

亜硫酸ナトリウムを用いた縮毛矯正処理による毛髪繊維構造の変化 Structure Change of Hair Fibre by Straight Perming Using Sodium Sulfit

鈴木 和之, 上門 潤一郎, 吉田 正人
Kazuyuki Suzuta, Jun-ichiro Kamikado, Masato Yoshida

株式会社ミルボン
Milbon Co.,LTD

亜硫酸ナトリウムに平型熱アイロンを組み合わせて縮毛矯正処理した毛髪における組織構造変化を、マイクロビーム X 線小角散乱(SAXS)測定によって評価した。亜硫酸ナトリウムと 190～210℃における熱処理を組み合わせた毛髪の IF-IF 間距離は狭まる傾向にあり、IF-IF 間に存在するケラチンタンパクの凝集が起こっていることが示唆された。しかし、熱処理温度 220℃以上では逆に IF-IF 間距離が広がることを見出され、 α -結晶の一部が熱処理によって崩壊したことに関連する現象のように思われる。

キーワード： 毛髪繊維、縮毛矯正処理、亜硫酸ナトリウム

背景と研究目的：

生まれつきカール形態を持っている毛髪は一般的に「クセ毛」として知られているが、これらの毛髪は時としてヘアスタイルを創出する上での障害となっている。このため、クセ毛の持つカール形状を永久的に真直ぐに固定する縮毛矯正技術に高いニーズがある。この技術は、チオグリコール酸(TGA)を用いた還元処理後、1対の熱板を付属した平形熱アイロンにより 180℃以下で熱処理して直毛状態にしてから酸化処理により形態を固定するキュアリング処理に基づく[1]。しかし、これらのキュアリング処理法による永久矯正では、毛髪が硬く感じるような感触の変化が引き起こされることが経験的に知られている。これは、毛髪中の α -結晶の崩壊に伴って起こる過収縮によって毛径が増加したためと考えられる。

我々は、毛髪の感触に影響を及ぼさない縮毛矯正処理方法に関して研究を行い、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)を用いた毛髪還元と熱処理を組み合わせ、その後の酸化処理を行わないキュアリング処理において、少ない感触変化で矯正効果が得られることを見出している。亜硫酸ナトリウムによる縮毛矯正処理は、TGAを用いた従来の縮毛矯正処理と比較して矯正効果は劣るものの、過収縮率がTGAによる縮毛矯正処理に比べて明らかに低いことに加えて、処理前毛髪に比べて毛径が減少していることも確認され、硬く感じるような毛髪の感触変化を起こしにくいことが裏付けられた。また、縮毛矯正処理による毛髪微細構造における変化を、毛髪中マトリックスによるファイバー効果の研究[2]及び広角 X 線回折測定によって検証し、亜硫酸ナトリウムによる処理ではマトリックスを構成するケラチンタンパクの凝集(compactness)が起こっていることが示唆された。この処理によって毛髪にもたらされる縮毛矯正効果は熱処理温度に依存し、温度が高いほど矯正効果が高いことも見出されている。

本実験では、マトリックスタンパクの凝集化をより直接的に捉えるために、亜硫酸ナトリウムを用いて様々な温度で縮毛矯正処理された毛髪における微細構造の変化を、小角 X 線散乱測定によって明らかにすることを目的とした。

実験：

毛髪繊維試料及び対照繊維試料の準備。毛髪試料は常法によって精製を行い、長さ 20 cm、重さ約 0.5 g の毛束を調製し、実験に供した。毛髪試料は、亜硫酸ナトリウム水溶液による毛髪還元が続いて様々な温度で熱処理することにより調製された。また熱処理の影響を確認するために亜硫酸ナトリウムによる毛髪還元後の熱処理を行わない毛髪試料、及び従来の縮毛矯正技術との比較

のために TGA を用いて熱処理温度を 180°C として従来の縮毛矯正技術に従って処理された毛髪試料も準備した。

亜硫酸ナトリウムによる還元後熱処理した試料調製。還元処理は、pH8.0 で濃度 4% に調整された亜硫酸ナトリウム水溶液 400 ml に、毛束を室温で 15 分間浸漬し、引き続き蒸留水 400 ml 中に室温で 1 分間浸漬することにより行われた。タオルで余分な水分をふき取った後、ヘアドライヤーで 2 分間乾燥した。この毛束の根元部分を、190~220°C に加熱した一對のアルミ板を備える平型アイロンではさみ、3 秒かけて毛先方向へアイロンを滑らせていく操作を 3 回繰り返して熱処理を行った。

亜硫酸ナトリウムによる還元処理のみを行った試料調製。還元処理は前項と同様にして行われた。タオルで余分な水分をふき取り、ヘアドライヤーで 2 分間乾燥した毛髪を X 線測定に供した。

TGA を用いて従来の縮毛矯正技術に従って処理した試料調製。毛髪の還元は、pH9.0 で濃度 9.2% に調整された TGA 水溶液 400 ml に、毛束を室温で 15 分間浸漬し、引き続き蒸留水 400 ml 中に室温で 1 分間浸漬することにより行われた。タオルで余分な水分をふき取った後、毛髪の水分含量が重量あたり約 14% になるようにヘアドライヤーで乾燥させた。この毛束を 180°C に加熱した平型アイロンで 3 秒間繊維に沿って連続的にプレスを行い、この操作を還元毛髪の束に沿って 3 回繰り返して熱処理を行った。得られた熱処理毛髪をリン酸緩衝液で pH6.4 に調製した 8% 臭素酸ナトリウム溶液 400 ml に室温で 15 分間浸漬することで、酸化処理が行われた。最後に蒸留水で十分に毛束を濯ぎ、タオルで余分な水分をふき取った後、ヘアドライヤーで十分に乾燥させた。

マイクロビーム X 線回折測定。測定は、大型放射光施設 SPring-8 に設置された BL40XU で行った。X 線回折測定は、X 線波長 0.083 nm (X 線エネルギー 15 keV)、カメラ長約 2016 mm、ビームサイズ約 5 μm (第 1 次ピンホール 5 μm、第 2 次ピンホール 200 μm)、ビームストップ φ 8 mm、及び検出器はイメージングインテンシファイア (4 inch) と CCD カメラ (ORCA-II-ER) を用いて行った。

散乱強度の解析。試料の繊維軸に対して垂直方向に X 線を照射し、繊維外周部から半径方向に 5 μm の間隔でステップさせ、約 9 nm 付近に生じる赤道線散乱強度を測定した。データの解析は Briki や Kreplak らの方法に従い、IF-IF 間距離 (A_m) を求めた [3,4]。結果の考察のために、解析によって得られた未処理毛髪の IF-IF 間距離の平均値 (9.22 nm) を 100% とした時の各縮毛矯正処理毛髪の IF-IF 間距離の比を、IF-IF 間距離の変化率として算出した。

結果および考察：

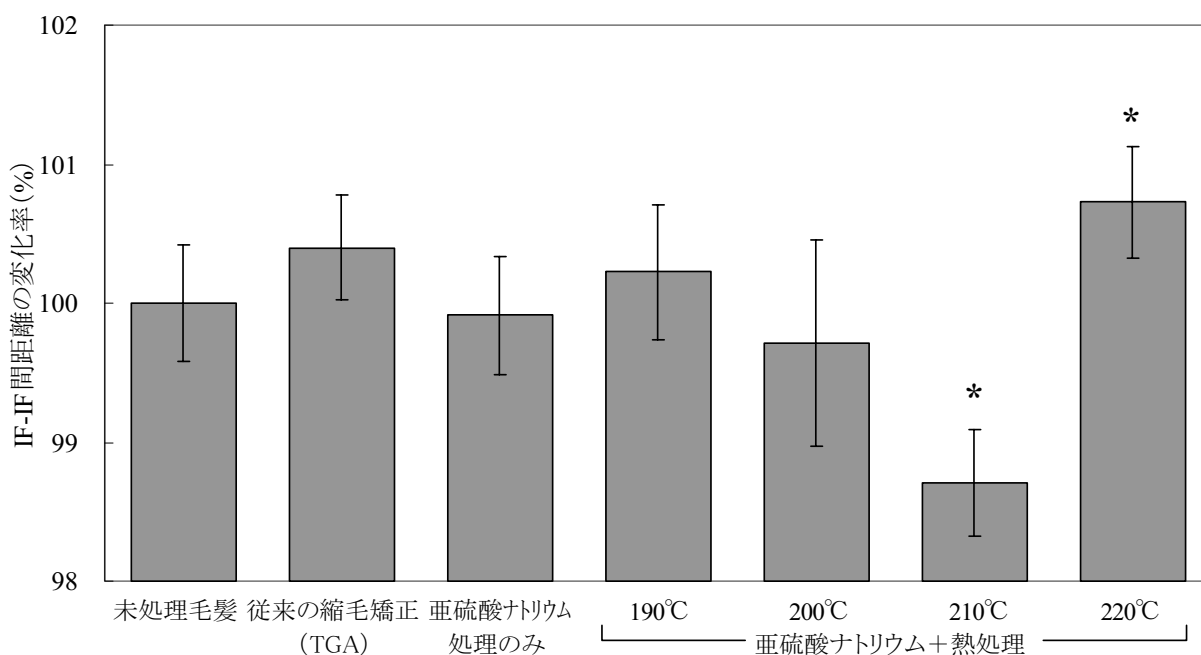


図 1 各縮毛矯正処理における IF-IF 間距離の変化率(平均値±S.D.、* : p<0.05)

図1に小角X線散乱測定の結果から得られた未処理毛髪、及び各縮毛矯正処理毛髪のIF-IF間距離の変化率を示す。TGA還元による従来の縮毛矯正処理毛髪におけるIF-IF間距離の変化率は約100.4%であった。従来の縮毛矯正技術を施した毛髪のIF-IF間距離は広がる傾向にあると思われるが、本実験においては未処理毛髪との間の有意差は認められなかった。しかし、細谷らによる以前の研究[5]においても縮毛矯正処理によるIF-IF間距離の広がりが報告されていることは、本実験結果に見られた傾向に一致するところである。亜硫酸ナトリウムによって還元され熱処理を施されていない毛髪では、IF-IF間距離の変化率はほぼ100%であった。従って、亜硫酸ナトリウムによる還元処理だけではIF間距離は殆んど変化しないと言える。一方、亜硫酸ナトリウムによる還元と熱処理を施した毛髪におけるIF-IF間距離の変化率は、熱処理温度が190℃では100.2%であったが、温度が200℃では99.7%、210℃では98.7%であった。亜硫酸ナトリウムによる還元と熱処理を組み合わせた毛髪のIF-IF間距離は狭まる傾向にあり、温度が高くなるにつれてその傾向が顕著に見られる。IF-IF間距離の狭まりはIF-IF間に存在するケラチンタンパクの凝集が起きていることを反映しており、熱処理温度が高いほど凝集の程度が大きいと考えられる。しかし、さらに高い熱処理温度である220℃におけるIF-IF間距離の変化率は100.7%であり、210℃以下における傾向とは逆にIF-IF間距離が広がることを見出された。毛髪を初めとするケラチン繊維において230℃近傍より高温では毛髪中 α -結晶構造の崩壊が起こるため[6]、IF-IF間距離の広がりは α -結晶の一部が熱処理によって崩壊したことに関連する現象のように思われる。

今後の課題：

亜硫酸ナトリウムを用いて縮毛矯正処理された毛髪においてIF-IF間距離の狭まりが見出された。これは、IF-IF間に存在するケラチンタンパクの凝集によると考えられた。亜硫酸ナトリウムによるシスチン結合（KSSK：Kはケラチン鎖）の開裂反応によって、ブンテ塩（ KSSO_3H ）を生成することから、ケラチンタンパクの凝集におけるブンテ塩との関連が示唆される。今後、毛髪微細構造中における亜硫酸ナトリウムによる還元部位（＝ブンテ塩の生成部位）と凝集部位を明らかにし、凝集機構を明確にしていきたいと考えている。

参考文献：

- [1] S. Ogawa, et al., *J. Cosmet. Sci.*, **51**, 379 (2000).
- [2] K. Arai, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1125 (1991).
- [3] F. Briki, et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **1429**, 57 (1998).
- [4] L. Kreplak et al., *Biophys. J.*, **82**, 2265 (2002).
- [5] 細谷 佳一ら、*SPring-8 User Experiment Report*, 2008A1782.
- [6] M. Spei, et al., *Colloid & Polymer Sci.*, **265**, 965 (1987).