< 総 説 >

(受理: 平成 28 年 2 月 8 日)

新規毛髪内固着分子による毛髪強度の向上 Improvement of Hair Fiber Mechanical Properties Using Intra-fiber Adhering Molecules

谷口 浩久*・實川 節子*・Valérie JEANNE-ROSE**・Henri SAMAIN***

Hirohisa TANIGUCHI, Setsuko JITSUKAWA, Valérie JEANNE-ROSE and Henri SAMAIN

1. はじめに

髪は外見から受ける人の印象を左右する要素として美容上重要な位置を占め、髪を構成する 1 本 1 本の毛髪の特性的制御は香粧品技術における大きな課題となっている。毛髪の特性的には、色ツヤ等の光学的特性、カールやうねり等の形状的特性、ハリ・コシ等の機械的特性、手触り等のトライボロジー的特性等がある。本稿では、特に毛髪の機械的特性に着目し、毛髪強度不足に関する消費者の悩みを解決する方法の 1 つとして、毛髪内部へ浸透させた新規物質を毛髪内部で固着させる新しいヘアケア技術について我々の開発事例をご紹介します。

2. 毛髪強度に関する消費者ニーズ

毛髪はケラチン化した死細胞によって構成された繊維状構造物であり、その表面は、キューティクルと呼ばれるうろこ状に重なった死細胞層で覆われている¹⁾。毛髪の特性的にはばらつきがあり、年齢や人種等、個人によって異なる^{2~6)}。例えば毛髪の直径は成人で 40~120 μm と幅がある。

消費者が抱える美容上の大きな悩みのひとつに、細毛がある。毛髪の細さに起因する頭髪のボリューム不足感やヘアスタイリングのしにくさは男女問わず大きな悩みとなっている。毛髪の細さと並び、毛髪の機械的強度の不足も細毛と関連付けて認識される。これは、消費者が自分の頭髪

谷 口 浩 久

略歴: 1996年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了。NTT研究所勤務、技術経営コンサルタントを経て2010年日本ロレアル(株)入社、R&I センター学術部マネージャー。以来現職。主に科学技術等のモニタリングに基づく将来展望活動(フォーサイト活動)に従事
専門: 物性物理学, 技術経営
趣味: 自転車ツーリング

實 川 節 子

略歴: 1979年 東京都立大学理学部理学研究科博士課程修了。理学博士
フランス癌研究所勤務、技術コンサルタントを経て2001年日本ロレアル(株)入社、R&I センター学術部長。以来現職
専門: 生物化学, 細胞性免疫学, 環境・エネルギー, コミュニケーション
趣味: 人形作り

Valérie JEANNE-ROSE

略歴: 1995年 Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) 博士課程修了(物理化学, 高分子化学)。装備総局(ETCA/DGA)勤務を経て1997年 L'Oréal 入社、基礎研究所物質科学研究室にてゾルゲル法を用いたハイブリッドマテリアルの開発に従事。2002年 L'Oréal 基礎研究所化学部門色材光学特性研究室長。以来現職

Henri SAMAIN

略歴: 1989年 Université Lille I 博士課程修了(触媒化学)。1989年 京都大学博士研究員。1990年 L'Oréal 入社。1999年、応用研究所毛髪用製品国際部門長。2007年 Disruptive Innovation 部門を創設、国際部門長。以来現職。これまでに350を超える特許を出願。

* 日本ロレアル(株) リサーチ&イノベーションセンター
神奈川県横浜市高津区 3-2-1, KSP-R&D 〒213-0012
Research & Innovation Center, Nihon L'Oréal K. K.
KSP-R&D, 2-1, Sakado 3-chome, Takatsu-ku,
Kawasaki-city Kanagawa 213-0012, Japan

** L'Oréal Research & Innovation
1, avenue Eugène Schueller 93601 Aulnay-sous-Bois,
France

*** L'Oréal Research & Innovation
188-200, rue Paul Hochart 94550 Chevilly-Larue, France

に触れたときにハリ・コシを感じられず、それが毛髪の細さと関連づけて知覚されることによる。従って、細毛に関する消費者の悩みを解決する1つのアプローチとして、毛髪に固さを与える技術を用いることが考えられる。

毛髪に固さを与えるための技術の1つにスタイリング剤がある⁷⁾。水溶性ポリマーを毛髪に塗布すると、水分の蒸発と共に毛髪表面にポリマーの塗膜が形成される。この塗膜は非常に薄く通常1 μ mにも満たないが、それでも毛髪にハリ・コシを与えることができる。しかしながら、この効果は1本1本の毛髪が固くなる事よりも複数の毛髪同士が束になって固定される事の方が大きく寄与していることが知られている⁸⁾。また、毛髪表面は日常生活での洗髪やクシの使用といった強いストレスにさらされるため、毛髪表面に作成したポリマーの塗膜は長持ちせず、その結果、スタイリング剤の効果は通常、1日から2日で失われてしまう。従って、主に効果の持続性という点においては、スタイリング剤には課題があると言える。

3. 毛髪内固着分子の開発

3.1 基本設計

毛髪強度向上の効果をより長持ちさせるため、ヘアトリートメントタイプの製品を毛髪に適用することにより、毛髪内部へ何かしらの物質を浸透させ、毛髪内部に留めることで毛髪を内部から支えるというアプローチを検討した。毛髪内部においては、日常生活での洗髪やクシの使用などのストレスが毛髪表面に比べ非常に小さく、毛髪強度向上効果の高い持続性が期待できる。実際、ヘアカラー分野においてももっとも一般的に用いられる酸化染毛技術では、染料分子を毛髪内部に浸透させ、毛髪内部に長期間留まらせることで、数週間に渡る持続性の高い染毛効果を得ることに成功している。

内部から毛髪強度を向上させるために用いる物質を選定するに当たり、分子量の大きなポリマーまたは粒子を用いれば剛性を高めるのには有用と考えられるが、うるこ状に積み重なったキューティクル層や毛髪内部の堅牢なケラチン構造は分子量の大きな物質の浸透を阻むため、そうした大きな分子では低い浸透性しか得られない⁹⁾。従って、分子量の小さな物質の中から候補物質を探すのが合理的であると考えられた。

浸透した物質を内部に留めるため、毛髪の中での物質合成、すなわち *in situ* での物質合成というコンセプトを検討し、ゾルゲル法を選択した。ゾルゲル法では、水溶性かつ分子量の小さな物質を反応させ、一定時間のちに、剛性の高い物質を生成させることが可能である。初期状態において水溶性かつ低分子量という特徴は、毛髪への浸透性を考える上で都合が良い。ゾルゲル法のもう1つの利点としては、反応条件が比較的温和であり、香粧品に求められる

安全性や使用感といった要求基準を満たしやすいことが挙げられる。以上の理由により、我々は、毛髪内での物質合成を目指し、ゾルゲル反応系の中から複数の候補物質を評価し、その中から最適な物質を選定することにした。

3.2 物質選定

ゾルゲル反応は、加水分解、縮合という2つの段階を経る。毛髪への浸透性を確保するためには、分子量が小さいままの状態が一定時間維持される必要があるため、縮合段階の反応速度が大きすぎないことがポイントとなる。従って、ゾルゲル反応系からの物質選定にあたり、縮合段階の反応性が毛髪浸透のスピードよりも遅い範囲の「中間レベル」のものについて調査を進めた。

消費者によるヘアトリートメントの動作を考慮した場合、毛髪への浸透は、通常、5分から20分程度の時間以内に発生する必要がある。従って、非常に反応速度の大きいゾルゲル反応系の物質群は早期に検討対象から除外した。反応速度の幅の広さを考慮し、シラン化合物の中から候補物質を選定することにした^{10,11)}。シラン化合物は、毛髪用化粧品において一般的な水溶系を構築可能という好都合な特徴を併せ持っている。

多様なシラン化合物を毛髪に適用し、毛髪へ浸透・残存するケイ素量を計測することで、有望な物質のスクリーニングをおこなった。表1に示す通り、アルコキシ基(加水分解性基)を2つ、3つあるいは4つ持つアルコキシシラン類の中から、毛髪内部との相互作用を期待し、様々な構造の官能基を持つ物質を候補物質とした。これら候補物質に対し、各々に最適化された水またはエタノール溶媒を用い、1%から15%の濃度範囲における毛髪への浸透性を評価した。実験対象試料としての毛束を室温で10分から15分程度の時間、各シラン化合物の溶液に浸し、水ですすぎ洗いをおこなった。毛髪につけてそのままにするスタイリング剤とは異なり、ヘアトリートメントでは一般的なすすぎ洗い、すなわち毛髪処理後の水洗いをするを前提としている。毛髪処理後にすすぎ洗いをおこなうことで、毛髪表面に残存するシラン化合物を除去することになり、毛髪試料全体に存在するケイ素を定量すれば毛髪内部へ浸透したケイ素量を測定することが可能である。毛髪処理後に残存するケイ素原子の総量は、蛍光X線分析(XRF)により評価した。

これらシラン化合物の毛髪への浸透性は概して低く、例えばTEOSやDMDESの場合には濃度15%の場合でも蛍光X線分析の検出限界以下であった。毛髪内部への浸透性が最も高い分子はgamma-amino propylsilaneであり、特に3-aminopropyltriethoxysilaneが最も有望であった¹²⁾。以降、特に本物質について評価結果を示す。

Hair after treatment. (NanoSIMS)

図1 毛髪断面上のケイ素原子の濃度分布
3-aminopropyltriethoxysilane の10%水溶液に乳酸を加え pH を9程度に下げた後、毛髪に塗布し、10分後に水ですすぎ洗いをおこない、NanoSIMSにより分析した。毛髪断面上の各位置におけるケイ素原子 (^{28}Si) の濃度は明るさの異なる灰色 (グレースケール) で表示され、白に近いほどケイ素原子濃度が高いことを示す。スケールバーは、4 μm を表示。

3.3 評価結果

3.3.1 浸透性

3-aminopropyltriethoxysilane の毛髪内部への浸透性を詳細に評価した。本物質は1回の毛髪への適用によって毛髪内部の比較的深くまで浸透することが判明した。二次元高分解能二次イオン質量分析装置 (NanoSIMS) を用いれば、毛髪内におけるケイ素の位置を特定できる。測定の結果、本物質のうちいくらかは、毛髪表面から浸透後、表面のキューティクル層よりも内部すなわちコルテックス領域にまで浸透しそこに留まることが確認された (図1)。

3.3.2 固着性

3-aminopropyltriethoxysilane の毛髪内部での固着状態について評価を試みた。分析機器の検出限界により、本物質の毛髪内部での縮合状態を直接的に観察することは困難である。そこで、外部ストレスに晒されても、毛髪内部に浸透したケイ素が毛髪内に残留し続けることを確認することで、間接的に本物質の毛髪内部での固着性を評価した。外部ストレスとしては、(1) 水中での攪拌、(2) 複数回の処理・洗髪、の2種類を用いて評価した。

(1) 水中での攪拌：本物質で1回のみ処理済みの毛髪を水

表1 選定物質リスト

Tetraalkoxysilane (アルコキシ基数：4)
Tetraethoxysilane (TEOS)
Trialkoxysilane (アルコキシ基数：3)
Methyltriethoxysilane
3-aminopropyltriethoxysilane (最終選定物質)
4-aminobutyltriethoxysilane
N-methylaminopropyltrimethoxysilane
3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane
3-2-2-aminoethylaminoethylaminopropyltrimethoxysilane
3-(tri(ethoxy/methoxy)silylpropyl)urea
N-6-aminohexylamino-propyltrimethoxysilane
Dialkoxysilane (アルコキシ基数：2)
Dimethyldiethoxysilane (DMDES)
3-aminopropylmethyldiethoxysilane

中に浸し、一定時間攪拌した後、水中残留物及び毛髪内部のケイ素残留量を評価した。攪拌後、水中にはシラン化合物を含む複数の残留物が検出された。一方で、

図2 複数回の処理・洗髪後における残留ケイ素量
毛髪を3-aminopropyltriethoxysilaneの10%水溶液（pH9）で処理し、15分後にすすぎ洗いをおこなった。この毛髪処理を続けて3回実施し、その直後、および3回、5回、10回の洗髪後に蛍光X線分析（XRF）で毛髪内残留ケイ素量を定量した。なお、グラフ上、ケイ素量はPDMS（Polydimethylsiloxane）相当で表示している。

水中での攪拌後も、毛髪には一定量のケイ素が残留していることが確認された。

- (2) 複数回の処理・洗髪：より消費者の実生活に近い条件でのストレス試験をおこなった。実生活では、消費者の毛髪は繰り返し洗髪されることになる。最初に、本物質で被験者の毛髪を1回処理後、毛髪へのケイ素残留量を長期間、定期的に計測した。数週間から場合によっては数か月という長期間に渡り、毛髪内にケイ素の残留が認められた。次に、複数回の毛髪処理により、毛髪内ケイ素の残留効果が低下しないかを確認するため、本物質での処理を同一毛髪に対し複数回連続して適用し、その後、洗髪を繰り返した。その結果、複数回の毛髪処理後、洗髪を繰り返しても、毛髪内にケイ素が残留し続ける事が確認された（図2）。

4. 毛髪への効果

4.1 毛髪強度

3-aminopropyltriethoxysilaneによる処理が毛髪強度に及ぼす効果を、毛髪の曲げ抵抗を測定することによって

図3 三点曲げ試験

評価した。曲げ抵抗の測定は図3に示した通り、毛束に対し3点で力を加えることによっておこなった。この試験において、同一の毛髪試料（毛束）に対し、本物質での処理後には、処理前と同程度の曲げ（変位）を得るために必要な錘の重量が増加するため、その錘の重量の増加分を以って曲げ抵抗性としている。本手法は、3点で毛髪に力加えることによって発生する毛髪の動きが、消費者が自己の髪を触ったりスタイリングしたりするときの毛髪の動きに似ているという点でも好ましい。

実験の結果、本物質による毛髪処理により、毛髪の曲げ抵抗性（毛髪を乾燥させた状態で計測）が有意に増大することが判明した。例えば、3-aminopropyltriethoxysilaneの10%水溶液をpH9で用い、毛髪を15分間22℃で処理した後にすすぎ洗いを実施し、毛髪を乾燥させた場合、毛髪の曲げ抵抗性は17%増大した。本処理を同一の毛髪に10回繰り返して実施した場合には、曲げ抵抗性が24%増大した。より最適化した条件では、本処理による毛髪の曲げ抵抗性をさらに増大させることが可能である。例えば3-aminopropyltriethoxysilaneの10%水溶液をpH10で用い、毛髪を30分間、40℃で処理した場合、pH及び処理時間の相乗効果により毛髪の曲げ抵抗性の増加は46%にもなる。

4.2 毛髪表面

3-aminopropyltriethoxysilaneで処理した毛髪線維の表面を光学顕微鏡にて観察した所（写真1）、毛髪表面に目視で確認できる表面付着物は存在しなかった。また、毛髪の手触りへの影響について、専門家パネル及び一般人被験者による官能評価を実施した。本物質による処理後の毛髪の手触りはスタイリング剤使用後とは全く異なる自然なものであることが示された。

写真1 毛髪の光学顕微鏡像

マルチフォーカス処理済（同一試料に対し、顕微鏡レンズから異なる距離で複数の顕微鏡写真を撮影、合成することで、全面で焦点の合った顕微鏡写真を作成）。Hirox KH7700（Hirox Co., Ltd-Japan）を使用。スケールバーは20 μm を示す。

上：未処理 下：3-aminopropyltriethoxysilane水溶液で処理し、15分後にすすぎ洗いをおこなった。

4.3 毛髪内部

3-aminopropyltriethoxysilane による処理が毛髪線維の内部構造に与える影響を評価した。マイクロ X 線回折の結果から、Kreplak らの方法¹⁷⁾により、毛髪線維を構成するケラチン小繊維（フィブリル）間の距離を計測した所、本物質での処理後、その距離が処理前と比べ増加していることが確認された。通常、ケラチン小繊維間の距離は 90 Å であるが、毛髪処理後には平均 96 Å まで増加していたのである¹⁷⁾。理論的な計算によれば、このようなケラチン小繊維間距離の増加は、ケラチン小繊維間を埋めるセメントの役割をする KAP (Keratinous Associated Proteins) の断面積が 28% 増加したことに相当する (図 4)。

図4 毛髪断面模式図

ケラチン小繊維（黒い円）は非結晶性のタンパク質 KAP（灰色の部分）によって隔てられている。ケラチン小繊維間距離 (d) の増大（平均的には 90 Å から 96 Å へ増加）は KAP の断面積の 28% 増加に相当する。

5. 考 察

5.1 固着メカニズム

ケイ素の毛髪内への残留性を説明するためには、2つの可能性を考えることができる。1つ目は毛髪内部で形成された物質が、毛髪内部の反応性の高い部分とイオン結合等で化学的に結合しているという可能性である。本物質のオリゴマーはカチオン性を呈することが分かっており、毛髪内部のアニオン部位と化学的に結合している可能性がある。2つ目は、毛髪内部で大きな分子量の物質が形成され、毛髪内部に閉じ込められているという可能性である。本物質は、化学反応による重縮合の結果、毛髪内で大きな分子を生成している可能性がある。

5.2 選定物質の挙動

これまで評価してきたシラン化合物が、ヘアトリートメントのプロセスを通じてどのように段階的に変化していくかのシナリオについて議論する。

1. 3-aminopropyltriethoxysilane モノマーは水と混ざると直ちにエトキシ基が加水分解を起こし (図 5a)、生成するシラノールも直ちに縮合して、分子量 1500 ダルトン未満の生成物ができる¹³⁾ (図 5b)。

2. 毛髪に適用されている間、それらの分子は毛髪内部に浸透することができる。実際、すすぎ洗い後に毛髪内部にケイ素の残留が確認されるという事実は、それら分子が毛髪表面のキューティクル層を貫通する程度には分子量が小さいことを証明している。
3. 毛髪内へ浸透した低分子量の生成物、オリゴマーは、すすぎ洗い後も毛髪内に残留する。オリゴマーのアミノ基が毛髪内部にある多数の陰性基（カルボキシル基またはスルホン基）と相互作用することで毛髪内に固着している可能性が高い。
4. 毛髪が徐々に乾燥していくと、直接観測することはできないが、それら低分子量のオリゴマーの縮合プロセスが進み重合体を形成すると考えられる。毛髪処理後、数週間ないしは数か月もの長期間（時には 40 回から 60 回にも及ぶ洗髪と数千リットルの水に相当）、毛髪内でケイ素を確認することができるという事実はこの考えを支持している。しかし、この特筆すべき効果の持続性、それだけではシラン分子が毛髪マトリックス内で縮合していることの証明にはならない。例えば、低分子量のオリゴマーが、蛋白質への結合等、他の現象により毛髪内部に強く固着している可能性も残る^{14~16)}。
5. 本物質による毛髪処理をおこない、すすぎ洗いをする時、毛髪表面には付着物が確認できず、外観的には綺麗なままであるが、これはオリゴマーが水溶性であることで説明可能である。この現象は、毛髪内部に浸透したオリゴマーは内部で補足されすすぎ洗いでも流されず毛髪内に残留するが、表面に残っていたオリゴマーはすすぎ洗いによって除去されるという、興味深い選択的な振る舞いにつながる。この選択性の結果、毛髪内部に残存している本物質によって毛髪の曲げ抵抗性を増しつつも自然な髪と同じ手触りが得られる。

5.3 毛髪強度向上の源泉

4.1 節で見た通り、3-aminopropyltriethoxysilane による処理は毛髪の曲げ抵抗性を有意に増加させ、その増加の幅は条件によっては 46% に上る。我々が知る限り、毛髪の曲げ抵抗性をここまで増大させるヘアケア製品は市場に登場したことはない。

観測された毛髪強度向上の本質的な原動力について考えるのは興味深い。処理済みの毛髪について計測結果から計算すると、シラン化合物の質量比（蛍光 X 線分析により定量）は毛髪全体の 1% にも満たない。これは大きな曲げ抵抗性の増大から想定されるよりも小さな値である。これを説明する、いくつかの可能性が考えられる。

1つ目として、毛髪内部に生成したケイ素系の物質がある程度固い物質である可能性がある。ただしこの物質はヤング率が約 4GPa ある毛髪を構成している素材よりは柔ら

図5 選定物質の水溶液中での化学変化

(a) 加水分解反応。3-aminopropyltriethoxysilane のモノマーは、水を加えると直ちに加水分解を起こす。

(b) 縮合反応。3-aminopropyltriethoxysilane は、加水分解後、直ちに縮合して、水溶液中で 1500 ダルトン未満の縮合物を生成する。

かいはずである。2つ目として、毛髪内部のケイ素系物質の位置が重要な影響を及ぼしている可能性がある。これまでに述べたように、ケイ素は毛髪断面上、コルテックス領域の外側周辺部に偏って分布している。機械科学的な知見からは、毛髪内部の外周に近い領域に存在する物質の方が、毛髪内部に均一に分布する物質よりも効果的に毛髪を補強できると考えられる^{†)}。3つ目として、4.3 節で見たように、本物質による毛髪処理が引き起こす毛髪内部構造の変化、すなわちケラチン小繊維間距離の延伸が影響している可能性がある。我々が知る限り、乾燥した毛髪でこのような現象が観察されるのは初めてである。この現象は、毛髪に浸透したオリゴマーが部分的に非結晶性のタンパク性セ

メントである KAP を膨らませ、ケラチン小繊維を互いに引き離した可能性を示唆する。本稿で評価したシラン化合物を、中から毛髪を押し広げる「エキスパンダー」として捉えることは妥当である。そうした現象が起きているとした場合、オリゴマーと毛髪内タンパク質との分子レベルでの密接な相互作用がどのようなものであるかは、今後重要な研究課題となる¹⁸⁾。

6. おわりに

ヘアケア化粧品の分野において、細毛悩みという消費者ニーズに対し、下記のような特徴を持つヘアケア製品を提案する。

- 化粧品用途に適した、温和かつ高い反応性を併せ持つ化学反応を利用
- 毛髪内へ小さな分子の形で浸透させ、毛髪内で毛髪を補強する物質を生成・固着させる新しいアプローチを採用

本アプローチによるヘアトリートメント技術は、消費者

†) 機械科学では一般的に知られていることだが、加えられた力に対する曲げの大きさは慣性モーメントに関連している。円筒形の構造物の場合、慣性モーメントは中心軸からの物質の距離の二乗に比例する。従って、中心軸から離れた周辺部に剛性の高い物質を配置するのが曲げ抵抗性を向上する上で最適であると考えられる。

にとって高い利便性を持ち、またはっきりと知覚できる毛髪強度の向上をもたらすことで、毛髪のハリ・コシの低下に悩む消費者のニーズに応えることができる。

今回選定した物資が毛髪内に取り込まれているのは複数の測定法で示されている。毛髪内に浸透した物質は度重なる洗髪後も高い割合で残留し、毛髪内部に補足され固着していることを強く示唆している。今後の重要な研究課題として、毛髪内での本物質とケラチン微細構造との相互作用の解明が挙げられる。

謝辞

物質探索において多大なアドバイスを頂いた Clément Sanchez 教授 (Department of Hybrid Material Chemistry, Collège de France, Paris, France), また X 線解析とその解釈においてご協力を頂いた Jean Doucet 氏及び Novitom 社に深く感謝致します。最後に、新規分子の挙動を分析して頂いた Philippe Hallegot, Audrey Carreaud, Georges Hussler の各氏 (L'Oréal Research and Innovation, Analytical Department, Aulnay-sous-bois, France), 研究過程及び論文の作成にあたって協力頂いた Frédéric Leroy, Patricia Pineau (L'Oréal Research and Innovation, Scientific Direction, Asnières-sur-Seine, France) の各氏に感謝致します。

文 献

- 1) H. Muto, N. Ozeki, and I. Yoshioka, *Acta Anat.*, **109**, 13 (1981).
- 2) G. Loussouarn, C. El Rawadi, and G. Genain, *Int. J. Dermatol.*, **44**, s1, 6 (2005).
- 3) C. Saint Olive Baque, J. Zhou, W. Gu, C. Collaudin, S. Kravtchenko, J. Y. Kempf and D. Saint-Léger, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **34**, 111 (2012).
- 4) A. Franbourg and F. Leroy, “*The Science of Hair Care, Second edition*”, Taylor & Francis, p. 2 (2005).
- 5) D. G. Vernall, *Am. J. Phys. Anthropol.*, **19**, 345 (1961).
- 6) 大塚英之, 根本利之, 日本香粧品学会誌, **12**, 192 (1988).
- 7) R. Beitone, J. M. Sturla, H. Paty, P. Meurice, and H. Samain, “*The Science of Hair Care, Second edition*”, Taylor & Francis, p. 169 (2005).
- 8) J. Gray and J. Thomas, “*Textbook of Cosmetic Dermatology, Fourth Edition*”, CRC press, p. 225 (2010).
- 9) O. Morel, R. M. Christie, A. Greaves, and K. M. Morgan, *Color. Technol.*, **124**, 301 (2008).
- 10) B. Arkles, J. Steinmetz, J. Zazyczny, and P. Mehta, “*Silanes and other Coupling Agents*”, VSP, p. 91 (1992).
- 11) M.-C. Brochier Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, and M. N. Belgacem, *Colloids Surf., A*, **312**, 83 (2008).
- 12) EP 1216023 A1.
- 13) V. Jeanne-Rose, Hair'S 13-18th Hair Science Symposium, Lubeck Germany (2013).
- 14) K. E. Sapsford and F. S. Ligler, *Biosens. Bioelectron.*, **19**, 1045 (2004).
- 15) A. R. El-Ghannam, P. Ducheyne, M. Risbud, C. S. Adams, I. M. Shapiro, D. Castner, S. Golledge, and R. J. Composto, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **68**, 615 (2004).
- 16) G. Balasundaram, M. Sato, and T. J. Webster, *Biomaterials*, **27**, 2798 (2006).
- 17) L. Kreplak, A. Franbourg, F. Briki, F. Leroy, D. Dallé, and J. Doucet, *Biophys. J.*, **82**, 2265 (2002).
- 18) Y. J. Kim, N. Korkmaz, and C. H. Nam, *Interdiscip. Bio Cent.*, **4**, 9, 1 (2012).