

1. 課題番号： 2006A0112
2. 課題名： 風合いを引き起こす毛髪の物理的変形の内部構造に基づく解析
3. 実験責任者： (株)資生堂 ライフサイエンス研究センター 川副智行
4. 使用ビームライン： BL40XU
5. 実験

#### 利用目的および利用成果の概要

ヘルスケア領域における毛髪の研究は、商品カテゴリー及び研究アプローチにより、皮膚に埋もれている毛根部分と皮膚より上部の毛幹の研究に大別される。前者では、毛根部細胞の分裂・分化に着目した分子生物学的研究により育毛剤が開発される。それに対して難溶性の角化組織であるため毛根のような研究が行いにくい後者では、表面摩擦や曲げ剛性など物性研究により毛髪風合いを改善するヘア商品が開発される。ユーザーが限定される育毛剤に対して、ヘア商品は対象ユーザーが限定されない幅広い商材であることから、その研究開発は消費者の便益性向上に幅広い貢献ができるものと考えている。

近年、若年層を中心としたカラーリング施術の定着とともに、消費者の毛髪の物性が大きく変化しており、ヘア商品に毛髪の風合い改善を求める声が大きくなっている。特にシャンプーやトリートメントなどのインバス商品では、洗浄などの基本性能のみならず、使用した後の『しなやか』『ふんわり』など、風合いで表現される仕上がりが非常に重要視されている。以前の報告では、曲げ<sup>1)</sup>・ねじり<sup>2)</sup>などの毛髪物性(応力)と風合いとの関連が報告されているが、毛髪の構造変化がどのように風合いに影響しているかは解明されておらず、更なるアプローチが必要とされていた。そのため、曲げ・伸張のストレスを加えた毛髪の内部の形態学的な変化を確認するために、屈曲・伸張状態を維持したまま、固定・包埋した毛髪の内部構造の電子顕微鏡観察を行った。(Fig. 1・2)。結果、屈曲外周部と伸張部位ではフィブリル構造が伸展している傾向が観察されたが、顕著な変化は確認できなかった。

そこで、今回、我々はマイクロビームX線を用いて、伸張・屈曲ストレスを与えた各種毛髪の伸張部位・屈曲部位で起こっているマイクロフィブリル単位での構造変化を解析し、毛髪の風合い変化との関連を見出すことを目指した。また、風合いを改善できる新規ヘアケア成分を浸透させた毛髪を用いて、同様なマイクロフィブリル単位での構造変化を解析した。加えて、前回の研究<sup>3)</sup>において見出した損傷に伴うキューティクルCMCの構造変化に対する影響も確認した。

#### 利用方法および利用の結果得られた主なデータ

今回我々は、専門パネルの感性評価で質感の異なると判断された毛髪サンプル3水準(通常毛、軟毛、硬毛)を準備した。また、これらの毛髪は毛髪1本曲げテスターKES-FB2-SH(カトーテック社製)を用いて曲げ剛性を測定し、機器測定でも物性が異なることを確認している。さらに、これらの毛髪にダメージによる内部構造変化をもたらすケミカ

ル処理を施した毛髪を作成し、未処理毛髪とは風合いの異なる毛髪サンプルとした。ケミカル施術は、ブリーチ処理（酸化処理）とパーマ処理（還元処理）の2水準を行った。ブリーチ処理の条件は市販の無機過硫酸塩類配合3剤式ブリーチを用いて30分間処理を行った。パーマ処理はチオグリコール酸系のパーマ1剤を用いて15分間処理を行い、中間洗浄をせずに、臭素酸系のパーマ2剤を用いて15分間の処理を行った。すべてのサンプルは、高感度毛髪引張り試験機KES-G1-SH（カトーテック社製）を用いて、乾燥状態での引張り特性を確認している（Fig. 3）。

また、これらのサンプル以外に、毛髪内部への浸透性と濡れた状態での毛髪強度改善効果（Fig. 4）が確認されているヘアケア成分の0.1%水溶液に、ブリーチ処理毛髪を30分浸漬して、ヘアケア成分を毛髪に内部浸透させた毛髪をヘアケア処理毛髪とした。

毛髪への伸張・屈曲ストレスは、新たに作成した毛髪引張治具（Fig. 5）を用いて、乾燥条件下で毛髪への段階的な物理変位を与えた。伸張ストレスは、伸張のない0%から2.5%、5%、15%、25%、30%の6段階で行った。屈曲ストレスは、押し込みのない0%から1mm、2mmの2段階押し込みを行った。

実験は、毛髪の側面方向から5 $\mu$ mに調整したマイクロビームX線を照射して行った。照射は毛髪を縦断するように5 $\mu$ m間隔で走査し、SAXSとWAXS測定を行い、毛髪種の違い、ケミカル施術の有無などによる毛髪の伸張・屈曲にともなう毛髪内部の構造変化の部位特異性を確認した。また、OhtaraによるキューティクルCMCの構造解析<sup>4)</sup>を用いて、ヘアケア成分の浸透による影響を確認した。

#### < 結果 >

今回の測定結果は、WAXSの測定結果のみを、また、引っ張り試験の結果のみを報告する。WAXSの測定結果は、Fig. 6に示すように解析し、Braggの式より $d$ -ヘリックスのピッチ幅として算出した。Fig. 7に通常毛髪にケミカル処理を行った毛髪の毛髪伸張率と $d$ -ヘリックスのピッチ幅の関係を示す。この結果よりブリーチ、パーマなどのケミカル処理によって伸張に伴う $d$ -ヘリックスのピッチ幅が長くなっていることが判明した。また、ケミカル処理を行うことで伸張にともなう $d$ -ヘリックスのピークの消失が早くなる傾向であった。この傾向は、硬毛・軟毛も同様の傾向であった。Fig. 8に硬毛・軟毛にケミカル処理を行った毛髪の毛髪伸張率と $d$ -ヘリックスのピッチ幅の関係を示す。通常毛・硬毛・軟毛いずれもパーマ処理よりもブリーチ処理の方が、伸張に伴う $d$ -ヘリックスのピッチ幅が長くなりやすい傾向にあった。

次に、ブリーチ毛髪に対し新規ヘアケア成分で処理することによって、 $d$ -ヘリックスのピッチ幅が長くなるのを抑制する効果が確認された（Fig. 9）。この傾向は硬毛、軟毛でも同様の効果が確認できた（Fig. 10）。また、Fig. 11より、このヘアケア成分は、ブリーチ処理に伴うキューティクルCMCの厚さの減少を回復させる効果が確認された。

## 結論、考察、引用（参照）文献等

これまで毛髪の引っ張り特性は毛髪内部の水素結合を切断した状態、すなわち水中で測定されることが多く、毛髪の風合いというよりは毛髪内部のSS結合量を反映した毛髪強度を意味するものであり、消費者の髪に対する風合い評価を反映したものではなかった。今回の測定では、消費者の風合い評価に直結する乾燥状態（水素結合が優位に毛髪物性に影響する）での引っ張り特性を検討した。そのために差がでにくく、詳細な結果はこれからの更なる解析を必要とするが、本報告では、得られた内容についてまとめる。

今回の結果より、ケミカル処理を行った毛髪は、乾燥状態の伸張ストレスにより、 $\alpha$ -ヘリックスのピッチ幅が長くなりやすく、 $\beta$ -ヘリックスのピークの消失も伸張の早期に起こることが判明した。また、ケミカル処理の中でもブリーチ処理ではピッチ幅が長くなりやすい傾向であった。このことより、消費者のケミカル施術の種類と毛髪の物性に依存した風合いの変化に関連がある可能性が示唆された。

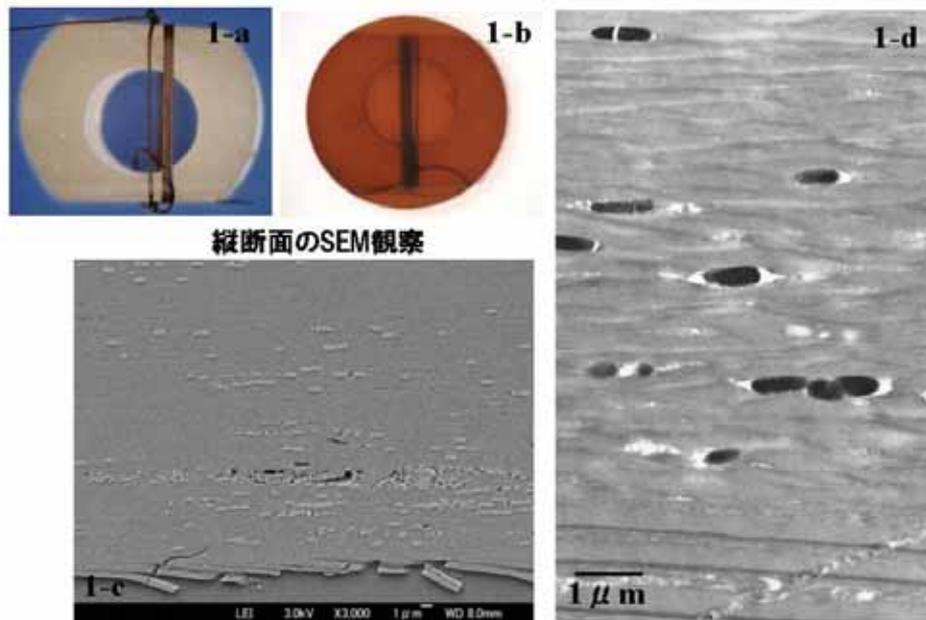
今回検討したヘアケア成分は毛髪内部に浸透することや、濡れた状態での引っ張り強度の改善が確認されていた。今回の測定ではブリーチ処理毛髪での伸張に伴う $\alpha$ -ヘリックスのピッチ幅の改善効果が確認され、乾燥状態の毛髪物性への影響が判明した。本処理を行ったブリーチ毛髪では風合い評価も改善傾向にあるため、風合い改善剤としての機能が示唆される結果であった。

また、キューティクルCMC幅の減少の改善効果に関しては、本成分によりキューティクルCMCの機能を回復したとは考えにくい。本成分がキューティクルCMCの部位に留まり、保湿効果によって水分の蒸散を抑えているものと考えられる。

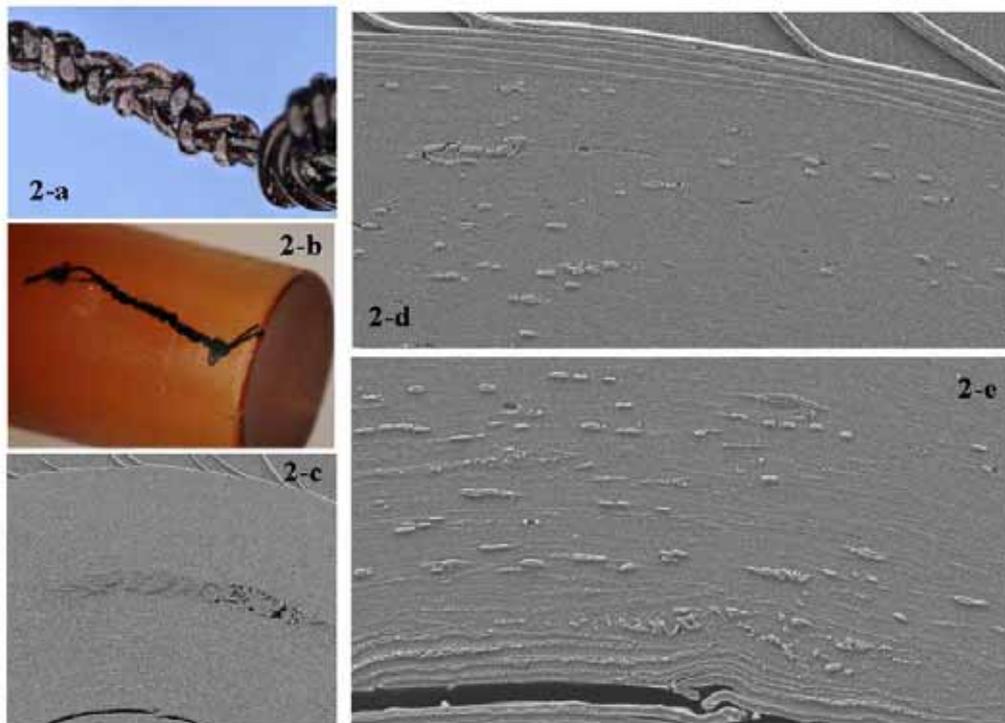
ただ、今回の測定のデータがまだ解析途上であり、特に毛髪内部の部位特異的な変化を確認することで、毛髪の物性発現と毛髪内部構造との関連が明らかになるとともに、ヘアケア成分の内部特性変化をも確認できると考えている。

### <文献>

- 1) 安田正明ら, 日本化粧品技術者会誌, Vol.36 No.4 Page.262-272 (2002)
- 2) 安田正明ら, 日本化粧品技術者会誌, Vol.36 No.3 Page.207-216 (2002)
- 3) 日本生物物理学会第 43 回年会発表内容
- 4) N. Ohta et al., J. Appl. Cryst., 38, 274 (2005).



**Fig.1 伸張ストレスを与えた毛髪の内構造の観察**  
 1-a:包埋前 1-b:包埋後 1-c:縦断面SEM像 1-d:縦断面TEM像



**Fig.2 屈曲ストレスを与えた毛髪の内構造の観察**  
 2-a:包埋前 2-b:包埋後 2-c:縦断面SEM像 2-d:屈曲部外側 2-e:屈曲部内側

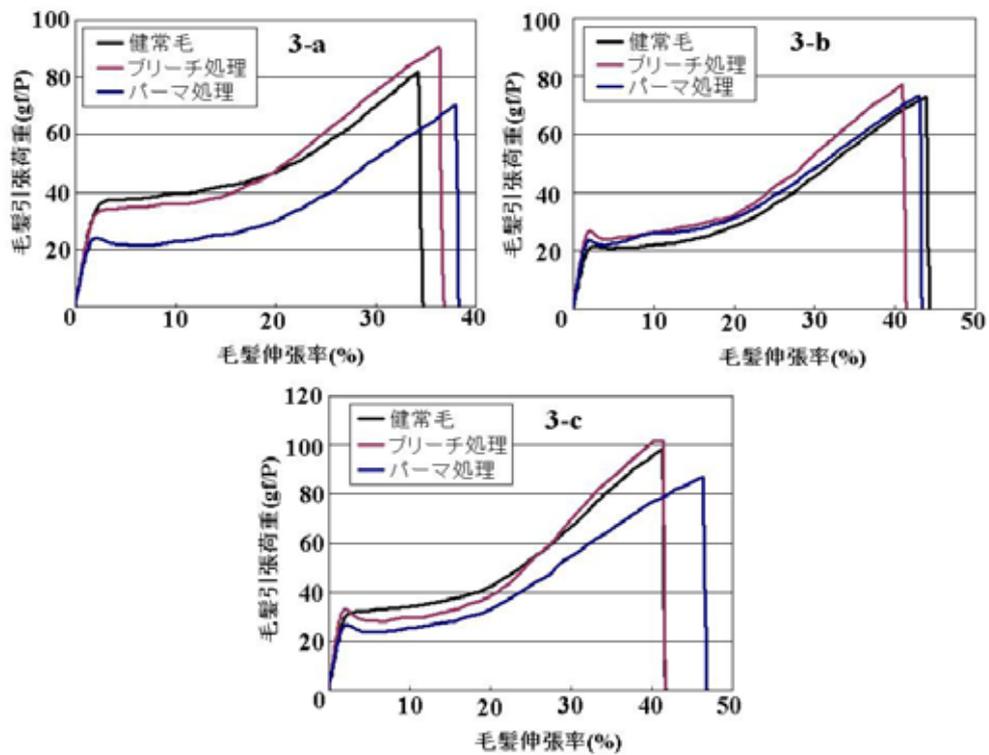


Fig.3 各種毛髪のStress-strain曲線 3-a:通常毛 3-b:軟毛 3-c:硬毛

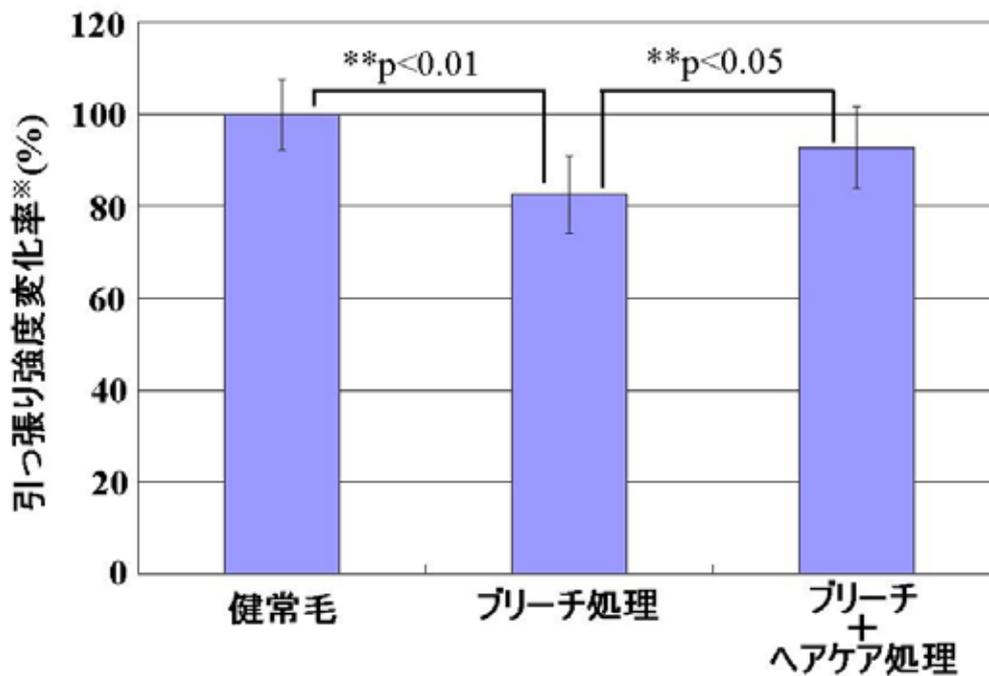
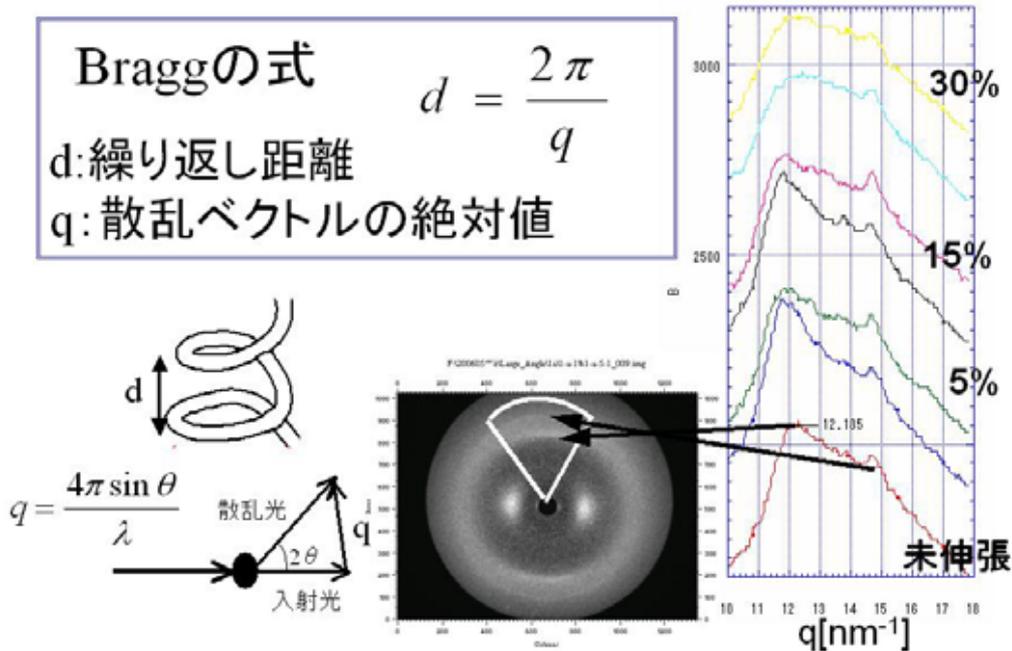


Fig.4 ヘアケア成分γの引っぱり強度改善効果

※健常毛の引っぱり強度平均値を100として算出



**Fig.6 WAXS測定結果の解析方法(例. 通常毛髪健全常毛)**

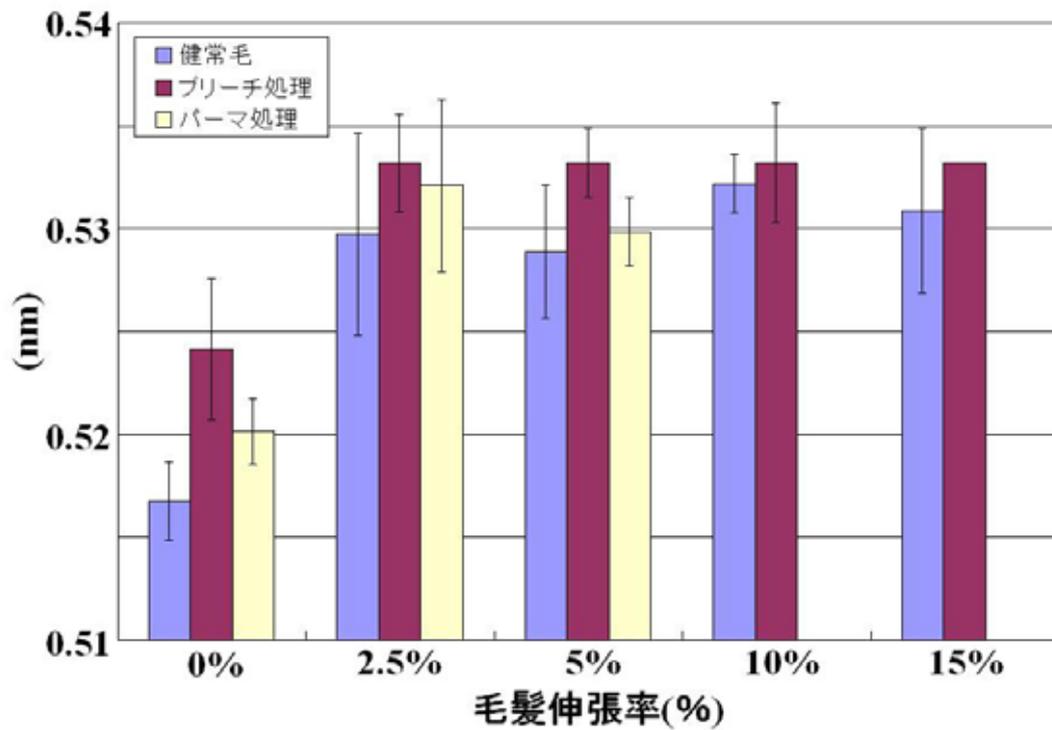


Fig.7 ケミカル処理(通常毛)の毛髪伸張率と $\alpha$ ヘリックスピッチの伸びの関係

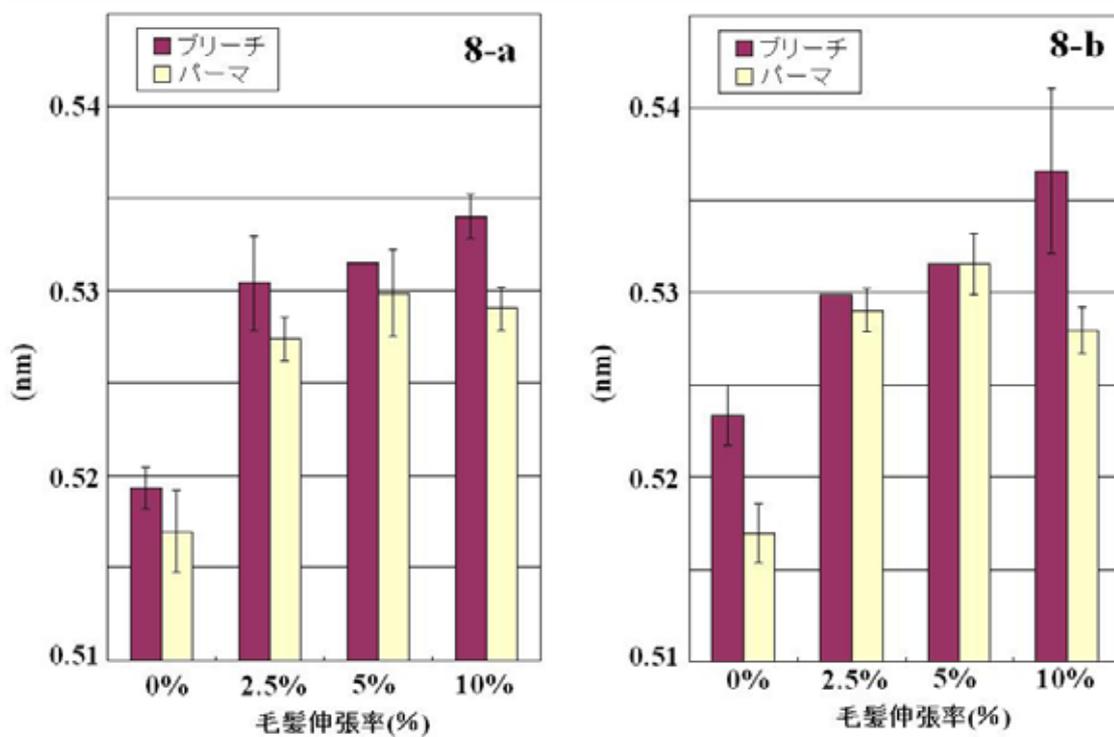


Fig.8 硬毛・軟毛に対するブリーチ処理とパーマ処理の違い  
8-a:軟毛 8-b:硬毛

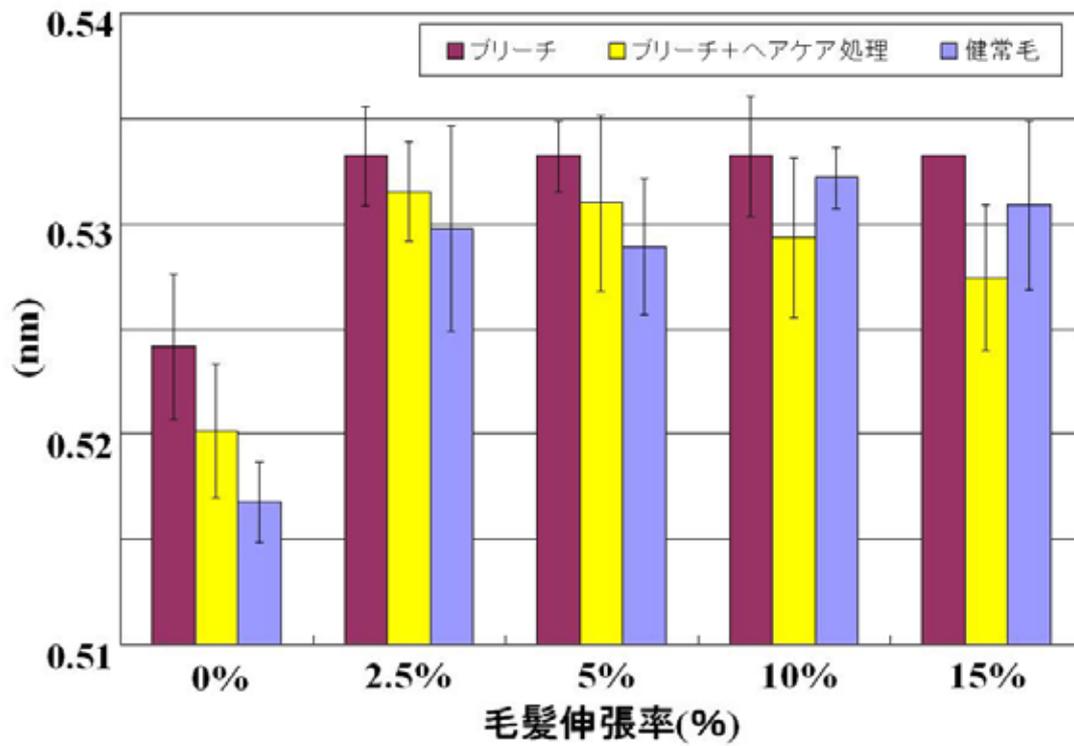


Fig.9 ブリーチ処理毛髪(通常毛)に対するヘアケア成分 $\gamma$ の影響

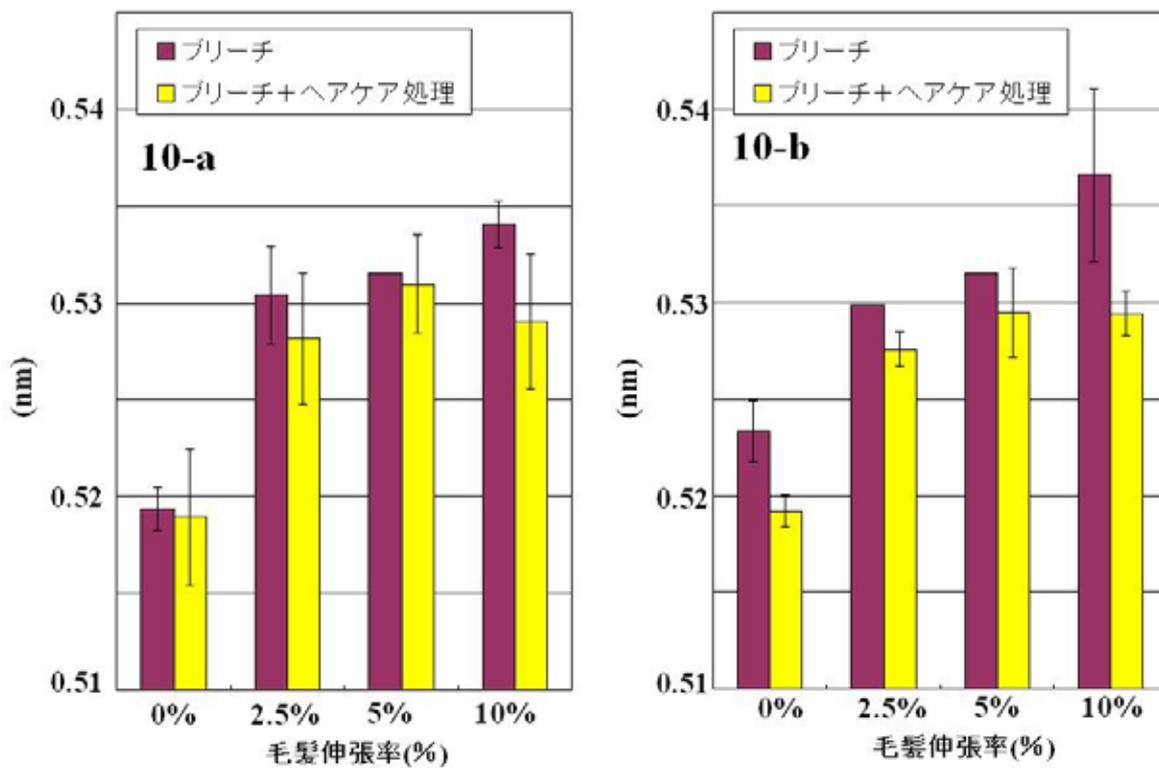


Fig.10 ブリーチ毛(硬毛・軟毛)に対するヘアケア成分 $\gamma$ の影響  
10-a:軟毛 10-b:硬毛

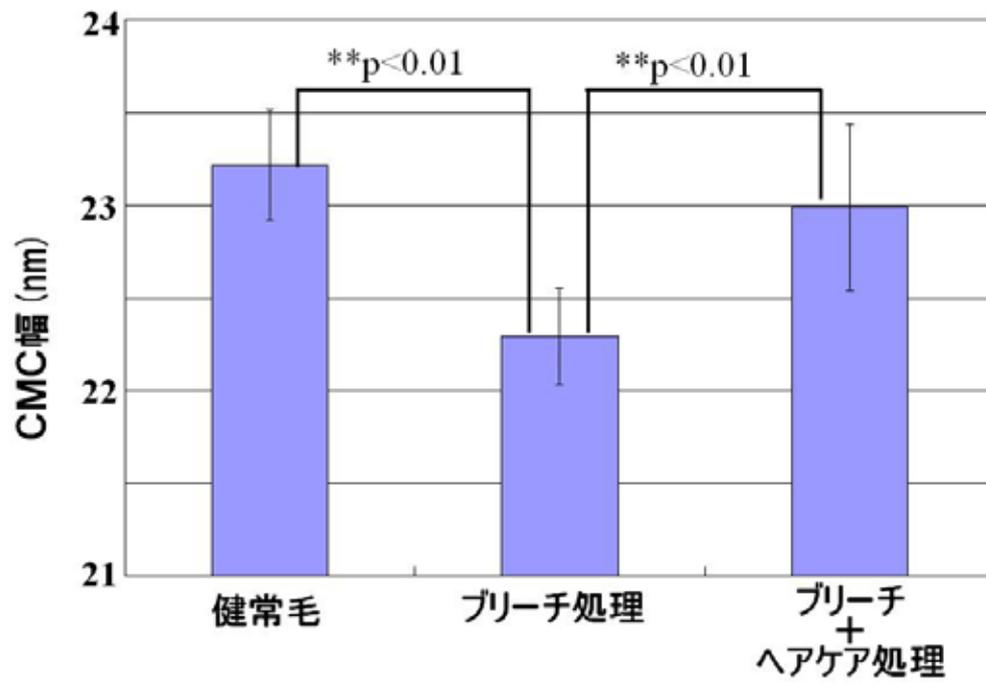


Fig.11 ヘアケア成分 $\gamma$ 処理によるキューティクルCMCへの影響