

## 모발 수분 함량 평가를 위한 가열 온도와 기준 수분 정량 조건 연구

송 상 훈 · 주 장 호 · 박 현 섭 · 손 성 길 · 강 내 규<sup>†</sup>

LG생활건강기술연구원

(2023년 12월 12일 접수, 2024년 1월 16일 수정, 2024년 2월 29일 채택)

### Study of Heating Temperature and Quantification Conditions of Standard Water for Evaluating Hair Water Content

Sang-Hun Song, Jangho Joo, Hyun Sub Park, Seong Kil Son, and Nae-Gyu Kang<sup>†</sup>

LG Household & Health Care Ltd., LG Science Park, 70 Magokjungang10ro, Gagnseo-gu, Seoul 07795, Korea  
(Received December 12, 2023; Revised January 16, 2024; Accepted February 29, 2024)

**요약:** 최근에 모발 케어 화장품 효능으로서 모발 보습 효과를 소구하려는 시도가 있지만 아직까지 모발 수분 추출을 어떤 온도에서 진행해야 하는지 평가법이 정해져 있지 않아 공인된 인체시험 평가가 없는 실정이다. 모발 수분 정량평가법을 확립하기 위해서 본 연구는 진행되었다. 모발 수분의 거동 패턴을 확인하기 위해 할로젠 수분 분석기로 온도를 다르게 하여 모발에 열을 가할 경우 수분 검출량은 가열 온도가 증가하면 계속 늘어나는 것을 확인하였다. 시차주사열량계로 모발의 흡열 반응 에너지를 평가한 결과 75 °C 부근에서 급격한 흡열 반응이 일어나는 특이한 현상을 관찰하였다. 인종별로 다른 모발에서도 이 현상은 관찰되었다. 모발 큐티클 장벽을 산화, 열로 손상시킨 모발에서는 급격히 상승하는 이 흡열 반응 온도가 조금 더 높은 77 °C에서 일어났고, 이 모발을 극성오일 또는, 컨디셔닝 폴리머나 케라틴 단백질로 도포한 경우에는 73 °C에서 관찰되었다. 이 반응이 모발 표면에서 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해서 원자현미경으로 마찰력을 관찰한 결과 75 °C 보다 높은 온도에서 가열할 때 큐티클 마찰력이 상승하고 그보다 높은 90 °C에서는 변화가 없는 것을 관찰하였다. 마침내 75 °C 근처가 모발에 결합된 수분 분자의 탈착이 본격적으로 일어나는 임계온도임을 결론내렸다. 이를 통해 모발 수분을 검출해서 정량화하기 위한 조건으로 75 °C가 가열온도로 최적합하고 이 때 검출된 수분량 10% 가량이 모발 케어 화장품 처리 전과 후를 비교할 수 있는 모발 수분 정량 기준값이 될 수 있음을 제시하였다.

**Abstract:** Recently, there have been attempts to claim the hair moisturizing effect for a hair care product, however there has not yet been an official evaluation method because heating temperature for hair has not been established. This study was conducted to establish a quantitative evaluation for hair water content. In order to observe the behavior of water inside hair, heat was applied to hair with various temperatures using thermogravimetric dry residue. As the heating temperature increased, the amount of moisture released from the hair increased. As a result of evaluating hair using a differential scanning calorimeter (DSC), a unique phenomenon in which a rapid endothermic reaction occurs around 75 °C was observed. This phenomenon was also observed in different ethnic hair. In hair that damaged the hair cuticle barrier with oxidation and heat, this rapidly rising endothermic reaction temperature occurred at 77 °C, which was slightly higher, and 73 °C was observed when this hair was applied with polar oil, conditioning polymer, or keratin protein. To determine how this reaction affects the hair surface, friction test was performed using an atomic force microscope. When heated above 75 °C, cuticle friction increased, however when heated above 90 °C, there was no change in hair cuticle friction. Finally, it was confirmed that around 75 °C is the critical temperature at which desorption of water bound to the hair occurs.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: ngkang@lghnh.com)  
call: 02-6980-1533

It is suggested that a heating temperature of 75 °C is the optimal temperature for detecting and quantifying the moisture content of hair, and that approximately 10% detected at 75 °C can be a standard value for hair moisture content.

**Keywords:** water content, hair, hair moisture, moisture quantification

## 1. 서 론

피부 화장품의 주요 소구 기능은 피부 장벽 보호를 통해 피부 수분을 보호하는 것인데, 근래에 모발에서도 수분에 대한 관심이 높아지고 있다[1,2]. 모발 스타일을 아름답게 하기 위해서 처리하는 산화제, 자외선, 열 등은 모발 내 수분 거동의 변화를 일으키고, 이것은 모발 단백질 소실을 야기한다[3,4]. 모발 큐티클 장벽이 약화되면 외부 수분이 모발 내로 침투해서 모발 내부 수분량의 변화로 이어지고 모발의 정발성이 떨어지거나 프리즈되는 현상이 나타난다[5]. 이처럼 모발 건강과 스타일링에 있어서 모발의 수분은 매우 중요한 구성 요소이다.

모발은 모발 중량의 65 ~ 95%를 차지하는 단백질과 나머지 지질과 수분으로 이루어져 있다[3]. 모발의 수분은 모발 내부 단백질들과 수소 결합을 형성하는 속수분 또는 결합 수분과 비결합되어 있는 겉수분 또는 비결합 수분으로 나뉜다고 많은 문헌들에서 이 두 수분을 구분하고 있다[1,6,7]. 이 겉수분과 속수분의 구분은 *thermogravimetric analyzers* (TGA, 열중량 분석기) 또는 *halogen moisture analyzer* (할로젠 수분 분석기)를 사용해서 모발을 가열하는 온도가 60 °C 정도 일 때 나오는 수분을 비결합수분, 검출 온도가 180 °C로 높이고 더 많이 나오는 양을 결합수분, 또는 총수분으로 분류하고 있다.

겉수분과 속수분의 의미에 관해서는 아직 의견이 분분하고 둘의 구분을 명확하게 설명하는 문헌은 존재하지 않는다. 둘의 차이는 단지 가열 온도의 차이이지만, 가열 온도 또한 연구마다 정해진 온도가 없는 실정이다. 현재까지 열 에너지가 공급될 때 모발 수분의 거동 패턴을 연구한 사례는 없었다.

모발 수분 함량을 규명하려는 연구는 상당히 많이 있어 왔는데, 문헌들마다 수분의 함량이 다른 결과를 보고하고 있다. 가령, Robbins이 제시하는 모발 수분량은 칼슘클로라이드를 넣은 건조 박스에 모발을 넣어 모발을 탈수시켜 무게를 잰 방법인데 상대습도 50%에서 9.8%라고 보고하고 있다[8]. TGA로 측정한 방법에서는 모발 수분 총량을 14.97%로 소개한다[1]. 반면, 모발을 극다습 조건인 상대습도 82%에 7 일간 두고 할로젠 수분 분석기를 통해 측정한

총수분함량은 4.5%로 다습 조건임에도 보통 연구 결과들에 비해서 상당히 낮은 함량을 보이기도 한다[6]. 모발 손상원 종류에 따라 TGA를 이용하여 모발 수분량을 겉과 속으로 나누어 측정한 결과에 따르면 손상모에서 겉수분은 7%, 속수분은 2%를 보였다. 반면에 무처리, 즉 건강모는 겉수분은 4%, 속수분은 손상모보다 많은 6%를 보였다[7]. 이 경우는 총수분량이 대략 10%를 보인다. 물수착등온기(*water sorption isotherms*)를 이용한 방법에서 히스트로시스루프를 보면 상대습도 50%에서 모발 총수분량은 대략 10%를 나타낸다[9]. 온도 23 °C와 상대 습도 50%에 둔 모발을 105 °C 오븐에서 12 h 건조하여 모발 무게를 측정함으로써 얻은 총수분량은 9.61%로 보고된 바 있다[10]. 탈색모의 경우에는 겉수분 9%, 속수분은 12%로 조사되었다[11]. 잘게 자른 모발을 65% 습도에 12 h 놓아두고 건조시켰을 때는 모발 수분량을 11.6%로 보고하고 있다[12].

화장품 시장에서 보습 효능이 중요하게 소구되므로, 향후 모발 건강을 표현하는데 있어서 모발 수분량이 지표로 활용될 것은 분명하다. 하지만 이처럼 문헌마다 건강한 모발의 수분함량 수치가 5 %에서 15 %까지 다양하게 보고되고 있어 화장품 업계에서 기준을 잡기가 힘든 실정이다. 모발 손상 정도에 따라 모발 수분함량을 추적하는 것은 모발 건강을 평가하는 관점에서 중요한 일이고, 한편으로 국제적으로 통용되는 기준을 잡기 위해서는 인종에 따라서 모발 수분량의 기준을 다르게 잡아야 하는지도 의문점이다. 모발 화장품 효능 실증에 필요한 일임에도 어떤 온도로 평가해야 하는지 업계에 알려져 있지 않아 모발 수분을 평가함에 있어 많은 어려움이 있어 왔다. 본 연구는 이와 같은 문제점들을 해결하기 위해서 모발 수분함량 검출 평가 조건을 정하여 올바른 모발 수분 평가법을 확립하고자 진행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 물질

소듐라우레스설페이트(*sodium lauryl sulfate*, SLES)는 LG 생활건강(Korea)에서 합성한 것이다. 탈색은 웰라 탈색제 품(Blondor, Wella, USA) 제품을 사용하여 1 제 5 min, 2 제

를 각각 20 min 처리한 후 SLES 10%로 세정하였다. 큐티클 장벽을 회복시키는 시도로 사용된 오일은 극성오일 중에 극성도가 높은 TEGOSOFT APM (PPG-3 Myristyl Ether, Evonik, Germany)을 사용하였다. 폴리머는 KCI (Korea)의 폴리쿼터니움-10 중 LR30M을 사용하였다. 케라틴 단백질은 Sigma-aldrich (USA)를 사용하였다.

## 2.2. 모발 처리

동양인 흑모, 백인, 흑인 모발은 해피콜(Korea)에서 구입하였다. 모든 모발은 표면의 지질 및 불순물을 제거하기 위해서 모발 중량 대비 10% SLES 용액으로 45 s 동안 거품을 낸 후 2 min 간 행굼을 2 회 반복하였다. 모발 트레스는 1.25 g으로 제작 후, 본드로 접착하고 이를 동안 자연 건조 시킨 후 윗 부분 1 cm를 잘라 없앤 후, 전체 길이 25 cm 되게 아랫부분을 잘라내었다. 이렇게 제작하여 1 g으로 만든 트레스에 차밍샴푸(LG생활건강, Korea) 1 mL를 투여하여 거품을 문질러 45 s 간 내고 유속 4 mL/s 흐르는 물로 2 min 간 행굼의 과정을 반복 실시하였다. 처리한 모발은 25 °C 상대습도 50%인 항온항습실에 하룻밤 동안 두었고, 모발 간 물성 차이를 보는 실험에서는 상대습도 32%인 조건에 하룻밤 동안 두었다. 열처리의 경우는 모발 트레스를 걸어두고 드라이어를 60 cm 거리로 떨어트린 상태에서 강하게 온풍을 주며 빗질을 10 s에 한번씩 하며 5 min간 처리하였다.

## 2.3. Differential Scanning Calorimeter

모발 내부 구조를 열 공급으로 나오는 흡열 반응으로 이해하기 위해 시차주사열량계, differential scanning calorimeter (DSC, DSC204 F1 Phoenix, Netzsch, Germany)로 평가하였다. 잘게 자른 모발 1 g을 min당 3, 10, 20, 40 °C로 상승시키며 건조 모드로 측정하였다. 열분석기 팬커버는 신코엠앤티(Korea)에서 모델 SML-PE19378을 구입하여 사용하였다. 온도에 의한 산화 반응을 막기 위해 질소 가스로 샘플 용기가 있는 곳을 흘려보내며 실험하였다.

## 2.4. 모발 수분 특성 분석

모발 내부 수분 측정은 할로젠 수분 분석기(hx204, Mettler Toledo, USA)로 평가하였다. 모발을 세정 및 처리 후 항온항습기에 넣어두고 24 h 뒤 꺼내어 모발을 3 mm 이하로 잘게 자른 후 실험접시(HS14522, 고려에이스과학, Korea)에 0.5 g을 넣어 가열하였다.

## 2.5. Atomic Force Microscope 분석

원자현미경, atomic force microscope (AFM)은 XE-100 (Park Systems, Korea)로 팁은 LFM (Nanosensors, USA)를 사용하여 접촉 모드로 평가하였다. 마찰력을 측정하는 스캔 횡축 방향에 걸리는 팁의 힘인 lateral force microscopy (LFM) 값은 5 micron 면적 내부의 값을 20 개 위치로 정해 값을 매긴 후 평균하였다. 스캔과정에서 오일과 일어나는 점착력에 관한 노이즈를 최소화하기 위해서 scan rate를 0.2 Hz로 유지하였다. 모발의 동일한 부분의 변화를 보기 위해서 모발을 교차로 겹친 상태에서 가열한 후 그대로 꺼내어 AFM으로 측정함을 반복하였다.

Roughness 값의 수치화 Rq (root mean square)로 각 구역의 LFM 값 Zn과 평균값 Zm을 2 μm × 2 μm에 있는 표본에서 다음 수식으로 계산하였다.

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - z_m)^2}{N-1}}$$

## 2.6. 통계 처리

할로젠 수분 분석기의 열 에너지 공급 속도에 따른 흡열반응을 관찰할 때 student's t-test을 사용하였다. 등분산 가정 두집단으로 통계처리하여 유의차를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

할로젠 수분 분석기를 이용해서 건강한 모발에 열을 가할 때 일어나는 질량 변화를 알아보았다. Figure 1A에 표기한대로 60 °C에서 145 °C까지 다양하게 온도를 바꾸어 실험하였다. 열을 가한 온도는 단백질에 변성을 가하는 온도값 이하이므로 Figure 1에서 일어난 변화는 모발 수분의 변화를 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 열을 가할 때 일어난 질량 감소는 모발 수분의 유출량과 동일하다고 볼 수 있다. 따라서 세로축을 물 함량으로 표기하였다.

물 함량들은 가온 20 min이 지나면 평행값에 도달하여 더 이상 변하지 않는 것을 알 수 있다. 이 최종 값들을 가온 온도별로 Figure 1B에 그래프로 나타내었다. 가온 온도가 높으면 수분의 소실률, 즉 모발에서 빠져나오는 수분량이 증가하는 것을 알 수 있다. 더군다나 가열 온도가 180 °C로 증가하면 통상적인 급수 커브(exponential curve)에서 벗어나서 급수적으로 값이 증가하는 경향을 보이게 되는데 이는 모발 내부 단백질의 구조적 변화가 일어나서 수소

결합에 영향을 미친 것으로 보인다.

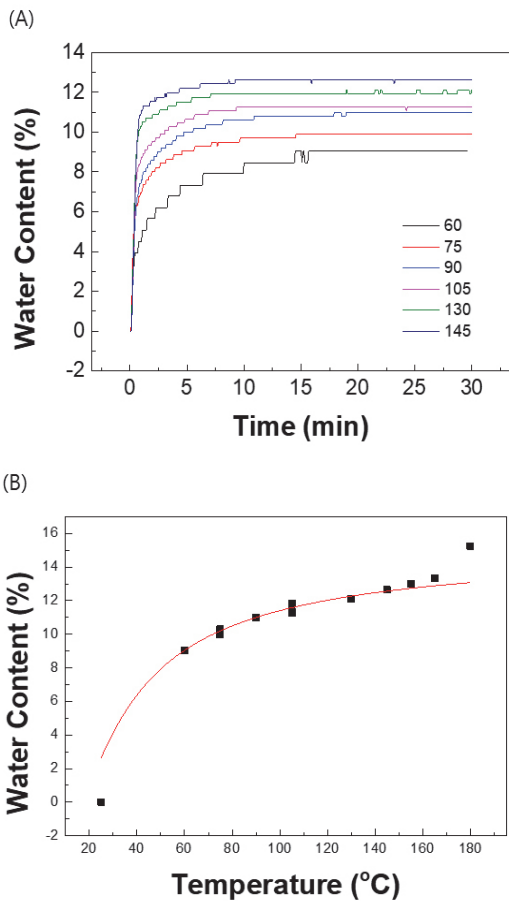
모발의 수분량을 평가하기 위한 통상적인 기준 온도가 정해져 있지 않았다. 이 문제가 수많은 모발 및 두피 관련 인체시험 평가가 존재함에도 불구하고 모발 수분 정량 평가법이 아직 존재하지 않는 이유일 것이다. 이 문제를 해결하기 위해서 모발에 열을 줄 때 내부 수분의 거동 패턴 특성을 관찰했다.

온도에 따른 모발 수분 변화와 거동패턴을 알아보기 위해 DSC를 이용해서 모발 열량 변화를 측정하였다. DSC는 단백질 내부 구조 변화와 상태를 평가할 수 있다. 온도를 올릴 경우 230 ~ 240 °C에서 내부 단백질 구조가 관찰된다. 단백질 헬릭스(helix) 구조의 변성(denaturation)이 일어나면 고온에서 DSC 피크의 온도점이 이동한다. 모발을 상

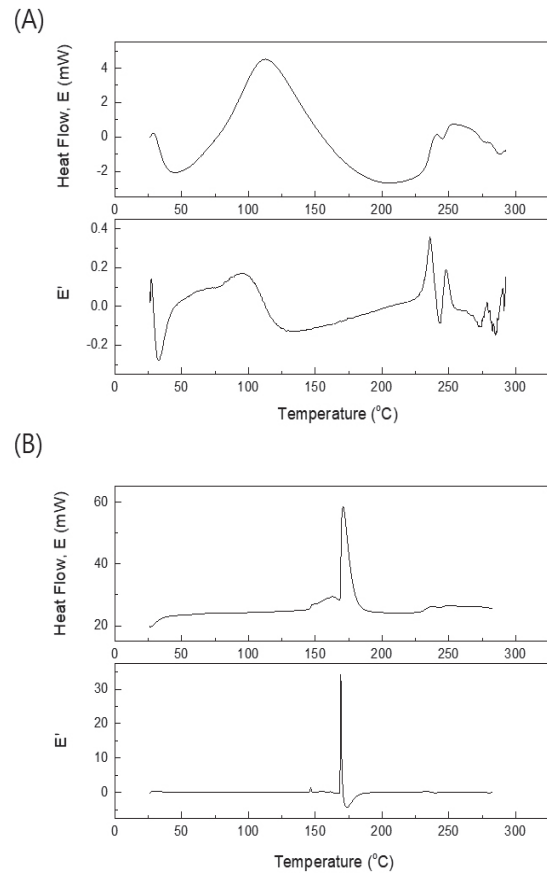
온에서 가열할 때 가장 먼저 반응하는 모발의 구성요소는 수분이다.

Figure 2A에서 보면 모발을 홀이 있는 샘플 용기에 넣고 상온에서 모발에 공급하는 온도를 min당 10 °C로 높일 경우 흡열 반응이 일어나서 열반응 곡선이 생성되었다. 가장 먼저 일어나는 반응이 만드는 분포 곡선은 모발 내부의 수분이 빠져나가면서 일어나는 반응이다. 230 °C 근처에서 관찰되는 피크는 모발 단백질의  $\alpha$ -helix 구조를 반영하는 것이고[13], 250 °C 근처에서 관찰되는 피크는 단백질이 해리됨으로써 나타나는 흡열 반응이다[14].

그런데 흥미롭게도 75 °C 근처부터 흡열반응 피크가 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있다. Figure 2A의 아래 그래프는 온도에 따른 에너지 변화를 조금 더 확실하게 보기



**Figure 1.** Water content for virgin hair upon various heating temperatures. (A) Saturable curve of water content at various heating temperature. (B) Final water content as a function of temperature. Red line is exponential fitting curve.



**Figure 2.** DSC graph measuring the endothermic reaction that occurs while increasing the temperature of the virgin hair ( $v_{\text{heat}}=10$  °C/min). (up) Original spectrum. (bottom) The value obtained by differentiating the original DSC spectrum. (A) When using a open pan. (B) When using a sealed pan.



위해서 동일 DSC 그래프를 온도 상승에 따른 에너지 변화 값을 미분한 값이다. 이 경우 75 °C 근처부터 일어나는 흡열 반응의 급격한 변화를 알아볼 수가 있다. 실제 DSC로 모발을 측정할 많은 그래프들을 보면 이 증가값이 관찰되지 않는 경우도 있으나 미분값을 보면 대체로 이 현상을 쉽게 관찰할 수 있다.

이 변화가 외부의 문제가 아닌 팬 내부에서 일어난 것 이면 모발의 수분 때문이다. 혹시 기기 내부에서 일어나는 자체의 문제인지 검증하기 위해서 Figure 2B와 같이 닫힌 팬을 이용해서 실험하였다. DSC 샘플 용기(팬)는 용기 윗 부분에 구멍이 있는 용기(open pan)와 구멍이 없는 밀폐 용기(sealed pan)로 나뉜다. 밀폐구멍을 사용하는 이유는 내부 압력이 증가하여 폭발할 경우 DSC 용기 내부가 오염되어 기기를 폐기해야 할 위험을 막기 위해서다. 일반적으로 액상이 아닌 모발 같은 고체 시료는 구멍이 있는 용기를 사용한다.

닫힌 팬을 이용해서 75 °C에서도 반응 변화가 일어난다면 75 °C에서 일어나는 변화는 기기 자체에서 멀티 센스의 경계 부분에서 일어나는 민감도 차이 반응으로 볼 수 있다. Figure 2B에서의 미분값과 같이 75 °C에서 변화가 없는 것을 볼 수가 있다. 따라서 Figure 2A에서 관찰된 75 °C의 흡열 반응은 모발 자체 내에서 일어난 수분의 흡열 반응으로 볼 수가 있다.

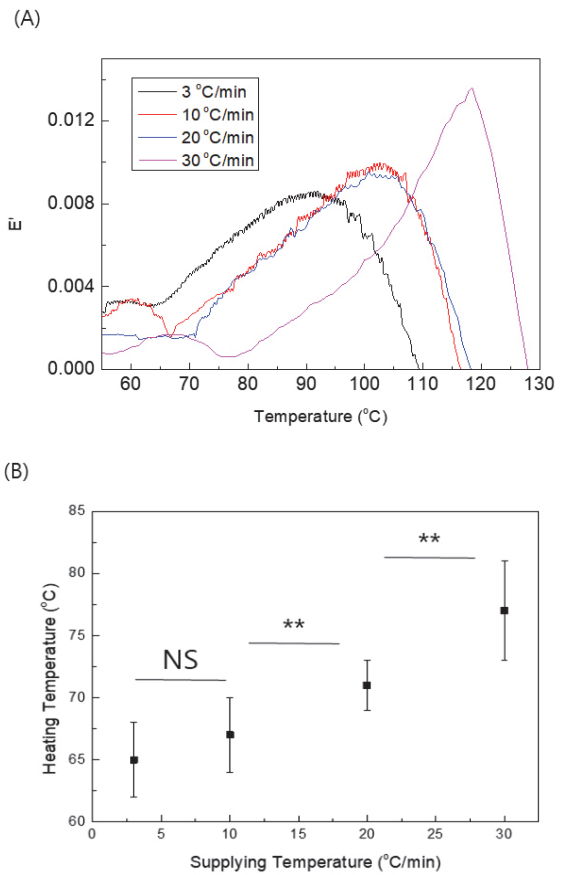
이 반응이 모발 환경의 온도 조건에 따라 달라지는지 관찰하기 위해 모발에 열을 가할 때의 시간당 온도 상승 비율을 min당 3 °C, 10 °C, 20 °C, 그리고 30 °C로 다양하게 공급하여 관찰하였다. 단위 시간당 가하는 온도값이 크면 모발에 도달하는 온도값이 상대적으로 빨리 도착하게 되므로 최대 피크값이 높은 온도에서 생성되게 된다. Min 당 3 °C 일 경우에는 수분 흡열값을 반영하는 첫번째 피크가 65 °C에서 생성되었다. 모발에 열을 min 당 10 °C와 min당 20 °C로 줄 때는 75 °C에서 생성되었고, min당 30 °C로 줄 때에는 보다 더 높은 온도에서 생성되었다. Min 당 10 °C 이상으로 열을 공급할 경우에는 임계 온도값의 통계적 유의차를 보였다.

Figure 3B에서는 갑자기 상승하는 흡열 반응의 온도 시작점을 여러 모발(N = 10)에서 보고 평균화하여 나타낸 값이다. 수분 피크의 값의 급격한 변화는 min 당 공급하는 온도에 따라 다른 것을 알 수 있고 비례관계에 있음을 알 수 있다. 이 값은 65 °C에서 76 °C의 값을 보였다.

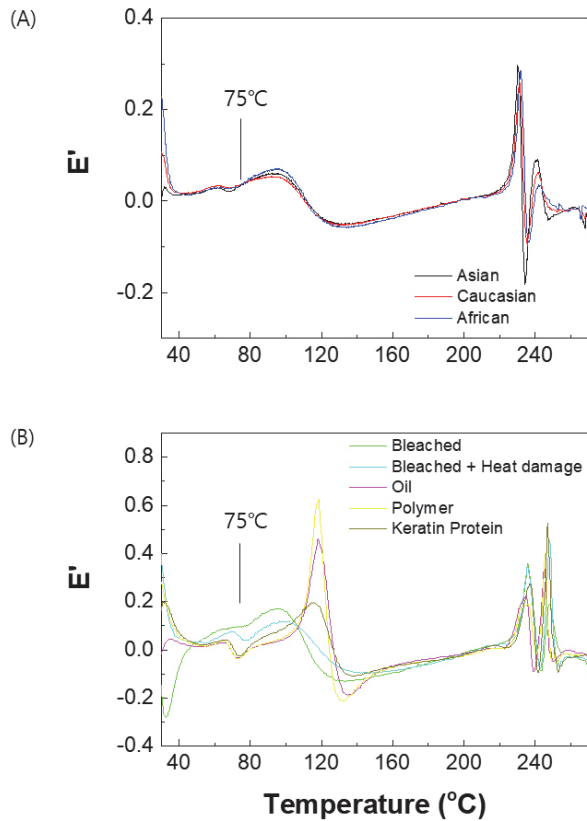
동일 조건으로 열린 팬으로 실험한 다른 DSC의 연구에서

도[12], 팬을 물로 채우고 실험한 경우에도 이 상승 온도를 75 °C 부근에서 관찰할 수 있다[15]. 이 임계 온도는 다양한 인종 모발로 실험한 연구에서도 일치하게 관찰되었다[16].

물리적 특성이 다를 수 있는 다양한 모발들을 준비하여 이들에게도 급격하게 상승하는 반응 온도가 존재하는지 관찰해보았다. Figure 4A에서는 인종별로 다른 모발에서의 DSC 흡열 반응을 min 당 10 °C로 열을 주면서 온도에 따른 에너지 변화값으로 본 미분 값이다. 모발 샘플에 열반응이 일어날 때 min 당 증가하는 온도값이 커지면 흡열 반응이 빠



**Figure 3.** DSC differential values indicated when the temperature at which the hair is heated per min is varied. (A) As the temperature increases, the endothermic reaction increases and the spectrum drops again. (B) Moisture endothermic reaction temperature reacts rapidly depending on the heating temperature per min (N = 10). The lines above the bar graph denote a significant difference (N=10) calculated using Student’s t-test. NS – not significant, \*P<0.05, and \*\*P<0.01.

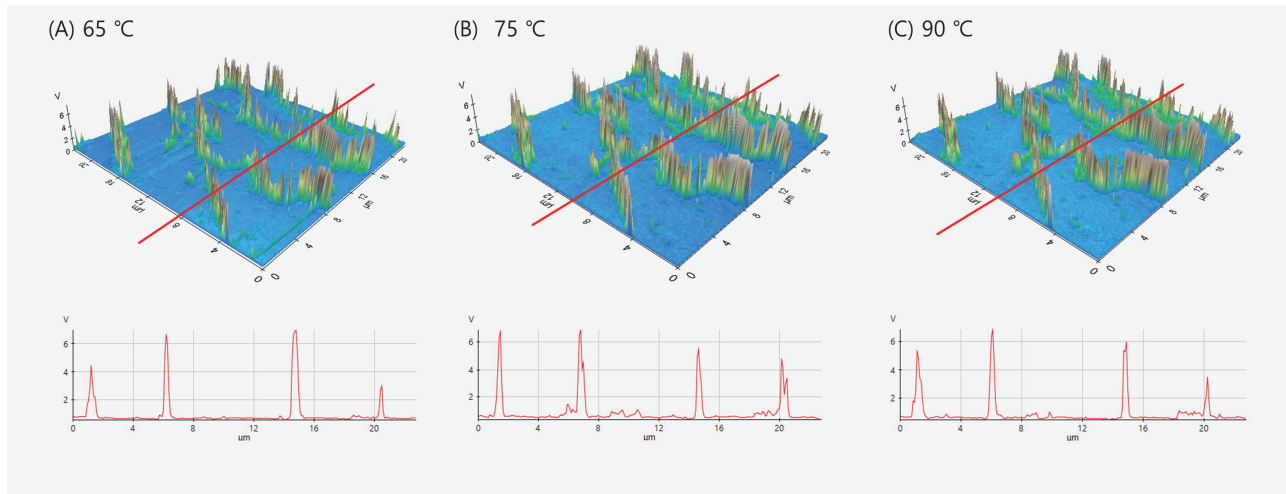


**Figure 4.** Observation of hair moisture endotherm reaction of various types of hair. (A) DSC differential values from different ethnic hair. (B) DSC differential values of hair with different cuticle barrier states.

르게 일어나서 기기의 센서가 에너지 변화를 다 기록하지 못하는 문제가 발생한다. 기기의 센서가 열반응을 가장 잘 읽을 수 있는 열량값인  $\text{min}$  당  $10^\circ\text{C}$  증가 조건에서 진행하였다. 아시안, 백인, 아프리카 인종 모발을 평가하였는데 인종에 상관없이 흡열반응이  $70^\circ\text{C}$  근처에서 급격하게 일어나는 것을 볼 수 있다. 이 반응 온도가  $75^\circ\text{C}$  보다 낮은 것은 모발의 건강도와 연관되어 있을 것 같다.

Figure 4B에서는 모발의 큐티클 장벽 상태가 다른 모발을 관찰해보았다. 탈색 1 회 처리한 모발과 또는 탈색 1 회를 하고 열반응을 시켜서 큐티클 장벽을 더 손상시키거나, 탈색 1 회 한 모발에 다른 컨디셔닝재를 모발에 도포함으로써 큐티클 장벽을 보충시키는 기능을 부여하였다. 그 후 모발의 DSC 값을 측정하고 미분값을 나타내었다. 모든 모발은 도포 후 습도 변화의 변별력을 높이기 위해 상대습도 32%에서 실내온도  $25^\circ\text{C}$  로 하루 밤(24 h) 동안 방치하여 모발 내 수분 조건을 동일하게 만들고 측정한 것이다.

탈색 1 회에 열 손상을 더 할 경우 DSC의 물 흡열 반응이 조금 더 늦게 일어나는 것을 알 수 있다. 이것은 큐티클 장벽이 손상이 더 진행되면서 더 약화되어 모발 내부의 수분이 소실된데 따른 것으로 볼 수 있다. 이에 비해서 오일과 셀룰로오스 폴리머, 케라틴 단백질을 각각 서로 다른 모발에 도포하였을 경우는 큐티클 장벽이 강화되어서 내부 수분이 보호될 것이다. 이를 반증하듯이 수분의 흡열반응이 일어나는 지점이  $75^\circ\text{C}$  보다 더 낮게 위치하는 것을



**Figure 5.** The LFM images (up) and the LFM value in the red line (bottom). Hair that had been bleached once was successively heated at  $65^\circ\text{C}$ ,  $75^\circ\text{C}$ , and  $90^\circ\text{C}$  for 30 min in thermogravimetric dryer, and then the same location was evaluated by AFM. The red lines are at the same location.

알 수 있다. 이 값들은  $N = 5$ 의 횟수로 평가하였을 경우, 손상모의 경우 급격한 흡열 반응 온도 평균값이  $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 보였고 컨디셔닝제로 보충한 경우는  $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었는데 표준편차는 각각 0.70과 0.73로 낮은 수준이었다. 따라서 손상 모발의 DSC를 평가할 때 수분의 흡열반응 생성 온도는 평균적으로  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 보인다고 할 수 있다.

손상 모발은  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  근처에서 급격한 수분의 흡열반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 이 모발 수분의 급격한 흡열 반응이 무엇을 의미하는지 알아보기 위해서 모발을  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열하기 전과 후의 모발 표면 상태를 원자현미경 (AFM)으로 Figure 5와 같이 분석하였다. 모발의 길이에 비해 AFM이 측정할 수 있는 스케일이 수십 마이크로 단위라서 한번 AFM으로 측정한 모발을 꺼내어 열을 공급한 후 동일 큐티클 위치에서 AFM을 평가하는 것은 매우 어려운 일이다. 그래서 두 개 모발의 위치를 직각으로 교차시켜 보는 방법을 선택했다[17]. 이 방법으로 높이를 측정할 경우 최초 높이의 0점이 달라지기 때문에 높이 분해능이 떨어지는 단점이 있지만 횡축 방향으로 평가하는 마찰력 평가에는 문제가 없다. 따라서 LFM 모드로 마찰력을 평가하였다. LFM 값이 높은 것은 마찰력이 큰 것을 의미하는데, 모발 표면에서 걸리는 힘은 미미하고, 모발 큐티클에서 걸리는 힘이 큰 것을 알 수 있다[18].

Figure 5는 탈색 1 회 처리한 모발을 10 min 동안 각각 할로겐 수분 분석기에서  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 그리고  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 가열한 모발의 LFM 이미지를 나타낸다. 큐티클에 걸리는 LFM 수치는 마찰력을 의미하는데  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열했을 때와  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열했을 때 큐티클에서 걸리는 마찰력이 상승하는 것을 알 수 있다. 하지만 추가로 더 가열했을 때는 마찰력이 상승하지 않는 것을 알 수 있다. 모발의 수분량은 모발 마찰력에 영향을 준다[19]. 모발을 가열할 때  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 모발 표면의 마찰력이 변한 것은  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 모발의 수분량에 큰 변화가 생긴 것을 지칭한다.

수분 흡착 또는 결합이 변화하여 마찰력이 변할 정도라면 이 수분은 단순하게 모발 표면에서 대기 수분과 연관된 수분이 아니라, 모발 단백질 구조내에 속한 수분으로 고려될 수 있다. Figure 1B에서 보면  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 모발을 가열하면 총수분량이 10%로 평가된 것을 알 수 있다. 가열 시간을 증가해도 수분량이 10%보다 크지는 않지만 가열 온도를 증가시키면 모발 수분량이 증가하는 것을 알 수 있다.

$75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 발생된 수분의 변화는 맥스웰-볼츠만 분포 (Maxwell-Boltzmann distribution)로 이해될 수 있다. 에너지

가 증가할수록 계의 운동 에너지 분포는 넓어지고, 에너지가 낮을수록 온도 에너지 분포는 낮은 대신 활동하는 밀도가 훨씬 높아진다. 모발 단백질 구조 시스템에서는  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 모발 내 수분의 운동 에너지가 활발하게 움직이는 임계점으로 보인다.

할로겐 수분 분석기에서는 DSC와 같은  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 변화가 관찰되지 않은 것은 장비가 가지는 민감성이 떨어져서인 것으로 생각된다.  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 온도를 더 상승시키면 모발 수분 검출량이 증가하는 것은 모발은 완전한 전도체가 아니므로 모발 내부로 전달되는 열에너지 전달의 한계에서 발생하는 현상으로 보인다. 따라서 모발 수분량을 구하기 위해서 모발 내부로 열을 전달시키는데는 실험적 한계가 따른다. 이것을 고려한다면 정량적으로 모발 수분을 평가하기 위해 모발 수분 검출 온도를 규정하는 것이 필요해 보인다. 모발 수분 분자의 수를 고려할 때  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 수분 거동 분포가 넓어지기 시작하고  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 물 분자의 확률밀도 함수가 가장 넓어지므로 최대한 많은 물 분자가 움직이기 시작하는 임계점인  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 모발 수분 정량 평가 온도점으로 정하고 건강모의 경우 10%를 모발 수분량 측정 정량 기준으로 보는 것이 합당해 보인다. 실제 많은 문헌들에서 모발 총수분 함량으로 10%를 정량값으로 제시하고 있는데[7-10], 모발 수분 정량평가를 위해서 할로겐 수분 분석기에서  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 모발 가열 조건을 제시함은 본 연구가 처음이다.

#### 4. 결 론

모발 수분량 평가는 모발 케어 제품 효능 평가에 있어서 중요한 사항이 될 것이다. 하지만 모발 수분 정량을 위한 온도 설정이 아직 되지 않아 모발 수분 평가는 정당한 인체시험 평가로 활용되지 못하고 있다. 이 연구에서는 여러 가지 모발의 열분석 실험 결과들을 종합하여 합리적인 가열 온도를 제시하고자 수행되었다. DSC 평가를 통해서 인종이나 열 손상 정도에 상관없이  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  부근에서 모발 수분의 흡열반응이 급격하게 일어남을 관찰하였다. 뿐만 아니라 이 지점에서 큐티클의 마찰 계수가 변하는 물성 변화도 관찰하였다. 이것은 모발 수분 탈착(desorption)이 일어나는 에너지 분배 임계점이  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  부근임을 말하고 있고, 따라서 모발 수분 정량 평가에서  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 적합한 기준 온도점이 될 수 있음을 제시한다.

## References

1. C. Barba, S. Mendez, M. Marti, J. L. Parra, and L. Coderch, Water content of hair and nails, *Thermochim. Acta*, **494**(1), 136 (2009).
2. S. Breakspear, P. Frueh, A. Neu, B. Noecker, C. Popescu, and Q. Uellner, Learning from hair moisture sorption and hysteresis, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **44**(5), 555 (2022).
3. R. Dawber, Hair: Its structure and response to cosmetic preparations, *Clin. Dermatol.* **14**(1), 105 (1996).
4. J. A. Seo, I. H. Bae, W. H. Jang, J. H. Kim, S. Y. Bak, S. H. Han, Y. H. Park, and K. M. Lim, Hydrogen peroxide and monoethanolamine are the key causative ingredients for hair dye-induced dermatitis and hair loss, *J. Dermatol. Sci.*, **66**(1), 12 (2012).
5. M. F. Dias, Hair cosmetics: an overview, *Int. J. Trichol.*, **7**(1), 2 (2015).
6. Y. Lee, Y. Kim, H. Hyun, L. Pi, X. Jin, and W. S. Lee, Hair shaft damage from heat and drying time of hair dryer, *Ann. Dermatol.*, **23**(4), 455 (2011).
7. A. Tinoco, A. F. Costa, S. Luis, M. Martins, A. Cavaco-Paulo, and A. Ribeiro, Proteins as hair styling agents, *Appl. Sci.*, **11**(9), 4245 (2021).
8. C. R. Robbins, Chemical and Physical Behavior of Human Hair, eds C. R. Robbins, 5th edition, Springer, Heidelberg (2012).
9. M. A. Oliver, L. Coderch, V. Carrer, C. Barba, and M. Marti, Ethnic hair: Thermoanalytical and spectroscopic differences, *Skin Res. Technol.*, **26**(5), 617 (2020).
10. C. Bontozoglou, X. Zhang, A. Patel, M. E. Lane, and P. Xiao, *In vivo* human hair hydration measurements by using opto-thermal radiometry, *Int. J. Thermophys.*, **40**, 22 (2019).
11. W. Qu, X. Guo, G. Xu, S. Zou, Y. Wu, C. Hu, K. Chang, and J. Wang, Improving the mechanical properties of damaged hair using low-molecular weight hyaluronate, *Molecules*, **27**(22), 2201 (2022).
12. J. Cao, Melting study of the alpha-form crystallites in human hair keratin by DSC, *Thermochim. Acta*, **335**(1-2), 5 (1999).
13. C. Popescu and C. Gummer, DSC of human hair: a tool for claim support or incorrect data analysis?, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **38**(5), 433 (2016).
14. F. J. Wortmann, C. Springob, and G. Sendelbach, Investigations of cosmetically treated human hair by differential scanning calorimetry in water, *J. Cosmet. Sci.*, **53**(4), 219 (2002).
15. C. R. R. C. Lima, L. D. B. Machado, M. V. R. Velasco, and J. R. Matos, DSC measurements applied to hair studies, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **132**, 1429 (2018).
16. C. Lima, M. Almeida, M. Velasco, and J. Matos, Thermoanalytical characterization study of hair from different ethnicities, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **123**, 2321 (2016).
17. M. Korte, S. Akari, H. Kuhn, N. Baghdadli, H. Mohwald, and G. S. Luengo, Distribution and localization of hydrophobic and ionic chemical groups at the surface of bleached human hair fibers, *Lamgnuir*, **30**(41), 12124 (2014).
18. J. Samith, J. Tsibouklis, T. G. Nevell, and S. Breakspear, AFM friction and adhesion mapping of the substructures of human hair cuticles, *Appl. Surf. Sci.*, **285**(Part B), 638 (2013).
19. A. M. Schwartz and D. C. Knowles, Frictional effects in human hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **14**(9), 455 (1963).