

## 흡수 분광법을 이용한 세정 과정에서 흡착된 오일의 평가

송상훈<sup>†</sup> · 김현영 · 손성길

LG생활건강기술연구원

(2019년 3월 7일 접수, 2019년 3월 13일 수정, 2019년 3월 15일 채택)

### A Method to Determine Amount of Adsorbed Oil in Hair Washing Using Absorption Spectroscopy

Sang-Hun Song<sup>†</sup>, Hyun young Kim, and Seong Gil Son

E10 LG Science Park, LG Household & Health Care Ltd., Seoul 07795, Republic of Korea

(Received March 7, 2019; Revised March 13, 2019; Accepted March 15, 2019)

**요약:** 두발이나 인체 세정 과정에서 일어나는 오일 흡착은 내부 성분량 변화와 컨디셔닝 기능에 큰 영향을 준다. 본 연구에서는 오일을 흡착재에서 직접 검출하여 편리하게 오일량을 정량할 수 있는 흡수 분광 평가법을 개발하였다. 먼저, 오일 흡착량에 영향을 미치는 코아세르베이트 함량을 판단하기 위해서 음이온과 양쪽성 계면활성제간 몰비율에 따른 코아세르베이트 함량을 조사하였다. 이 데이터를 활용하여 오일 흡착량 평가에 가장 적합한 오일 점도값을 확보하였고 세정제의 계면활성제간 몰비 조정 등을 통해 모발 대체 흡착재와 흡착 및 용출에 필요한 가장 최적의 방법을 확립하였다. 이렇게 확립한 평가법으로 자외선 흡광도가 있는 오일을 자외선 흡광도가 없는 실리콘 같은 오일 대신 배합해서 흡착시키고 용출시킨 후 흡수 분광법으로 오일 흡착량을 정량 계산해 본 결과를 HPLC의 질량분석과 AFM을 이용한 점착력 결과와 비교하였다. 오일 흡착에 영향을 미치는 요인인 양이온 폴리머를 다르게 하고 복합 폴리머를 사용해 본 결과 본 평가법이 모든 오일의 흡착량 평가에 적용할 수 있음을 입증하였다.

**Abstract:** Oil adsorption during hair or body washing is responsible for the hair conditioning. In this study, we established a method to extract oil from a substrate, and to determine amount of adsorbed oil upon substrate using a conventional absorption spectroscopy. We controlled the mole fraction of a surfactant in a mixture of anionic and amphoteric surfactants because that it induces the coacervate that regulates amount of adsorbed oil through the alteration of oil viscosity. Based on this, we established the optimized condition for adsorption and extraction for oil. UV absorbance were employed to estimate the amount of adsorbed oil using optical absorbance after extraction via adsorption. The estimation was confirmed by comparing with a mass analysis in HPLC and an adhesive energy in AFM. It has been proved that this method can be applied to all cases of oil adsorption from the results with various cationic polymers and a complex system of the polymers which regulate the oil adsorption.

**Keywords:** oil delivery, adsorption, UV absorption

---

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: sanghunsong@lghnh.com)  
call: 02)6980-1221

## 1. 서 론

모발이나 피부 화장품 제품에서 오일은 합성 오일과 향과 식물성 오일로 분류된다. 이 중에 합성 오일은 샴푸의 컨디셔닝감 증대를 위해서 가장 흔하게 사용하는 것으로 실리콘 같은 고분자 오일과 지질 같은 단분자 오일로 나눌 수 있다. 합성 오일은 세정과정에서 몸 또는 모발로 전달되어 흡착이 되어 매끄러움도 및 보습 상태를 변형시키는데 이 물성 변화는 모발에 대한 오일 전달량에 따라 바뀌는 것이기 때문에 오일 전달량을 조절하는 것은 매우 중요하다[1-3].

오일 전달량을 조절하기 위해서 우선시 되어야 할 것이 오일 흡착량 평가이다. 그런데 많은 화장품 제품은 컨디셔닝제 오일뿐만 아니라 지방산에 NaOH나 KOH 등을 첨가하여 중화시켜 만든 비누를 함유할 뿐 아니라, 한 가지 폴리머를 사용하지 않고 2개 이상의 컨디셔닝 폴리머를 배합하여 복합적인 사용감을 주기 위해 시도하고 있다. 이런 혼합 트렌드 처방의 성분은 오일을 분석함에 있어서 오일을 판단하는 값과 중첩된 결과를 유도하기 때문에 컨디셔닝 오일 흡착량을 평가하는데 어려움을 준다.

오일 흡착량을 분석하는 가장 정확한 방법은 질량분석기를 이용한 방법으로 time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)는 모발에 흡착되거나 샘플 단면을 통해 침투된 효능성분을 분석하는데 사용된다[4-7]. TOF-SIMS로 오일을 검출하기 위해서는 다른 성분에 비해 상대적으로 매우 낮은 오일 농도의 흡착 성분을 평가하기 위해서 검출기의 노출 시간(exposure time)을 높게 되는데 이에 따른 시간과 비용이 적지 않게 발생하기 때문에 처방을 변화시켜 그에 따라 대응하는 흡착 타겟에 대한 흡착량을 분석하는데 한계가 발생하게 된다. 뿐만 아니라  $10^{-10}$  mbar의 초고진공 상태에서 분석해야 하기 때문에 수분을 함유한 샘플은 진공 챔버 내부에서 내부 성분 함량비가 변하는 문제가 있기 때문에 생체 재료 분석에는 적합하지 않다. 초고진공장비가 아닌 high performance liquid chromatography (HPLC) 또는 gas chromatography mass spectrometer (GC/MS)를 사용한다면 오일뿐만 아니라 유사한 질량을 가진 물질과 중첩이 되어 오일을 명확하게 판단하지 못하는 단점이 있으며, 분석 시간이 길며 기기 소모품 값이 비싸서 간이 평가로 사용할 수 없는 한계가 있다.

이와 같은 문제로 인해서 세정 전 샴푸 자체가 가지는 코아세르베이트의 양을 투과도법과 침전법을 이용해서 흡착될 오일 양을 간단하고 간접적으로 알아내는 평가법이

개발되었다[8]. 코아세르베이트는 샴푸 과정에서 행굼 시에 컨디셔닝 성분의 수송력을 향상시켜 대상에 대한 흡착력을 높인다[9-15]. 즉, 샴푸의 컨디셔닝 기능을 좌우하는 것은 코아세르베이트의 폴리머 및 오일의 전달력에 달려 있다고 할 수 있다[16,17]. 따라서 코아세르베이트를 통해 오일 전달량을 보는 이 방법은 빠르고 효율적이면서 정확하게 코아세르베이트의 함량을 세정에 따른 농도 변화별로 알아낼 수 있는 강점이 있었다. 그러나 문제는 배합에 함유된 코아세르베이트를 측정하는 것이지 타겟에 흡착된 오일의 양을 직접적으로 검출하여 정량하는 것이 아니라서 실제적인 평가법이 될 수 없다는데 있다.

본 연구에서는 흡착제에서 직접 오일을 용출시켜 흡착된 오일의 흡착량을 파악하기 위해서 시도하였다. 이를 위해서 자외선 흡수 영역을 가진 오일을 배합하고 야크모에 세정하여 흡착된 오일을 용출시켜 흡광도로 분석함으로써 세정제 배합의 오일 흡착량을 상대적으로 평가할 수 있는 분석법을 새로 발굴하였다. 이 평가법을 확립하기 위해서 흡착과 용출 방법을 다양하게 변화시켜 최적화된 평가법을 발견하였으며, 본 평가법으로 검출한 결과가 제시하는 흡착 패턴이 합당한지 보기 위해서 HPLC와 atomic force microscopy (AFM)으로 비교해서 검증하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 물질

본 연구에서 사용한 오일 MCX와 SLX는 DSM (Swiss)사에서 입수하였으며 각각 Ethylhexy Methoxycinnamate (PARSOL MCX) 제품과 Ethylhexy Methoxycinnamate (PARSOL MCX) 제품으로 상용되고 있다.

Polyquaternium-10은 KCI (Korea)에서 입수하였다. 양이온 구아검 폴리머(Guar gum, 2-hydroxy-3-(trimethylammonio)propyl ether, chloride, CAS Number: 65497-29-2) Jaguar LC는 로디아(US)의 것을 사용하였다. Sodium laureth sulfate (SLES)는 LG생활건강(Korea)의 원료를 사용하였으며 부가된 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)는 3mol 짜리를 사용하였다. Cocamidopropyl betaine (CAPB)은 미원(Korea)에서 입수하였다. 샴푸 제조에 쓰이는 점증제 및 pH 조절제, NaCl, 구연산, EDTA-4Na 등은 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입하였다. 실리콘 오일은 점도 50만 CS로 SI6060Z, 6만으로 DCI664과 SI6010Z를 Dow Chemical (US)에서 입수하여 사용하였다. Methocel (methylcellulose and hydroxypropyl methy-

**Table 1.** The Composition of the Shampoo Formulated

배합성분	중량비 (%)
Cationic conditioning polymer	0.50
Oil	2.00
Sodium lauryl sulfate (SLES)	8.00
Cocamido propyl betaine	4.50
EDTA 4Na, Citric acid	0.10
Danisol-k, Fragrance	0.90
Water	up to 100.0

lcellulose)도 Dow Chemical (US)의 것을 사용하였다. 오일 용출을 위한 에탄올은 99% HPLC 등급으로 대정화금 (Korea)에서 구입하였다.

2.2. 샴푸 제조

Table 1 또는 2와 같이 각각 샴푸와 몸 세정제(body wash)를 제조하였다. 양이온 폴리머를 첨가하고 계면활성제를 수차적으로 투입하여 용해시킨 후, EDTA · 4Na와 합수구연산을 첨가하여 pH를 중화시켰다. 기타 성분은 방부제, 향료, 분산제, 점도조절제 및 pH 조절제를 상온에서 첨가하여 400 rpm으로 교반하였다. Table 2에서 soap의 경우 myristic acid를 70 °C에서 가온하여 NaOH를 투입하여 30 min 동안 교반하여 음이온 계면활성제 혼합체를 제조하였다.

2.3. 오일 흡착 처리

2.3.1. 울포 및 인공피부 처리

울포(Testfabrics, US)를 8 cm X 8 cm로 자른 후, 올이 풀리지 않도록 가위로 끝을 다듬고, 1 L SLES 0.5% 용액에 울포를 30장 넣고 10 min 세정하여 표면에 있는 불순물을 먼저 깨끗하게 제거하였다. 다음 세척액을 버리고 정제수를 1 kg 부어 10 min 동안 세정한 후 대기 중에 울포를 펴서 3 h 동안 자연건조시켰다. 그 후, 샴푸에 흡착시키고자 하는 오일을 Table 1과 같이 2% 혼합시키고 희석한 샴푸 용액 150 g에 0.5 g 울포를 침전시킨 후 필요에 따라 세정 교반기(Tergotometer, Testfabrics, US)를 사용할 경우에는 100 rpm으로 2 min 세정 처리하였다. 이 경우 계속해서 물을 투입하여 20%로 희석시켜서 2 min 세정하고, 다시 물을 투입하여 10%로 희석시키고 6 min 세정하였다. 인공피부(vitro-skin, IMS, US)의 경우도 동일하게 세정하였으나, 1 L 비커에 세정시 10장을 넣고 교반하였다.

상기 과정을 웨이커(JeioTech, SI-900R, Korea)로 흡착시

**Table 2.** The Composition of the Body Wash Formulated

배합성분	중량비 (%)	
Mixture of cationic conditioning polymers	0.25	
Oil	2.00	
Sodium lauryl sulfate (SLES)	9.80	13.50
Soap (C14)		
Cocamido propyl betaine	4.70	
EDTA 4Na, Citric acid	0.10	
Danisol-k, Fragrance	0.90	
Water	up to 100.00	

킬 경우에는 흡착재가 플라스크 내벽에 달라붙지 않는 최대 교반 속도인 190 rpm으로 25 °C에서 교반하였다.

2.3.2. 야크모 및 인모 처리

야크모(Celite 545)는 야쿠리 화학(Japan)에서 구입하였고, 모발 트레스는 동양인 흑모(Beaulax)로 해피콜(Korea)에서 구입하였다. 야크모를 포함한 모든 모발은 표면의 지질 및 불순물을 제거하기 위해서 모발 중량 대비 10% SLES 용액으로 1 min 동안 거품을 낸 후 30 s 간 행굼을 하는 과정을 2회 하였다. 다음 1 g 트레스에 Table 1에서 제조한 샴푸 1 mL를 투여하여 거품을 문질러 1 min 간 내고 유속 4 mL/s 흐르는 물로 30 s 간 행구고 물기를 제거한 모발을 25 °C 상대습도 50%인 항온항습실에 하룻밤 동안 두었다. 웨이커로 흡착시킬 경우는 2.3.1에서와 동일하게 처리하여 세정하였다.

2.4. 오일 용출

오일이 에탄올에 녹는 특성을 이용하였다. 99% 에탄올 30 g을 채운 150 mL 바이얼(Vial)에 오일이 흡착된 흡착재를 넣어 오일을 용출시켰다. 반드시 흡착하기 전 흡착재의 무게를 측정하여 전처리 값을 확보하였다. 흡착재를 에탄올에 50 min동안 완전히 침수시키고 아무 처리 안한 흡착재도 대조군으로서 에탄올에 넣어 함께 수행하였다.

초음파 처리(CPX2800H-E, BRANSON, US)로 용출하는 경우도 에탄올로 위와 같은 방법으로 50 min동안 수행하였는데 용기 내부 측정 온도는 35 °C였다.

웨이커로 용출할 경우에는 190 rpm으로 오일이 흡착된 흡착재를 50 min동안 교반하였다.

## 2.5. 오일 정량

### 2.5.1. 흡광도 분석

오일을 용출한 액을 길이 1 cm 큐벳에 옮겨 UV/Vis spectrometer (Labx, Mattler Toledo, Swiss)로 흡광도를 측정하였다. 데이터의 변별력을 높이기 위해서 최대 흡수파장 영역에서 기록하기 위해서 MCX는 310.6 nm, SLX는 314.6 nm에서 측정하였다(Figure 3). 시료로부터 용출한 액의 흡광도를 오일을 흡착시키기 전 측정한 흡착재의 무게로 나누어 각 시료 용출액의 흡착재 1 g당 흡광도를 구하였다. 여기에 무처리 흡착재의 흡광도를 빼서 흡착재가 아닌 오일만의 흡광도를 구하였다. 다음으로 오일 흡착량과 흡광도는 비례할 것이므로, 정확하게 3 mg을 정량하여 흡착시켜 얻어낸 흡광도를 기준으로해서 흡착재 g당 흡착한 오일량을 구하였다.

가령, 무처리한 울포 0.50 g의 흡광도는 0.063이었고, LR30M을 처리한 울포의 무게 0.52 g에 흡광도가 0.663이었다. 여기서 99% ethanol 30 g에 Parsol SLX 3.0 mg을 섞었을 때, UV 흡광도가 1.39867이었다. 최종 울포 1 g 당 흡착한 오일 SLX의 양, x는 3 mg: 1.39867 = x mg: (측정값)에 의해 울포 1 g당 흡착된 SLX의 양으로 최종 x = 2.45 mg으로 구할 수가 있다.

모든 실험은 새로운 배합의 오일 세정제와 새로운 흡착재로 수차례에 걸쳐 검증하였는데, 그래프 작성에 활용된 실험은 3회 측정을 기본으로 평균하였으며, 에러바는 표준 오차(standard error)로 표기하였다.

### 2.5.2. 질량분석

질량분석으로 high-performance liquid chromatography (HPLC, Agilent 1260 Infinity II instrument, Agilent Technologies, Germany)를 이용하였다. *n* - Hexane 250 mL를 샘플에 첨가하고 2 h 동안 초음파 세척기로 오일을 용출시켰다. 12 h 정지 후, 2 h 동안 초음파 세척기로 다시 오일을 용출시킨 후 *n* - hexane을 분리시켰다. 다시 새로운 *n* - hexane 100 mL를 첨가 후 초음파 세척기로 2 h 동안 용출하고 그 후 증축기로 전체 *n* - hexane 350 mL를 증축기(hx-03, JeioTech, Korea)를 사용해서 2 mL로 농축하였다. HPLC 측정시 표정한 용리액 20  $\mu$ L을 0.4 mL/min 유속으로 60 min 간 실행하였다.

## 2.6. 투과도법

삼푸의 희석 농도에서 코아세르베이트의 함량을 평가하기 위해 투과도법을 따랐다[8]. 상온 25  $^{\circ}$ C에서 30 s 동안

1 s에 2.5회전 속도로 저은 후 자석바로 250 rpm (C-MAG HS, IKA, Germany)으로 계속 교반한 후 일정량을 큐벳 (01937-00, KARTELL, Italy)에 옮기고 600 nm에서 투과도를 UV spectrometer (Labx, Mattler Toledo, Swiss)로 측정하였다.

## 2.7. AFM

AFM을 이용하여 야크모에 흡착된 오일의 점착력을 평가하였다. AFM은 Park Systems의 XE-100을 이용하였고 Cantilever는 NSC36C Cr-Au (Mikromasch, Germany)를 사용하였는데 그 spring constant는 0.60 N/m이며 tip 반지름은 35 nm으로 정도 측정에 충분한 조건을 갖추고 측정하였다. 표면의 경도 및 점착력은 Force/Distance mode를 통해서 20  $\mu$ m<sup>2</sup> 도메인의 총 3군데를 평가하였는데 각 도메인마다 10 군데를 측정하여 평균값을 산출 하였다. 측정의 정확도를 위해서 다른 도메인을 측정할 때는 tip을 새것으로 교체하였다. 샘플 내부에 tip을 입사시킨 거리는 1  $\mu$ m이었고, tip과 샘플 표면 사이 상호작용으로 발생하는 점착력은 tip을 0.3  $\mu$ m/s으로 수직으로 3  $\mu$ m로만큼 충분히 상승시켜 측정하였다. 위상(Topography)의 경우 스캔속도(scan rate) 0.5 Hz로 야크모의 20  $\mu$ m<sup>2</sup>에서 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 오일 흡착량 정량 시험법

모발을 샴푸처리한 후 모발의 컨디션감은 샴푸에 첨가한 기능 첨가제의 흡착량에 좌우된다. 이때 기능 첨가제가 전달되어 흡착되는 과정은 코아세르베이트와 연관되어 있다[16,17]. 코아세르베이트 함량과 흡착재에 흡착된 효능 성분간 상관관계를 보기 위해 먼저 샴푸 내에 있는 샴푸 조성에 따른 코아세르베이트의 함량을 평가해보았다. 샴푸에서 양쪽성 이온계면활성제 또는 음이온 계면활성제가 양이온 폴리머와 만나면 전하량의 중성화 현상에 의해 물에 용해가 되지 않고 층 분리가 일어나는 코아세르베이트(coacervate) 현상이 일어난다[18]. 따라서 샴푸에 배합되어 있는 계면활성제의 전하량과 밀접한 연관이 있다. 이를 위해서 음이온 계면활성제와 양쪽성 계면활성제간 혼합을 통해서 전체 전하량을 조정함으로써 코아세르베이트의 함량을 조정하였다.

코아세르베이트 함량 평가는 투과도법을 따랐다. 투과도법은 가장 빠르고 효율적으로 코아세르베이트 함량을 측

정할 수 있으며, 코아세르베이트와 용매간 층분리가 명확하게 일어나지 않는 조성물에 관한 코아세르베이트 함량도 측정할 수 있는 강점이 있다[8]. 양이온 폴리머를 LR30M으로 쓰고 음이온 계면활성제(SLES)와 양쪽성 계면활성제(CAPB)의 비율을 바꾸어서 Table 1의 처방대로 샴푸를 배합하여 Figure 1과 같이 측정해보았다.

Figure 1은 투과도법에 따라 측정된 코아세르베이트의 양을 나타낸다. 수회 반복 측정하여도 동일 경향을 얻었는데(data not shown), 다만, 그래프에서 경향을 잘 보이게 하기 위해서 한가지 측정 데이터로만 그래프를 표기하였다.

투과도 값이 낮아질수록 생성되는 코아세르베이트의 함량이 많아짐을 의미한다. 희석배율에 따른 투과도를 측정하였는데 이는 배합의 전하량이 변화하는 조건이 된다. 음이온 계면활성제와 양쪽성 계면활성제간 배합에서 양쪽성 계면활성제의 몰비(molar fraction)가 0.55와 0.45, 0.39일 때 코아세르베이트의 함량을 가장 많이 생성시키고 있고 특별히 몰비가 0.45에서 가장 큼을 알 수가 있다. 하지만 양쪽성 계면활성제의 몰비가 0.3 이하인 상태부터는 점차 코아세르베이트의 생성량이 줄어들고 있음을 알 수 있다. 한편, 0.24의 비율에서는 투과도 변화가 일어나지 않으므로 양쪽성 계면활성제의 몰비가 이와 같거나 또는 양쪽성 계면활성제가 없으면 코아세르베이트가 생성되지 않을 것임을 예측할 수 있다.

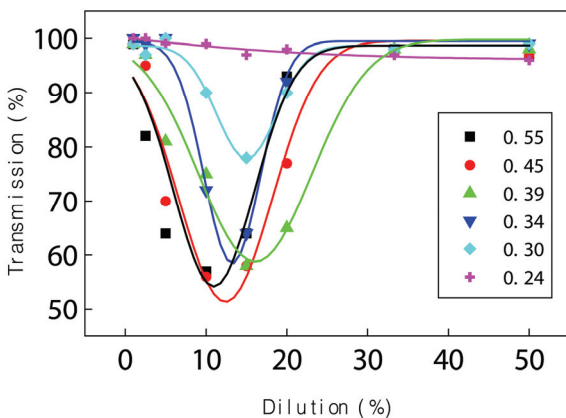
본 연구에서는 흡착재에 흡착된 양을 정량하는 평가법으로 샘플간 변별력이 큰 값을 주기 위해서 흡착량이 많은

배합을 고려하였다. 음이온 계면활성제와 양쪽성 계면활성제간 혼합 비율로 양쪽성 계면활성제의 몰비가 0.38 이상일 때를 고려하고, 흡착량이 적을 배합으로 음이온 계면활성제만 있는 배합을 선택하였다.

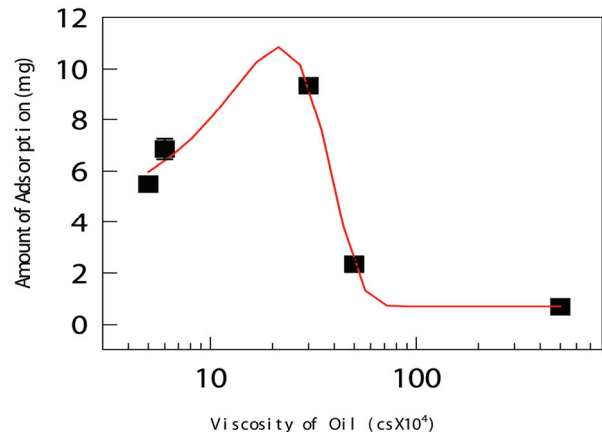
다음으로 모발에 흡착된 오일을 효율적으로 용출시켜서 정량 평가하기 위해서 흡착 조건과 용출 조건을 정하여 평가법을 확립하기로 하였다. 먼저 평가 대상으로 진행할 오일의 점도를 비교하여 평가에 사용할 오일의 분자량을 선택하기로 하였다. 이를 위해 같은 화학구조로 다양한 점도를 가지는 실리콘 오일을 활용하였다. 흡착대상으로는 넓은 표면적을 가져서 변별력이 큰 울포를 사용하였다. 양이온 폴리머를 0.5% LR30M으로 배합한 상태에서 음이온 계면활성제와 양쪽성 계면활성제의 혼합에서 양쪽성 계면활성제의 몰비가 0.55인 상태에서 다양한 점도의 오일을 Table 1과 같이 처방한 샴푸로 세정하여 오일을 울포에 흡착시켰다. 다음 99% 에탄올에 침전시켜 오일을 용출하고 오일 용출량을 Figure 2와 같이 울포를 상대로 HPLC를 사용해서 평가하였다.

Figure 2의 결과에 따르면 오일의 점도가 증가함에 따라 실리콘 오일의 흡착 패턴은 두 구역으로 나뉘는데 가우시안 피팅 계산에 따르면 20만 CS일 때까지는 점도가 증가할수록 흡착량이 증가하고, 다음으로 20만 CS 이상일 때는 흡착량이 감소함을 알 수 있다.

점착력(adhesive force)과 응집력(cohesive force)은 물질의 분자량이 커질수록 반데르발스 힘이 증가하여 대상에 대



**Figure 1.** Total amount of coacervate at dilution for shampoo formulated with anionic surfactant, SLES and amphoteric surfactant, CAPB. These evaluations were performed as a function of the molar fraction of CAPB in the mixture. Mark: experimental data; Line: Gaussian fitting curve upon the experimental data.



**Figure 2.** Averaged amount of adsorbed silicone oil upon wool as a function of the viscosity of dimethicones (N = 3). Mark represents adsorbed amount of oil and red line indicates Gaussian fitting curve.

한 흡착력을 키운다. 따라서 점도가 커질수록 오일 흡착량은 증가하게 된다. 하지만 분자량이 너무 커져버리면 물질 간의 응집력이 너무 커져서 오히려 흡착력이 떨어지게 된다. 즉, 20만 CS 이상일 경우에는 실리콘간의 응집력이 더 커져서 흡착력이 감소했음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 세정 과정에서 일어나는 배합의 코아세르베이트에 의한 흡착력 평가를 위해서 분자량 6만 CS 이하인 오일을 선택하여 평가하기로 하였다.

현대 사회에서는 뷰티 추구를 위해서 염색 같은 화학적 손상 처리를 하다 보니 동일인의 모발 개체끼리도 물성이 차이가 나며 심지어 모발 1모에도 산화 손상 정도가 차이가 난다. 뿐만 아니라 물리적인 자극에 의해서도 큐티클 손상으로 모발마다 물리적인 성질이 다르게 나타난다. 이런 까닭에 흡착 특성을 파악하기 위한 동질의 샘플을 수급하기 어려운 단점이 있다. 따라서 먼저 코아세르베이트로부터 유래되는 흡착량을 잘 반영시킬 수 있는 모발 대체 흡착재를 선별하기 위해서 모발과 함께 인공피부, 울포, 야크모를 동시에 비교해 보았다. 인공피부와 울포는 똑같은 물성의 것을 다량으로 구입할 수 있는데다가 머리카락과 비슷한 음이온 전하를 가지는 섬유라서 많은 곳에서 모발 대체제로 사용 중인 물질이다[19]. 야크모는 모발과의 구조가 흡사하고 검은색 계열 색상도 가지고 있어서 훌륭한 모발 대체제이다[20]. 이들 중 세정 후 흡착재에 오일이 얼마나 전달되었는지 알아보기 위한 평가법을 확립하기 위해서 코아세르베이트에서 유도되는 흡착량을 가장 잘 반영하는 흡착재를 찾기 위해 실험하였다. 실험을 위한 샴푸 배합과 흡착 및 용출 조건은 Figure 2와 같이 하였다.

용출한 오일양을 평가하기 위한 방법으로 흡수 스펙트

럼을 이용하였고 이를 위해서 자외선 흡수 영역을 가지는 오일을 샴푸에 배합하여 흡착시켰다. 흡수 스펙트럼의 강도는 분자가 흡수하는 에너지 흡수량으로 흡광계수(extinction coefficient)를 말하는데 Beer-Lambert 법칙에서 반응 농도와 비례한다. 따라서 모발에서 추출한 오일이 내는 흡광도 세기는 모발에 흡착되었던 오일 흡착량과 비례한다. 이때 모발의 처리 전, 후 무게를 고려하여 흡착재 g당 오일 흡착량 mg을 구하였다.

마지막으로 UV 흡광 영역이 있는 오일을 Figure 3에 표기한 오일로 선택하였다. 흡착 과정에서 흡착 오일의 분자량은 모발 뿐만이 아니라 배합되어 있는 성분간의 이온 또는 반데르발스 결합에 큰 영향을 준다. 이에 따른 흡착거동이 다를 것으로 판단되어 저분자로 MCX ( $M_w = 290$ )를 선택하고, 중분자로 SLX ( $M_w = 6000$ )를 선택하여 함께 평가해 보았다.

먼저 인공피부는 인체와 같은 마이너스 전하를 가지고 있고 경도가 비슷한 인체 모방재인데 흡착이 검출되지 않았다(data not shown). 울포에서는 6 min 세정 후 MCX에서 3.41 mg/g, LCX에서 3.51 mg/g이 검출되었는데, 이는 다른 모발과 비교할 때 상대적으로 매우 높은 값이다. 그런데, 울포는 양쪽성 계면활성제가 포함되지 않아 코아세르베이트가 생성되지 않은 음이온 계면활성제만 존재하는 배합에서  $N = 6$ 으로 평가한 경우 MCX와 LCX를 각각  $17.23 \pm 3.54$  mg/g과  $26.68 \pm 4.17$  mg/g를 함유한 것으로 평가되었다. 이는 울포가 다른 모발처럼 선형 제형이 아니라 면이다 보니 울포가 교반되면서 채의 역할로서 오일을 통과시키면서 오일을 흡착시키는 표면적이 넓어져서 오일이 많이 응집되어 붙은 것으로 보인다. 즉, 인공피부와 울포는

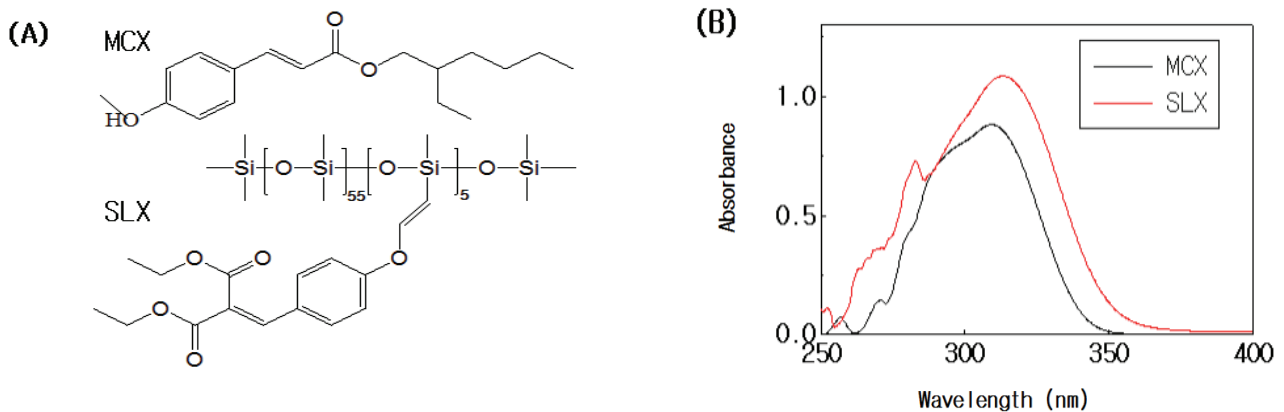


Figure 3. Chemical schemes (A) and absorption spectra (B) for UV absorbed oil, MCX and SLX.

본 평가를 위한 흡착제로서 적합하지 않다는 결론을 내렸다.

Figure 4A에서 오일 MCX를 모발과 야크모에 각각 흡착시켰는데 같은 오일 함량 대비 야크모가 더 많은 오일을 흡착시킴을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 모발보다 흡착량이 더 큰 야크모를 상대로 평가하기로 하였다. 무엇보다도 모발과 야크모 모두에서 오일 함량을 증가시켰을 때 용출된 오일량이 더 커졌으므로, 이는 본 평가법이 올바르게 수행되고 있음을 반영해주고 있다.

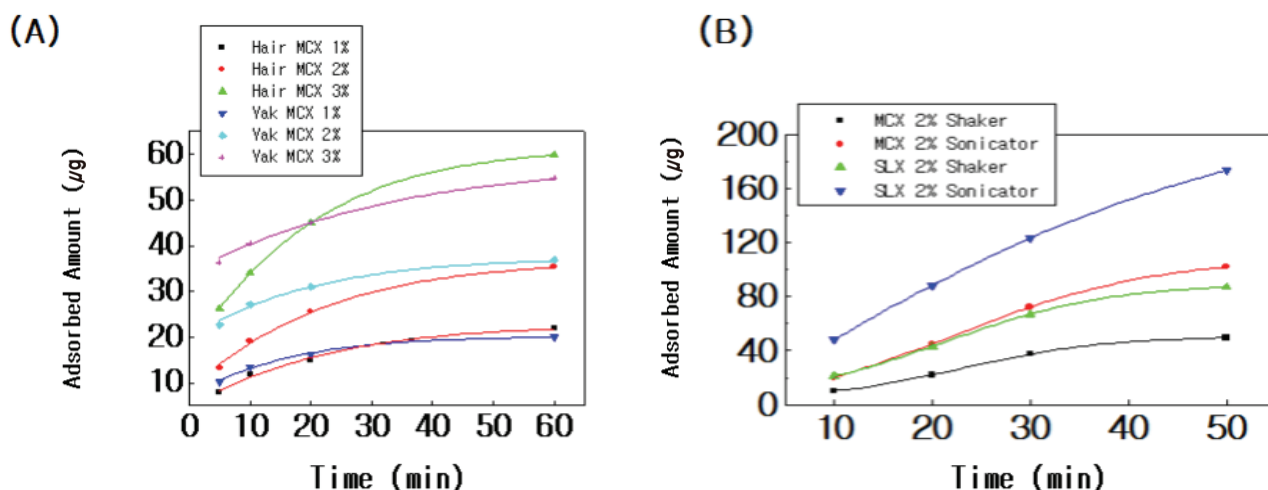
Figure 4B에서는 야크모를 상대로 웨이커와 초음파 세척기를 사용해 오일을 용출시켜 보았다. 오일 함량을 2% 하고 MCX와 SLX를 함께 평가하였다. 그 결과 짧은 시간 동안 소니케이터가 더 많은 오일을 용출시킴을 알 수 있었다. 한편 오일은 분자량이 더 큰 SLX를 흡착시킨 야크모에서 더 많은 오일이 용출되었음은 분자량이 클수록 흡착량이 더 크다는 것을 암시한다. 결론적으로 본 연구에서는 오일 용출을 위해서 소니케이터를 사용하기로 결정하였다.

다음으로 흡착시키는 과정의 정도를 객관화하기 위해서 야크모를 상대로 샴푸 처리를 손으로 하지 않고 웨이킹과 세정 교반기를 사용해서 비교해 보았다. 웨이커의 교반 속도가 많이 빨라지면 원심력에 의해 플라스크 용기 내벽에 샘플이 부착되어 샴푸액과의 표면적이 줄어드는 문제가 발생하기 때문에 이를 막을 수 있는 범위인 190 rpm으로 설정하였다. Figure 1에서 코아세르베이트 생성량을 평가하였던 음이온 계면활성제와 양쪽성 계면활성제의 혼합비

를 기준으로 양쪽성 계면활성제의 몰비를 0.24, 0.39와 0.55에서 평가하였다.

SLX로 비교한 결과 배합한 샴푸 처방의 코아세르베이트를 책임지는 계면활성제 비율과 상관없이 웨이커가 조금 더 높은 흡착량을 보였다. 웨이커로 세정한 경우 음이온 계면활성제와 양쪽성 계면활성제의 혼합에서 양쪽성 계면활성제의 몰비가 0.55에서 11.14 mg을 0.39에서 2.80 mg을 보였는데, 편차가 17.1%를 보였다. 세정 교반기로 세정한 경우는 편차가 1% 내로 판정되어서 세정 과정에서 흡착되는 운동력을 균일하게 줌을 알 수 있었다. 하지만 교반력이 상대적으로 약해서인지 흡착량은 상대적으로 더 낮게 평가되었다. 하지만 이 경우에도 양쪽성 계면활성제의 몰비가 0.55와 0.39에서 각각 2.43 mg과 1.32 mg으로 조사되어 두 경우 모두 몰비 0.55에서 더 많은 오일 흡착량을 보였다.

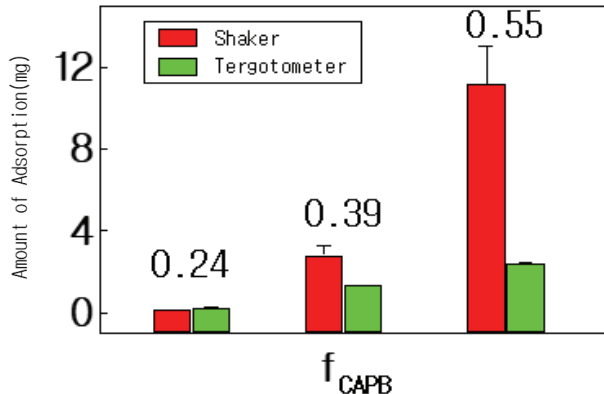
코아세르베이트는 소수성 킴플렉스인데, 양이온 폴리머나 계면활성제가 단독으로 있을 때 보다 오일을 더 흡착시킨다. 이 코아세르베이트의 소수성은 모발이나 옷감에 흡착되기 위한 네트워크 안에서 운동력(driving force)으로 오일을 흡착시킨다. 그런데, 음이온 계면활성제와 양쪽성 계면활성제의 비율 중에 양쪽성 계면활성제 비율이 0에서 0.7까지 높아질수록 점도가 더 상승한다[21]. 점도는 내부 킴플렉스의 전하량을 반영하므로 결국 CAPB의 몰비가 내부의 구조적인 변화 요인이 되었다고 볼 수 있으며 이것이 코아세르베이트의 생성량에 영향을 끼쳐서 오일 흡착량



**Figure 4.** Amount of extracted oil as time increases for extraction. Curves were obtained by sigmoid function. (A) Dependence of adsorbed amounts of MCX for human hair and yak hair on various concentrations of MCX in the formulation. (B) Comparison of methods for oil-extraction with shaker and sonicator.

변화가 일어난 것으로 보인다.

Figure 1의 결과에서 양쪽성 계면활성제의 몰비가 0.55와 0.39간 코아세르베이트 생성량 차이가 크지 않았다는 것과 비교하면 자외선 영역의 흡수 파장대에서 흡착량을 계산함과 병행해서 쉐이커로 세정을 통해 흡착시키는 이 결과는 매우 높은 변별력을 보임을 알 수가 있다.



**Figure 5.** Dependence of the adsorbed amount of SLX on the molar fraction of CAPB in the surfactant mixture. To optimize a method of wash, oil was adsorbed upon yak hair in a shaker and a tergotometer. Number indicates  $f_{CAPB}$ . Error bars represent the standard error (N = 3).

상기 정립한 오일 흡착 및 용출법은 쉐이커로 190 rpm으로 교반하고 자외선 흡수 영역대 오일을 사용해서 소니 케이터로 용출시키는 것이 가장 적합함을 알 수 있었다. 단, 이 평가법을 사용하기 위해서는 사용하는 오일이 자외선 영역에서 흡수될 수 있어야한다. 즉, 보편적으로 사용할 방법이 되려면 모든 오일들에 적용시키는데 문제가 없는 평가법이어야 한다. 이를 확인하기 위해서 자외선 영역에서

에너지를 흡수하지 않는 오일을 SLX 또는 MCX로 대체한 배합으로 세정한 모발에서 용출한 오일 흡착량이 얼마나 상관관계가 있는지 양이온 폴리머를 기준으로 살펴보았다.

본 평가법이 실제로 다른 오일에도 적용될 수 있는지 알아보기 위해서 같은 처방에서 오일 종류만 달리하여 HPLC로 비교 분석해보았다(Table 3). 가장 많이 사용하는 오일 중 하나인 실리콘 고분자로 DC1664 (Mw = 116500)를 사용하였다.

코아세르베이트는 양이온 폴리머와 계면활성제간 결합에 의해 생성되므로, 세정 과정 동안 오일이 흡착되는 흡착량을 배합에 사용한 양이온 폴리머의 분자량과 양이온화도를 결정하는 질소 중량 %를 기준으로 평가하였다. 양이온 폴리머를 0.5%로 배합한 상태에서 희석 농도에 의해 코아세르베이트가 생성되기 시작하기 때문에 코아세르베이트가 생성되기 시작하고 사라지는 희석배수 농도로 33%와 10%를 선택하여 측정하였다.

앞서 보인대로 투과율(transmission)의 값은 코아세르베이트의 생성량과 반비례한다. Table 3의 결과에 따르면 투과도법에 의해 측정된 코아세르베이트 생성량이 많을수록 오일의 흡착량이 비례하는 결과를 보였다. 투과도법에 의하면 코아세르베이트는 구아검을 사용하였을 때 30.4%로 코아세르베이트가 가장 많이 생성된 것을 보이는데 HPLC로 평가된 용출 실리콘 흡착량은 5.81 mg으로 가장 큰 값을 얻었다.

셀룰로오스 폴리머의 경우 LR30M 분자량 180만에서 N% 중량비가 1.0인 것이 투과도가 가장 낮아 코아세르베이트가 가장 생성이 많이 된 것을 알 수 있는데 이 경우에도 역시 용출시켜서 평가한 오일량이 1.32 mg으로 같은 분자량을 가진 JR30M보다 더 많이 평가되었다. 코아세르베이트 생성량에 따라 실리콘 delivery 상관성이 높다는 것을

**Table 3.** Averaged amount of adsorption of dimethicone DC1664 by extraction (mg/g). The molar ratio of CAPB was 0.39 at the shampoo formulation

Cationic Polymer	$f_{CAPB}$	Mw	N%	Dilution (%)		Transmission (%)
				10	33	
LR400	0.39	40만	1.0	1.05	1.39	98.8
JR400	0.39	40만	1.5	0.17	0.17	99.2
LR30M	0.39	180만	1.0	1.30	1.32	84.9
JR30M	0.39	180만	1.5	0.19	0.19	99.2
Methocel	0.39	100만	-	0.15	0.15	99.9
Guar	0.39	100만	0.12	4.38	5.81	30.4



알 수가 있다. 즉 코아세르베이트의 생성량이 많으면 delivery가 많았다. 비이온 폴리머 Methocel의 경우 코아세르베이트 생성량이 없다고 판단됨에도 오일 흡착이 일어났는데 이는 실리콘오일 자체의 소수성에 의한 흡착으로 판단된다.

이 결과를 바탕으로 Table 1에서 사용한 샴푸와 똑같은 처방이지만 UV 흡수제 오일 MCX를 넣어 어떤 상관관계가 있는지 Figure 6과 같이 평가해보았다. UV 평가법을 사용한 MCX의 경우와 HPLC를 사용한 DC1664의 경우를 비교하면 흡착 후 용출된 오일량의 패턴이 유사하였다. 우선 전하량이 가장 낮은 비이온 폴리머 Methocel을 사용하였을 경우 가장 낮은 흡착량을 보였으며, 구아검 폴리머를 사용하였을 경우 두 가지 오일 및 평가법에서 모두 가장 많은 흡착량을 보였다. 하지만 비례 상수를 따르는 것 같은 규칙은 없는 것으로 파악되었다. 즉, 같은 처방에서 오일을 대체시켜 간단하게 UV로 보는 것은 어느 정도 흡착량을 파악할 수는 있으나 절대값 수치로 활용하기에는 무리가 있을 것이다. 하지만, 그럼에도 불구하고 같은 양이온 셀룰로오스 폴리머의 경우 양이온화도가 올라가면 흡착량이 줄어드는 패턴은 유사하게 나와서 흡착량을 적어도 일부는 반영한다고 보는데는 무리가 없을 것으로 보인다.

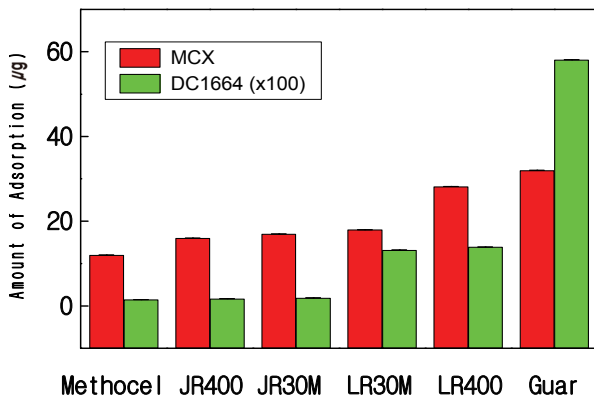


Figure 6. Comparison of oil which has UV absorbing region, and non-UV absorbing region. The molar ratio of CAPB was 0.39 at the shampoo formulation.

### 3.2. 양이온 폴리머 및 계면활성제 혼합에 따른 오일 흡착 거동

마침내 3.1에서 확립한 UV오일 평가법으로 비누가 함유된 바디워시 처방대로 Table 2로 제조한 복합 폴리머 및

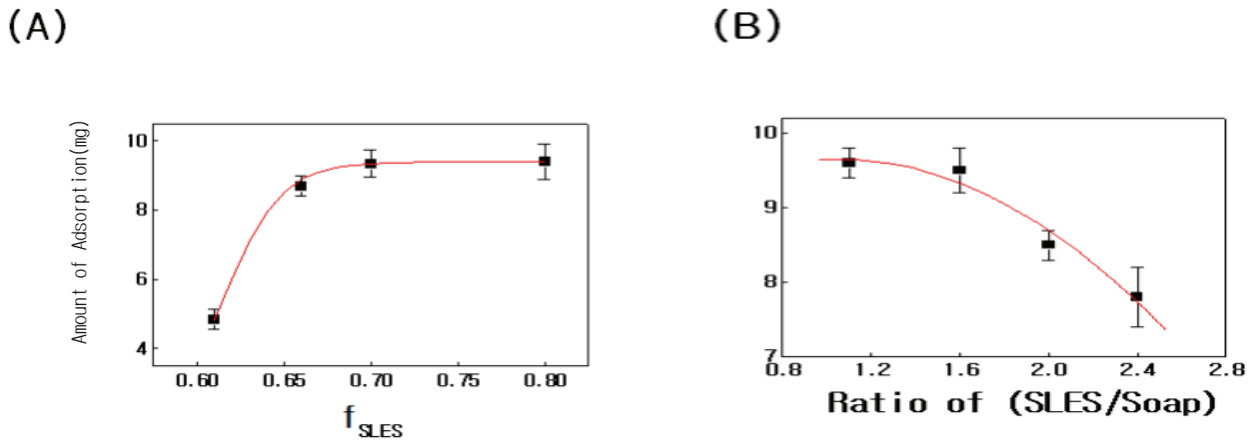
복합 계면활성제 처방 세정제의 오일 흡착력을 평가해보았다. 계면활성제 혼합 배합에서 양쪽성 계면활성제의 몰비를 0.39로 고정시키고, 여기에 음이온 계면활성제는 SLES와 비누를 같이 사용하였는데 그 SLES의 몰비는 0.6으로 하였다. 한편, 양이온 폴리머를 단독으로 사용할 경우, JR30M은 흡착량이 5.50 mg, C17은 6.85 mg이었다. 동일 조건에서 혼합해서 JR30M과 C17을 4대 1로 섞었을 때의 흡착량은 9.35 mg으로 증가하였다.

JR30M과 C17을 4대 1로 한 배합에서 SLES와 CAPB 몰비를 다르게 하고 MCX를 사용하여 Figure 7A와 같이 측정된 값을 얻었다. 오일 흡착량은 양쪽성 계면활성제 CAPB의 비율이 증대될수록 증가하였고, SLES의 몰비율이 0.7 이상이 될 때에는 변화가 없었다. SLES와 비누의 비율에 따른 흡착 효율을 보기 위해서 음이온과 양쪽성 계면활성제의 혼합액에서 SLES 몰비를 0.7로 고정하고 다음 실험을 진행하였다.

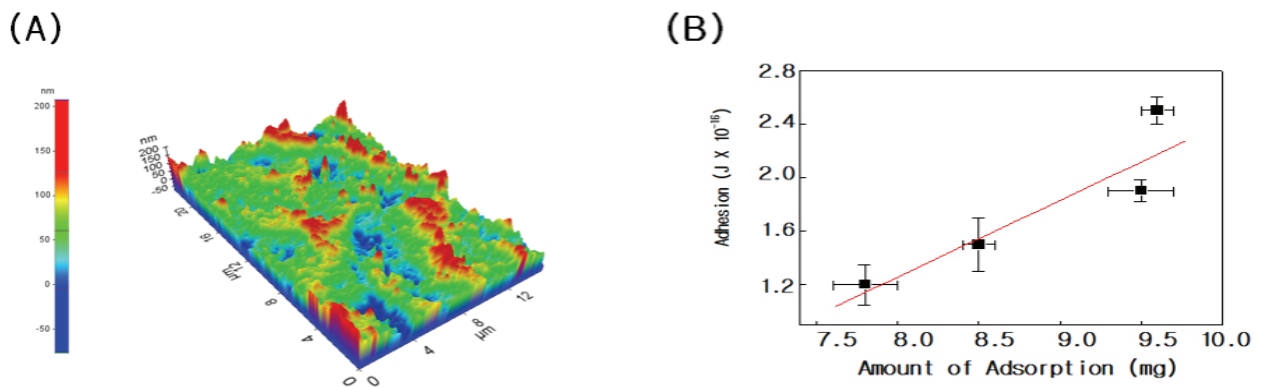
Figure 7B에서는 음이온 계면활성제의 조합 처방에서 오일의 흡착이 어떻게 달라지는지 평가해보았다. 음이온 계면활성제 조합에서 비누의 중량이 감소하면 오일의 흡착량이 감소함을 알 수가 있다. 음이온 계면활성제에 양쪽성 계면활성제가 혼합되면 계면활성제간 전기적 반발력이 감소하기 때문에 계면에서의 계면활성제 밀도가 증가하게 된다. 계면활성제간 상호 인력에 의해 밀도가 증가되면 오일의 가용화도가 감소하게 되고 이는 오일 delivery 증대를 유도한다. 이와는 반대로 비누는 음전하를 가지므로 비누의 양이 줄어들면 오일의 가용화가 좋아지므로 오일 delivery를 할 수 있는 양이 작아져서 오일 흡착량이 감소하게 된다.

마지막으로, 본 평가법으로 비누가 함유되었을 때 오일 흡착량을 검출한 Figure 7B에서의 결과를 검증하기 위해서 AFM으로 확인해보았다. AFM의 Force-Distance mode를 사용해서 점착력을 측정하여 오일의 흡착량을 상대적 값으로 확인해보았다. Force-Distance mode는 AFM의 팁이 표면에 접촉해서 침투시킨 후 떨어질 때 걸리는 전기력 및 반데르발스 힘을 계산한 것으로 표면 점착력 평가에 많이 사용되고 있는 방법이다[22, 23].

Figure 8A는 MCX를 함유한 샴푸를 세정한 야크모의 AFM 이미지(topography)를 보인다. 보이는 바와 같이 끈적한 오일층을 볼 수가 없어서 오일이 균질하고 얇게 흡착되었음을 알 수가 있다. Figure 8B에서는 AFM으로 측정된 점착력을 나타낸다. Figure 7B에서는 음이온 계면활성제간



**Figure 7.** Amount of adsorbed oil, MCX. (A) Extracted amount as a function of the molar fraction of SLES in the mixture of SLES and CAPB. (B) Dependence of adsorbed amount on the weight ratio of SLES in mixed SLES/Soap formulation. Error bars represent the standard error ( $N = 3$ ).



**Figure 8.** The results from AFM to certify the UV absorbing method. (A) Topography of yak hair washed by a ratio of 2.4 in SLES/Soap. (B) The x-axis represents the amount of adsorbed oil, that is calculated for the case when an UV absorption spectrum is considered. Error bars represent the standard deviation (SD) ( $N = 3$ ). The y-axis exhibits the force curve plotted as the tip indentation against the force applied for the pull, along with the comparison to the curve obtained by using the UV absorption method, where the fraction (w/w) of SLES varies in the formulation. Error bars represent the standard deviation (SD) ( $N = 10$ ).

비율이 조정되었지만 전체적인 음이온 계면활성제의 함량은 동일하므로, 양이온 폴리머가 코아세르베이트에서 차지하는 비중은 비슷할 것이기 때문에 AFM으로 측정된 점착력은 양이온 폴리머와는 상관없이 오일의 변화값을 반영한다.

가로축을 Figure 7B에서 얻은 오일 흡착량으로 하여 점착력을 플랏팅하면 Figure 8B와 같이 선형이 됨을 알 수가 있다. 따라서 점착력의 값이 비누의 비율이 감소할수록 감소하고 있음을 반영한다. 이는 Figure 7B의 결과와 같은 패턴을 보이고 있다는 것을 말한다. 즉, 자외선 영역 흡수 오

일로 흡착량을 평가한 결과는 복합 혼합 처방에서도 제대로 활용할 수 있음을 제시하고 있다.

이올러 이 결과가 제시하는 바는, 오일의 흡착은 오일 자체가 가지는 분자량 등의 물성보다 샴푸 배합 조건이 만드는 코아세르베이트에 의해 더 큰 영향을 받고 있음을 제시한다. 결론적으로, 자외선 흡수 오일로 치환해서 흡수 스펙트럼을 이용한 오일 흡착량 평가는 보편적으로 사용할 수 있음을 뒷받침하고 있다.

## 4. 결 론

세정 제품의 실질적인 효과 중 하나인 샴푸의 컨디셔닝감과 바디워시의 보습감 등에 직접적인 영향을 주는 오일 수송의 정량적 측정방법을 연구하여 처방 설계, 검증 및 기초 데이터 수집에 활용하기 위해 오일 딜리버리에 의한 오일 흡착량을 상대적으로 분석하는 평가법을 확보하고자 본 연구를 진행하였다. 종래의 관능평가는 실사용자의 사용감 결과와 가장 가까우나 처리 방법에 따른 편차와 평가자의 주관적인 특징이 강하게 반영될 수 있는 단점이 있었다. 한편으로 손으로 세정하여 오일의 흡착량을 모발에 대해서 분석하면 정량적 분석이 가능하나 모발 간의 편차가 크고 처리 과정에서 편차가 발생하여 의미있는 데이터 누적이 어려운 단점이 있었다. 야크모의 셰이커를 통한 기계적 처리를 통한 정량화 방법은 정밀한 결과 확보 및 데이터베이스를 누적하는 강점이 있다. 초음파 자극으로 흡착되어 있는 오일을 용출시키고 자외선 흡광 영역으로 오일을 정량하면, 동일 세정제 처방에서 자외선 영역에서 흡광도를 가지지 않는 오일을 첨가시켰을 때의 오일 흡착량을 파악할 수 있음을 MCX, SLX와 실리콘 오일을 비교하여 검증하였다.

## Acknowledgment

본 연구의 저자들은 최수규 자문님께 고마움을 표합니다.

## Reference

1. E. D. Goddard, T. S. Phillips, and R. B. Hannan, Water soluble polymer-surfactant interaction part I, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **26**(9), 461 (1975).
2. J. A. Faucher, E. D. Goddard, and R. B. Hannan, Sorption and desorption of a cationic polymer by human hair : Effect of salt solutions, *Textile Research Journal*, **47**(9), 616 (1977).
3. Y. K. Kamath, C. J. Dansizer, and H. D. Weigmann, Surface wettability of human hair. III. Role of surfactants in the surface deposition of cationic polymers, *J. Appl. Polymer Sci.*, **30**(3), 1 (1985).
4. S. B. Ruetsch, Y. K. Kamath, A. S. Rele, and R. B. Mohile, Secondary ion mass spectrometric investigation of penetration of coconut and mineral oils into human hair fibers: Relevance to hair damage, *J Cosmet Sci*, **52**(3), 169 (2001).
5. A. S. Rele, and R. B. Mohile, Effect of mineral oil, sunflower oil, and coconut oil on prevention of hair damage, *J Cosmet Sci*, **54**(2), 175 (2003).
6. K. Keis, D. Persaud, Y. K. Kamath, and A. S. Rele, Investigation of penetration abilities of various oils into human hair fibers, *J Cosmet Sci*, **56**(5), 283 (2005).
7. M. A. Brown, T. A. Hutchins, C. J. Gamsky, M. S. Wagner, S. H. Page, and J. M. Marsh, Liquid crystal colloidal structures for increased silicone deposition efficiency on colour-treated hair, *Int J Cosmet Sci*, **32**(3), 193 (2010).
8. S. H. Song, B. Park, S. K. Son, and S. Choi, Quantitative analysis for amount of coacervate in shampoo, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **44**(3), 251 (2018).
9. S. Chiron, Performance and sensorial benefits of cationic guar in hair care applications, *Cosmetic & Toiletriesmagazine*, **119**(2), 47 (2004).
10. Y. Hiwatari, K. Yoshida, T. Akutsu, M. Yabu, and S. I. Polyelectrolyte, Micelle Coacervation - Effect of Coacervate on the Properties of Shampoo, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan.*, **26**(6), 1 (2004).
11. E. Terada, Y. Samoshina, T. Nylander, and B. Lindman, Adsorption of cationic cellulose derivatives/anionic surfactant complexes onto solid surface. I. silica surfaces, *Langmuir*, **20**(5), 1753 (2004).
12. E. Terada, Y. Samoshina, T. Nylander, and B. Lindman, Adsorption of Cationic cellulose derivatives/anionic surfactant complexes onto solid surface. II. hydrophobized silica surfaces, *Langmuir*, **20**(16), 6692 (2004).
13. F. E. Antunes, E. F. Marques, R. Gomes, K. Thuresson, B. Lindman, and M. G. Miguel, Network formation of cationic vesicles and oppositely charged polyelectrolytes. Effect of polymer charge density and hydrophobic modification, *Langmuir*, **20**(11), 4647 (2004).

14. S. Zhou, C. Xu, J. Wang, P. Golas, and J. Batteas, Phase behavior of cationic hydroxyethyl cellulose-sodium dodecyl sulfate Mixtures: Effect of molecular weight and ethylene oxide side chain length of polymers, *Langmuir*, **20**(20), 8482 (2004).
15. C. Goh, New cationic conditioning polymers for hair care, *ASIA PACIFIC PERSONAL CARE*, September (2005).
16. R. Y. Lochhead, and L. R. Huisinga, A brief review of polymer/surfactant Interaction, *Cosmetic & Toiletries magazine*, **119**(2), 37 (2005).
17. R. Y. Lochhead, and L. R. Huisinga, Advances in polymers for hair conditioning shampoos, *Cosmetic & Toiletries magazine*, **120**(5), 69 (2005).
18. C. Lepilleur, J. Mullay, C. Kyer, P. McCalister, and T. Clifford, Use of statistical modeling to predict the effect of formulation composition on coacervation, silicone deposition, and conditioning sensory performance of cationic cassia polymers, *J Cosmet Sci*, **62**(2), 161 (2011).
19. J. W. S. Hearle, A critical review of the structural mechanics of wool and hair fibres, *Int. J. Biol. Macromol.*, **27**(2), 123 (2007).
20. H. L. Liu, B. Y. Zhao, and W. D. Yu, Structural changes in slenderized yak hair induced by heat-humidity conditions using Raman spectroscopy, *J. Mol. Struct.*, **1037**, 57 (2013).
21. N. C. Christov, N. D. Denkov, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadamanbhan, and A. Lips, Synergistic sphere-toroid micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocoamidopropyl betaine, *Langmuir*, **20**(3), 565 (2004).
22. B. Cappella, and G. Dietler, Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surf. Sci. Reports*, **34**(1-3), 1 (1999).
23. Y. F. Dufrene, D. Martinez-Martin, I. Medalsy, D. Alsteens, and D. J. Muller, Multiparametric imaging of biological systems by force-distance curve-based AFM, *Nat. Methods*, **10**(9), 847 (2013).