

## Cetyl alcohol 함량에 따른 크림 제형 Henna 천연 염모제의 안정성

강이영<sup>1,\*</sup> · 이승희<sup>1</sup> · 김운중<sup>2,†</sup> · 정종진<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>한남대학교 화학과, 학생

<sup>2</sup>한남대학교 화학과, 교수

(2021년 8월 6일 접수: 2021년 8월 28일 수정: 2021년 8월 29일 채택)

### Stability of Henna Natural Hair Dye Cream Formulation According to Cetyl Alcohol Contents

Eyoung Kang · Seunghee Lee · Woonjung Kim<sup>†</sup> · Jongjin Jung<sup>†</sup>

*Department of Chemistry, University of Hannam, Daejeon, 34430, Korea*

*(Received August 6, 2021; Revised August 28, 2021; Accepted August 29, 2021)*

**요약** : 본 연구에서는 유화안정제 중 하나인 cetyl alcohol 함량에 따른 천연 염모제 하나의 유화 안정성을 분석하고 가장 안정한 유화를 나타내는 cetyl alcohol 함량을 확인하였다. 유화 안정성을 분석하기 위해 cetyl alcohol의 함량에 따른 입자 크기, 입자 형태, 점도 및 염색 후 색상의 차이를 비교하였다. Dynamic light scattering (DLS) zeta 분석 결과, cetyl alcohol 3 %가 zeta potential 값이 115.9 mV로 가장 높은 값을 보였으며, 입자크기분포는 cetyl alcohol의 함량이 3 %인 크림 제형 염모제가 증류수에 분산된 하나의 비교해 입도분포의 폭이 좁았다. 점도계 분석 결과 cetyl alcohol의 함량이 증가할수록 점도가 증가하였고, 크림 제형의 하나 pH 측정 결과 두피에 적합한 pH 범위로 측정되었다. 또한 하나 크림 제형 염모제에서는 cetyl alcohol의 함량이 증가할수록 유화 안정성이 증가하였다.

**주제어** : 염모제, 안정성, 크림 제형, 세틸알콜, 하나

**Abstract** : In this study, the emulsion stability of henna, a natural hair dye, according to the content of cetyl alcohol, one of the emulsification stabilizers, was analyzed, and the content of cetyl alcohol showing the most stable emulsification was confirmed. To analyze the emulsion stability, differences in particle size, particle shape, viscosity, and color after dyeing were compared according to the content of cetyl alcohol. As a result of dynamic light scattering (DLS) zeta analysis, cetyl alcohol 3% showed the highest zeta potential value of 115.9 mV, and the particle size distribution was henna in which a cream-type hair dye containing 3% cetyl alcohol was dispersed in distilled water. The width of the

<sup>†</sup>Corresponding author

(E-mail: wjkim@hnu.kr, jongjin9@hnu.kr)

particle size distribution was narrow compared to. As a result of viscometer analysis, the viscosity increased as the content of cetyl alcohol increased. As a result of measuring the henna pH of the cream formulation, it was measured in a pH range suitable for the scalp. As a result, emulsion stability increases as the content of cetyl alcohol increases in henna cream formulations for hair dye.

*Keywords* : Hair dye, Stability, Cream formulation, Cetyl alcohol, Henna

## 1. 서론

현재 다수의 크림 제형 염모제는 많은 화학 성분을 이용하기 때문에 알레르기 및 두피 자극을 느낄 수 있다[1]. 때문에 대안으로 천연 헤나 가루 염모제의 관심이 점점 증가하고 있다[2,3]. 헤나 가루는 열대성 관목인 로소니아 이너미스 (*lawsonia inermis*)의 잎을 따서 말려 가루로 만든 입자이다[4]. 헤나 가루의 색상은 녹갈색이며, 헤나 가루는 모발 염색이나 문신 등에 사용된다[5]. 일반적으로 헤나 가루는 물에 개어서 사용하지만, 천연 헤나 염모제는 가루를 물에 개는 과정에서 시간과 비용이 많이 소모되는 한계점이 있다. 특히 물에 개는 헤나를 장시간 방치할 경우, 헤나 파우더 내용물의 분리가 발생하여 재사용이 불가능한 상태로 변한다. 또한 빛에 쉽게 산화되어 염색 기능이 저하되는 단점이 있어 염모제의 기능을 제대로 발휘하지 못하고 있다[6]. 이러한 한계점과 화학 염모제의 발전으로 천연 염모제에 대한 관심이 적었지만, 최근 현대인들의 걱정거리인 탈모나 화학물질에 대해 민감한 반응을 가진 사람들이 늘어남에 따라 천연 및 인체안전에 대한 관심이 점차 증가하고 있다[7].

헤나 잎에 존재하는 로소니아 성분이 염색에 관여하는데, 적갈색으로 염색되며 염색 효과는 약 일주일 정도 지속된다. 헤나를 두피에 도포할 경우, 두피열을 내려주고 모공을 열어 노폐물을 흡착, 배출하여 준다. 헤나는 허브 잎을 활용한 천연 제품이며 두피에는 영양공급, 모발에는 윤기와 탄력을 제공하고 비듬 및 염증 완화 기능을 한다[8]. 또한 헤나의 원료인 로소니아 이너미스는 허브의 한 종류로 항산화 효과가 있다. 따라서 현대인들의 많은 고민인 탈모에 대한 해결방안으로 다양하게 활용되고 있다[9].

천연 염모제에서 중요하게 생각해야 할 부분은 염색 효과에 있다. 그 중 점도는 두피에 영향을 주고 머리카락의 염색 효과에 중요한 부분이다.

점도가 낮은 염모제인 경우, 머리에 도포하였을 때 쉽게 흘러내려 머리카락 전체에 골고루 염색이 잘되지 않을 뿐만 아니라, 헤나의 효능을 나타내지 못하며, 흘러내리는 염모제가 주위를 오염시키는 문제가 있다. 이렇게 되면 염모제의 기능이 떨어지고 염색 효과가 감소하는 한계점이 발생한다.

이를 개선하고 헤나를 점도가 높은 크림 제형으로 제조하기 위해 유화안정제를 첨가하였다. 유화안정제는 수상층과 유상층을 혼합하여 안정한 에멀전 상태로 지속시켜주는 첨가제이다[10]. 그러나, 에멀전 상태가 안정적으로 유지되지 않고 상분리가 일어난다면 염색효과에 큰 영향을 줄 수 있다. 따라서 이를 개선하기 위하여 유화안정제를 첨가하여 점도를 조정하면 현재의 문제점을 해결할 수 있는 좋은 방법이 될 것이다[11].

본 연구에서는 유화안정제 중 하나인 cetyl alcohol을 사용하여 cetyl alcohol의 함량에 따른 변화 그리고 제조한 헤나 천연 염모제의 시간 경과에 따른 변화를 분석하고 염모제에 적합한 함량을 도출하였다. 또한, DLS-zeta potential 분석을 통해 입자의 크기 및 분산의 안정성을 측정하였다. Colorimeter를 사용하여 유화안정제인 cetyl alcohol의 함량에 따른 염색 효과를 분석하였다[12]. 추가적으로 cetyl alcohol의 함량에 따른 점도를 확인하여 염모제로서의 기능이 개선되었는지 살펴보았다[13].

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서 사용한 예코 네추럴 헤나 파우더는 Sawan & Darshan intermatinal (india) 사의 제품(MENDI)을 사용하였고 poly sorbate 80, glycerin은 (주) SDBNI (Hwaseong, Korea) 제품

을 사용하였다. Lecithin (from soy bean)은 TCI (Tokyo, Japan) 사의 제품을 사용하였고 cetyl alcohol은 Herbtherapy (Ansan, Korea) 사의 제품을 사용하였다.

## 2.2. Henna powder 정제

천연 염색약의 핵심적인 재료인 헤나 파우더는 열대성 관목인 로소니아 이너미스(Lawsonia inermis)의 잎을 따서 건조하여 파우더로 만든 입자이기 때문에 가루화 공정에서, 식물의 잎뿐만이 아닌 줄기, 잎에 묻어 있던 불순물이 혼합되어 파우더화된다. 또한 헤나 가루 입자의 크기는 불균일하기 때문에, 물리적으로 sieve (75  $\mu$ m)를 사용하여 헤나 파우더를 여과하여 불균일한 입자를 제거하였다.

## 2.3. Cetyl alcohol을 이용한 천연 크림 제형 염모제의 제조

크림 제형의 염모제를 제조하기 위해 유화안정제인 Cetyl alcohol을 첨가하여 emulsion을 제조하였다. 본 연구에서는 유상층 및 수상층을 구성하는 성분을 o/w emulsion 제형 염모제의 기본 크림 제형을 확립하였다.[14] 크림 제형 염모제의 유화안정제인 cetyl alcohol과 poly sorbate 80, lecithin 및 glycerine 을 이용하여 크림 제형을 제조하였다(Table 1).

유상층은 정제된 henna powder를 Table 1과 같이, cetyl alcohol을 1~4 %의 함량에 따라 유상층을 제조한다. Cetyl alcohol, lecithin, polysorbate 80를 homomixer로 혼합 후 350 rpm, 80 °C에서 1 h 교반하였다.

수상층은 증류수 30 g와 헤나 파우더(MENDI) 5 g을 혼합 후, homomixer로 700 rpm, 1 h 교반하였다. 최종적으로 유상층과 수상층을 혼합하여 700 rpm, 1 h 교반하였다.

## 2.4. Cetyl alcohol 함량에 따른 안정성 확인

본 연구에서는 cetyl alcohol의 함량이 증가함에 따라 최적의 유화 안정성과 염모제에 적합한 점도, 분산도, 염색 효과 및 헤어 제품에 적합한 pH 인지 확인하였다.

Cetyl alcohol을 함유한 크림 제형 염모제는 전체 중량을 동일하게 하였으며, 증가한 cetyl alcohol의 양만큼 D.W의 양을 감량하였다. 첨가되는 유상층의 cetyl alcohol 비율은 0~4 %로 실험을 진행하였으며, 제조한 수상층과 혼합하여 크림 제형을 제조하였다.

## 2.5. DLS(Dynamic light scattering) 분석

Henna와 증류수의 비율은 0.05 g/14 ml로 설정하였으며 30 s, 3회 반복 측정하여 DLS (nanotrack wave II, Microtrac, USA) 결과를 얻었다.

## 2.6. 점도 분석

Cetyl alcohol을 함유한 sample의 점도를 확인하기 위해 2주간의 점도를 LVDV-E Viscometer (BROOKFIELD, USA) 점도계를 이용하여 각각 측정하였다. Viscometer를 이용하였으며 6.0 rpm 과 60 rpm에서 sample의 점도를 측정하였다. Cetyl alcohol이 함유된 sample은 시간이 경과할수록 점도가 점점 낮아지는 경향을 보였으며, 이로 인해 처음과 5 min 후의 점도를 각각 측정하여 비교하였다.

## 2.7. pH 분석

Starter 2100 pH meter (OUHAS, USA)를 이용하여 pH를 측정하였다.

Table 1. Oil Phase Components Ratio

Cetyl alcohol (%)	D.W*	Glycerin	Lecithin	Poly sorbate
0.575 g (1 %)	11.725 g	5 g	0.5 g	4.5 g
1.15 g (2 %)	11.15 g	5 g	0.5 g	4.5 g
1.725 g (3 %)	10.575 g	5 g	0.5 g	4.5 g
2.3 g (4 %)	10 g	5 g	0.5 g	4.5 g

\*D.W: distilled water

## 2.8. Colorimeter 분석

KONICA MINOLTA CR-400으로 측정하였으며, 시간 경과에 따른 염색 정도를 알아보기 위해 크림 염모제를 제조한 당일 인모에 5 g씩 도포하여 1 h 동안 상온에서 염색한 후 샴푸로 행구었다. 염색한 인모를 sample 제조 당일부터 2주간 colorimeter를 이용하여 색상의 변화를 측정하였다. 또한 인모를 다섯 부분으로 나누어 5 번씩 측정하여 평균값을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Cetyl alcohol의 함량에 따른 입도 분포와 zeta potential

헤나에 cetyl alcohol을 0~4 %로 첨가하여 제조한 염모제 샘플 0.05 g을 증류수 14 ml에 희석시켜 particle size와 zeta potential을 측정하였다(Figure 1). 기존 헤나 가루 보다 헤나 가루를 정제하여 크림 제형 염모제로 만든 cetyl alcohol 2 %와 3 %는 입도 분포가 균일하였고, 입자크기 분포가 작아 분산도가 높아졌으며[15], 크림 제형의 zeta potential 값이  $\pm 30$  이상으로 기존 헤나에 증류수를 첨가한 (a) 용액 보다 안정성이 높아졌다[16]. 특히, 3 %의 cetyl alcohol에서 zeta potential이 115.9mV로 안정성이 가장 높았다(Table 2).

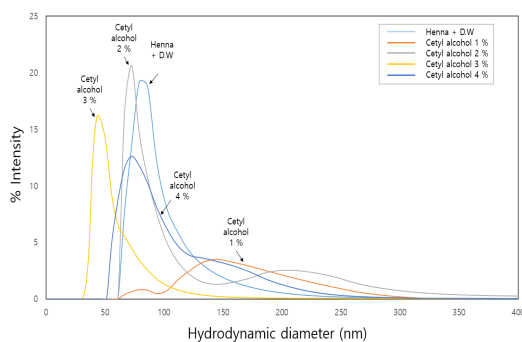


Fig. 1. The particle size distributions of the produced henna hair dye. Particle size distribution according to cetyl alcohol contents. (a) Henna + D.W, (b) 1 %, (c) 2 %, (d) 3 %, (e) 4 %.

Table 2. Zeta Potential According to Cetyl Alcohol Contents

Sample	Zeta potential
Hanna +D,W	18.7 mV
Cetyl alcohol 1 %	39.3 mV
Cetyl alcohol 2 %	53.2 mV
Cetyl alcohol 3 %	115.9 mV
Cetyl alcohol 4 %	44.2 mV

### 3.2. pH 분석

정상 두피의 pH는 약산성으로 약 4.0~6.0의 범위이다. 따라서 두피의 pH 밸런스를 맞춘 pH 4.0~6.0 정도의 헤어 제품이 두피의 피지 막을 건강한 상태로 유지하며, 머릿결의 재생력을 높여준다[17]. 일반 샴푸는 pH가 대략 6.0~6.5 정도로 건성 두피나 지루성 두피에는 자극을 줄 수 있고 비듬과 두피 가려움을 유발할 수 있다[18]. Table 3은 cetyl alcohol의 함량에 따라 제조한 헤나 크림 제형 염모제의 pH이다. 헤나 염모제는 약산성을 띠었으며, cetyl alcohol의 함량이 변하여도 기존의 헤나를 물에 개어 사용하는 염모제와의 pH는 큰 차이가 나지 않았다. 결과적으로 Cetyl alcohol을 첨가한 헤나 염모제의 pH는 4.0~6.0 사이로 두피 건강에 적절한 pH 범위이다.

Table 3. Change in pH Depending on the Content of Cetyl Alcohol

Sample	pH
Hanna + D.W	4.84
Cetyl alcohol 1 %	4.28
Cetyl alcohol 2 %	4.45
Cetyl alcohol 3 %	4.36
Cetyl alcohol 4 %	4.42

### 3.3. 점도(Viscosity) 분석

Table 4에서 기존의 헤나 파우더를 물에 개는 방법의 염모제는 시간 경과에 따라 점도가 급격히 감소하였다. 그러나, cetyl alcohol을 첨가한 크림 제형 염모제는 같은 조건에서 점도 변화가 크지 않았다. Cetyl alcohol을 첨가한 sample은 시간 경과에 따라 점도가 조금씩 낮아지는 것으로 보아 cetyl alcohol은 헤나 염모제의 점도 유지에 영향을 준다.

Table 4. Viscosity Measurement According to the Ratio of Cetyl Alcohol.

	6.0 rpm		60 rpm	
	First	After 5 min	First	After 5 min
Henna + D.W	50,190	47,190	-	-
Cetyl alcohol 1%	9,200	9,100	2,359	2,060
Cetyl alcohol 2%	22,600	18,400	5,239	4,339
Cetyl alcohol 3%	16,000	14,500	3,779	3,189
Cetyl alcohol 4%	18,700	16,300	4,699	3,749

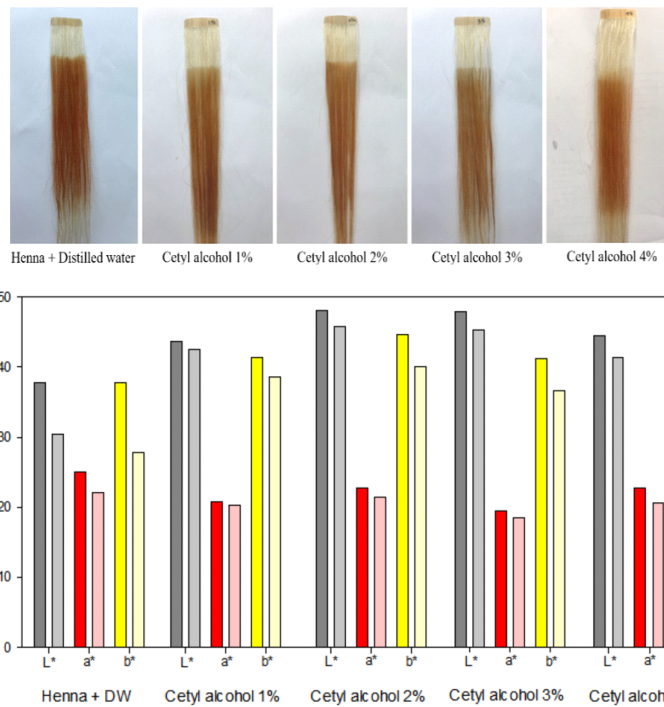


Fig. 2. Human hair dyed with a hair dye manufactured according to the contents of Cetyl alcohol.

결과적으로 Henna + D.W에 비해 cetyl alcohol을 첨가한 sample이 점도가 천천히 낮아져 점도 변화가 상대적으로 적었다[19].

**3.4. Colorimeter 분석**

제조한 샘플을 인모에 염색한 후 colorimeter를 이용하여 L\*, a\*, b\*값을 측정하였다[20]. L\*, a\*, b\*값은 각각 light, red, yellow의 색상의 정도를 보여주는 척도이며, 그의 값이 낮을수록 각 색상의 보색을 띤다. 염색한 인모를 5 piece로 나누어 시간 경과에 따른 색상 변화를 측정하고, 측정된 5 piece의 평균값을 나타내었다. 인모를 측정할 base

는 A4 흰색 용지로 모두 같은 종이로 base를 설정하였다. 시간 경과에 따른 염색 정도를 알아보기 위해 샘플 제조 당일부터 2주간 colorimeter를 이용하여 색상 변화를 확인하였다.

Cetyl alcohol의 함량에 따른 색상 변화는 4%의 cetyl alcohol 이 기존의 henna + D.W와 가장 유사한 값을 보였으나, 전체적으로 cetyl alcohol의 함량에 따른 모발의 색상 변화는 크지 않았다. 또한 기존의 헤나 파우더를 물에 개는 방법의 염모제는 시간 경과에 따라 빠른 속도로 L\*, a\*, b\* 값이 감소하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 유화안정제인 cetyl alcohol 함량에 따른 크림 제형 하나 염모제 에멀전의 유화 안정화에 대한 연구를 진행하였다. Cetyl alcohol 이 첨가된 크림 제형 염모제는 DLS-zeta potential 분석 결과, 대부분 zeta potential 값이 안정한 값을 나타냈으며, particle size는 cetyl alcohol 3 % 첨가된 크림 제형 염모제가 가장 입도분포 폭이 좁은 그래프를 나타내었다. 기존에 사용되는 하나 파우더를 물에 갠 샘플을 제외한 cetyl alcohol을 첨가한 크림 제형 염모제는 시간이 경과하여도 점도의 변화량이 크지 않았으며, 대부분 안정적인 점도를 유지하였다. 또한 cetyl alcohol의 함량이 증가할수록 시간 경과에 따른 점도 변화가 안정적이었다. Colorimeter 분석 결과, 기존의 하나 파우더를 물에 갠 sample을 사용할 때는 시간이 지남에 따라 인모 색상에 큰 차이를 보였지만, cetyl alcohol을 첨가한 sample은 색상의 변화가 크지 않았다. pH 분석 결과에서도 pH가 약산성을 나타내어 두피 건강에 적당한 pH 변화를 나타냈다. 결론적으로 cetyl alcohol 함량이 3%에서 유화 안정성이 가장 안정적이었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2019H1D8A1105647, NRF-2020R1F1A1074571). 또한, 2020년도 한남대학교 대학혁신지원사업비 지원에 의하여 연구되었음. 그리고 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임.(2009-0082580) 데이터 측정과 분석에 도움을 주신 연세대학교 공동기기원에 특별히 감사를 표합니다.

#### References

1. H. Y. Roh, Y. S. Kim, "A Study on Harmful Effects of Hair Dying Products and Safety Measures", *Asian J Beauty Cosmetol*, Vol.6, No.3, pp.79-88, (2008)
2. H. Y. Roh, Y. S. Kim, "A Study on Harmful Effect of Heavy Metal Substance Contained in Products for Perm and Method of Control", *Asian J Beauty Cosmetol*, Vol.6, No.3, pp.65-78, (2008)
3. W. J. Chei, Y. S. Mun, M. J. Kim, "Study on the Scalp and Hair to the Domestic Distribution of Cosmetics Trends", *J.kor.Soc.B&A*, Vol.14, No.1, pp.59-67, (2013)
4. T. Mengoni, D. V. Peregrina, R. Censi, M. Cortese, M. Ricciutelli, F. Maggi, P. Di Martino, "SPME-GC-MS Analysis of Commercial Henna Samples (Lawsonia inermis L.)" *Natural Product Research*, Vol.30 No.3, pp.268-275, (2015)
5. E. J. Park, K. Y. Kim, "A Study on Color Change and Cuticle Change by Henna Dyeing on Hair", *J. Kor. Soc. Cos*, Vol.14, No.4, pp.1510-1518, (2008)
6. F. R. Gallo, G. Multari, G. Palazzino, G. Pagliuca, S. M. M. Zadeh, P. C. N. Biapa, M. Nicoletti, "Henna Through the Centuries: a Quick HPTLC Analysis Proposal to Check Henna Identity", *Revista Brasileira de Farmacognosia*, Vol.24, No.2, pp.133-140, (2014)
7. E. S. Kim, N. H. Jeong, "Anti-Inflammatory Effect of Germinated Mung Bean and Hairdye Applications", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.31, No.1, pp.23-30, (2014)
8. E. J. Lee, J. H. Lee, J. N. Lee, "Effect of Permanent Wave on Hair Damage and Morphological Changes After Natural Henna Treatment", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.36, No.3, pp.915-929, (2019)
9. C. R. Hwang, H. M. Tak, M. J. Kang, H. J. Suh, O. O. Kwon, J. H. Shin, "Antioxidant and Antiobesity Activity of Natural Color Resources", *J. Life Sci*, Vol.24, No.6, pp.633-641, (2014)

10. M. C. Kim, C. S. Lee, H. K. Park, "Emulsion Stability of Water/Oil Emulsified Fuel by Associated with Emulsifiers", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.25, No.3, pp.395-403, (2008)
11. J. I. Kim, H. D. Kim, "Emulsion Viscosity with Oil Polarity and Interpretation by Organic Conceptual Diagram", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.31, No.4, pp.623-627, (2014)
12. M. Vaughn, R. V. Oorschot, S. B. Hudson, "Hair color measurement and variation", *American Journal of Physical Anthropology*, Vol.137, No.1, pp.91-96, (2008)
13. C. K. Zhoh, K. Y. Lee, D. N. Kim, "The Influences of Fatty Alcohol and Fatty Acid on Rheological Properties of O/W Emulsion" *journal of the society of cosmetic scientists of korea*, Vol.35, No.2, 103-110, (2009)
14. H. M. Ribeiro, J. A. Morais, G. M. Eccleston, "Structure and Rheology of Semisolid o/w Creams Containing Cetyl Alcohol/Non-ionic Surfactant Mixed Emulsifier and Different Polymers", *International Journal of Cosmetic Science*, Vol.26, No.2, pp.47-59, (2004)
15. J. T. Guthrie, A. Kazlauciuinas, L. Rongong, S. Rush, "The Characterisation of Treated and Dyed Hair", *Dyes and Pigments* Vol.29, No.1, pp.23-44, (1995)
16. Clogston JD. Patri AK. Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery, pp.35-52, Humana Press, (2010)
17. J. M. Lee, J. S. Kim, "Influence of The Scalp Improving Agent on Seborrheic or Dry Scalp.", *Asian J Beauty Cosmetol*, Vol.11, No.4, pp.737-741, (2013)
18. J. M. Lee, J. S. Kim, "The Effect of Shampoo and Mist on the Seborrheic Oil Scalp", *Asian J Beauty Cosmetol*, Vol.12, No.4, pp.526-531, (2014)
19. M. S. Lim, D. S. Lee, S. S. Kwon, S. N. Pa, "Stability Test for the Cream Containing Chamaecyparis Obtusa Leaf Extract", *J. of Korean Oil Chemists' Soc*, Vol.29, No.2, pp.205-213, (2012)
20. J. Y. Kim, C. H. Park, "Hair Dyeing Properties Using Extracts of Aronia Melanocarpa", *Asian J Beauty Cosmetol*, Vol.15, No.5, pp.663-668, (2014)