

파라-페닐렌디아민이 함유된 酸化形 永久染毛제의
物理化學的 特性評價에 關한 研究

河炳助 · 全東源* · 金京善**

서울保健大學 뷰티아트科 教授, 梨花女子大學校 衣類織物學科 教授*
梨花女子大學校 衣類織物學科 博士過程**

A Study on the Physico-Chemical Property Evaluation
of Oxidative Permanent Hair Color Products
Containing p-Phenylene Diamine

Ha, Byung-Jo · Jeon, Dong-Won* · Kim, Kyung-Sun**

Prof., Dept. of Beauty Arts, Seoul Health Collage
Prof., Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University*
Dr. course., Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University**

Abstract

Oxidative hair color is currently widely used because of its beautiful light color and good dyeability. In this study, hair color, oxidative agents, and dye intermediate were reacted. Modifier, which changes color with various hue, and alkaline agent, which opens the cuticle of hair fiber and enhances the dyeing reaction, were added. For gel formation, isocetyl alcohol was used as solvent in preparing three kinds of permanent oxidative hair color. Physiochemical study of prepared permanent oxidative hair color was done for basic information acquisition. Acid perspiration test, pH measurement both at room temperature and at high temperature, drop movement test, dyeability efficiency upon the amount of hydrogen peroxide added, and humidity fastness were studied. Shampoo fastness and light fastness of prepared permanent oxidative hair color dyed hair sample were also investigated. All three kinds of hair color prepared showed good properties overall, however, dyed hair sample became reddish upon shampoo fastness and lightfastness tests.

Key Words : oxidative permanent hair color(산화형 영구염모제), fastness(견뢰도), color(색상)

I. 서론

영구염모제(Permanent Hair Color)는 식물성 염모제, 금속성 염모제, 산화형 염모제 등으로 구분되고 있다. 식물성 염모제는 헤나(henna), 카모마일(chamomile) 등을 이용한 것으로 염색효과가 낮고, 본래의 모발색상보다 밝게 염색하는 것이 어렵다. 금속성 염모제는 주로 납이나 은 화합물들이 사용되고 있는데, 이는 납이나 은이 산화될 때 검게 변하는 원리를 이용한 것이다. 금속성 염모제는 인체독성이 우려되고 있다. 반면 산화형 염모제는 염색효과가 상대적으로 우수하고 또한 밝은 색상으로도 염색이 가능하기 때문에 오늘날 가장 널리 사용되고 있다.

영구염모제는 1863년 독일의 호프만(Hofmann)에 의해 p-페닐렌디아민(P-PDA)이 개발되면서 가능하게 되었다¹⁾. 산화형 염모제는 1제인 염모제와 2제인 산화제로 구성되어 있다. 모발을 염색할 때에는 먼저 1제와 2제를 섞고 염색하고자 하는 부위에 바른 후 30분 정도 방치한다. 방치 시간 동안 원래의 모발색상이 사라지는 탈색반응이 진행된다. 이와 동시에 탈색된 부위에 염료중간체의 산화반응이 일어나 새로운 색상이 발현되는 것이다²⁾. 염료중간체란 색소가 형성되기 전의 상태로서 분자량이 작은 물질로 전구체라고도 한다³⁾. 이러한 염료 전구체는 대개 벤젠의 파라(para) 치환체가 많으며, 그 예로는 p-페닐렌디아민 외에 p-톨루엔디아민, p-아미노페놀 등이 있다. 염료중간체로는 또한 벤젠의 메타(meta) 치환체가 많으며, 그 예로는 m-아미노페놀, m-페닐렌디아민, 레조르시놀 등이 있으며 3~6개 혹은 그 이상의 원료를 함유하는 것이 많다.⁴⁾

별도로 염료중간체와 반응하여 색상을 다양하게 변화시키는 물질을 염료수정제(dye modifier) 또는 커플러(coupler)라고 부른다. 영구염모제에는 이외에도 염료중간체와 염료수정제의 모발내부로의 침투를 촉진하기 위해 큐티클 층을 열어 줄 수 있는 알칼리제를 첨가하기도 한다⁵⁾. 알칼리제는 색소형성 반응을 촉진하는 작용과 함께 산화제와 멜라닌과의 반응을 촉진시켜 탈색이 잘

일어나도록 한다.

이외에도 영구염모제 1제의 주요 성분으로는 2제인 산화제와 혼합을 할 때 겔의 형성을 용이하게 하기 위해서 고급지방산인 이소세틸 알코올 등이 사용되고 있다. 염료중간체와 염료수정제의 용해를 촉진하기 위해서 이소프로필 알코올이나 에틸알코올과 같은 용매가 배합되고 있다.

최근 국내 화장품회사에서는 염색 인구의 증가에 따라 각종 염모제를 선보이고 있다. 그러나 아직까지 염색에 대한 체계적인 연구논문은 거의 발표된 바 없었다. 따라서 본 연구에서는 산화형 영구염모제에 대한 기초연구로서 물리화학적 특성평가와 염색결과에 관하여 고찰하고자 한다.

II. 실험 및 방법

1. 시료 및 시약

1) 모발시료

탈색 및 염색에 사용된 모발시료는 중국산으로 20~40대 여성의 버진헤어(virgin hair)를 사용하였다.

2) 염모제 및 산화제의 제조

염료중간체로 p-페닐렌디아민, p-톨루엔디아민 설페이트, p-아미노페놀, p-아미노디페닐아민, α -나프톨, 2-메틸레조시놀, p-아미노-o-크레졸, m-페닐렌디아민, 4-아미노-2-니트로페놀은 미국 로웬스타인(Lowenstein)사, 염료수정제로 m-아미노페놀과 레조시놀은 미국 시그마(Sigma)사의 것을 사용하여 염모제를 제조하였다. 산화제는 과산화수소수(35%, 동양화학)를 사용하여 적정 농도로 조절하여 사용하였다. 과산화수소의 희석은 금속이온의 영향을 배제하기 위해 이온교환수를 사용하였다. 1제의 염료처방은 색상별로 <Table 1>에 제시되고 있는 비율에 준하였고 기

제처방은 <Table 2>와 같다. 2제인 산화제는 <Table 3>에 제시되고 있는 비율에 따라 제조하여 사용하였다.⁶⁾

<Table 1> Prescriptions of dyes (Unit : g)

Ingredient \ Color	Bright Brown	Yellowish Brown	Natural Brown
p-Phenylenediamine	0.2	0.5	0.5
o-Aminophenol	-	-	-
p-Aminophenol	-	0.5	-
nitro-PPDA	-	0.5	-
p-Toluenediamine · HCl	-	1.2	-
m-Aminophenol	0.04	0.15	0.1
Resorcinol	0.2	0.08	0.5
2,4-Diaminoanisol sulfate	-	0.06	-
m-Phenylenediamine	-	-	0.01
EDTA-2Na	0.2	0.2	0.2
Sodium sulfate	0.3	0.3	0.3
L-Ascorbic acid(28%)	0.2	0.2	0.2
Ammonium hydroxide	q. s	q. s	q. s
Total amount	1.14	3.69	1.8

<Table 2> Prescription of carrier

Ingredient	Content(g)
Distilled water	25.5
Oleic acid	15.0
Ammonium hydroxide(28%)	8.5
iso-Propyl alcohol	8.0
Nonoxynol-4	12.0
Isocetyl alcohol	3.0
Carbitol	4.0
Propylene glycol	5.0
Glycerine	10.0
Laureth-4	6.0
TEA Lauryl sulfate	3.0
Total	100.0

<Table 3> Oxidizing agent

Ingredient	Content(g)
Hydrogen peroxide(7%)	17.1
Phenacetin	0.05
Phosphoric acid	q. s
Water	to 100

(Oxidizing agent was adjusted with phosphoric acid)

<Table 4> Prescription of artificial acid perspiration

Ingredient	Content(g)
Sodium chloride	10.00
Lactic acid (85%)	1.00
Disodium hydrogen phosphate	1.00
Histidine · HCl	0.25
Distilled water	to 100

<Table 5> Prescription of shampoo

Ingredient	Content(g)
Sodium lauryl sulfate	4.0
Dimethyl laurylamine oxide	8.0
Lauric diethanol amide	1.0
Hexylene glycol	2.0
Polyoxyethylene sorbitan monolaurate	1.0
Distilled water	to 100

3) 인공 땀액 제조

땀 견뢰성을 평가하기 위하여 인공 산성 땀액을 <Table 4>와 같이 조제하여 사용하였다.

4) 샴푸 제조

샴푸에 의한 세정견뢰도를 평가하기 위해 <Table 5> 와 같이 조제하여 사용하였다.

2. 실험방법

산화형 영구염모제의 세 가지 색상에 대한 물리학적 특성 평가를 위해 염모제에 대해서 실온에서와 고온 경시(經時)후 pH 측정, 점도에 의한 경사면에서 이동거리 측정(Drop movement)을 하였다. 염색모발에 대해서는 샴푸에 의한 세정견뢰도(Shampoo fastness), 일광견뢰도(Light fastness), 과산화수소의 함량변화에 따른 염색효과 비교, 산성 땀액에서 염색견뢰도(Acid perspiration

fastness), 습도에서의 염색견뢰도(Humidity fastness) 를 측정하였다.

1) 실온에서와 고온 경시(經時)후 pH 측정

조제한 염모제 일부를 비이커에 덜어내어 pH를 측정하였다. 고온 경시란 실온에서 3개월경과 후 측정된 것과 동일한 결과를 볼 수 있는 조건(45℃, 3주일, oven)으로 관찰한 결과로서 경시 전의 실온품과 비교하였다.

2) Drop Movement Test

어프리케이션에 60g의 산화제와 동량의 염모제를 넣고 마개를 닫은 후 용기를 상하로 뒤집어가며 5회 흔들어 주었다. 어프리케이션에 들어 있는 염모제의 정도는 Brookfield 점도계(rpm12, spindle No.4)를 사용하여 1분간 회전 후 측정하였다. 점도를 조절한 염모제 0.3g을 취하여 67.5° 경사진 유리판의 상단부에 적하시킨 후 5분이 경과한 뒤 이동한 거리를 측정하였다. 30분이 경과하면 흘러내린 거리를 측정하여 기록하였다.

3) Shampoo Fastness Test

염색된 모발시료를 증류수에 적신 후 샴푸를 떨어뜨려 솔로 20회 문지르고 5분간 세척하였다. 동일한 방법으로 5회 실시하고 실시 전과 실시 후의 색상변화를 색차계(chromameter CR-200, 일본 미놀타사)로 측정하였다.

4) Light Fastness Test

염색된 모발시료를 8월 중순경 맑은 날에 5일간 직사광선이 닿는 옥상 위에 그대로 걸어 놓은 후 색상변화를 색차계를 이용하여 관찰하였다.

5) 과산화수소의 함량변화에 따른 염색효과

이온교환수로 과산화수소(동양화학, 35%)의 최

종 농도가 각각 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35% 되도록 조절하여 사용하였다. 과산화수소는 제2제로서 모발에 도포 후 탈색반응을 진행시키게 한다. 이와 동시에 탈색된 부위에 염료중간체의 산화반응이 이어나 새로운 색상이 발현되는 것이다. 제1제와 제2제를 혼합한 염모제로 모발을 염색하고 과산화수소의 농도에 따른 각 시료의 염색효과를 색차로서 측정하였다.

6) Acid Perspiration Fastness Test

땀 견뢰도는 조제된 인공산성 땀액의 액성을 pH3.2로 조절하고, 55℃에서 5시간 동안 모발을 침지하여 색상변화와 탈색의 정도를 색차계를 이용하여 확인하였다.

7) Humidity Fastness Test

Humidity Fastness는 90℃ steam bath에 염색 모발 시료를 1시간 동안 매달아 두었다가 전후 색상을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 실온에서와 고온 경시(經時)후 pH 측정

pH 변화는 염료의 일정기간 보관 시 변색이나 성능의 변화와 관련된 중요한 요소로서 염료의 안정성과 밀접한 관련이 있다. 본 연구에서는 3개월 경과 후와 동일한 결과를 볼 수 있는 조건(45℃, 3주일)으로 관찰한 결과를 <Table 6>에 제시하였다. 자연갈색 염료에서는 pH가 0.15 정도로 저하되고 있는데 변화의 폭이 가장 작다고 볼 수 있다. 황갈색 염료의 경우는 pH가 0.66 정도 상승되고 있다. 이는 염료에 배합된 방향족 아민 유도체들이 일부 가수분해 되면서 pH 상승을 초래한 것으로 추정된다. 반면, 밝은 밤색의 경우 pH가 1.19 정도 저하되고 있는데 이는 경시에

<Table 6> pH Changes of oxidative permanent hair color products in room temperature and after the elapse of time

Condition \ Color	Bright Brown	Yellowish Brown	Natural Brown
room temperature	11.63	10.95	10.36
after the elapse of time (45°C, 3 weeks)	10.44	11.61	10.21

* pH values were measured within one minute after mixing color products and hydrogen peroxide.

<Table 7> Result of Drop-Movement Test*

(Unit: cm)

Condition \ Color		Bright Brown	Yellowish Brown	Natural Brown
room temperature	Length after 5Min.	1.6	1.5	1.6
	Length after 30Min.	1.8	2.0	2.2
after the elapse of time	Length after 5Min.	1.7	1.8	1.5
	Length after 30Min.	2.1	2.0	1.8

* After the elapse of time : 45°C, 3 weeks

* Average values of 3 replications.

따른 암모니아의 휘발에 의해 pH 변화가 심하게 나타난 것으로 사료된다.

2. Drop-Movement

염료의 일정한 점도유지는 중요한 염색 factor로서 모발염색 시 도포한 염모제가 흐르지 않아야 할 뿐 아니라 일정기간 동안 보관 후에도 점도 변화가 없어야 한다. 이에 대한 실험으로 실온에서의 결과와 경시 후의 결과를 비교하여 <Table 7>에 제시하였다. 실온에서의 이동거리는 1.5~2.2cm 이었고 경시 후 이동거리는 1.5~ 2.1cm로 나타나 경시 후 점도의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. drop 후 5분경과 시의 경시 전과 후를 비교해 보면 이동거리가 각각 1.5~1.6cm, 1.5~ 1.7cm이다. 30분경과 후의 변화는 1.8~2.2cm에서 1.8~2.1cm로서 모든 조건에서의 점도 변화의 정도가 0.4cm 이하로 우수한 결과를 보였다.

3. Shampoo Fastness

샴푸에 의한 세정견뢰도 측정에서는 염색된 모발시료를 증류수에 적신 후 샴푸를 떨어뜨려 솔로 20회 문지르고 5분간 세척하였다. 동일한 방법으로 5회 실시한 후 자연 건조하였다. 세정 전과 후를 색차계로 측정하여 그 결과를 <Table 8>에 제시하였다.

색차계로 측정된 값은 CIELAB에서 규정한 한터식표색계에 의한 L*, a*, b*로 표시하였다. 여기에서 L*값은 흑을 0으로 하고 백을 100으로 하여 표시한 값이다. a*값은 +이면 적색, -이면 녹색을 나타내며, b*값은 +이면 황색, -이면 청색을 나타낸다. a*, b*값 모두 0이면 회색을 나타내며, ΔE값은 미처리시료와 처리시료간의 색차로서 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta E = \{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2\}^{1/2}$$

<Table 8> Change of hair color according to shampoo treatment

Hunter color system \ Color	Bright Brown		Yellowish Brown		Natural Brown	
	before	after	before	after	before	after
L*	63.3	69.8	44.6	53.8	35.9	42.3
a*	10.4	16.0	8.5	12.7	7.1	10.6
b*	7.7	7.6	9.7	10.7	10.1	12.0
ΔE	-	8.6	-	10.2	-	7.5

<Table 9> Change of hair color according to daylight exposure

Hunter color system \ Color	Bright Brown		Yellowish Brown		Natural Brown	
	before	after	before	after	before	after
L*	63.3	67.4	44.6	45.6	35.9	40.9
a*	10.4	16.2	8.5	11.6	7.1	10.7
b*	7.7	6.4	9.7	8.7	10.1	9.4
ΔE	-	8.2	-	3.4	-	6.2

샴푸 후에 L*값의 상승 폭이 커져서(6.5~9.2) 명도가 높아졌음을 알 수 있다. a*값의 상승폭은 3.5~6 범위로 측정되어 붉은 색상이 증가하는 경향을 보여주고 있다. b*값의 변화는 0.1~1.9로서 상대적으로 크지 않다고 볼 수 있다. 샴푸세정에 의한 색상변화는 붉은 색상이 증가하면서 명도가 높아지는 것으로 보아 탈색이 진행되고 있음을 알 수 있다. 자연갈색이 가장 우수한 결과를 보였고 다음으로 밝은밤색, 황갈색 순으로 우수하게 나타났다.

4. Light Fastness

염색된 모발시료의 일광 조사에 의한 색상 변화를 <Table 9>에 제시하였다. 색상의 변화를 살펴보면 대체적으로 L*값이 상승(1.0~6.2)하여 색상이 열어지고 있다. a*값은 약간 상승하여 reddish해 지고 있으며 밝은 밤색의 변화가 가장 크다(5.8 상승). b*값은 큰 변화가 없다(0.7~1.0 상승). 따라서 명도가 높아지면서 약간 붉어지는

경향을 보인다고 할 수 있다. 일광에 대한 견뢰도를 염료별로 살펴보면 황갈색이 변화의 폭이 가장 작아 우수하게 나타났고 다음으로 자연갈색, 밝은 밤색의 순으로 우수한 결과를 보여주고 있다.

5. 과산화수소의 함량변화에 따른 염색효과 비교

자연 갈색 염료처방으로 실험하였다. 5% 농도에서 염색효과가 가장 우수하였고 15% 이상의 농도에서는 염색효과가 저하되고 있으며 오히려 탈색이 증가되고 있음이 발견된다. 이는 과산화수소 자체에 의한 탈색 증가와 더불어 반응에 의해 생성된 색소를 여분의 과산화수소가 오히려 파괴하기 때문으로 생각할 수 있다.

6. Acid Perspiration Fastness

실온 보관 염모제와 45℃에서 3주간 경시된 시료에 대해 산성견뢰도 시험을 실시한 결과는

<Table 10> Change of hair color with acid perspiration treatment

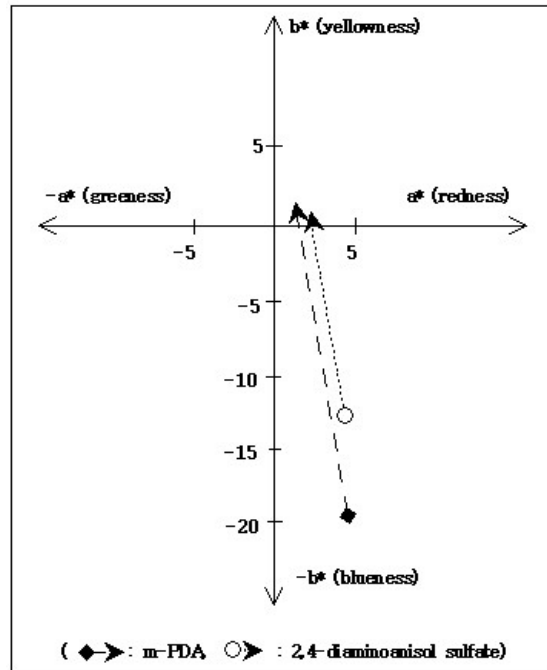
Hunter color system	Color	Bright Brown		Yellowish Brown		Natural Brown	
		before	after	before	after	before	after
L*		63.3	68.4	44.6	47.7	35.9	38.1
a*		10.4	12.6	8.5	12.2	7.1	10.2
b*		7.7	14.9	9.7	12.6	10.1	11.7
ΔE		-	9.1	-	5.6	-	4.1

<Table 10>에 제시되는 바와 같이 대체로 우수한 것으로 나타났다. 경시 후에는 a*값과 b*값이 증가하여 더욱 reddish해 지고 yellowish한 경향을 나타내고 있다. 밝은 밤색의 경우 특히 b*값의 증가가 7.2로 가장 크게 나타나고, ΔE값은 9.1로서 색상변화가 가장 큰 것으로 나타났다. 황갈색과 자연 갈색 염모제도 경시 후 색차가 5.6과 4.1로서 눈으로 색차를 확인할 수 있을 정도의 변화를 보였다. 자연 갈색염료로 염색한 시료가 상대적으로 변색의 폭이 작아 우수한 결과를 보였으며 색상의 차이는 크지 않았다.

7. Humidity Fastness with P-PDA

대표적인 blue 커플러인 2,4-디아미노아니솔 설페이트와 m-페닐렌디아민의 습도 견뢰도를 비교하기 위하여 p-페닐렌디아민 0.5g과 2,4-디아미노아니솔 설페이트 0.06g을 기체에 녹여 염색 실험을 실시하였다. 동일한 조건에서 p-페닐렌디아민 0.5g과 m-페닐렌디아민 0.01g을 기체에 녹인 후 측정하여 비교하였다.

실험결과 <Figure 1>과 같이 m-페닐렌디아민의 경우 2,4-디아미노아니솔 설페이트에 비해 색상의 변화가 심하게 나타났는데, 특히 b*값이 상승하는 결과를 보였다.



<Figure 1> Humidity Fastness with P-PDA

IV. 결론

산화형 영구염모제에 대한 특성평가를 위해 파라-페닐렌디아민이 함유된 산화형 영구염모제를 제조하고, 모발을 염색하였다. 물리화학적 변화와 안정성을 알아보기 위해 다양한 방법으로 시험하고 결과를 비교, 평가하였다. 염모제에 대해서 실

온에서와 고온 경시후 pH측정, 점도에 의한 경사면에서 이동거리 측정(Drop movement)을 하였다. 염색모발에 대해서는 샴푸에 의한 세정견뢰도(Shampoo fastness), 일광견뢰도(Light fastness), 과산화수소의 함량변화에 따른 염색효과 비교, 산성 땀액에서 염색견뢰도(Acid perspiration fastness), 습도견뢰도(Humidity fastness)를 시험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 실온 보관 염모제와 45℃에서 3주간 경시된 시료에 대해 산성 견뢰성 시험을 실시한 결과 자연 갈색 염모제가 가장 우수하였다.

2. 산화형 염모제 실온품과 고온 경시 후 제품의 pH 변화를 측정한 결과 자연 갈색과 황갈색 염모제 처방은 pH 변동 폭이 작아 우수한 결과를 보여주고 있으며 밝은 밤색 처방은 pH가 저하된 결과를 보이고 있다.

3. Drop-Movement Test 결과 실온품과 경시 후 제품 모두 2.2cm 미만의 drop movement 값을 보여주고 있어 우수한 것으로 평가된다.

4. Shampoo Fastness Test 결과 색상의 변화는 a*값과 L*값이 증가되고 있다. 이는 붉은 정도가 증가하면서 명도가 높아져 샴푸에 의해 탈색과 색상의 변화가 이루어짐을 알 수 있다.

5. Light Fastness Test 결과 L*값과 a*값이 상승하여 약간의 퇴색과 더불어 붉은 정도가 증가하고 있다. 반면 b*값은 약간 감소하여 노란 정도가 줄어드는 경향을 나타내고 있다. 황갈색 염모제는 ΔE가 3.4로서 자연 갈색(6.2), 밝은 밤색(8.2)보다 우수한 결과를 보였다.

6. 과산화수소의 함량변화에 따른 염색효과는 5% 범위에서 염색효과가 가장 우수하였고 15% 이상의 농도에서는 염색효과가 저하되면서 오히려 탈색이 촉진되고 있음이 관찰된다. 이는 과산화수소에 의한 탈색 증가와 반응에 의하여 생성된 색소를 과잉의 과산화수소가 오히려 파괴하기 때문으로 생각된다.

7. Humidity Fastness 실험결과 m-페닐렌디아민의 경우 2,4-디아미노아니솔 설페이트에 비해

색상의 변화가 심하게 나타났는데, 특히 b*값이 상승하는 결과를 보이고 있다.

세 종류의 염모제 가운데 자연 갈색이 가장 우수한 특성을 보이는 것으로 평가되었다. 그러나 모든 염모제의 샴푸견뢰도와 일광견뢰도에서 색상이 열어지면서 붉은 정도가 증가하는 결과를 보여주고 있어 향후 이를 개선하고자 하는 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) 하병조(2001), “미용생화학”, 형설출판사. p104
- 2) Kass, G. S., and Hoehm., L.(1961), “Color reactions of oxidative dye intermediates”, *J. Soc. Cosm. Chem.*, 12, p146
- 3) Tucker, Harold H.(1968), “hair Coloring with oxidative dye intermediates”, *J. Soc. Cosm. Chem.*, 19, p361
- 4) Navarre, M. G.(1974), “*The Chemistry and Manufacture of Cosmetic*”, Continental Press, Orlando(Florida), Chapter 45, p45
- 5) Powitt. A. H.(2002), “*Hair Structure and Chemistry Simplified*”. Milady: New York. p59
- 6) 하병조(1999), “*화장품학*”, 수문사, p250
- 7) Brody, Frederick, and Burns, Margaret S.(1968), “Studies concerning the reactions of oxidative dye intermediates”, *J. Soc. Cosm. Chem.*, 19, p361
- 8) Sagarin, E.(1957), “*Cosmetics Science and Technology*”, Interscience Pubs., Inc., New York, p481

(2005년 6월 15일 접수, 2005년 8월 18일 채택)