

実施課題番号: 2007B1846

実施課題: X線小角散乱による、酸性還元剤でパーマ処理した毛髪の中間径フィラメント分子及び
キューティクル CMC の構造変化の研究

実験責任者所属機関: 株式会社ヌースフィット

実験責任者: 粉川 千絵美

共同実験者: 細谷 佳一、古舘 祥、亀ヶ森 統

使用ビームライン: BL40XU

実験結果:

(1) 利用目的及び利用結果の概要

理美容サロンにおけるブリーチ処理(脱色)及びパーマ処理の相乗効果による毛髪ダメージは、ツヤ・感觸の悪化、毛流のよじれ、パサつき、枝毛など、消費者にとって様々な好ましくない状況を生み出す。

カラーリング(ブリーチを含む)はもはや多くの女性にとってなくてはならないものになっており、そのダメージを助長するパーマはだんだんと消費者や理美容技術者から敬遠されるようになって来ており、サロンの経営にも悪影響を与えている。

パーマは、還元剤を含む第1剤によって毛髪のジスルフィド結合を切断し、ウェーブ・ロッドに巻きつけ、酸化剤を含む第2剤によってジスルフィドを再結合し、ウェーブを固定する。このウェーブの固定は、毛髪中の中間径フィラメント(IF)タンパクの分子間結合によっている。パーマに使用される還元剤としては、従来よりチオグリコール酸塩、システイン類などが利用され、近年さらにいくつかの還元剤が開発されたが、どれも塩基性でのみ必要な還元力を発揮することから、同じ塩基性のブリーチ処理の後に使用することで毛髪が膨潤し、染料色素とともに内部のタンパクが流出してしまう。すなわちダメージを免れない。しかし、最近 pH が 2~6 という酸性域でウェーブが得られる 2-メルカプト-4-ブタリド(化粧品表記名称: プチロラクトンチオール)という還元剤が上市された。この還元剤は、殆ど毛髪を膨潤させずにパーマ処理を行うことが可能で、ダメージが非常に少ない。また繰り返しパーマによるウェーブの差が少なく、パーマ特有の毛髪のツヤ消しが無い。

本課題では、酸性でパーマ処理を行う場合と塩基性で行う場合の還元剤が毛髪にもたらす構造変化の違いを調べることを目的として、毛髪コレテックス中の IF 及びキューティクルの X 線小角散乱実験を行った。その結果、各種還元剤の処理によって、ドライ状態では毛髪のマクロ構造に大きな差異は現れないものの、ウェット状態においては顕著な差が表れることがわかり、酸性パーマは毛髪のマクロ構造にほとんど変化を及ぼさないことが確認された。

(2) 利用方法

パーマ、カラーを行っていない直毛・黒毛・同一人物の毛髪の毛径 70~90 μm の部分を採取し、この未処理の毛髪(図では「黒毛」と表記)とこれを 14 トーンにブリーチした毛髪(図では「ブリーチ」と表記)を基準の毛髪とした。

1) 基準の毛髪に各種還元剤を用いてパーマ処理(第1剤 20 分、第2剤 20 分 / 25)を 10 回繰り返し行った。

パーマ第 2 剤の酸化剤としては臭素酸ナトリウムを用いた。還元剤には、チオグリコール酸アンモニウム塩 (6%,pH9.0、以下「TG」と略す)、 グアニルシステイン(3.5%,pH9.0)、 システアミン(3.4%,pH7.7)、 チオグリセリン(2.4%,pH9.0)、 2-メルカプト-4-ブタリド(2.5%,pH5.0、以下「ブチロラクトンチオール」と略す)を用いた。以下は近年上市された新規の還元剤であることから、日本パーマメント・ウェーブ液工業組合の自主基準で化粧品として使用するにはチオグリコール酸換算で 2%以下とされているため上に示す ()内の濃度で実験を行った。pH についてはウェーブテストで ~ がほぼ同じ結果になるような pH を採用した。 は一般的なパーマ剤の濃度、pH である。

上記毛髪を BL40XU 施設に用意されている水中測定用セルにセットし、水を抜いた状態(ドライ)と水中に浸漬した状態(水中)で毛髪の毛軸に対し垂直方向から 5 μ m マクロビーム X 線を照射し、小角散乱実験を行った。

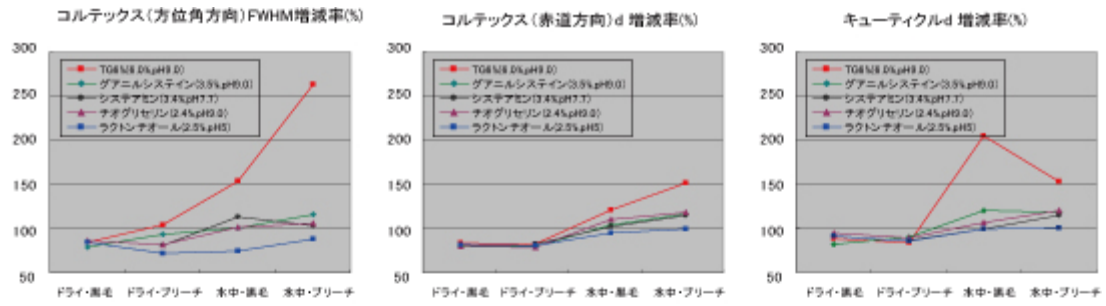
得られた小角散乱像を[引用文献 1,2]で紹介された方法で解析し、毛髪コルテックス方位角方向の散乱強度プロファイルから IF(中間径フィラメント)の配向性の指標となる IF 由来ピーク半値幅(FWHM)、コルテックス赤道方向から IF 由来の間隔 d(IF-IF 間隔、単位/nm)、キューティクル部分のピークから CMC の間隔 d(CMC-CMC 間隔、単位/nm)を調べた。

- 2) ブチロラクトンチオールに関しては、2.5 ~ 8.0%に濃度を変え、各濃度で 50 、2時間という過酷なパーマ処理を行った毛髪を作成し、1)同様に小角散乱実験を行った。
- 3) TG(2%及び 6%,pH9.0)とブチロラクトンチオールを還元剤として用いたパーマ処理を 1 回、5 回、10 回と繰り返した毛髪を作成し、1)同様に小角散乱実験を行った。

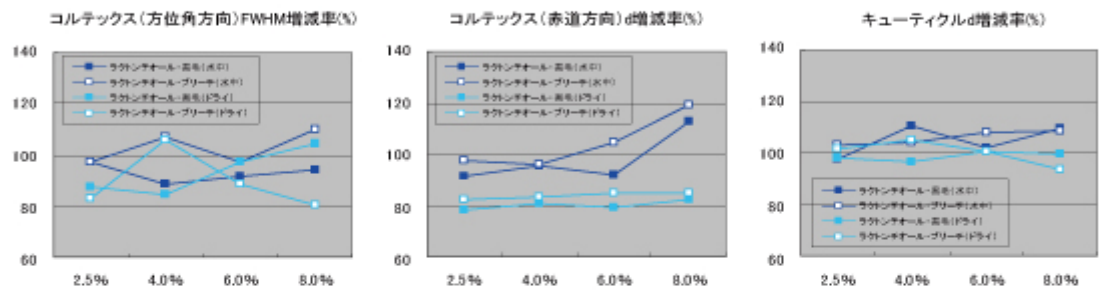
(3) 結果

未処理、ドライ状態の黒毛の小角散乱像の解析結果(コルテックス方位角方向 FWHM:20.67、コルテックス赤道方向 d:9.04/nm、キューティクル CMC d:10.97/nm)を 100%とし、各種実験の結果をこれに対する増減率で図 1 ~ 3 に示した。

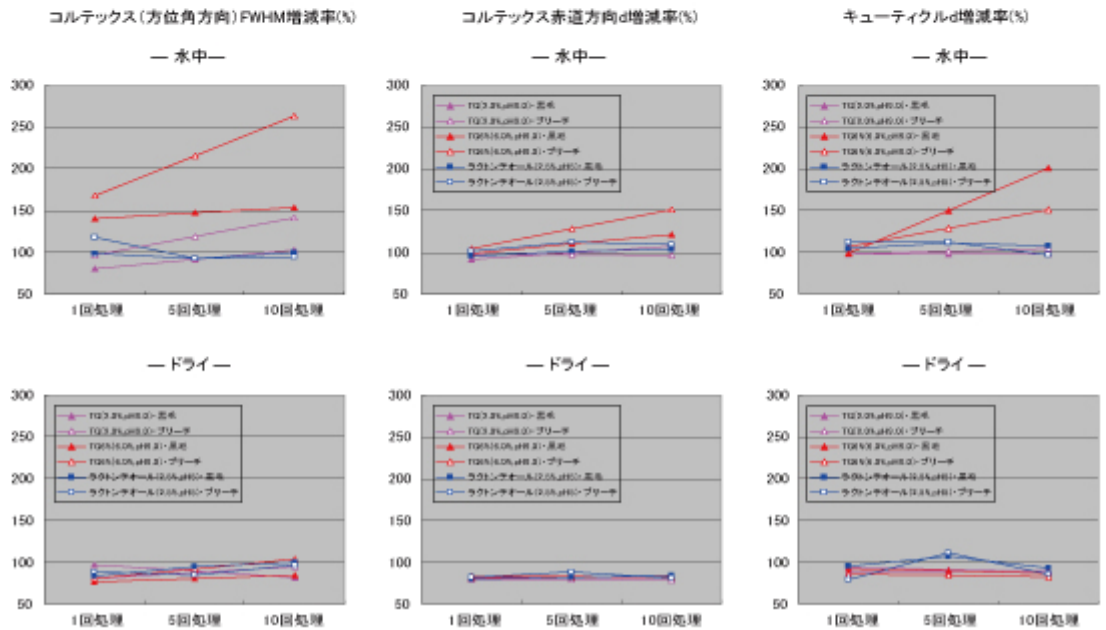
- 1) 図 1 より現在一般的に使用される TG6%,pH9 のパーマ剤に比べ、新規還元剤を用いたパーマ、特にブチロラクトンチオールは毛髪のマクロ構造に与える影響が小さいという結果が得られた。ドライ状態での還元剤の違いはよく確認できなかったが、黒毛・水中、ブリーチ・水中と毛髪損傷が大きくなるにつれて還元剤による差異が顕著になるようである。また、還元剤の影響は、コルテックス方位角方向の半値幅増減率(IF 整列のパラッキ)により大きく現れることが確認された。
- 2) 図 2 より、ブチロラクトンチオールはパーマ剤の業界自主基準の 1 ~ 3 倍の濃度で 2 時間という過酷な処理を行っても毛髪のマクロ構造に与える影響が小さいという結果が得られた。
- 3) 図 3 より、TG は 2%では 1 回、10 回のパーマ処理による毛髪への影響は少ないものの、ブリーチ 10 回になると IF の整列に影響を与えることが確認された。TG6%はコルテックス方位角方向の IF の整列ばかりでなく、キューティクルの間隔にも大きな影響を与えているという結果が得られた。これに対し、ブチロラクトンチオールは処理回数が増えてもこれらの数値の変化が少ないことが確認された。(なお、TG の 5%については測定することができなかった。)



[図 1] 各種還元剤を用いたパーマ処理による毛髪の構造変化



[図 2] 濃度を変えたプチロラクチオールで 50°C, 2 時間パーマ処理を行ったときの毛髪の構造変化

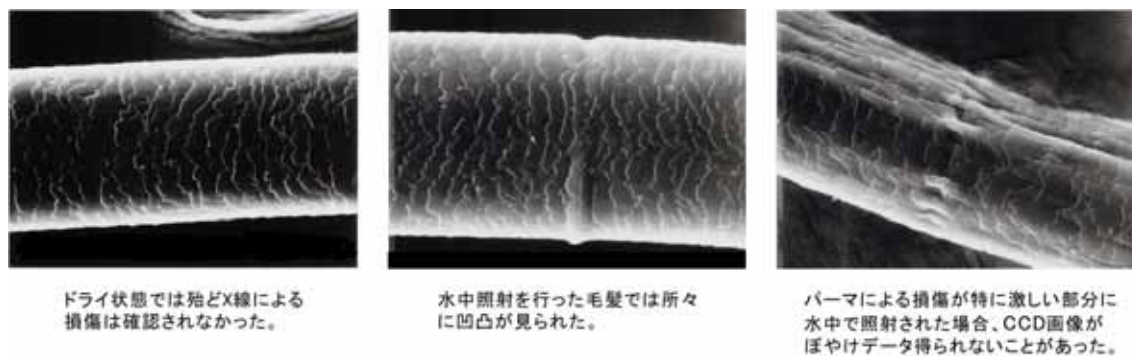


[図 3] TG とプチロラクチオールを還元剤として用いたパーマ処理を繰り返した毛髪の構造変化

(4) 考察と課題

今回の課題では、3シフトの中で多くの測定を行ったため、1試験に対しN=3という少ない測定しか行えなかつ

たことと、個人差の大きい人毛をたった一人の毛髪で代表させていることで、得られた結果はばらつきが大きく一般性に欠ける点は否めない。特に新規還元剤の評価についてはまだまだ検討の余地がある。また、ドライ状態と水中浸漬状態でのテストを数回切り替えて行ったため、時間的な余裕から水中で照射範囲を毛軸方向にずらして測定を行うことができなかった。実験に使用した毛髪を自社に持ち帰ってSEMで観察したところ、図4のように毛髪損傷が大きいサンプルほどX線照射によるダメージも大きいことがわかった(ドライ毛では殆ど変化はなかった)。以前の課題報告[引用文献2,3]にあるように、水中での実験結果はこうした影響を考慮して判断しなくてはならず、また、今後の実験ではこれらの影響をできるだけ排除する工夫が必要であると考えられる。しかし、水中でのこうした影響は、消費者がダメージを特に感じるのがシャンプー後のウェット状態での髪のもつれやキシみであることと、非常に相関があるように思えた。消費者の感触テストで、新規還元剤、特にプチロラクトンチオールのパーマ処理後の感触が健康毛に近いという結果が、特にウェット時により強く感じられるのは、本結果と一致している。このことから、パーマ処理の評価において、BL40XUを用いた小角散乱実験は、各種還元剤によるパーマ処理で得られた毛髪のマクロ構造を直接測定できる非常に強力な手法であると言える。今後はより精密な実験を行い、消費者の感触を裏付けるような毛髪のマクロ構造の変化を追及していきたい。



【図4】X線照射による毛髪損傷部のSEM画像(×750)

(5) 謝辞

今回の SPring-8 での測定では 高輝度光科学研究センターの八田一郎氏、井上勝晶氏、太田昇氏にご指導いただいた。また、データの解析には花王株式会社 梶浦嘉夫氏にご指導いただいた。ここに深く感謝申し上げます。

(6) 引用文献

- [1] 梶浦嘉夫, 伊藤隆司, 篠原佑也, 雨宮慶幸:放射光 vol19, No.6, 371-377 (2006)
- [2] 梶浦嘉夫:2007/04/10_11 SPring-8 研修会<マイクロビーム X 線を用いた毛髪のマクロ構造解析>「くせ毛とコルテックスの構造」p-4
- [3] 井上敬文:SPring-8 戦略活用プログラム(2006B) 24