

<연구논문>

산성염료/모발 염색계에 있어서 용매의 효과

이 진¹ · 임순녀² · 정남영² · 이웅의³ · 최창남[†]

¹전남대학교 고분자공학과, ²전남대학교 향장품학 협동과정,
³광주여자대학교, 전남대학교 고분자 · 섬유시스템공학과

Effect of Solvent in the Dyeing System of Acid Dye/Human Hair

Jin Lee¹, Sun Nye Lim², Nam Young Jung², Woong Eui Lee³ and Chang Nam Choi[†]

¹Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
²Interdisciplinary Program of Perfume and Cosmetics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
³Kwangju Women's University, Kwangju 506-713, Korea
Department of Polymer and Fiber System Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received: September 18, 2011/Revised: October 12, 2011/Accepted: December 2, 2011)

Abstract— In this work, the effects of surfactant and solvents, such as benzyl alcohol and n-propyl alcohol, on the human hair dyeing with acid dye was investigated including the amount of dyes in hair according to dyeing time, temperature, and pH. And the damage of dyed hair was assessed by water retention, protein release, and SEM images of the dyed hairs. By adding benzyl alcohol in acid dyeing, the dyeing rate was increased and the dyeing equilibrium was established at early stage. The water retention of the dyed hair was increased and the protein release of the dyed hair was decreased. Therefore the hair was damaged less during the dyeing.

Keywords: acid dye, human hair dyeing, benzyl alcohol, n-propyl alcohol, surfactant, damage

1. 서 론

모발(human hair)은 양모섬유와 같이 시스템 잔기로 가교된 섬유상 케라틴 단백질이며, 머리를 보호할 뿐만 아니라 신체에 필요하지 않은 중금속을 체외로 방출하는 기능을 지닌 신체의 일부분이다. 또한 모발은 미와 관련하여 가장 관심을 가지는 부분이며, 모발에 여러가지 방법으로 변화를 주어 신분을 표시하거나 자신의 미적 표현을 한다. 퍼머넌트 웨이브는 모발에 형태학적 변화를 주는 유효한 수단이며, 염색과 탈색 등은 색상변화를 주는 중요한 수단이다. 모발염색은 기원전 3000년부터 시작된 것으로 알려져 있다.

모발염색에 사용되고 있는 염모제를 살펴보면, 천연염모제와 합성염모제로 대별할 수 있다. 초기에는 식물성 천연염모제가 사용되었다. 천연염모제는 원료의 채취가 한정적이고 색상의

재현성이 어렵고 염료를 추출해 내는 과정이 복잡하기 때문에 점차 사용량이 감소하였으며, 19세기말 프랑스 모네사에서 p-페닐렌디아민을 염모제로 개발하여 시판한 이래로 현재는 산화염모제 및 산성염료 염모제와 같은 합성염모제가 주류를 이루고 있다.

천연염모제는 자연친화적이며 인체에 해가 적고 감성적인 다양한 색감을 창출할 수 있으므로 염모제로서 관심이 다시 증가하고 있지만¹⁻³⁾, 실용성에는 아직 한계가 있다. 천연염모제의 근본적인 문제 즉, 낮은 염색견뢰도와 색상의 재현성에 관한 것 등은 아직 해결되고 있지 않다⁴⁾. 천연염모제의 염착량을 증가시키기 위해 알루미늄, 주석, 구리와 같은 중금속을 매염제로 사용하여 염착량을 증가시키기도 하지만 이는 더욱 심한 부작용을 일으킬 수 있다. 합성염모제는 영구염모제인 산화염모제와 반영구염모제인 산성염료 염모제로 나눌 수 있다.

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

산화염모제는 다양한 색상을 재현성 있게 모발을 염색시킬 수 있지만, 저분자량의 염료 전구체를 사용하기 때문에 인체에 유해한 물질을 함유하고 있을 가능성이 크다. 접촉성 피부염, 시력 장애를 일으킬 수 있으며, 심지어는 자주 사용할 경우에 백혈병⁵⁾, 방광암^{6,7)}, 유방암⁸⁾ 등을 일으킬 수 있는 성분을 포함하고 있다. 반연구염모제인 산성염료 염모제는 유해성분은 거의 함유되어 있지 않지만, 분자량이 크기 때문에 분자량이 작은 산화염모제에 비하여 염착속도가 느리고 모발 내부까지 깊숙이 침투하지 않는다. 따라서 벤질알콜과 같은 용매를 첨가하여 사용하고 있다.

본 연구에서는 모발을 반연구염모제인 산성염료로 염색할 때 산성염료의 모발에 대한 염색성을 증가시키기 위해 염액에 알콜류 (벤질알콜 및 n-propyl alcohol)를 첨가하여 염색하였을 때, 알콜의 종류에 따른 염색성을 검토하고 또한 산성염료 및 직접염료의 염색에서 염료가 섬유내부로 침투하는데 도움을 주는 음이온계면활성제를 알콜첨가 염액에 첨가하여 염색했을 때 염착성에 미치는 영향을 검토하여, 모발의 손상을 최소화하면서 모발을 염색시키는 산성염료 염모제 염색방법에 대한 기초 자료를 얻고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 모발

모발은 염색 및 탈색, 퍼머넌트 웨이브(permanent wave)처리와 같은 물리적, 화학적 처리를 하지 않은 58세 남성의 모발로서 두부 전체에서 채취하여 무게가 약 1.5g인 피스로 제작하였다. 제작된 피스를 중성세제로 세척하여 자연상태로 건조시킨 후에 사용하였다.

2.1.2 염료 및 시약

monoazo계 균염성 산성염료(C.I. Acid Red 4), 벤질 알콜, n-propyl alcohol, sodium lauryl sulfate 등의 시약은 시판 특급품을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 실험

2.2.1 염색

증류수 1000ml에 산성염료 0.0025g을 녹인 염료원액을 제조하고, 이 중에서 100ml를 취하여

벤질 알콜, n-propyl alcohol, sodium lauryl sulfate 등을 소정량 만큼 첨가하고 제조한 모발 피스를 침지하여 적외선 염색기에서 처리하였다. 염색 온도를 50°C, 60°C로 변경시키고, 염색 시간을 30분 ~ 150분으로 변경시키면서, pH를 2, 4, 7로 변경시키면서 처리하였다.

2.2.2 염착량 측정

염색 후에 잔욕의 농도를 자외-가시 분광광도계(UV-VIS spectrophotometer)를 사용하여 염료의 최대흡수파장(λ_{max})인 505nm에서 측정하여 염착량을 결정하였다.

2.2.3 모발 보습성⁹⁾

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

$$\text{Water Retention(\%)} = 100 \times (\text{Weight after drying} - \text{Weight after dipping} / \text{Weight after dipping})$$

2.2.4 단백질 유출성⁹⁾

염색된 모발 0.125g을 5% NaOH수용액 50ml에 60분 간 침지한 후에, 이 수용액을 여과하여 얻은 용액을 자외-가시 분광광도계로 320nm 파장에서 측정하여 유출된 단백질의 양으로 평가하였다.

2.2.5 주사전자현미경 관찰

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

3. 결과 및 고찰

3.1 모발에의 염착량

모발의 외부는 이물질의 침입을 방지하기 위하여 치밀한 시스틴 가교결합이 많이 형성되어 있는 구조의 큐티클 층으로 형성되어 있기 때문에, 염료 등의 침투가 용이하지 않다. 연구염모제의 전구체(예를들면, p-페닐렌 디아민 등)는 분자량이 적은 방향족 화합물이기 때문에 침투 확산이 비교적 용이하지만, 이에 비하여 산성염료는 연구염모제 전구체 보다 분자량이 훨씬 크기 때문에 침투가 더욱 어려운 것으로 생각되었다. 이에 산성염료의 침투를 도와 줄 수 있는 물질로서, 염액에 벤질 알콜 및 n-propyl alcohol을 첨가하였

을 때, 모발에의 염착량을 측정하여 보았다. Fig. 1에 60°C, pH7에서 모발을 산성염료로 염색시켰을 때, 시간에 따른 염착량의 변화를 나타내었다. 이를 보면 초기에 염착량이 급격히 증가하다가 시간이 지남에 따라 증가 속도가 줄어들고 120분 정도에서 염착 평형에 도달하고 있는 것을 알 수 있다. n-propyl alcohol을 첨가하여 염색한 경우에는 용매를 첨가하지 않은 경우와 거의 비슷한 염착량을 나타내었으나, 벤질 알콜을 첨가하여 염색한 경우에는 염착량이 첨가하지 않은 경우에 비하여 많이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

염착평형이란 모발 내에 최대한 염착될 수 있는 염료분자가 포화상태에 이르렀다는 것을 의미한다. 이로부터 염액에 벤질 알콜을 첨가하여 염색하면 염착량이 현저하게 더 크고, 염색초기에 염색속도가 매우 빠르다는 것을 알 수 있었다. 이와같은 결과들은 산성염료 염액에 벤질 알콜을 첨가하여 염색하면 산성염료가 모발내로 용이하게 잘 침투, 확산한다는 것을 의미한다. Lewis 등¹⁰⁾은 양모섬유를 산성염료로 염색시키는 염액에 벤질 알콜, alkyl phosphate, chlorinated hydrocarbon 등을 첨가하면, 이들이 코아세르베이션을 형성하기 때문에 저온에서도 양모 섬유내부로 빠르게 확산 침투하여 농색으로 염색시킨다고 하였다. 구성 아미노산의 함량이 약간은 차이가 있지만 모발도 양모섬유와 같은 케라틴 단백질이다. 따라서 산성염료에 대한 염착기구가 비슷하기 때문에 벤질 알콜을 염색액에 첨가하여 염색하면 염착량이 크게 증가한 것으로 생각되었다. 그러나 n-propyl alcohol을 첨가한 경우에 염착량이 증가하지 않은 것은 n-propyl alcohol의 친수성이 벤질 알콜보다 매우 크기 때문에 n-propyl alcohol을 첨가하여도 코아세르베이트를 형성하지 못하기 때문으로 보인다.

염색온도에 따른 영향을 알아보기 위하여, Fig. 2에는 벤질 알콜을 첨가한 염욕에서 50°C로 염색한 경우의 염착량을 나타내었다. 60°C의 경우와 비교하여 약간 염착량이 감소하였으나, 첨가된 벤질 알콜의 함량이 증가할수록 염착량이 증가하는 현상이 더욱 확실하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 낮아짐에 따라 염료분자의 운동성이 감소하여 코아세르베이트를 형성하기 용이해졌기 때문으로 생각되었다. pH 변화에 따른 영향을 검토하기 위하여, Fig. 3에는 벤질알콜을 첨가한 염욕에서 pH 2로 염색한

경우의 염착량을, Fig. 4에는 pH 4로 염색한 경우의 염착량을 나타내었다. pH 2의 낮은 pH 영역에서는 벤질알콜의 첨가의 효과가 나타나지 않고 벤질알콜 첨가 여부에 관계없이 초기에 높은 염착량을 나타내어 평형상태가 계속 유지되었으며, pH 4의 영역에서는 초기부터 높은 염착량을 나타내지만 약간이나마 벤질알콜 첨가의 영향이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 낮은 pH에서는 모발의 표면에도 양으로 하전된 염착좌석이 많이 형성되기 때문에 벤질알콜 첨가에 따른 코아세르베이트 형성과 관계없이 빠른 염착이 형성되었기 때문으로 생각되었다. 한편 Fig. 5에는 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate(SLS)를 산성염료 염욕에 첨가하여 염색하였을 때, 염착량의 변화를 나타내었다. 음이온계면활성제가 염욕에 첨가되면 계면활성제의 가용화작용으로 염료의 용해성을 증가시켜 침투가 잘

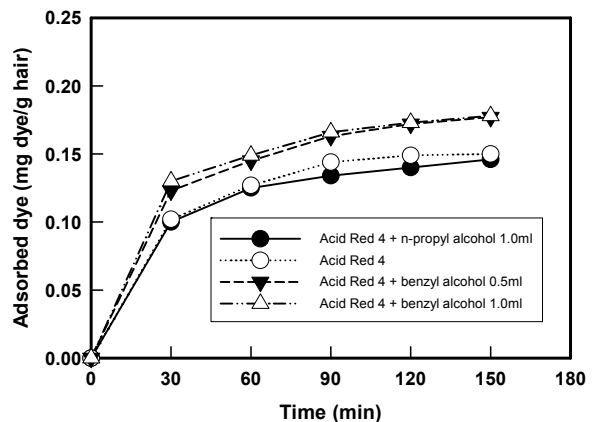


Fig. 1. Amount of adsorbed dyes in the dyed with various solvents depending on dyeing time. (dyeing condition: 60°C, pH 7)

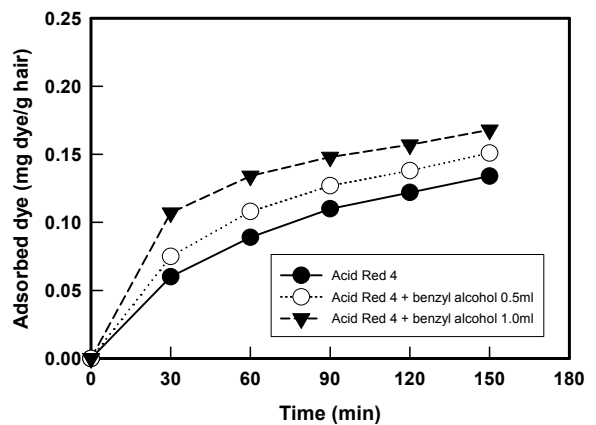


Fig. 2. Amount of adsorbed dyes in the dyed with various solvents depending on dyeing time. (dyeing condition: 50°C, pH 7)

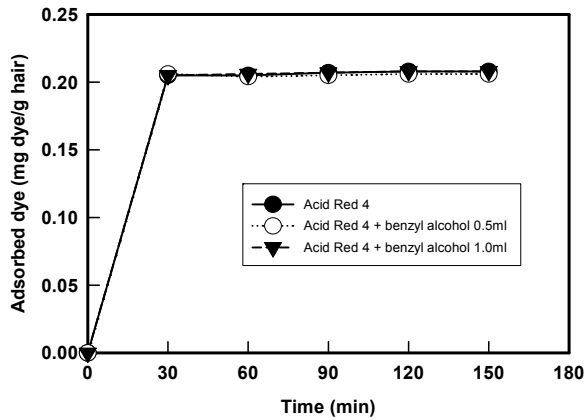


Fig. 3. Amount of adsorbed dyes in the hair dyed with various solvents depending on dyeing time. (dyeing condition: 60°C, pH 2)

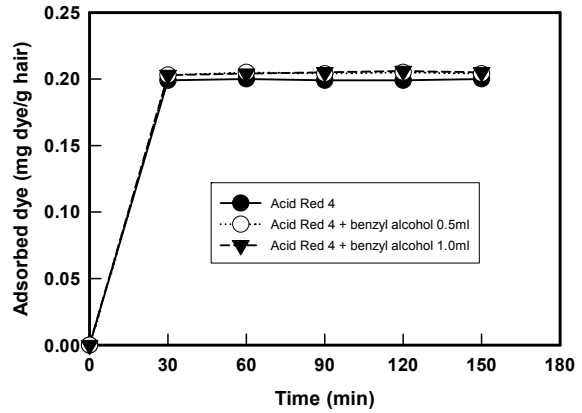


Fig. 4. Amount of adsorbed dyes in the hair dyed with various solvents depending on dyeing time. (dyeing condition: 60°C, pH 4)

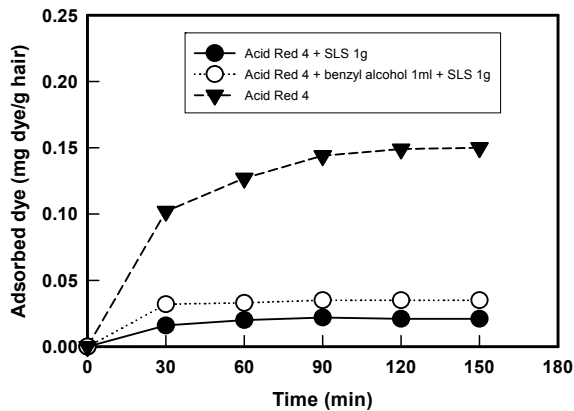


Fig. 5. Effect of surfactant on the dyeability of hair depending on dyeing time. (dyeing condition: 60°C, pH 7)

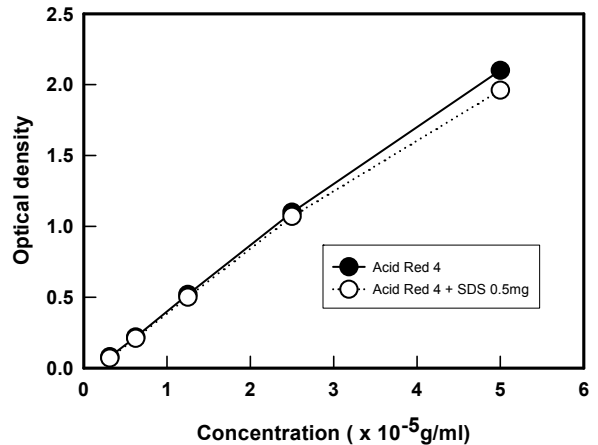


Fig. 6. Optical density of various dye solution depending on dye concentration.

일어나 염착량이 증가할 것으로 예상하였으나, 그림을 보면 음이온 계면활성제를 첨가하여 염색할 때는 염착량이 크게 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 특히, 벤질알콜을 첨가한 염욕에서도 현저하게 염착량이 저하한 것을 알 수 있었다. 이는 동일한 염착좌석을 음이온계면활성제와 산성 염료가 경쟁흡착할 때 분자량이 적은 계면활성제가 먼저 염착좌석을 점유하기 때문이거나, 계면활성제의 첨가에 따라 공통이온 효과 때문에 염료의 용해도가 감소하여 단분자 상태보다는 회합 상태로 용해되어 있는 염료분자가 모발 쪽으로 확산 침투하는 것이 어려워 염착량이 크게 줄어든 것으로 생각되었다.

Fig. 6에 염료농도에 따른 흡광도의 변화를 나타내었는데, 계면활성제를 첨가한 염료용액의 경우에 염료농도에 대한 흡광도의 직선성이 고농도 영역에서 약간 벗어나 있음을 알 수 있다. 이는 계면활성제가 첨가된 염료용액의 염료보다 회합된 상태로 존재하고 있다는 것을 의미한다¹¹⁾.

3.2 모발의 상태

3.2.1 보습성

모발은 케라틴 단백질로써 수산기, 아민기, 카르복실기와 같은 친수성이 높은 기능기들을 많이 함유하고 있기 때문에 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 된다¹²⁾. 따라서 모발의 손상 정도를 평가하는데 모발의 보습성을 응용할 수 있다. Fig. 7에 60°C, pH 7에서 염색시간을 다르게 하여 염색한 모발의 보습성의 변화를 나타내었다. 염색시간의 증가에 따라 큰 차이는 아니지만, 약간 보습성이 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 벤질 알콜을 첨가하여 염색하였을 때는 첨가하지 않고 염색한 경우에 비하여, 보습성이 약간이나마 더 증가한 것을 확인할 수 있었다.

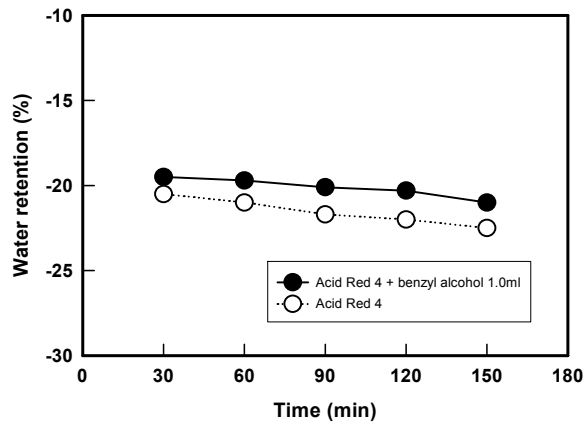


Fig. 7. Water retention of the hair dyed with Acid Red 4 and benzyl alcohol depending on dyeing time. (dyeing condition: 60°C, pH 7)

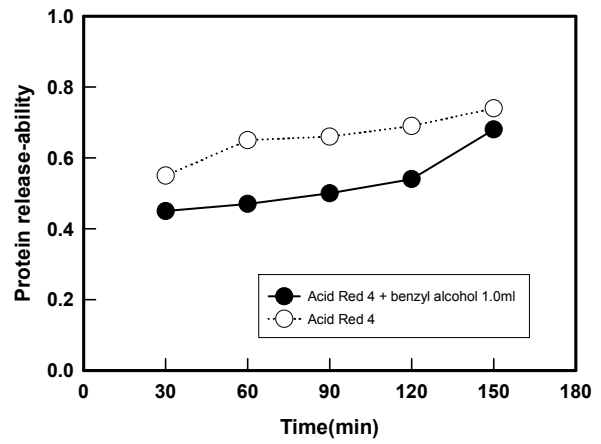


Fig. 8. Protein release-ability of the hair dyed with Acid Red 4 and benzyl alcohol depending on dyeing time. (dyeing condition: 60°C, pH 7)

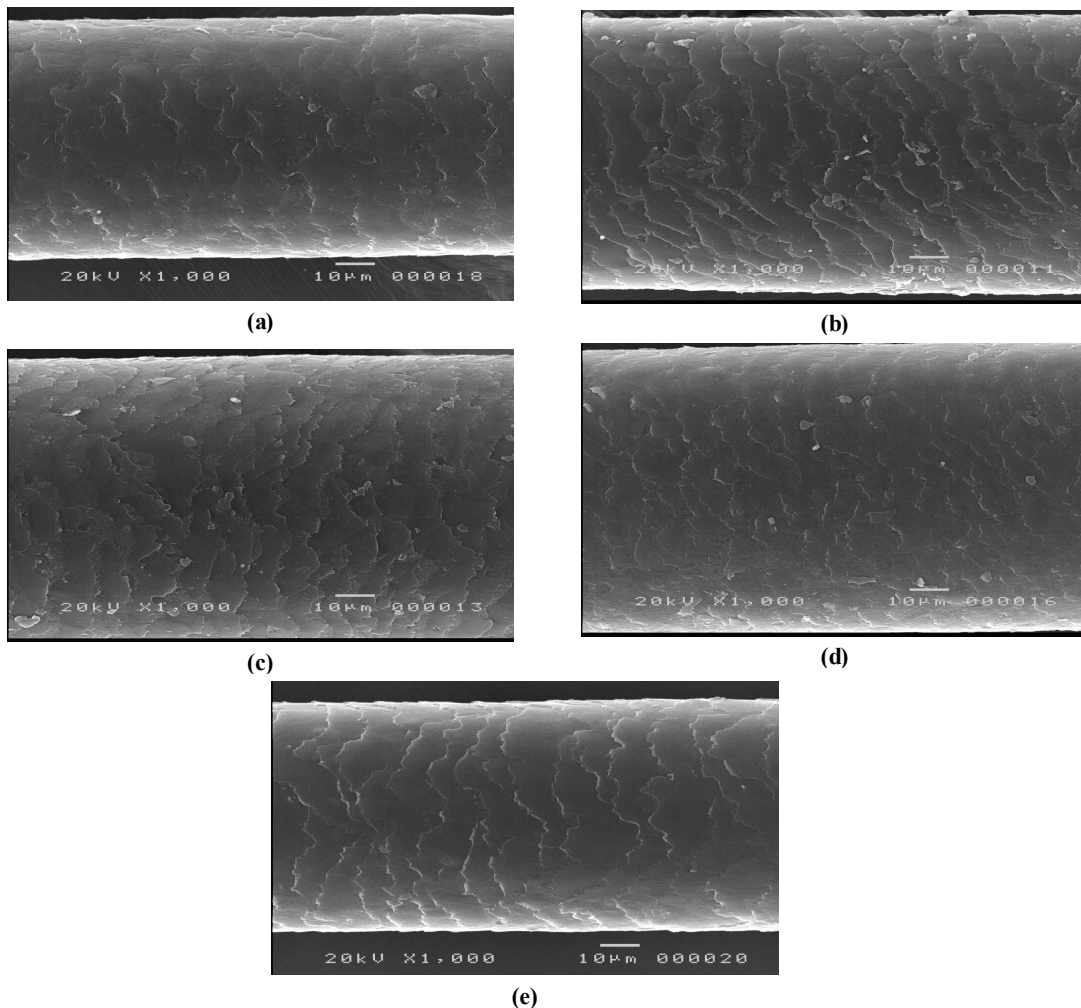


Fig. 9. SEM photograph($\times 1,000$) of the human hair dyed with various conditions.

- (a) original
- (b) dyed with Acid Red 4 at 50°C, pH 7 for 60min
- (c) dyed with Acid Red 4 and benzyl alcohol 1.0ml at 50°C, pH 7 for 60min
- (d) dyed with Acid Red 4 at 50°C, pH 7 for 150min
- (e) dyed with Acid Red 4 at 60°C, pH 7 for 60min

이와 같은 결과는 벤질 알콜을 염색액에 첨가하여 염색한 모발의 경우에 수분의 보유력이 크다는 것을 의미한다. 이는 염색중에 벤질 알콜이 모발 표면에 코아세르베이트 층을 형성하여 모발이 그만큼 더 보호를 받아 적게 손상을 받았기 때문으로 생각되었다.

3.2.2 단백질 유출성

모발의 손상 정도를 평가하는 또 다른 방법으로 모발의 단백질 유출성을 측정하는 방법이 있다. 모발이 손상될수록 염색된 모발에서 용출되어 나오는 단백질의 함량이 많아지기 때문에, 이로부터 모발 손상 정도를 평가할 수 있는 또 다른 방법이다. Fig. 8에 60°C, pH 7에서 염색시간을 다르게 하여 염색한 모발의 단백질 유출량을 나타내었다. 염색시간이 증가함에 따라 단백질 유출량이 증가하였으나, 벤질 알콜을 첨가하여 염색하였을 경우에는 단백질 유출량이 더욱 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 염색시간이 길어지면 모발이 손상되는 경향이 더 커지지만, 벤질 알콜의 첨가로 인하여 모발이 보호되어 손상정도가 줄어든 것에 대한 또다른 증거로 볼 수 있다.

3.2.3 주사현미경(SEM)을 이용한 모발 관찰

모발이 손상되는 형태를 SEM으로 관찰하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림을 보면 정상 상태의 모발인 경우 큐티클 층의 스케일 규모가 치밀하고 규칙적인 배열을 하고 있는 것을 볼 수 있었다. 염색모발은 원상태의 모발에 비하여 스케일 끝이 부분적으로 박리, 탈락이 되어 많은 조각들이 산재해 있는 것을 확인할 수 있다.

한편, 벤질 알콜을 첨가하지 않았을 때와 첨가하여 염색한 모발을 비교해보면 큰 차이를 육안으로 관찰할 수는 없었다. 염색온도가 낮은 50°C의 경우에는 염색시간이 150분 정도로 길어도 손상의 정도가 심하지 않았으나, 60°C에서 염색한 모발은 60분 정도만 염색해도 모발의 스케일 층이 상당히 심하게 문드러져 있는 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 염색시간보다는 염색온도가 높을수록 손상 정도가 매우 심하다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

산성염료로 모발을 염색할 때 염색성을 향상시키기 위하여 염색보조제로서 용매(벤질 알콜 및

n-propyl alcohol) 및 계면활성제를 첨가하여 염색하는 경우에 각종 조건(염색시간, pH 등)에 따른 염색성을 검토하고, 염색된 모발의 제반 물리적 성질변화를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 방향족 알콜인 벤질 알콜을 첨가하여 염색하는 경우에 높은 염착량을 나타내며, 이와같은 효과는 낮은 염색온도에서 더욱 확실히 나타난다.
- 2) 음이온 계면활성제를 첨가하여 염색할 때는 위와 같은 효과가 없어진다.
- 3) 벤질 알콜을 첨가하여 염색하는 경우에 염색모발의 보습성이 증가하고, 단백질 유출성이 감소한다. 이와같은 보습성과 단백질 유출성의 결과는 벤질 알콜을 첨가하여 염색하는 경우에 모발의 손상이 적다는 것을 의미한다.
- 4) 모발의 손상정도를 주사전자현미경으로 관찰할 때 벤질 알콜의 첨가여부에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며, 모발의 손상은 염색시간보다는 염색온도에 크게 영향을 받는다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 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).
2. F. L. C. Baranyovits D. Sc., Cochineal Carmine: An Ancient Dye with a Modern Role, *Endeavour*, **2**(2), 85-92(1978).
3. H. Y. Yang, M. H. Jang, S. M. Kim, and C. N. Choi, Effect of Solvent in Human Hair Dyeing with Natural Dye(I), *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers and Finishers)*, **21**(2), 22-28(2009).
4. Gabriela M. Wis-Surel, Some Challengers in Modern Hair Colour Formulations, *International Journal of Cosmetic Science*, **21**, 327-340(1999).
5. G. H. Rauscher, D. Shore, and D. P. Sandler, Hair Dye use and Risk of Adult Acute Leukemia, *Am. J. Epidemiol.*, **160**(1), 19-25(2004).

6. M. Gago-Dominguez, J. E. Castelao, J. M. Yuan, M. C. Yu, and R. K. Ross, Use of Permanent Hair Dyes and Bladder-cancer Risk, *Int. J. Cancer*, **91**, 575-579(2001).
7. A. S. Andrew, A. R. Schned, J. A. Heaney, and M. R. Karagas, Bladder Cancer Risk and Personal Hair Dye Use, *Int. J. Cancer*, **109**, 581-586(2004).
8. L. S. Cook, K. E. Malone, J. R. Daling, L. F. Voigt, and N. S. Weiss, Hair Product Use and the Risk of Breast Cancer in Young Women, *Cancer Causes and Control*, **10**(6), 551-559(1999).
9. S. S. Chang, H. R. Song, and Y. I. Kim, Permanent Wave Efficacy and Hair Damage by Permanent Wave Lotion Containing Absorption Enhancer, *Journal of Cosmetics and Public Health*, **2**(3), 163-167(2006).
10. D. M. Lewis ed., "Wool Dyeing", Society of Dyers and Colorists, pp.104-106, 1992.
11. C. L. Bird and W. S. Boston, "The Theory of Coloration of Textiles", Dyers Company Publications Trust, pp.86-90, 1975.
12. E. J. Ryu, "Trichology", Kwangmoonkag, Seoul, p.89, pp.241-249, 2002.