/Mass Spectrometer (GC/MS) 평가

지질을 분석하기 위해서 gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS)를 사용하였다. GC/MS는 agilent 7890A (USA)를

Table 1. The Composition of the Shampoo Formulated

Ingredient	Weight ratio (%)
Cationic conditioning polymer	0.5
Oil	1.0/3.0/5.0
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
Total	100.0

사용했고 agilent detector (5975C MSD)를 붙였다. 각각의 표준물질(Sigma Aldrich, USA) 100 mg 을 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 2 : 1 클로로포름 : 메탄올 용제에 녹여 표준원액으로 사용하였으며, 각각의 표준원액의 농도를 10000 mg/L로 제조하였다. 10 개의 표준원액을 10 mL 부피플라스크에 각각 1 mL를 분취하고 표선을 맞춰 혼합표준용액으로 사용하였으며, 혼합표준용액의 농도를 1000 mg/L로 맞추었다. 혼합표준용액 1000 mg/L를 측정범위(calibration range) 10 ppm에서 250 ppm까지 6 포인트로 정하여 단계적으로 희석하여 사용하였다.

내부표준물질 O-Terphenyl (Sigma-Aldrich, US) 2000 mg/L는 1 mL로 분취한 표준물질과 시료에 각각 10 μ L 주입하여 분석시료로 하였으며, 이때 내부표준물질의 농도는 20 mg/L로 하였다.

최종 정량 분석값은 다음과 같이 구하였다.

$$\text{기기결과}(\text{ng}) \times \text{최종액량}(3 \text{ mL}) / \text{시료량}(\text{g}) \times \text{기기주입량}(1 \mu\text{L}) = \mu\text{g} / \text{g}$$

단, 여기서 기기결과는 기기로 분석된 값이며, 최종액량은 시료를 써서 전처리 후 추출한 최종 액량으로 표정한 부피이며, 시료량은 전처리에 사용된 모발의 무게이며, 기기주입량은 기기로 주입된 검액의 양 1 μ L이다.

2.4. 모발 표면 분석

Atomic force microscope (AFM)은 XE-100 (Park systems, Korea)로 컨택 모드로 측정하였다. 팁은 오일이 묻친 지역에 유동적으로 피할 수 있게 spring 상수가 $0.6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 로 낮은 NSC36C (MakroMasch, Germany) 캔티레버(Cantilever)를 사용하였고, 스캔과정에서 오일과 일어나는 점착력에 관한 노이즈를 최소화하기 위해서 스캔속도(scan rate)를 0.1 Hz로 유지하였다. 마찰력 측정은 MIT 175 (Diastron, UK)로 각 트레스당 3 회씩 측정하였다. 모발 트레스 3 g을 아크릴 판으로 접착하여 고정시키고 수평으로 두고 측정하였다.

2.5. 프리즈 평가

프리즈 평가는 두 개로 나누어 측정하였다. 먼저 부피 증가에 관한 모발의 프리즈 정도를 평가하기 위해서 모발 트레스를 같은 높이에 평행하게 걸어두고 뒤에 모눈종이를 붙인 배경과 함께 이미지 촬영을 하였다. 이미지를 이

미지제이(Image J, NIH, USA)의 Gray color intensity 기능으로 동일 면적값을 좌우가 다른 곳에서 3 번 계산하여 평균하였다. 또 다른 잔머리 측정은 프리즈 모발 전용 평가기 Bolero lite (Bosanova, US)를 사용하여 Bolero lite v1.0 프로그램으로 레이저 투과율이 50%보다 낮은 구역의 면적 부위를 프리즈 구역으로 인식하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모발 지질량 조절

지질량은 세정과, 산화 처리를 통해서 변할 수 있다[8]. 산화 처리의 경우는 표면에도 손상을 가하기 때문에 마찰력을 포함한 모발 물성 변형이 일어난다. 이에 비해 세정 처리는 모발 표면에 변화를 주지 않기 때문에[7], 세정을 통해서 지질량의 변화를 시도하였다.

다양한 지질함량의 모발 샘플을 제조하기 위해서는 세정 횟수를 다르게 할 수 있다. 하지만 지질량은 세정 횟수와 비례해서 지질량이 감소하는 것이 아니라 횟수가 증가할수록 2 차 곡선(exponential function)을 따른다[7]. 지질량을 분석한다는 것은 많은 시간과 비용이 소요되는 작업이기 때문에 간이 평가로 샘플을 제조할 때마다 진행하는 것은 현실적으로 어렵다. 따라서 객관성 있고 재현성이 있는 범위에서 지질량을 다양하게 변화시킬 필요가 있다.

지질은 기본적으로 소수성을 띄기 때문에 오일과의 결합에 의해 큰 영향을 받을 것이다. 오일은 모발에 전달되어 컨디셔닝 효과에 긍정적인 영향을 주는 것으로 알려져 있지만, 모발 자체가 지니는 본래의 성분에 어떤 영향을 미치는지는 아직 널리 알려져 있지 않다. 일반적으로 오일은 모발 표면에 흡착되거나 내부로 침투되어 모발 지질과 소수성 결합을 하게 됨으로써 모발의 세정 과정에서 계면활성제에 의해 모발 자체를 구성하는 모발 본연의 지질 성분의 용출이 가속화 될 수 있다. 이에 따라서 샴푸에 사용되는 오일이 실제로 세정과정에서 모발 본연의 지질을 소실시키는지를 정량적으로 분석해 볼 필요가 있다.

오일의 덜리버리는 샴푸를 구성하는 성분 중 양이온 폴리머가 결정짓는 코아세르베이트가 일으키는 구동력(driving force)에 의존한다[25-27]. 먼저 코아세르베이트를 만들기 위해서는 양이온 폴리머를 혼합해야 하므로 다양한 양이온 폴리머에 대한 영향을 보기 위해서 셀룰로오스, 구아검, 합성폴리머로 각각 샴푸를 제조하고 세정한 모발의 지질량을 Figure 1과 같이 분석하였다.

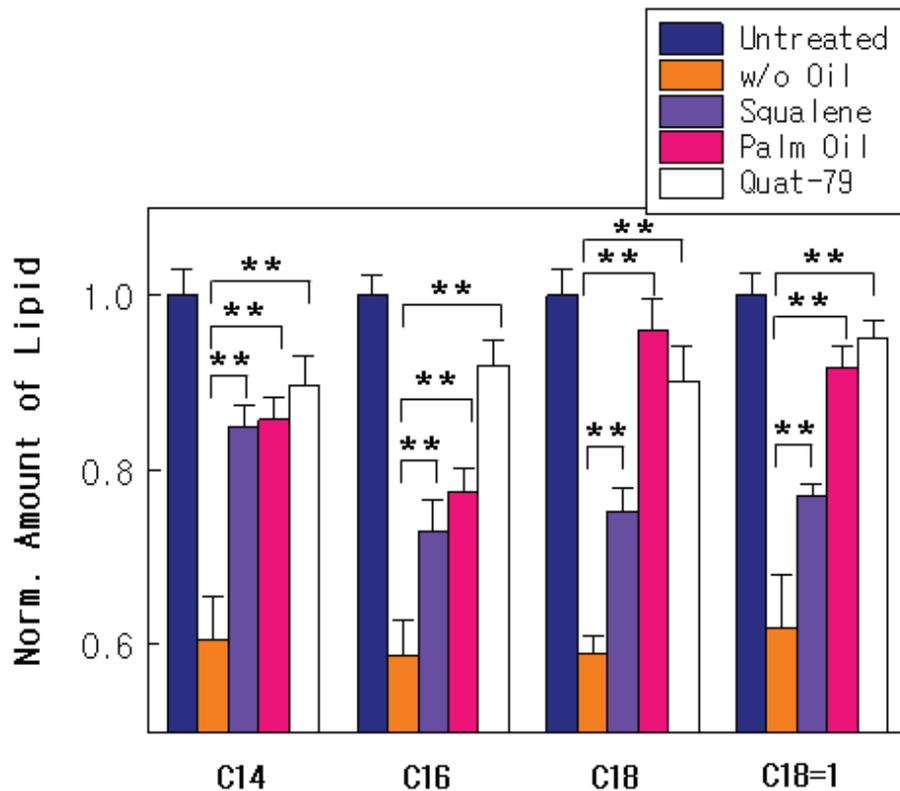


Figure 1. Dependence of quantitative data for fatty acids on conditioning polymer. Hair was washed 10 times with 1 % oil, squalene. The lines above the bar graph denote a significant difference (N = 4) calculated using student's t-test. * $p < 0.05$, and ** $p < 0.01$.

Figure 1의 결과에 따르면 Table 1에서 처방한 샴푸로 모발을 10 회 세정하면 모든 지방산의 양이 감소하였다. 이것은 계면활성제가 모발 내부로 침투하여 지질을 빼낸 것으로 보인다[7]. 그런데 스쿠알렌을 1% 첨가해서 세정을 하면 합성폴리머는 유의차가 $p < 0.05$ 로, 다른 모든 지방산은 $p < 0.01$ 로 유의차가 있게 지방산의 소실이 확연히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 따라서 오일의 사용은 코아세르베이트의 구조와 상관없이 모발 내부 지질의 용출을 보호하고 있음을 알 수 있다. 이는 오일이 모발 표면에 작용하여 계면활성제로부터 모발 내부의 지질 거동에 관여하고 있음을 의미한다.

오일은 용해도가 있는 것과 없는 것으로 나뉘는데 스쿠알렌은 용해도가 없는 무극성 오일이다[31]. 무극성 오일은 모발 표면에 흡착되는데 반해서 극성 오일은 모발 내부에 침투된다[28-30]. 따라서 오일이 모발에 전달되어 지질량에 변화를 미치게 될 때, 오일의 극성이 지질량의 변화에 영향을 줄 수 있다. 모발 내부로 침투한 오일은 모발

내부에 있는 지질과 결합할 가능성이 크기 때문에 오일이 다시 모발 표면 밖으로 나올 때 내부 지질을 용출시킬 가능성이 크다. 따라서 극성 오일이 cell membrane complex (CMC)로 침투하게 된다면 그 내부 지질 공극에 의한 확산으로 지질이 계속해서 용출되게 된다.

Figure 1에서 확인한 폴리머의 영향을 바탕으로 극성 오일이 지질량을 변화시키는지 알아보기 위해서 극성 오일을 사용하여 모발을 세정해 보았다. 극성으로 분류할 수 있는 야자수 오일과, 쿼터니움을 가지기에 극성이 더 높은 양이온 단백질(quaternium-79)로 실험해보았다. Figure 2에서는 오일을 1%로 함유한 샴푸로 처리한 모발 지질 함량을 보이고 있다.

Figure 2는 셀룰로오스 폴리머를 사용하고 오일을 1% 첨가한 경우인데 Figure 1과 마찬가지로 오일을 사용한 경우가 사용하지 않은 경우 대비 현격하게 지질량의 변화가 적음을 알 수가 있다. 팔미틱 산을 제외하면 지방산은 대체적으로 양이온 단백질을 사용한 경우가 야자수 오일을

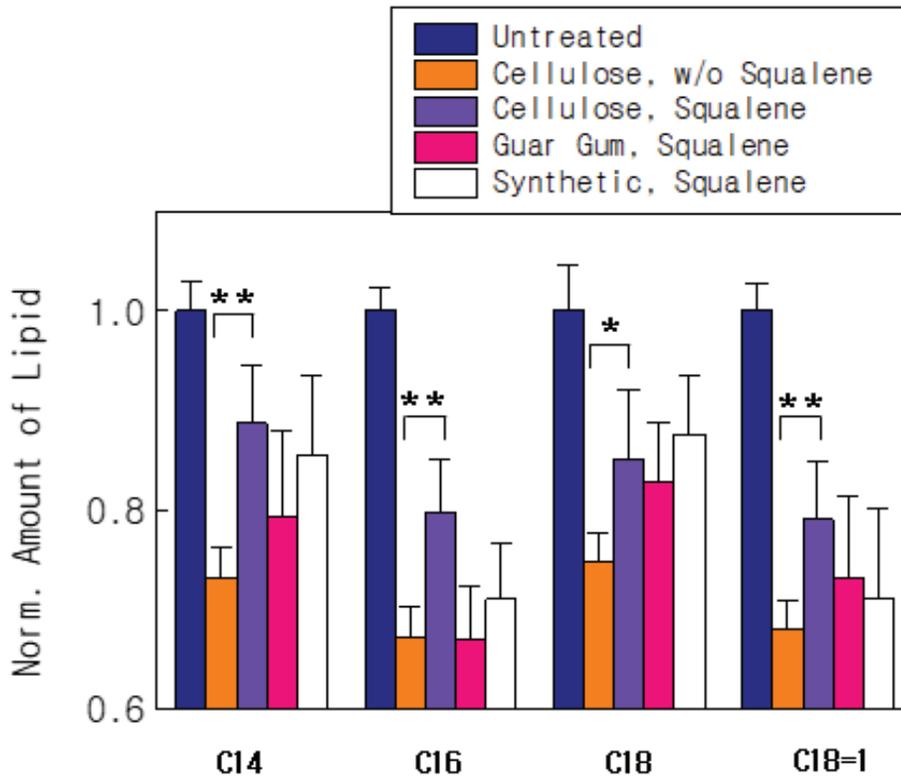


Figure 2. Amount of lipids from human hair washed 30 times with 1% polar oil. Normalized amount of lipid by the lipid from untreated hair (N = 4). Quat-79 indicates a cationic protein. The lines above the bar graph denote a significant difference (N = 6) calculated using student's t-test. ** $p < 0.01$.

사용한 경우보다 더 지방산의 양이 많은 것으로 나타났다.

모발 세정 후 모발의 지질량은 모발 표면의 극성이 클수록 많다[7]. 극성이 큰 표면에서는 극성을 띠는 지질들이 표면에 용출될 때 계면장력과 연계되어 모발 표면에서 접촉각이 낮아지는 현상을 보이는데, 이때 접근한 계면활성제가 오일을 포집하는 롤업 현상을 일으키지 못하게 되어 지질의 소실이 방어진다[7]. 실제로 극성이 큰 물질을 함유한 샴푸를 사용하여 세정한 모발은 극성이 낮은 물질을 함유한 샴푸로 세정한 모발보다 제타포텐셜 값이 높았다[7]. 이것은 전달과 흡착에 의해 표면의 극성이 바뀌었음을 말한다.

본 연구에서 양이온성 쿼터늄은 지방산 보다 더 높은 극성을 띄고 있을 것으로 추정된다. 극성이 높은 양이온 단백질과 극성이 보다 낮은 아자수 오일과 무극성인 스쿠알렌을 각각 처리한 모발의 지질량을 비교할 때 지질량이 극성 순서대로 평가된 것은 오일의 극성이 높아져서 지질량이 더 많이 남겨진 것을 제시한다.

이 현상이 모발 표면에 흡착된 오일층에 의해 발생한 것인지 면밀히 검토할 필요가 있다. 이 경우에는 모발의 프리즈 현상이 지질량과 상관없이 좌우될 수 있기 때문이다. 충분히 세정을 하였기 때문에 육안과 감촉으로 확인한 바로는 각 모발 트레스당 특별한 차이가 관찰되지 않았다.

오일의 극성은 모발 내부에 오일을 침투하게 만든다. 그런데 Figure 2의 오일 처리 시간은 샴푸 세정에 걸린 1 min 임을 감안할 때 아자수 오일과 양이온 단백질이 모발 내부에 침투할 가능성은 스쿠알렌과 비교할 때 그렇게 크지 않다. 실제로 극성 오일의 침투를 질량 매핑을 통해 모발 내부를 이미징화 한 연구들은 매우 오랜 시간 동안 모발을 오일에 침전시키고 실험하였다[28-30]. 따라서 극성 오일이 모발 표면을 극성으로 개질하였다고 볼 수 있다. 모발 표면이 극성화되면 모발 지질이 확산되어 계면활성제에 의해 용출되는 현상에 변화를 줄 수가 있다. 첫째는 계면활성제가 친수부를 가지기 때문이며, 둘째는 이 현상들이 위에서 언급하였듯이 롤업 현상에 의해 일어나기 때문이다.

3.2. 프리즈 분석을 위한 활용 적합성 검증

극성 개질로 인해 오일이 지질의 손실을 방어한다는 가설을 증명하기 위해서 Figure 3과 같이 실험해보았다. 스쿠알렌과 함께 양이온 단백질도 함께 세정하여 모발 내부의 지질량이 영향을 받는지 알아보았다.

모발 표면을 충분히 극성으로 변화시키기 위해서 샴푸 내부의 양이온 단백질의 배합양을 5%로 높여서 샴푸 처리하였다. 그리고 최대한 오일에 의한 표면 물성 변화를 많이 바꾸기 위해서 세정횟수를 30 회로 하였다.

세정 횟수가 늘어남에 따라 모발 외부가 물리적으로 파괴되지 않았는지 확인할 필요가 있기 때문에 공유결합 된 18-MEA의 지질량을 분석하였다. 18-MEA는 큐티클 최외곽 F-layer에 위치한 공유결합 지질이다[1].

Figure 3에서 18-MEA의 추출량이 오일의 종류에 관계없이 유의차 없이 나왔음은 세정과정에서 물리적인 손실이 발생하지 않았음을 보여준다. 즉, Figure 1에서 일어난 지질량의 변화는 순수하게 모발 내부에서 확산에 의해서 빠

져나온 지질의 소실에 의한 것이다.

Figure 3의 결과에 따르면 Figure 2와 비교해서 세정 횟수가 증가하였어도 양이온 단백질(quaternium-79)을 사용하였을 때 지질량의 변화가 가장 적게 발생되었음을 알 수 있다. 스쿠알렌을 첨가한 샴푸로 세정한 모발은 양이온 단백질을 처리한 모발에 비해서 지질이 더 소실되었지만 역시 지질 소실 방어 효능을 보였다. 그렇다면 스쿠알렌과 양이온 단백질을 혼합하면 지질 소실이 더 방어될 것으로 예상되는데, 동일 방법으로 양이온 단백질을 스쿠알렌과 함께 처리하였을 때는 지질 소실이 더 방어되지 않고 오히려 지질이 더 소실되었다.

만일 오일에 의한 지질량이 오일에 의한 점착력이나 오일과의 직접 결합에 의해 보호되는 것이라면 스쿠알렌과 양이온 단백질을 함께 사용한 경우에는 지질을 더 많이 남겼어야 한다. 하지만 Figure 3에서 무극성인 스쿠알렌이 극성인 양이온 단백질과 결합함으로써 지질 소실이 더 발생된 것은, 극성과 무극성의 표면 물성 변화에 의해 지질량

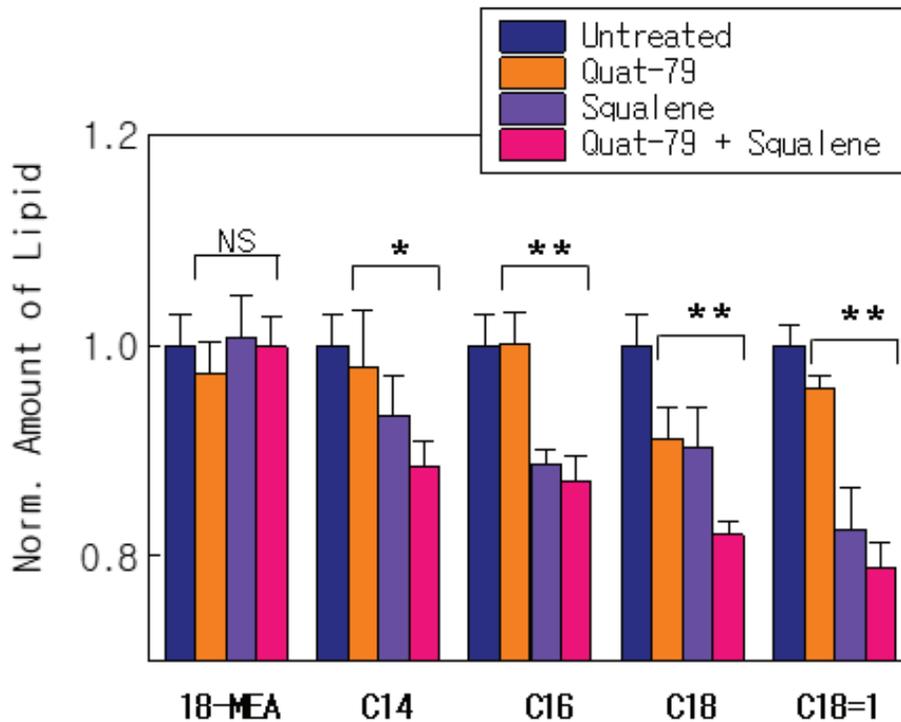


Figure 3. Amount dependent change of chromatogram for fatty acids with 5% oil. Hair was washed 30 times (N = 6). Those which duplicate using oil extracted exhibits lipid lost not twice as much weight as those which used oil due to the mechanism of lipid loss from surface polarity. The lines above the bar graph denote a significant difference calculated using student's t-test. NS – not significant, * $p < 0.05$, and ** $p < 0.01$.

이 변화한다는 해석을 뒷받침한다. 이 사실은 상기 오일들의 사용이 모발 표면 물성 변화를 통해 프리즈 현상을 확인할 수 있음을 보여준다.

모발을 정발시키는 요인은 지질량 외에 오일로 세정한 모발의 경우 모발 표면에 흡착된 오일이 가지는 점착력에 의해서 좌우된다. 그렇다면 본 연구에서의 실험에 사용한 오일이 프리즈에 영향을 주었는지 확인해볼 필요가 있다. 오일의 함량을 늘릴 경우 프리즈 정도가 어떻게 되는지 알아보았다. 즉 오일의 함량이 늘어나는 것과 지질량 및 동일 모발 트레스의 프리즈 정도의 상관관계를 알아보기 위해서 샴푸 내 오일의 함량을 1%, 3%, 5%로 다양하게 바꾸어서 처리하였다.

원자 현미경 이미지는 모발 표면에 흡착된 오일량을 상대적으로 짐작해 볼 수 있는 수단이다[32]. 뿐만 아니라 표면에 흡착된 물질량은 AFM tip과 표면간의 점착력과 관련이 된다[33]. 모발에 전달된 양과 비례하는지 알아보기 위해서 원자 현미경을 사용해서 표면을 Figure 4A와 같이 관

찰하였다.

Table 1에서 제조한 샴푸에 후첨하는 오일의 양을 1% 내지 5%로 다르게 하여 교반한 후 샴푸 처리를 하였다. AFM 이미지에 따르면 오일 1%로 상대적으로 적게 흡착시킨 모발의 이미지는 큐티클이 명확하게 보이는데 반해서 3%를 흡착시킨 모발 이미지는 큐티클이 약하게 보이고 있다. 이에 반해 오일을 많이 흡착시킨 5%의 경우는 큐티클이 보이지 않는 것으로 볼 때 모발이 완전히 오일로 덮여있는 것을 알 수 있다. 이렇게 표면 상태가 극명하게 다른 오일의 흡착 조건에서 오일이 모발 표면을 변화시킴으로써 세정과정에서 일어나는 지질량에 어떤 효능을 보이는지 알아보기 위해서 오일 지질량 분석을 실시하였다.

Figure 4B와 같이 오일의 양이 1%에서 3%로 증대되면 전체 지질의 양은 증대되었다. 그러나 3%에서 5%로 오일의 흡착량이 증대되고 AFM 이미지와 같이 표면에 흡착된 양이 현격히 증대되었으나 지질의 양은 더 증가하지 않고 3%와 5%간 유의차가 없으므로 평가되었다. 따라서 표면

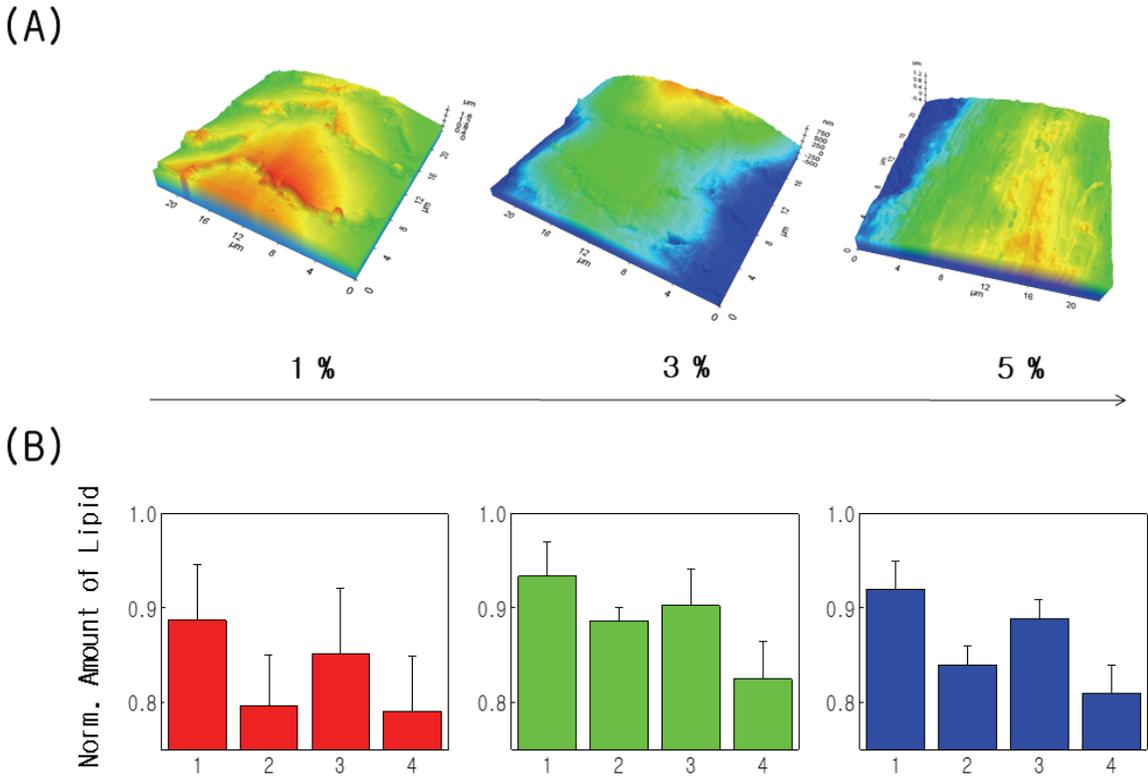


Figure 4. Lipid loss dependence of squalene amount. (A) AFM images of hair surface after 1, 3, and 5 % oil treatment. Morphology exhibits oil amount relates to adhesive force. (B) Normalized lipid amount by the amount from unwashed hair. Hair was treated by rubbing wash 10 times. 1. myristic acid, C14; 2. palmitic acid, C16; 3. stearic acid, C18; 4. oleic acid, C18 = 1.

에 흡착되는 오일량은 내부 지질 거동에 비례해서 영향을 주지 않는다고 볼 수 있다. 더 나아가서 이 결과는 내부 지질의 소실이 오일이 모발 지질에 직접적으로 결합해서 생기는 것이 아니라 모발 표면의 극성과 연관되어 발생함을 알 수 있다.

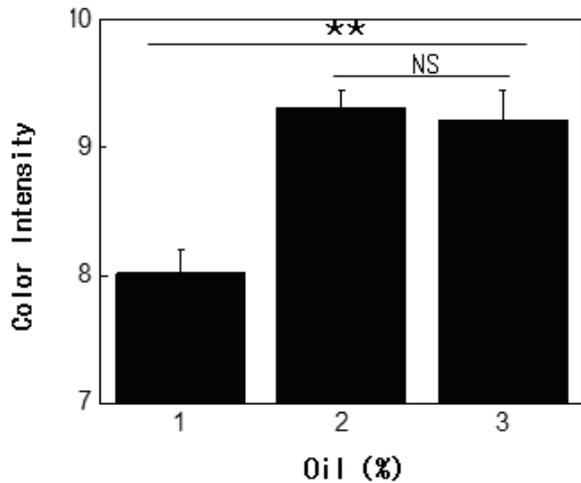


Figure 5. Oil dependent alteration of black color intensity for the observation of hair frizz. The lines above the bar graph denote a significant difference (N = 3) calculated using student's t-test. NS – not significant and ** $p < 0.01$.

선천적으로 프리즈한 인디언 검은색 모발 3 g을 정량하여 16 개 샘플을 스쿠알렌을 함유시킨 샴푸로 동시 세정하여 사진 촬영을 하였다. 이 프리즈 인디언 모발들의 편평도를 분석한 결과 1.29 (N = 22)로 유럽인 1.39 (N =100)과 중국인 모발 1.31 (N =100) 값과 비교할 때 몽골로이드와 유사한 물성을 보임을 알 수 있었다. 따라서 일반적인 동양인 모발의 프리즈 현상을 대변할 수 있다는 가정하에 본 실험을 진행하였다.

동일량의 검은색 모발 트레스에 프리즈 현상이 생기면 머리카락이 분산되므로 검은색의 밀도가 감소될 것이고, 반대로 프리즈 현상이 없으면 동일 면적당 모발이 많이 있으므로 이미지 픽셀의 검은색 강도가 상대적으로 증가될 것이다. 프리즈화를 수치화하기 위해서 Figure 5와 같이 이미지제이(imageJ, NIH, USA)로 구간 내 모발의 검정색 강도를 플랏팅하였다. 시작점을 같게 하기 위해서 세정 전, 즉 지질을 소실하기 전의 검은색 강도를 실험값에 나누어 표준화하였다.

Figure 5는 프리즈 정도를 나타낸다. 오일 함량이 증가할수록 표면에 흡착되어 있는 오일량이 Figure 4A에서 보인 바대로 과대하게 증대되어 점착력이 증대됨으로써 프리즈 정도가 감소할 것으로 예상되었으나 3%의 경우와 5% 경우 프리즈 정도는 차이가 나지 않았다. 이 결과는

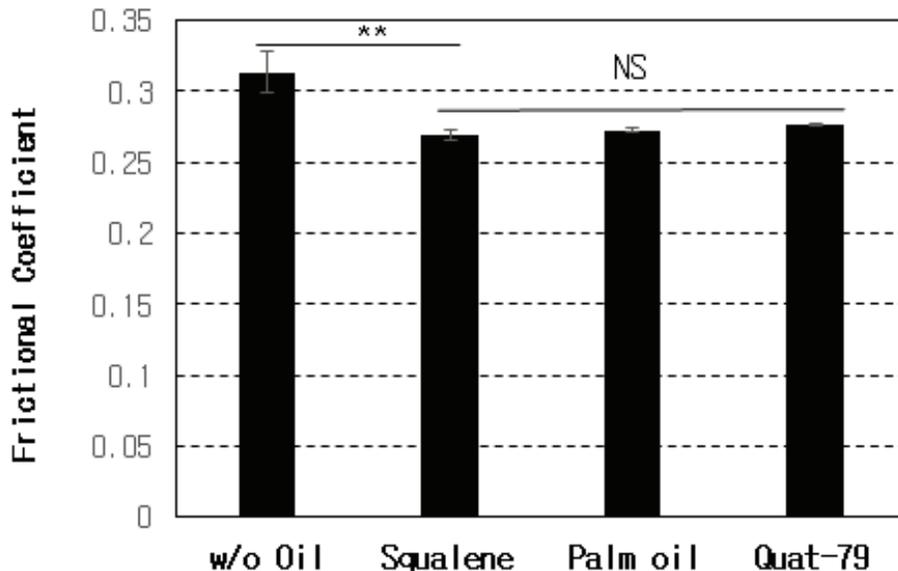


Figure 6. Friction of the hair treated with oil results in different lipid contents. The lines above the bar graph denote a significant difference (N = 3) calculated using student's t-test. NS – not significant, and ** $p < 0.01$.

Figure 4B의 지질함량 패턴과 일치한다. 따라서 프리즈는 무처리모와 같이 표면의 점착력에 일정 부분 영향을 받을 수 있으나 근본적으로 내부 지질함량에 더 큰 영향을 받을 수 있다.

마지막으로 서로 다른 오일이 모발 표면에 흡착되었을 때 달라진 모발 표면의 물성을 알아보기 위해서 Figure 2에서 사용한 샴푸 세정과 같은 조건으로 모발을 세정하고 모발 표면의 마찰력을 평가하였다. 현대물리학에서 마찰력은 표면의 점착력에 의해 결정된다고 해석되는 만큼[34], 마찰력이 바뀌어 있다면 점착력이 다른 것이고, 이는 향후 프리즈 현상을 관찰함에 있어서 지질량 외에 프리즈화를 일으키는 요인이 될 수 있기 때문이다.

마찰력을 측정된 결과 오일을 바른 모발의 마찰력이 오일을 바른 모발들보다 더 큰 것을 알 수가 있다. 그런데 오일을 바른 모발들은 마찰력에 유의차가 없고 차이가 나지 않았다. Figure 2에서 오일이 일으키는 지질량의 차이가 큰 것을 고려한다면 오일이 모발에 흡착하여 일어나는 점착력은 유사하다고 볼 수 있다. 이 실험 결과를 바탕으로 다양한 지질량을 가진 모발들의 프리즈 정도를 평가해보았다.

3.3. 지질량과 프리즈 현상의 상관관계 관찰

모발 트레스에 각각 서로 다른 오일을 처리하여 세정함

으로써 각 모발 트레스간 지질량을 다르게 만들었다. 그리고 각 모발 트레스의 표면 점착력의 차이가 없음을 확인하였다. 정발된 모발에서 생성된 프리즈 모발이 지질량과 관계되어 있는지 확인하기 위해서 오일을 통해 지질을 다양하게 소실시킨 모발의 프리즈 변화를 관찰하였다.

프리즈화를 평가하기에 앞서 프리즈를 지칭할 모발 타겟을 확보하기 위해서 프리즈의 정확한 묘사체를 선정하고자 하였다. 1 단계로 미국에서 프리즈라고 표현하는 모발 이미지들을 75 명의 사람들에게 보인 후, 2 단계로 Figure 7에서와 같이 검은색 동양인 모발에서 프리즈 이미지를 그대로 구현하여 가장 유사한 모발 형태를 선택하게 하였다.

Figure 7A는 정발된 모발이며 Anti-Frizz라고 정의하여 평가자들에게 보였다. 1 단계에서의 프리즈 모발은 크게 3 가지였는데 Figure 7B와 같이 옆으로 퍼져 있어서 체적이 넓거나, Figure 7C처럼 전체적인 모발 부피는 변함없으나 곁에 잔머리가 나와 있는 경우와 Figure 7D처럼 전체적으로 웨이브가 잔머리와 함께 나오는 경우를 지칭했다. 이를 75 명의 사람들에게 보인 결과 Figure 7B와 Figure 7C를 프리즈로 인식하였다. 따라서 지질량과 프리즈 모발의 상관 관계를 보기 위한 본 연구에서는 프리즈를 (1) 퍼져있어서 부피가 커진 경우, (2) 잔머리가 발생한 경우로 나누어서 평가하였다.



Figure 7. Investigation on different hair style approximates not calming hair for recognition of frizz-hair. The mass of all hair swatch is same as 3 g.

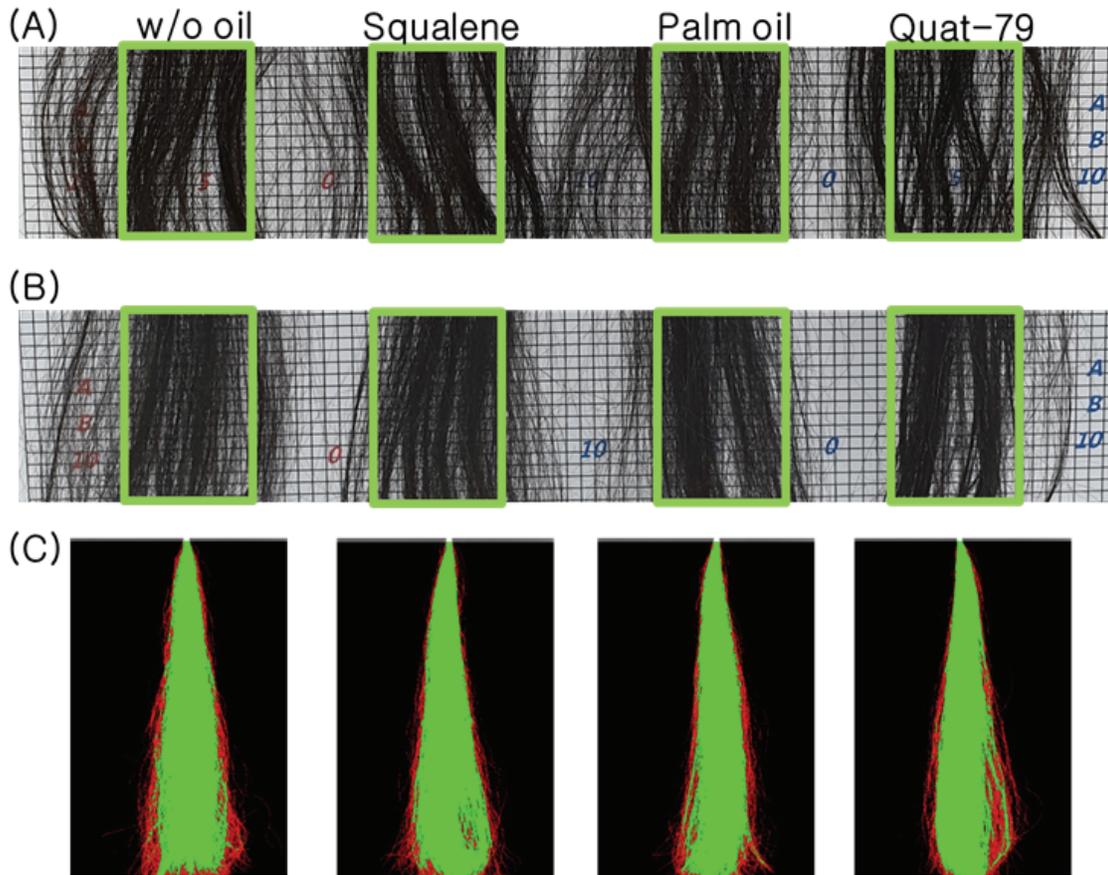


Figure 8. Images of frizz hairs undergone lipid loss. (A) Frontal view of initial images of untreated frizz-hair swatch. (B) Side view of the hair swatch were treated by rubbing wash 10 times. (C) Images upon optical transmittance (T) for the frizz hairs. Red: T below 50%, Green: above 50%.

Figure 2에서 확인한 지질을 소실시키는 방법으로 지질량을 다르게 만든 모발의 프리즈 현상의 정도를 Figure 8과 같이 평가하였다. 52 개의 프리즈 모발을 세정하여 Figure 8A와 같이 사진을 찍고 Figure 5에서 한 것과 같이 이미지제이를 이용하여 검은색 밀도를 구하였고, 여기서 프리즈 정도가 가장 유사한 모발을 4 개 그룹으로 묶어서 프리즈 정도를 평가하였다. Figure 8A는 세정 전 상태의 트레스 정면이며, B는 세정 후 상대습도 45%인 항온항습실에서 2 h 후 지났을 때 찍은 트레스 측면사진이다. 폭이 넓은 정면의 경우는 처음 조건을 잡는데는 정밀성을 주지만, 오일 샴푸 세정 후에는 점착력이 차지하는 비중이 커져서 프리즈 체적 변화를 보는데는 트레스간 차이가 힘들었다. 이에 비해서 폭이 작고 부피가 좁은 측면을 사용하면 모발 체적이 적기 때문에 트레스간 체적 변화 부분이 쉬웠다.

Quaternium-79가 함유된 샴푸 세정을 통해 지질량이 상대적으로 가장 많은 모발이 가장 정렬되어 있음을 육안으로 확인할 수 있다. 녹색 사각형 구간 안의 픽셀을 분석하였는데, 값의 순위 및 패턴은 구간 면적이 바뀌어도 변하지 않았다(data not shown). Figure 6에서 오일간 점착력이 유사하였음을 볼 때 Quaternium-79이 프리즈 정도가 가장 낮은 것은 모발 내 지질량과 상관되어 있음을 알 수 있다. Figure 8B에서 본 방법이 전체적으로 흩어져 있는 정도를 평가한 것이라면, 두 번째로 프리즈 모발 중 정발되어 있는 부분에서 이탈한 잔머리들의 면적비를 평가하기 위해서 Bolero 레이저 장비를 이용하여 레이저 투과율이 50% 이하인 부분을 Figure 8C에서와 같이 빨간색으로 평가하였다. 그 결과 Quaternium-79로 세정하여 가장 지질량이 많은 모발이 가장 빨간색이 많은 것으로 나타나 가장 잔머리가 많은 것으로 확인되었다. 다른 모발들 또한 지질

량과의 상관관계를 확인할 수가 있었는데 지질량이 작을 수록 잔머리 발생 면적이 작았다. 이것은 곱슬 머리인 아프리카 모발에서 지질량이 많은 연구결과와 일치한다 [5,13]. 따라서 잔머리의 경우 지질의 과다 분포에 의해 발생했을 가능성이 제기될 수 있다.

다만, 오일을 넣지 않은 모발의 경우에는 지질량이 가장 적음에도 불구하고 잔머리 프리즈 정도가 큰데 이것은 Figure 6에서 살펴본 바와 같이 점착력이 적어서 상대적으로 잔머리들이 정발된 모발에서 이탈한 경우가 많은 것으로 볼 수 있다.

Figure 5에서와 같이 프리즈 정도를 이미지제이로 수치화하여 Figure 9에 나타내었다. 왼쪽 축에 Figure 8B에서의 부피가 커지는 프리즈 정도와 Figure 8C에서 Bolero로 본 잔머리 정도를 표기하였고, 오른쪽 축에는 Figure 2에서 제시한 지질량을 평균하여 표기하였다. 모든 값은 지질량이 가장 낮은 오일을 함유하지 않은 샴푸로 처리한 모발의 값으로 나누었다.

볼륨이 커지는 프리즈에 관해서 검은 사각형 마크로 표기하였다. 비록 세정 전 4 개 트레스의 시작 전 밀도는 유사하였으나, 세정은 모발 내부의 수분량을 변화시키는 직

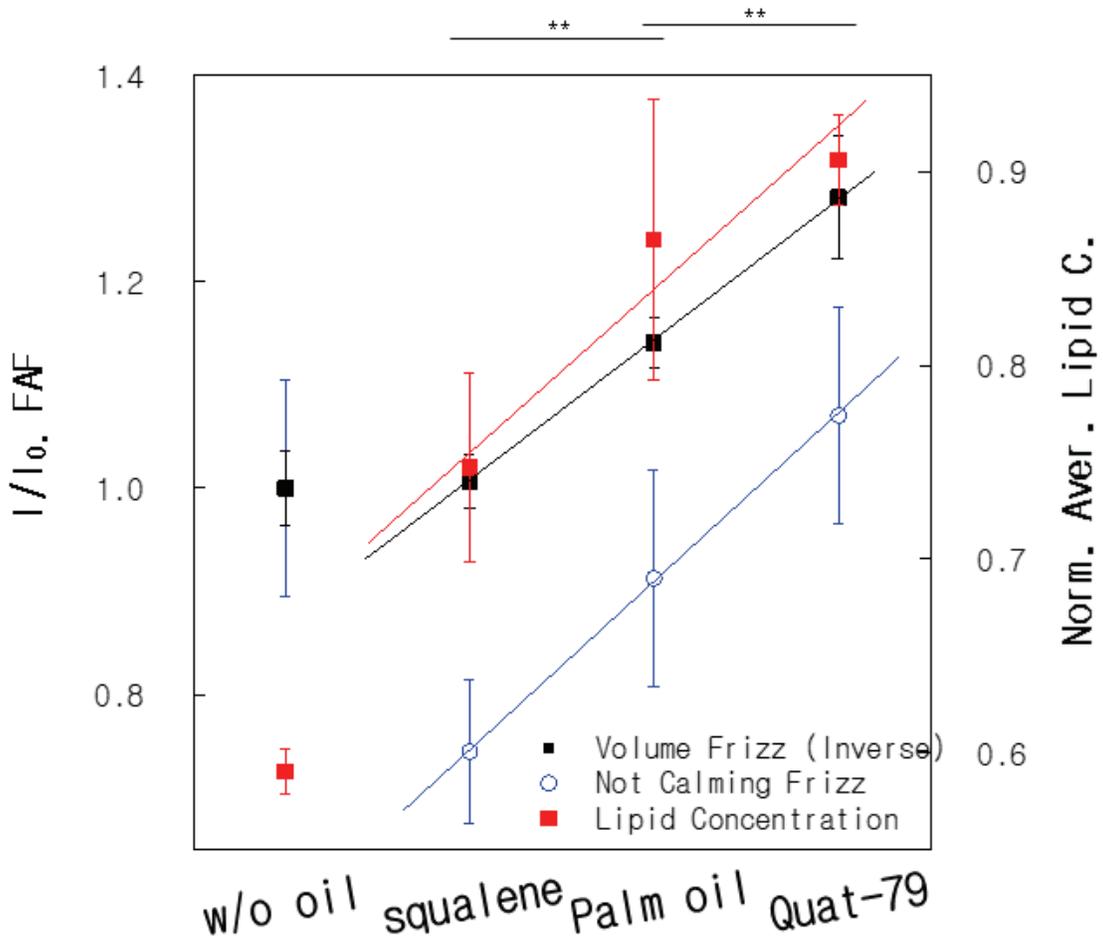


Figure 9. Numerical intensity of frizz hair with different amount of lipid contents. The value of black filled mark (left axis) indicates reduced volume hair which is inverse proportional to the frizz phenomena from the image of Figure 8(B). Not calming hair represented by open mark (left axis) was obtained from the image of Figure 8(C) (black open mark, left axis). Each color intensity was normalized by the value of w/o oil, and all error bars on the graphs were used to indicate the standard deviation (N = 9). Those are compared to the lipid concentration (red filled mark, right axis) normalized by the initial lipid content from Figure 2. All lines above the bar graph calculated using student's t-test on the both frizz data presented $**p < 0.01$. between data.

접적인 요인이 되며 프리즈화는 습도에 민감하기 때문에, 세정 전과 후를 직접적으로 비교할 수는 없다. 실제로 모발 트레스를 습도가 높은 인큐베이터에 넣어두면 프리즈화가 급속도로 진행된다(data not shown). 따라서 세정 전의 프리즈화를 고려하기 위해서 세정 후 값 I를 세정전 값 I0로 나누어 표기하였다. 이 값이 커지는 것은 단위 면적당 검은색 강도가 강해지는 것으로 프리즈가 적게 진행됨을 말하는데, I/I0 값은 Quaternium-79로 세정한 모발이 가장 높고, 다음으로 아자수 오일이며, 스쿠알렌으로 세정한 모발이 가장 낮음을 알 수 있고, 이 순위는 지질량 순위와 같음을 알 수 있다. 즉, 볼륨 지질은 지질량이 적어질수록 많이 발생함을 알 수 있다.

두 번째로, 잔머리 정도를 보는 프리즈의 수치화를 정리하였는데 이 값은 높을수록 프리즈가 많은 것으로 기기에서 제공하는 소프트웨어의 계산값(FAF)을 표기하고 평균하였는데, Figure 8C에서 프리즈 된 면적(빨간색)을 전체면적(녹색)으로 나눈 값이다. 이 또한 위에서 언급하였듯이 오일이 함유되지 않은 샴푸로 처리한 것을 제외하면 지질량과 비례함을 알 수가 있다. 즉, 지질이 많을수록 잔머리가 많이 발생하는 것을 알 수 있다. 지질이 많아지면 CMC를 비롯한 내부 구조적인 변형이 일어나게 되고, 이 과정에서 상대적으로 머리카락끼리의 점착력이 낮은 외곽쪽 머리의 직모에 변형이 일어나 곱슬이 된 잔머리가 일어난 것 같다. 더 자세한 원인을 밝히기 위해서는 잔머리 자체의 물성 분석 연구가 많이 필요할 것으로 보인다.

본 연구에서는 사람들의 인식 조사를 통해 프리즈 현상을 부피 증가와 잔머리 면적 증가 두 가지로 나누었고, 프리즈 평가를 위해서 오일 세정을 통해 지질량을 조절하고, 프리즈화에 오일의 영향이 없다는 것을 확인한 후 프리즈를 측정하였다. 부피 변화는 지질량과 반비례하는데 비해, 잔머리는 지질량과 비례함을 관찰할 수 있었다. 두 가지에 대한 프리즈 현상을 모두 억제하기 위해서는 지질 분석에 관한 추가적인 연구가 진행되어야 한다. 특별히 인종 간 모발 분석 연구에서 이루어진 극성과 비극성으로 나누어 진행된 지질 종류별 분석이 병행되어야 할 것으로 보인다[13].

4. 결론

극성도가 다른 오일을 함유한 샴푸를 사용해서 세정하여 모발의 내부 지질량을 다양하게 바꿀 수 있음을 확인하였다. 이를 인디언 머리카락에 적용하여 세정 과정 동안

지질량을 인위적으로 감소시키고 모발이 분산되는 프리즈 정도를 이미지제이로 동일 구간 내 모발 밀도를 분석한 결과 모발 내부 지질량과 볼륨 프리즈 정도가 반비례함을 알 수 있었다. 모발 표면의 점착력이 프리즈에 영향을 미칠 수 있기 때문에 이를 오일량 증대를 통해 확인한 결과 프리즈는 내부 지질량에 더 영향을 받게 됨을 알게 되었고, 마찰력 측정 결과에서도 오일을 처리한 모발간 차이가 없음을 확인함으로써 지질량 감소가 모발이 퍼지는 프리즈에 큰 연관이 있다는 결론을 내릴 수 있었다. 반면에, 모발의 잔머리 프리즈는 지질량과 비례하여 발생한 것으로 관찰되어 향후 안티 프리즈를 구현하기 위해서는 적절한 지질량 조건 확립과 지질의 종류에 따른 분석이 필요할 것으로 보인다.

Reference

1. C. Robbins, The cell membrane complex: Three related but different cellular cohesion components of mammalian hair fibers, *J Cosmet Sci*, **60**(4), 437 (2009).
2. T. Inoue, Y. Iwamoto, N. Ohta, K. Inoue, and N. Yagi. Structural analysis of the cell membrane complex in the human hair cuticle using microbeam X-ray diffraction, *J Cosmet Sci*, **58**(1), 11 (2007).
3. D. J. Evans and M. Lanczki, Cleavage of integral surface lipids of wool by aminolysis, *Textile Res. J.*, **67**(6), 435 (1997).
4. Y. Masukawa, H. Narita, and G. Imokawa, Characterization of the lipid composition at the proximal root regions of human hair, *J Cosmet Sci*, **56**(1), 1 (2005).
5. M. Marti, C. Barba, A. M. Manich, L. Rubio, C. Alonso, and L. Coderch, The influence of hair lipids in ethnic hair properties, *Int J Cosmet Sci*, **38**(1), 77 (2016).
6. P. W. Wertz and D. T. Downing, Integral lipids of mammalian hair, *Comp. Biochem. Physiol., B*, **92**(4), 759 (1989).
7. S. H. Song, J. H. Lim, S. K. Son, Julia Choi, N. G. Kang, and S. M. Lee, Prevention of lipid loss from hair by surface and internal modification, *Sci. Rep.*, **9**,

- 9834 (2019).
8. S. H. Song, W. Choi, H. Park, B. T. Lim, K. R. Park, Y. Kim, S. Park, S. K. Son, S. M. Lee, and N. G. Kang, A new attempt to establish the extrinsic aging hair model to evaluate the response to aging in physical property, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **45**(2), 185 (2019).
 9. S. Y. Jeon, L. Q. Pi, and W. S. Lee, Comparison of hair shaft damage after UVA and UVB irradiation, *J Cosmet Sci*, **59**(2), 151 (2008).
 10. A. Rook, The clinical importance of 'weathering' in human hair, *Br. J. Dermatol.*, **95**(1), 111 (1976).
 11. T. Gao and A. Bedell, Ultraviolet damage on natural gray hair and its photoprotection, *J Cosmet Sci*, **52**(2), 103 (2001).
 12. J. H. Ji, T. S. Park, H. J. Lee, Y. D. Kim, L. Q. Pi, X. H. Jin, and W. S. Lee, The ethnic differences of the damage of hair and integral hair lipid after ultra violet radiation, *Ann Dermatol*, **25**(1), 54 (2013).
 13. L. Coderch, M. A. Oliver, V. Carrer, A. M. Manich, and M. Marti, External lipid function in ethnic hairs, *J Cosmet Dermatol*, **18**(6), 1912 (2019).
 14. S. H. Song, S. Son, and N. G. Kang, New aspects of lipids in strength and elastic activity of human hair, *Biomed Res J*, **4**(2), 204 (2020).
 15. C. R. Robbins, Chemical and physical behavior of human hair, ed C. R. Robbins, 94, Springer, Heidelberg (2012).
 16. N. Nicolaidides and S. Rothman, Studies on the chemical composition of human hair fat, *J. Invest. Dermatol.*, **21**(1), 9 (1953).
 17. L. Duvel, H. Chun, D. Deppa, and P. W. Wertz, Analysis of hair lipids and tensile properties as a function of distance from scalp, *Int J Cosmetic Sci.*, **27**(4), 193 (2005).
 18. Y. H. Wu, K. L. Lin, S. C. Chen, and Y. Z. Chang, Simultaneous quantitative determination of amphetamines, ketamine, opiates and metabolites in human hair by gas chromatography/mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22**(6), 887 (2008).
 19. Y. Masukawa, H. Tsujimura, and G. Imokawa, A systematic method for the sensitive and specific determination of hair lipids in combination with chromatography, *J. Chromatog. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, **823**(2), 1 (2005).
 20. Y. Masukawa, H. Tsujimura, and H. Narita, Liquid chromatography-mass spectrometry for comprehensive profiling of ceramide molecules in human hair, *J. Lipid Res.*, **47**(7), 1559 (2006).
 21. Y. Wu, G. Chen, C. Ji, M. Hoptroff, A. Jones, L. Z. Collins, and H. G. Janssen, Gas chromatography-mass spectrometry and raman imaging measurement of squalene content and distribution in human hair, *Anal Bioanal. Chem*, **408**(9), 2357 (2016).
 22. T. Takahashi, and S. Yoshida, Distribution of glycolipid and unsaturated fatty acids in human hair, *Lipids*, **49**(9), 905 (2014).
 23. V. Auwarter, B. Kiebling, and F. Pragst, Squalene in hair – a natural reference substance for the improved interpretation of fatty acid ethyl ester concentrations with respect to alcohol misuse, *Forensic Sci. Int.*, **145**(2-3), 149 (2004).
 24. 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).
 25. H. G. Bungenberg de Jong, Colloid Science, ed. H. R. Krut, 335, Elsevier Publishing Co. Inc, Amsterdam, (1949).
 26. 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**(2), 161 (2011).
 27. S. H. Song and S. Son, Enhancement of oil delivery by a mixture of coacervate systems, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **44**(3), 285 (2018).
 28. S. B. Ruetsch, Y. K. Kamath, A. S. Rele, and R. B. Mohile, Secondary ion mass spectrometric investigation of penetration of coconuta nd mineral oils into human hair fibers: Relevance to hair damage, *J Cosmet Sci*, **52**(3), 169 (2001).

29. A. S. 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).
30. K. Keis, D. Persaud, Y. K. Kamath, and A. S. Rele, Investigation of penetration abilities of various oils into human hair fibers, *J Cosmet Sci*, **56**(5), 283 (2005).
31. US Agency, CAMEO Chemicals ver. 2.7 rev 3. Chemicals.
32. S. H. Song, H. Y. Kim, and S. Son, A method to determine amount of adsorbed oil in wash using absorption spectroscopy, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **45**(2), 105 (2019).
33. J. H. Lim, S. H. Song, H. Park, J. Lee, and S. M. Lee, Spontaneous detachment of *Streptococcus mutans* biofilms by synergistic effect between zwitterion and sugar alcohol, *Sci. Rep.*, **7**, 8107 (2017).
34. R. Tadmor, R. Das, S. Gulec, J. Liu, E. Nguessan, S. Meet, P. S. Wasnik, and S. B. Yadav, Solid-liquid work of adhesion, *Langmuir*, **33**(15), 3594 (2017).