

천연염료에 의한 모발염색에서 용매의 효과 (I)

양혜연¹ · 장미화² · 김성민 · 최창남[†]

전남대학교 응용화학공학부, ¹전남대학교 향장품협동과정, ²전남대학교 섬유공학과

Effect of Solvent in Human Hair Dyeing with Natural Dye (I)

Hye Youn Yang¹, Mi Hwa Jang², Sung Min Kim and Chang Nam Choi[†]

Faculty of Applied Chemical Eng., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

¹Interdisciplinary Program of Perfume and Cosmetics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

²Dep't of Textile Eng., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received: February 20, 2009/Revised: April 9, 2009/Accepted: April 14, 2009)

Abstract— Human hair is a kind of fibrous keratin which has much cystine residues like wool fiber. It protects human head from the dangerous shock and is an organ to release heavy metals in human body. Recently, in many dyeing field there is a trend to utilize the natural dyes. Cochineal is a reddish natural mordant dye. When the cochineal is applied in human hair dyeing, it is expected that dyeing rate will be slow and wash fastness will be poor on account of large molecular weight relative to oxidative dyes. In this work, we investigated the effects of tributyl phosphate in hair dyeing with natural dye cochineal. Dyeability of hair increased significantly by adding tributyl phosphate in cochineal dyeing. Nevertheless the hair was slightly damaged during dyeing, the dyed hair showed a good wash fastness.

Keywords: human hair, natural dye, cochineal, tributyl phosphate, dyeability, wash fastness

1. 서 론

모발(human hair)은 양모섬유(wool fiber)와 마찬가지로 시스틴을 많이 함유하고 있는 섬유상 케라틴 단백질로써, 두부(頭部)를 보호할 뿐만 아니라 신체에 필요하지 않는 중금속을 체외로 방출시키는 기능을 지닌 신체의 일부분이다. 또한 모발은 미(美)와 관련하여 가장 관심을 가지는 부분이며, 다양한 방법으로 모발에 변화를 주어 신분을 표시하거나 자신의 미적 표현을 하고 있다. 퍼머넌트 웨이브는 모발에 형태학적 변화를 주는 유효한 수단이며, 염색과 탈색 등은 색상 변화를 주는 중요한 수단이다.

모발염색에 사용되는 염모제를 역사적으로 보면, 초기에는 식물성 천연염모제가 사용되었다.

천연염모제는 원료의 채취가 제한적이고 염료추출과정이 복잡하기 때문에 점차 사용량이 감소하였으며, 19세기말 프랑스 모네사에서 파라페닐렌디아민

(paraphenylene diamine)을 염모제로 시판한 이래로 현재는 합성염모제가 주류를 이루고 있다. 그러나 합성염모제는 인체에 유해한 물질을 함유하고 있을 가능성이 크다. 특히 방향족 아민계 색소에는 폐놀성분이 다량 포함되어 있으며, 폐놀성분은 인구의 25%에서 알레르기 증상을 나타낸다고 한다¹⁾.

이와 같은 이유로 인간과 환경에 친화적인 천연염모제에 대한 관심이 다시 증가하기 시작하였으며, 또한 천연염모제는 감성적인 다양한 색감을 창출할 수 있기 때문에 부가가치가 더욱 높아지고 있다²⁻⁵⁾.

코치닐은 선인장 류의 표면에 기생하는 연지충의 암컷에서 추출한 적색의 천연염료이다. 산란기가 되면 암컷의 복강내에 다량의 알에서 색소가 고농도로 집적되므로 산란전에 채집하여 죽이고 건조하여 색소의 원료로 사용하고 있다. 색소의 주성분은 카르민산(carminic acid; C₂₂H₂₀O₁₃)이며, 안트라퀴논계의 매염염료이다.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-62-530-1772; Fax.: +82-62-530-1779; e-mail: cnchoi@chonnam.ac.kr

동물성 염재이고 견뢰도가 우수하기 때문에 모발과 같은 케라틴 단백질인 양모(羊毛) 및 견섬유의 염색에 사용되었으며, 식품산업, 의약품, 화장품, 및 립스틱에도 사용되고 있다⁶⁻⁹⁾.

그러나 코치닐을 모발에 염색시킬 경우에는 코치닐과 같은 천연염모제는 분자량이 크기 때문에, 분자량이 작은 합성염모제에 비하여 염착속도가 느리고 모발 내부까지 깊숙이 침투하지 않을 가능성이 크다. 이는 모발을 농색으로 염색시키지 못하고, 염색된 모발의 세탁견뢰도를 열악하게 할 것이다.

한편, alkyl phosphate, chlorinated hydrocarbon, benzyl alcohol 등은 양모를 산성염료로 염색시키는 염액에서 코아세르베이션을 형성하기 때문에 저온에서도 양모 섬유를 빠르게 농색으로 염색시키는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 모발을 천연염모제 코치닐로 염색할 때 각종 조건(염색온도, 염색시간 등)에 따른 염색성을 검토하고, 염색된 모발의 제반 물리적 성질변화를 검토하고자 하며, alkyl phosphate 중의 하나인 tributyl phosphate를 첨가하여 염색했을 때의 제반 특성을 검토하여 모발의 손상을 최소화하면서 인간과 환경에 친화적인 새로운 천연염모제 염색방법을 개척하는 기초 자료를 얻고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 모발 시료

시료모발은 염색 및 탈색, 퍼머넌트 웨이브(Permanent wave)처리와 같은 물리적, 화학적 처리를 하지 않은 18세 여성의 모발로서 후두부에서 길이 약 20cm의 장모를 채취하여 무게가 약 1.5g인 피스로 제작하였다. 제작된 피스를 중성세제로 세척하여 자연건조시킨 후에, 알칼리 성분으로 된 1제와 6%(20Vol) 과산화수소로 된 2제를 1:2(w/w) 비율로 혼합하여 탈색액을 제조하고, 이 용액 30ml를 모발에 도포하여 밀폐용기에 넣고 20분정도 상온에서 방치하는 조작을 2회 반복한 후 수세, 건조하여 사용하였다.

2.1.2 염료 및 시약

천연염료인 코치닐, 트리부틸 포스페이트 등의 시약은 시판 특급품을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 실험 및 측정

2.2.1 염색

증류수 10ml에 코치닐 염모제 2g, 트리부틸 포스페이트 1.5ml를 혼합한 후에 교반하여 염색액을 만들고 제조한 모발 피스를 침지하여 염색시간, 염색온도를 변화시키면서 처리하였다.

2.2.2 염착량(K/S) 및 표면색

색차계(Minolta Spectrophotometer JX 777, JAPAN)를 사용하여 염료의 최대흡수파장(λ max)인 530nm에서 피염물의 K/S값을 측정하여 염착량으로 평가하였다. Kubelka-Munk 식에서 K/S값과 R과의 관계를 다음 식에 나타내었다.

$$K/S=(1-R)^2/2R$$

이때 K는 흡광계수(absorption coefficient), S는 산란계수(scatter coefficient), R은 반사율(reflectance)이다.

한편 표면색은 색차계로 측정된 X, Y, Z(3차극치)를 CIE LAB 색차계 값(명도지수 L^* , 색 좌표지수 a^* , b^*)으로 나타내었으며, 표준광원 C광원으로 2° 시야에서 측정하였다.

2.2.3 모발 보습성

염색 모발 약 1.0g을 증류수 100mL에 침지한 후 곧바로 꺼내어 여과지 사이에 압착하여 무게를 측정하고, 이를 40°C의 건조기에서 30분 동안 처리하여 무게를 측정된 후, 다음 식으로부터 보습성을 측정하였다.

$$\text{보습성(\%)} = 100 \times (\text{건조 후 무게} - \text{침지 후 무게}) / \text{침지 후 무게}$$

2.2.4 단백질 유출성

염색 모발 0.25g을 10% NaOH수용액 50ml에 60분 간 침지한 후에, 이를 여과하고 여과액을 UV spectrophotometer로 340nm 파장에서 측정하여 미리 작성된 검량선으로부터 유출된 단백질의 양을 평가하였다.

2.2.5 세정견뢰도

염색된 모발을 중성샴푸로 7일 간격으로 1회, 2회 세척한 다음, 자연 건조시킨 후에 각각의 K/S값을 측정하였다. 세정 전후의 K/S값 저하율을 다음 식으로부터 구하고, 이를 사용하여 세정견뢰도를 평가하였다.

$$K/S \text{ 저하율} = 100 \times (\text{세정 전 } K/S \text{ 값} - \text{세정 후 } K/S \text{ 값}) / \text{세정 전 } K/S \text{ 값}$$

2.2.6 주사전자현미경 관찰

모발의 표면 형태를 주사전자현미경(JSM-5400, JEOL)을 사용하여 시료에 백금을 진공증착한 후 1,000배로 확대하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 모발에의 염색성

모발을 구조적으로 살펴보면 표면이 단단한 큐티클 층으로 형성되어 있기 때문에, 염료 등의 침투가 비교적 용이하지 않다. 분자량이 작은 영구염모제에 비하여 코치닐은 분자량이 비교적 크기 때문에 침투가 더욱 어려울 것으로 생각되었다. 이에 염색액에 트리부틸 포스페이트를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때, 모발에의 염색성을 측정하여 보았다. Fig. 1에 50°C에서 염색시간에 따른 K/S값(염착량)의 변화를 나타내었다. 이를 보면 두 경우 모두시간에 따라 염착량이 증가하다가 120분 정도에서 염착 평형에 도달하는 것을 알 수 있으며, 이는 120분 정도에서 모발 내에 최대한 염착될 수 있는 염료분자가 포화상태에 이르렀다는 것을 의미한다. 또한 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색하였을 때 염착량이 현저하게 더 크고, 염색초기에 염색속도가 매우 빠른 것을 확인할 수 있었다.

한편, Fig. 2에는 여러 염색온도에서 60분동안 염색시켰을 때, K/S 값의 변화를 나타내었다. 트리부틸 포스페이트를 첨가하지 않은 경우에는 염색온도 70°C에서도 낮은 K/S 값을 나타내다가 80°C에서 급격히 상승하였으나, 트리부틸 포스페이트를 첨가했을 때는 40°C의 낮은 온도에서도 상당히 높은

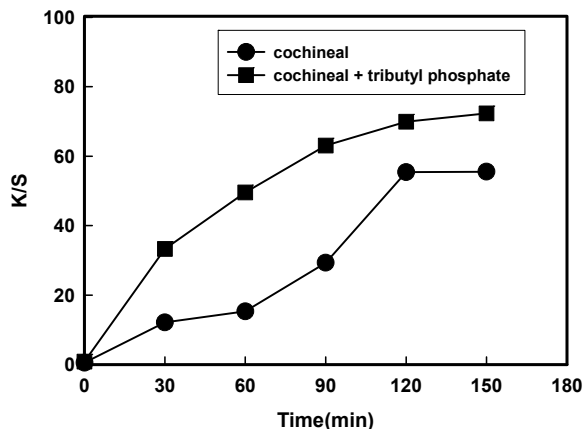


Fig. 1. K/S value of hair dyed with cochineal according to dyeing time.

K/S 값을 보이고 염색온도가 증가함에 따라 점차 염착량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과들은 트리부틸 포스페이트를 염색액에 첨가하여 염색할 경우에 코치닐 염료가 모발내로 잘 침투한다는 것을 의미한다. Lewis 등¹⁰⁾은 양모를 산성염료로 염색시키는 염액에 알킬 포스페이트를 첨가하면, 이들이 코아세르베이션을 형성하기 때문에 저온에서도 양모 섬유를 빠르게 농색으로 염색시키는 것으로 보고하고 있다. 따라서 모발도 양모와 같은 케라틴 단백질로써 염착기구가 비슷하기 때문에 알킬 포스페이트의 한 종류인 트리부틸 포스페이트를 염색액에 첨가하면 염색성이 향상된 것으로 생각된다.

3.2 염색에 따른 모발 색상의 변화

Fig. 3에 50°C에서 염색시간의 경과에 따른 모발 표면색 변화를 나타내었다. 염색 후 30분 정도에서 명도를 나타내는 L*은 급격히 감소하였고, Red값

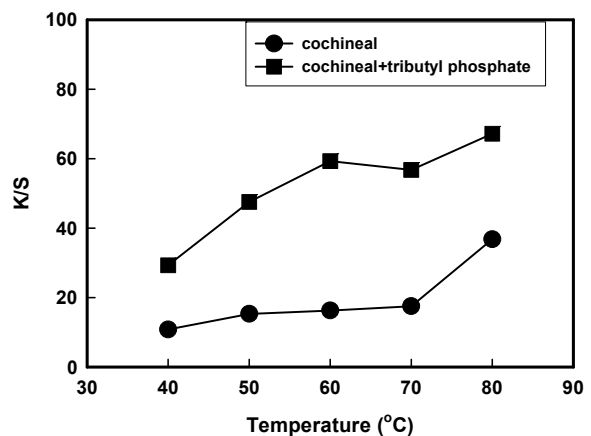


Fig. 2. K/S value of hair dyed with cochineal according to dyeing temperature.

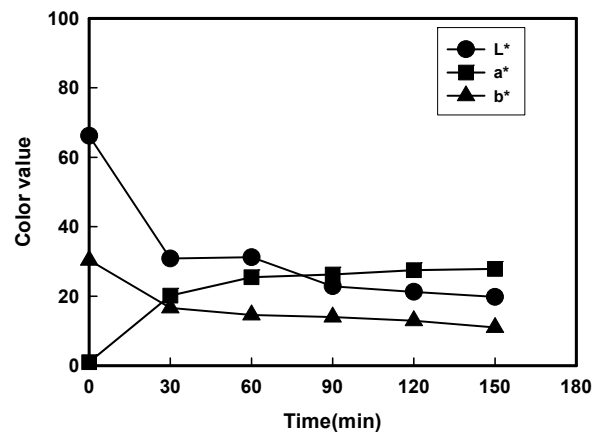


Fig. 3. Color value of hair dyed with cochineal according to dyeing time.

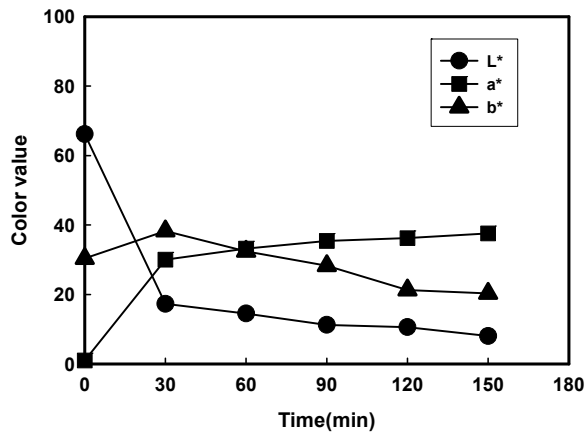


Fig. 4. Color value of hair dyed with cochineal added tributyl phosphate according to dyeing time.

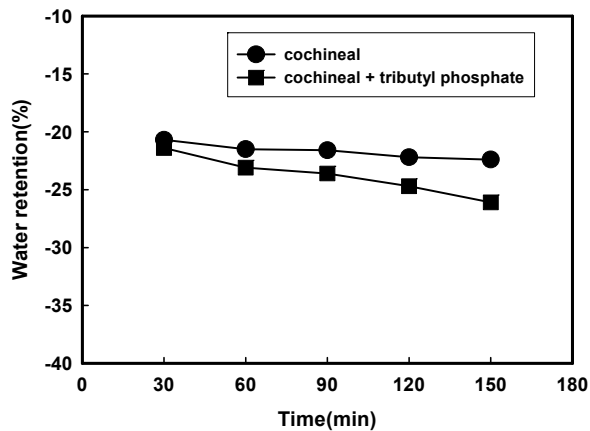


Fig. 5. Water retention (%) of hair dyed with cochineal according to dyeing time.

을 나타내는 a*값은 급격히 증가하였으며, Yellow 값을 나타내는 b*값은 약간 감소하였으며, 이후에는 거의 변하지 않고 유지되는 것을 알 수 있었다. 이는 염색시간이 경과하여도 색상의 변화는 그다지 크지 않다는 것을 의미한다.

한편 Fig. 4에는 트리부틸포스페이트를 첨가하여 모발을 염색했을 때, 50°C에서 염색시간의 경과에 따른 모발 표면색 변화를 나타내었다. 첨가하지 않고 염색한 Fig. 3의 경우와 비교했을 때, 염색 후 30분 정도에서 L*값과 a*값은 변하는 경향은 비슷하였으나, 변화의 폭이 트리부틸 포스페이트를 첨가하였을 경우에 훨씬 넓어졌다. b*값은 초기에는 약간 증가하다가 염색시간이 증가함에 따라 거의 비슷한 값을 나타내었다.

이와 같은 결과들은 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색했을 때에도 염색초기의 30분 정도에서 모발의 색상이 거의 결정되며, 염색속도가 빠르므로 명도가 많이 줄어들고, Red 계통의 색상이 진한 상태로 염색된다는 것을 의미한다.

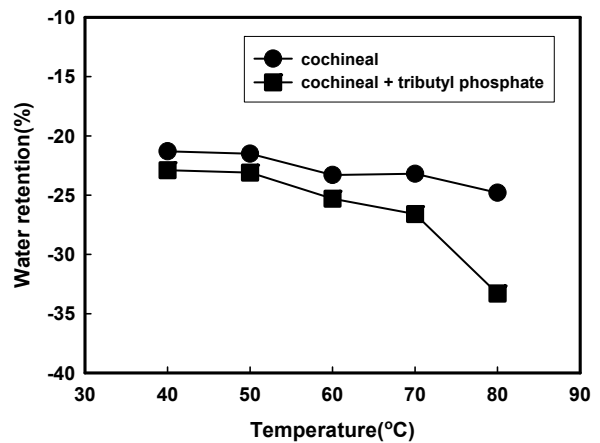


Fig. 6. Water retention (%) of hair dyed with cochineal according to dyeing temperature.

3.3 모발 보습성

모발의 보습성은 모발이 얼마나 수분을 잘 유지하고 있는가를 나타내는 성질로써 모발의 손상 정도를 평가하는데 응용할 수 있다. 모발은 케라틴 단백질로써 수산기, 아민기, 카르복실기와 같은 친수성이 높은 기능기들을 많이 함유하고 있어 보습성이 우수하다. 이로 인해 모발은 윤기 있는 촉촉함을 유지하게 된다.

그러나, 모발이 상해를 받으면 다공성 모가 되면서 물에 침지하였을 때 흡수량은 커지지만, 수분의 보유력은 약해져 쉽게 수분을 잃게 되므로 모발이 푸석푸석하게 되는 원인이 된다¹¹⁾.

Fig. 5에 50°C에서 염색시간을 다르게 하여 염색한 모발의 보습성의 변화를 나타내었다. 그림을 보면 염색시간의 증가에 따라 큰 차이는 아니지만, 약간 보습성이 감소하는 것을 알 수 있었다.

또한 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색하였을 때 보습성의 저하가 약간이나마 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.

한편, Fig. 6에는 여러 염색온도에서 60분 염색시켰을 때, 보습성의 변화를 나타내었다. 이 경우에도 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색했을 때, 모든 염색온도에서 약간 보습성의 저하가 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.

특히 80°C에서 염색한 경우에는 보습성의 저하가 심한 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과들은 트리부틸 포스페이트를 염색액에 첨가하여 염색한 경우에 수분의 보유력이 약하다는 것을 의미한다. 이는 모발이 그만큼 더 상해를 받았기 때문으로 생각된다.

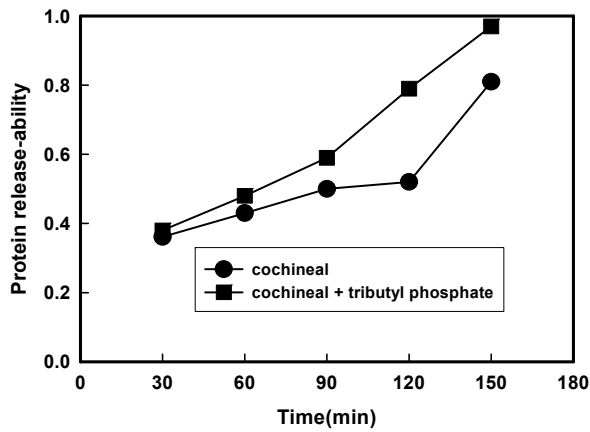


Fig. 7. Protein release-ability of hair dyed with cochineal according to dyeing time.

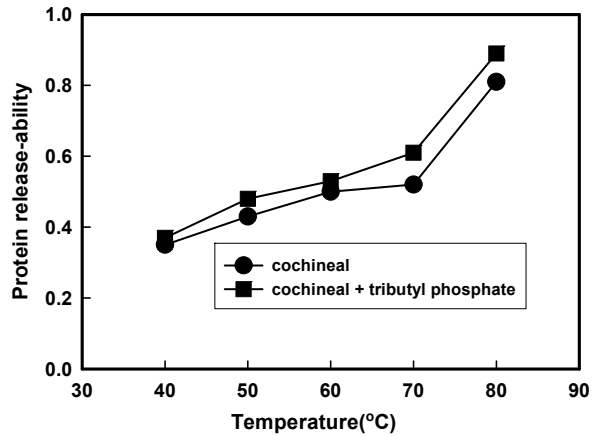


Fig. 8. Protein release-ability of hair dyed with cochineal according to dyeing temperature.

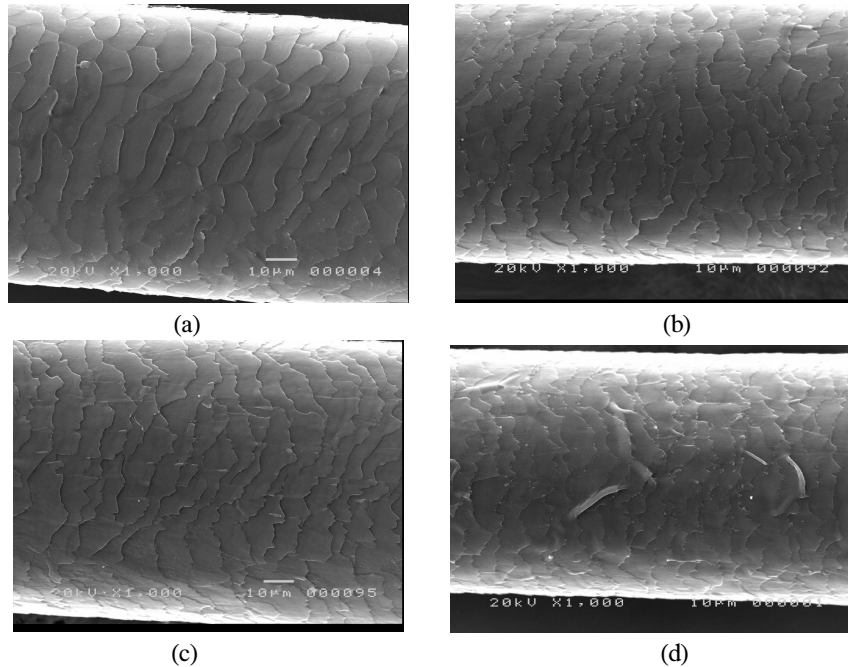


Fig. 9. SEM photograph of hair dyed with cochineal. (a) original (b) bleached (c) dyed with cochineal at 80°C (d) dyed with cochineal and tributyl phosphate at 80°C.

3.4 단백질 유출성

모발의 손상정도를 평가하는 또다른 방법으로 모발의 단백질 유출성을 측정하는 방법이 있다. 이는 염색된 모발에서 용출되어 나오는 단백질의 함량으로 모발 손상도를 평가하는 방법이다. Fig. 7에 50°C에서 염색시간을 다르게 하여 염색한 모발의 단백질 유출량을 나타내었다.

염색시간이 증가함에 따라 단백질 유출량이 증가하였으며, 이와 같은 경향은 트리부틸 포스페이트를 첨가하였을 경우에 단백질 유출량이 더욱 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이는 염색시간이 길어지거나, 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색하면 모발이 손상되는 경향이 더 커졌기 때문으로 생각된다.

한편, Fig. 8에는 여러 염색온도에서 60분동안 염색시켰을 때, 단백질 유출량을 나타내었다. 염색온도가 높아질수록 단백질 유출량이 많아졌으며, 모든 경우에 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색했을 때, 단백질 유출량이 조금 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 염색온도가 높아질수록 모발의 손상이 더욱 심해진다는 것을 의미한다. 모발이 손상되는 형태를 SEM으로 관찰하여 Fig. 9에 나타

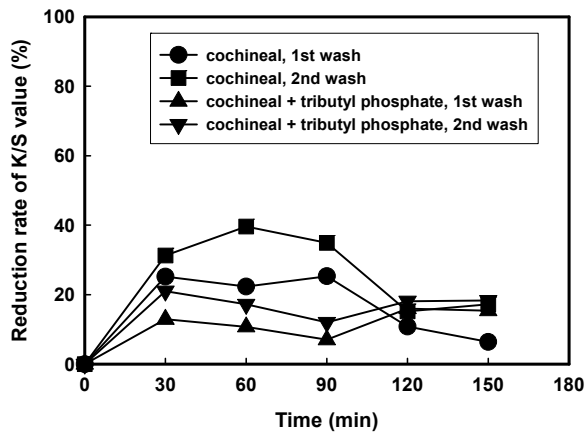


Fig. 10. Wash fastness of hair dyed with cochineal according to dyeing time.

내었다. 그림을 보면 탈색모발 및 염색모발은 정상 상태의 모발에 비하여 scale이 손상되고, 들뜬 형태로 변화하였으며, 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색한 모발의 경우에 손상 정도가 심한 것을 관찰할 수 있었다.

3.5 세정건뢰도

세정처리 후의 변, 퇴색 정도는 모발 염색에 있어 건뢰도를 측정하는 중요한 기준이 되며, 세정과정에서 부여될 수 있는 여러 환경에서 염색모발에 대한 염료의 저항성을 측정하는 것이다. Fig. 10에 50°C에서 염색시간을 다르게 하여 염색한 모발을 1차 세정 및 2차 세정 한 후에 측정한 K/S 값 감소율을 나타내었다. 전체적으로 볼 때 (염색시간이 긴 경우는 예외이지만) 1차 세정 후나 2차 세정 후에도 마찬가지로 코치닐에 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색한 모발의 경우에 K/S값 감소율이 적고, 비교적 균일한 값을 나타내며, 코치닐만으로 염색한 모발의 경우에는 염색시간에 따라 K/S값 감소율의 변화가 큰 것을 확인할 수 있었다.

한편 Fig. 11에는 여러 온도에서 60분간 염색시킨 모발을 1차 세정 및 2차 세정한 후에 측정한 K/S 값 감소율을 나타내었다. 세정횟수가 증가함에 따라 K/S값 감소율이 점차 증가하며, 염색온도를 높게 하여 염색한 모발의 경우에 감소율이 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한 트리부틸 포스페이트를 첨가한 경우에 세정 후의 K/S값 감소율이 적고 비교적 균일한 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 세정에 의해 K/S값이 저하하는 것은 모발에 약한 결합력으로 염색된 염료가 탈락되기 때문이다.

따라서 이와 같은 결과로부터 트리부틸 포스페이

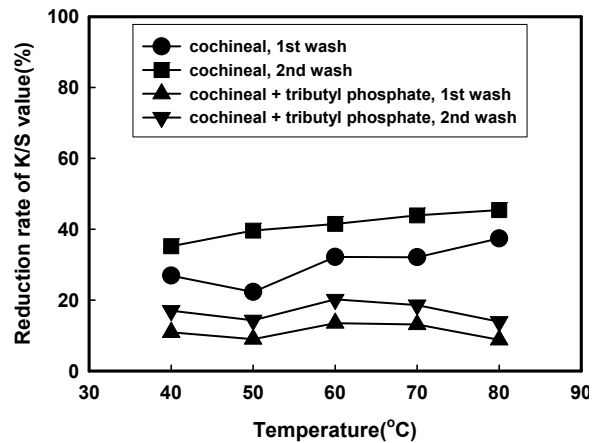


Fig. 11. Wash fastness of hair dyed with cochineal according to dyeing temperature.

트를 염색욕에 첨가하여 염색하면 균일하게 모발내로 깊숙이 침투하여 염착하고 있기 때문에 탈착이 잘 일어나지 않는 것으로 보이며, 세정건뢰도가 우수하다는 것을 의미한다.

4. 결 론

천연염료인 코치닐로 모발을 염색할 때, 염색효율을 높이기 위한 방법으로 트리부틸 포스페이트를 첨가하였을 때, 염색성 및 염색된 모발의 물리적 성질 변화를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 염액에 트리부틸 포스페이트를 첨가하여 염색하면 염착량은 크게 증가하고 빠르게 염착평형에 도달하고 염색된 모발의 세정건뢰도도 우수하지만, 모발이 약간 더 손상된다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 최근희 외11인, “모발과학”, 수문사, 2001.
2. H. Choi, Y. S. Shin, C. N. Choi, S. Y. Kim, and Y. S. Chung, Dyeing Properties and Antimicrobial Activity of Soybean Fiber with Gromwell Colorants, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **9**(1), 119-123(2007).
3. M. H. Jang, I. S. Kim, H. J. Oh, and C. N. Choi, Characteristics of Human Hair dyed with Safflower Extract, *Journal of The Korean Society of Beauty and Arts*, **7**(3), 217-224(2006).

4. F. L. C. Baranyovits D. Sc., Cochineal carmine: an ancient dye with a modern role, *Endeavour*, **2**(2), 85-92(1978).
5. M. Y. Park, H. J. Kim, and M. C. Lee, Dyeabilities of Lac extract into the silk and wool fabrics (II) -Effects of Mordanting methods and various mordants-, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **27**(9/10), 1134-1143(2003).
6. Y. J. Chu and H. O. Soh, The Study of Cochineal Dyeing, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **10**(1), 11-19(1998).
7. K. R. Cho, Studies on Natural Dyes(II) -Dyeing Properties of Cochineal Colors for Wool Fabrics-, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **11**(4), 39-49(1999).
8. M. H. Han, Dyeing of Silk Fabrics by Cochineal Extracts, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**(2), 51-59(2000).
9. J. S. Bae, Y. K. Kim, and M. W. Huh, The Dyeability and Antibacterial Activity of Silk, Rayon Fabrics dyed with Cochineal, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **18**(6), 1-9(2006).
10. D. M. Lewis ed., "Wool dyeing", pp.104-106, Society of Dyers & Colorists, 1992.
11. 류은주, "모발학", 광문각, p.89, pp.299-305, 2002.