「還元/水洗/緩和/酸化」法によるパーマネントウェーブ形成における 施術処理条件の影響

上甲恭平^{*1, #}, 櫻井慶子^{*2}

Effects of Some Treatment Conditions on the Wave Performance of Human Hair by Permanent Waving Procedure Incorporated Relaxation Process

Kyohei Joko^{*1, #} and Keiko Sakurai^{*2}

^{*1}Sugiyama Jogakuen University, 17-3, Hoshigaoka-motomachi, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8662, Japan

^{*2}Protex Japan inc, 3-2-1 Hikaridai-seikacho, Souraku-gun, Kyoto 619-0237, Japan

Abstract : The effects of the chemical and mechanical treatment conditions on the permanent wave performance of hair tresses treated with a proposed waving procedure modified by the incorporated relaxation process in the conventional waving technique were investigated. The evaluation of the shape of the waved samples was performed in dry state after one day. As compared to the results obtained with the conventional technique, all of the tresses of reduced for 3 and 5 minutes with the appropriate range of pH and concentration in the ammonium thioglycolate (ATG) solution were superior in wave strength and stability with increasing both pH and ATG concentration in reducing solution. This effectiveness is caused by some rearrangement of the protein chains in the stress-supporting phase in the hair and dependent on the proportion of ionized sulfhydryl groups (KS^-) generated by the cleavage of the disulfide bonds. It was found, in addition, that the effectiveness of relaxation process was also dependent on the degree of initial stress wrapped on the rod. These findings indicate that in the proposed waving procedure modified by the incorporated relaxation process, both concentration of KS^- in the reduced area within the hair and degree of the initial bending stress wrapped on the rod are the main factor of the permanent wave formation of human hair. Accordingly the incorporation of relaxation process to the conventional technique brought the shortening of the reducing and neutralizing process at the completion of the permanent waving procedure. The shortened reducing and neutralizing process brought about decrease in the damage caused by the reduction and oxidation reaction, resulting in major benefits as observed by appearance and feel.

(Received 5 April, 2012 ; Accepted 5 October, 2012)

1. 緒 言

毛髪のパーマネントウェーブの基本となる方法は「還元/水洗/酸化」法によるコールドパーマネントウェーブ法である。この方法では、ケラチン繊維特有のシスチン架橋(-SS-結合)の開裂により自由度を増したケラチン分子鎖がロッド形状に沿った構造に再配列し、酸化処理によってシスチン架橋を再生させることで安定なウェーブを形成させる。

我々は還元剤による-SS-結合切断処理後、十分に水洗することで繊維内部に残存する還元剤の影響を極力抑えた状態で放置処理する緩和過程を、従来の処理過程に加えた「還元/水洗/緩和/酸化」法により、還元処理時間の短縮

化が図られ、ハリのある均質な持続性に富むウェーブが形成されることを見出した[1]。そして、この緩和処理効果は主に還元剤の作用を受けていない非還元部位の応力緩和にともなう構成分子の構造的再配列に起因することを明らかにした。この非還元部位の歪緩和は、還元により生成したイオン化スルフヒドリル(KS^-)基からの電子供給に基づく連鎖的SS/SH交換(ジスルフィド結合(-SS-結合)の自己開裂/再結合)反応により引き起こされることは既によく知られている[2-5]。したがって、「還元/水洗/緩和/酸化」法の特徴は、還元剤が作用した還元部位を極力少ない状態で非還元部位の歪緩和による構造的再配列によってウェーブを形成させることにある。

しかしながら、前報[1]で報告した実験結果は、還元、酸化処理条件を固定して実験を行った結果であり、「還元/水洗/緩和/酸化」法でのウェーブ形成において、還元、酸化処理条件および初期歪量の影響について詳細は不明のままである。

corresponding author

^{*1} 梶山女学園大学

^{*2} 株式会社プロテックス・ジャパン

そこで、「還元/水洗/緩和/酸化」法でのウェーブ形成におよぼす還元、酸化処理条件および初期歪量の影響を明らかにすることを目的として、還元、酸化処理条件および初期歪量を変えて処理したウェーブ毛髪ウェーブ形状をマクロ的に観察することから検討した。

2. 実験

2.1 試料および試薬

毛髪試料として化学的処理が施されていない中国人女性(20歳代:ビュラックス社製)3名の毛髪(A, B, C)を使用した。実験に使用する毛束の精製方法は以下の手順で行った。毛髪長20cm重量0.4gの毛束を作成し、1%のドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液を30℃の恒温槽にて10分間洗浄した。その後流水で十分に水洗し、風乾した。

試薬として、チオグリコール酸アンモニウム(ATG;チオグリコール酸含量50%)、臭素酸ナトリウム(SB)、リン酸水素二ナトリウム、25%アンモニア水、85%リン酸を用いた。

2.2 パーマネント処理方法

パーマネント処理方法は、前報[1]と同様に還元処理-水洗-(緩和処理)-酸化-水洗処理の手順で行った。

2.2.1 還元処理

還元処理溶液は、所定量のATGを秤量し蒸留水を加え全量を100mlとした後、25%アンモニアでpH9.0に調節した。この溶液を試験管に12ml量り取り、直径12mmのロッドに水巻きした毛束を浸漬する。試験管は35℃の恒温槽で所定時間放置した。

2.2.2 中間水洗

還元処理後、試料を流水で30秒間水洗し、さらに、100mlの蒸留水に30秒間浸漬水洗した。その後、軽く水分をふき取った。

2.2.3 緩和処理

水洗後の還元毛束をラップで覆い、35℃の乾燥機で所定時間放置する。

2.2.4 酸化処理

酸化処理溶液は、SB7.5gとリン酸水素二ナトリウム2gを蒸留水100mlに溶解し、リン酸水溶液でpH6に調節する。この溶液を12ml試験管に量り取り、試料毛束を浸漬した後、35℃の恒温槽にて10分間を処理する。

2.2.5 水洗

酸化処理後、試料を蒸留水で十分に水洗し、ロッドから外し、同様に水洗した後、風乾した。

2.3 ウェーブ形状の評価

ウェーブ形状の評価は、前報[1]に準じて、毛髪長、ウェーブ山数により行った。

2.4 FTIR-ATR 測定

赤外線吸収スペクトル測定はフーリエ変換赤外分光計Nicolet 380(サーモ・ニコレー・ジャパン社製)に一回反射

型ATRアクセサリ(Smart OMNI-Sampler)を組み合わせたシステムを用いて行った。測定条件としては、スキャン回数:64回、Gain:1、分解能:4cm⁻¹で行った。解析は装置に付属するOMNICソフトを使用した。

3. 結果と考察

3.1 「還元/水洗/緩和/酸化」法での緩和処理効果におよぼす還元処理条件の影響

緒言で述べたように、「還元/水洗/緩和/酸化」法の特徴は、還元部位を極力少ない状態で、非還元部位の歪緩和による構造的再配列によってウェーブを形成させることにある。したがって、以下の実験では、還元短時間処理試料の緩和処理挙動におよぼす還元剤処理条件および初期歪量の影響について検討する。

ところで、毛髪のチオール化合物(RSH)による還元反応は、RSHのSH基が解離したチオレートアニオン(RS⁻)により毛髪の-SS-結合を求核的に攻撃しスルフヒドリル基(KSH)とする反応である。今回用いたATGを水に溶かした場合、次の式のように解離することが知られている[6,7]。

したがって、ATGによる還元反応はATG濃度と溶液pHに依存することになる。この解離平衡式に従えば、通常使用されるATG溶液pHはpKaよりも低く、未解離のATG濃度が高い状態での反応であり、その濃度はpHに大きく依存することになる。そこで、まず還元溶液のpHの影響から検討することとした。

図1は、断面径12mmのロッドを用い、ATG濃度を5%、還元処理温度35℃、溶液pHを8.0、8.5、9.0、9.5として、還元時間を3、5分とした毛髪(A)試料に対する緩和処理効果を検討した結果である。なお、緩和処理時間は前報[1]に準じて還元処理時間との合計時間が30分となるようにした。また、比較試料として前報[8]で報告した「還元/水洗/酸化」(従来)法で5および10分還元処理した未緩和処理毛髪を併載した。

溶液pH8.0で行った緩和処理毛髪のウェーブ形状は従来法での5分還元未緩和処理毛髪のそれとほとんど差がなく緩和処理の効果は認められない。これは、前報[1]で述べたように緩和は生成-SH基量に依存することから、pH8.0、5%ATG条件では非還元部位の緩和が起こるに十分なKS基が生成していないといえる。それに対して、pH8.5およびpH9.0では、それぞれの5分還元緩和処理毛髪のウェーブ形状が、それぞれの5分還元未緩和処理毛髪のそれよりも強く、10分還元未緩和処理毛髪のウェーブにほぼ匹敵する形状となっており、明らかに緩和処理の効果が認められる。同様に、9.5でも緩和処理の効果は認められるが、若干ウェーブ形状に現れる現象に違いがある。pH9.5で得られているウェーブは、一つ一つのカー

Fig. 1 The effects of initial pH of reduction solution on the dry waving performance of the hair tresses (sampleA) waved by the permanent waving process consisting in using 12 mm rod, reducing with 5%ATG solution at 35°C for a fixed time, rinsing with water, remaining on the rods wrapped with plastic film at 35°C for a certain period of time (relaxation process) and neutralizing with 7.5% SB solution at pH 6.0, 35°C for 10 min. The treatment time implies the reduction time and relaxation time: the upper numerals and the numerals in box represent the reduction time and the lower numerals in parentheses represent the relaxation time.

ル形状はよりハリのある形状となっているものの、pH9.0での緩和処理毛髪に比べ毛髪長が伸びている。この現象は前報でも述べたが、緩和処理の効果は非還元部位の歪み解消によるものであり、pH9.5での処理は美容業界で言われている過還元(ウェーブ山数が多くハリがなくダレたような形状となること)に当たり、ウェーブ形成に寄与する非還元部位が少なくなっていると考えられる。ところで、RS⁻の毛髪内拡散は濃度依存性がないとされていることから[6]、同一処理時間でのRS⁻の浸透部位は溶液pHによって若干異なるかもしれないが、大きく異なることはないと思えることができる。このことからすれば、上で述べたカール形状の差は還元部位での還元度(あるいは還元域)の違いが深く関与しているものと考えられることができる。

以上のように、緩和処理をパーマ施術プロセスに組み込むことによる効果が再確認できたが、同一還元処理時間であっても還元反応の程度によってウェーブ形状に現

Fig. 2 The effects of ATG concentration of reduction solution (pH9.0) on the dry waving performance of the hair tresses (sampleB) waved by the permanent waving process consisting in using 12 mm rod, reducing at 35°C for a fixed time, rinsing with water, remaining on the rods wrapped with at 35°C plastic film for a certain period of time (relaxation process) and neutralizing with 7.5%SB solution at pH 6.0, 35°C for 10 min.

れる緩和処理効果は一律でないことが明らかとなった。

ところで、使用したATGの $pK_{a(SH)}$ は10付近にあることから、pH9.5まではRS⁻の存在比は30%以下であるが、pH8.0とpH9.5でのRS⁻濃度は30倍ほど違いがある。そこで、次に溶液pHを一定として、RS⁻濃度範囲を狭め、その範囲での緩和効果について検討した。

図2に断面径12mmのロッドを用い、溶液pHを9.0、還元剤濃度を3、5、7、10%と変え、還元処理温度35°Cで還元時間3、5分として緩和処理を行った毛髪(B)試料のウェーブ形状を示した。また、図1と同様に比較試料として従来法で5および10分還元処理した未緩和処理毛髪を併載した。なお、このATG濃度3%と10%との解離RS⁻濃度の差は3倍程度である。

まず、還元処理条件pH9.0、5%ATGは図1でも用いた条件であるが、これらの処理毛髪を比較すると明らかにウェーブ形状が異なっている。これは試料である毛髪の個体差に基づくものであると考えられ、以下では同一試料間での議論に留めることとする。

5%ATGでの処理毛髪を基準に他の還元処理でのウェーブを比較すると、3%ATGでは緩和処理毛髪のウェーブは未緩和処理毛髪のそれより弱く、緩和処理の効果はほと

Fig. 3 The effects of the initial bending stress (the rod diameter) on the dry waving performance of the hair tresses (sampleA) waved by the permanent waving process consisting in using 9, 17 and 26 mm rod, reducing with 5%ATG solution at pH9.0, 35°C for a fixed time, rinsing with water, remaining on the rods wrapped with plastic film at 35°C for a certain period of time (relaxation process) and neutralizing with 7.5%SB solution at pH 6.0, 35°C for 10 min.

んど認められない。それに対して、7%および10%ATGでは、緩和処理毛髪のウェーブが未緩和処理毛髪のそれよりもカール径の大きい均質なウェーブとなっており緩和の効果が現れている。

ところで、10%ATGでの10分還元未緩和処理毛髪のウェーブであるが、図1のpH9.5のウェーブと同様に過還元気味のウェーブであると思わせる。すなわち、この条件下での解離RS濃度が従来法での適正還元剤(解離RS)濃度の限界値であると考えることができる。しかし、緩和処理毛髪のウェーブ形状は他のいずれのウェーブ形状よりもウェーブ山数の多い、毛髪長の短いウェーブとなっている。このことは還元処理条件をコントロールすることによって短時間還元と緩和処理を組み合わせることにより質の高いウェーブが得られることを示唆するものである。

3.2 「還元/水洗/緩和/酸化」法での緩和処理効果におよぼす初期歪量の影響

還元処理条件(ATG濃度5%, pH9.0, 35°C)を一定として、断面径9, 12, 17, 26mmのロッドを用い、3, 5分還元処理した毛髪(A)試料に対する緩和処理効果を乾燥時のウェーブ形状を図3に示した。なお、これまでと同様に比較試料として5および10分還元処理した未緩和処理毛髪を併載した。

図に示したウェーブ形状から明らかなように、毛髪長およびウェーブ山数におよぼす緩和効果がロッド径により異なることがわかる。既に述べた12mmでの形状変化と比較すると、12mmより小さい径の9mmロッドでは、毛髪長はいずれの還元処理毛髪においても1~0.5目盛りほど短縮し、ウェーブ山数でも緩和処理毛髪の山数は5分還元未緩和処理のそれよりも増えており、12mmロッドの場合と比べ明らかに緩和の効果が現れている。それに対して、12mmよりロッド径が大きい17mmおよび26mmでは、毛髪長およびウェーブ山数ともほとんど変わって

おりず、この還元条件では見かけ上緩和の効果は現れないものと考えられる。

以上のように、ウェーブ形状におよぼす非還元部位の構造緩和の効果は9mmロッドのように初期歪量が多い場合には顕著に認められたが、初期歪量が小さくなるほどその効果は小さくなり、26mmロッドではほとんど見られなくなっている。この現象は、連鎖的SS/SH交換反応に伴うリフォールディング現象が非還元部位の残存歪量に依存するとしたFeugeheman説[5]と一致する。

3.3 「還元/水洗/緩和/酸化」法でのウェーブ形成におよぼす酸化処理の影響

図4に、断面径12mmのロッドを用い、pH9.0, 5%ATG溶液で5分還元後、25分緩和処理(35°C)した処理した試料を、7.5%SB溶液(pH6.0)により3, 5, 10, 20分間酸化処理した毛髪(C)の湿潤時および乾燥時のウェーブ形状を示す。

まず、湿潤状態での未酸化毛髪のウェーブ形状と酸化処理毛髪のウェーブ形状を比べると、毛髪長はほとんど変わらないが、ウェーブ山数では酸化処理時間により少しばらつく傾向が認められる。この傾向は他の毛髪試料(A, B)でも認められた。しかし、乾燥後のウェーブを比較すると、酸化によって若干毛髪長が短くなるが、未酸化処理毛髪の形状とほとんど変わらないといえる。そのため、「還元/水洗/緩和/酸化」法では適正酸化処理時間をウェーブ形状から決めることができないが、この現象は前報[8]で報告した「還元/水洗/酸化」法での現象とは明らかに異なる興味深い現象である。

すなわち、「還元/水洗/緩和/酸化」法では、緩和処理時に生じる構成分子再配列そのものによってウェーブが形成され、酸化による-SS-結合はその構造配列に応じた架橋構造をとると考えられるのに対して、「還元/水洗/酸化」法では、ロッドに巻かれ歪みが残った構造のまま-SS-結合が再架橋され、それにとりまなう構成分子の再配列によっ

Fig. 4 The effects of neutralizing time on the dry waving performance of the hair tresses (sample C) waved by the permanent waving process consisting in using 12 mm rod, reducing with 5% ATG solution at pH 9.0, 35°C for 15 min, rinsing with water, remaining on the rods wrapped with plastic film at 35°C for a certain period of time (relaxation process) and neutralizing with 7.5%SB solution at pH 6.0, 35°C for a certain period of time. [WET: in the wet state, DRY: in the dry state.]

てウェーブが形成されると考えられる。

3.4 「還元/水洗/緩和/酸化」処理毛髪表面化学構造変化

続いて、毛髪表面化学構造におよぼす「還元/水洗/緩和/酸化」法での還元・酸化処理の影響について調べた。図5に還元10分後、緩和20分処理した毛髪試料を7.5%SB溶液(pH6.0)により3, 5, 10, 20分間酸化処理したウェーブ毛髪表面のFTIRスペクトルを示した。

図に示した未処理毛髪のスเปクトルでは、1072cm⁻¹のシスチンモノオキシドと1040cm⁻¹システイン酸の吸収ピークが認められる。これらの吸収ピークの形は各還元酸化処理毛髪によって若干異なるが、各ピークの吸収強度をアミドIの吸収強度の比率によって比べると、20分酸化毛髪のシスチンモノオキシドが未処理毛髪のその1.13倍、システイン酸が1.23倍程度の増加に留まっており、ほとんど酸化されていないと見なすことができる。

この結果は、前報[8]で報告した同条件の下還元15分、酸化20分処理した毛髪でモノオキシドシスチンが1.6倍、システイン酸が1.7倍となっていたことからすれば、緩和処理を施すことで毛髪表面層の-SS-結合の酸化が抑制されていることは明らかである。この差違については、酸化剤の攻撃を受ける-SS-結合自身あるいはその周辺分子に残存する歪み量の違いが反映したものと考えられ、緩和処理毛髪の-SS-結合は安定な結合状態にあるといえる。

3.5 ウェーブ形成要因の実証

ここまで得られた実験結果から、一定量以上のKS基量および初期歪量を必要とするが、還元/水洗後にロッド形状のまま放置する(緩和)処理を行うことによって、短時間(数分)の還元処理であっても所望のウェーブが形成されることが明らかになった。すなわち、毛髪内でのKS基生成量および初期歪量が、還元剤が作用していない

Fig. 5 FTIR spectra in the ranges of from 900 to 1300 cm⁻¹ for at the waved tresses after completion of the perm process consisting in using 12 mm rod, reducing with 5% ATG solution at pH 9.0, 35°C for 5 min, rinsing with water, remaining on the rods wrapped with plastic film at 35°C for a certain period of time (relaxation process) and neutralizing with 7.5% SB solution at pH 6.0, 35°C for 0, 5, 10 and 20 min.

非還元部位の歪緩和のための必要条件であることを意味している。とするならば、次の2つの仮説が成り立つはずである。

仮説1: 繊維内に一定量以上のKS基が存在すれば、還元後であっても歪みが発生すればその歪みを解消するように緩和が進行する。

仮説2: 一定量以上の初期歪みがあれば、高RS濃度還元系を用いることによってさらなる還元処理時間の短縮化が可能である。

まず、仮説1であるが、ストレート状態で毛髪を還元し水洗後にロッドに巻きする方法でウェーブが形成されるかについて検討した。図6は毛束の状態pH9.0, 5%ATG溶液で3分および5分間還元処理し、水洗により還元剤を洗い流した後に12mm径のロッドに巻き付け、直ちに酸化処理した毛髪と緩和処理をした後に酸化処理した毛髪のウェーブ形状を示したものである。これまで、ストレート状態で毛髪を還元し水洗後にロッドに巻き酸化処理する方法では、図6(A)のように十分なウェーブが得られないものと考えられてきた。しかし、図6(B)に示したように、緩和処理を行えば、これまで示した同一処理条件下でのウェーブと遜色のない形状のウェーブが得られている。

このように、毛髪内に一定量以上のKS基が存在すれば、還元後であっても歪みが発生すると、その歪みを解消するようにSS/SH交換反応をともなった緩和が進行することが確認できた。なお、データは省略するが、還元/

Fig. 6 The effects of relaxation treatment on the dry waving performance of the hair tresses (sample A) waved by the following permanent waving process: after the hair tress was reduced with 5% ATG solution at pH 9.0, 35°C for 3 and 5 min, and rinsed with water, the reduced hair tress was wrapped on the 12 mm rod and then wrapped it with plastic film and remained it for a certain period of time. After that the relaxed hair tress was neutralized with 7.5% SB solution at pH 6.0, 35°C for 5 min. The treatment time implies the reduction time and relaxation time: the upper numerals represent the reduction time and the lower numerals in parentheses represent the relaxation time.

水洗後10分間放置し、ロッドに巻いた場合も図 6(B)と同様のウェーブが形成されており、毛髪内に一定量以上のKS⁻基が存在したとしても歪がないと非還元部位でのSS/SH交換反応は進行していないことも確認している。

次に、仮説 2 であるが、毛髪の還元処理でのRS⁻濃度を高くし短時間還元によるウェーブ形成について検討した。図 7 に pH9.5, 10%ATG 溶液で処理時間 20 秒、水洗を 1 分、ラップ法で 10 分間放置した後、pH6.0, 7.5%SB 溶液で 5 分

間酸化処理した毛髪のウェーブ形状(図 7-A)を示した。なお、対比試料に pH9.0, 5%ATG 溶液で 15 分間還元、1 分間水洗した後、pH6.0, 7.5%SB 溶液で 10 分間酸化処理した毛髪のウェーブ形状(図 7-B)を併載した。

図から明らかなように、ウェーブの形状から判断する限り両者の形状には大きな差はなく、還元処理でのRS⁻濃度を高くすることで、還元処理時間の短縮化が可能であることが実証できた。

以上のように、「還元/水洗/緩和/酸化」法によるウェーブ形成にとっては、RS⁻が拡散反応する還元部位が主たるウェーブ形成要因ではなく還元剤が作用していない非還元部位の歪緩和が主要因であり、その緩和のためには還元部位での一定量以上のKS⁻基量が必要条件であることが実証できた。ただし、緩和処理中に起こる非還元部位のSS/SH交換反応と毛髪構成組織とどのように対応しているかなど、ウェーブ形成と毛髪構造との詳細な関係については不明であり、今後の重要な検討課題である。

4. 結 論

毛髪の「還元/水洗/緩和/酸化」法によるコールドパーマネットウェーブ形成におよぼす還元、酸化処理条件および初期歪量の影響について得られたウェーブ形状をマクロ的に評価することから、処理条件とウェーブ形状との関係について検討を行った。

その結果、「還元/水洗/緩和/酸化」法により従来と同様のウェーブを形成させるには、適正な施術処理条件が存在することが明らかになった。すなわち、緩和処理は非還元部位の緩和によって効果を発現するが、緩和処理効果が発揮されるには還元反応により生成するKS⁻基量に適正範囲が存在すること、また、KS⁻基量が適正量であってもロッド巻きにより生じる歪み(曲げ歪み)も深く関与し初期歪みの小さい断面径の大きいロッドでは見かけ上ウェーブ形状への緩和効果はほとんど見られないことが

Fig. 7 The dry permanent waving performance of the hair tress waved by (A) the standard conventional permanent waving procedure and (B) the shortened permanent waving procedure incorporated relaxation process.

わかった。

さらに、「還元/水洗/緩和/酸化」法による酸化処理前後のウェーブ形状の比較からは、適正ロッドによるウェーブ形成では、緩和処理時に生じる構成分子再配列そのものによってウェーブが形成され、酸化による-SS-結合はその構造配列に応じた架橋構造をとると考えられた。また、毛髪表面でのシスチン酸化度も緩和処理により抑制されることもわかった。

以上のように、毛髪の化学特性に応じた還元処理および初期歪み条件下で、通常のコールドパーマ施術プロセスに緩和処理を組み込むことによって、毛髪内部構造に残存する歪みが緩和されるとともに、還元および酸化処理時間の短縮化によって化学的損傷、特にシスチン酸化が抑制され、通常のコールドパーマ施術プロセスによるウェーブよりも物理化学的特性に優れたウェーブが形成されるものといえる。

文 献

1. K. Sakurai, and K. Joko, *Sen'i Gakkaishi*, **66**, 272-279 (2010).
2. R. Nakamura, and Y. Nemoto, *Sen'i Gakkaishi*, **17**, 428-435 (1961).
3. M. Feughelman, *3th Int. Wool Text, Res, Conf.*, Paris, Section 2, p255 (1965).
4. C. Robbins, “*Chemical and Physical of Human hair*”, 4th Ed. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, pp. 135 (2002).
5. M. Feughelman, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **41**, 2009-212 (1990).
6. A. Kuzuhara, I. Tabata, and T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, **59**, 128-132 (2003).
7. M. Okano, H. Oka, T. Hatakeyama, and R. Endo, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan.*, **32**, 43-50 (1998).
8. K. Joko, K. Sakurai, and Y. Morimoto, *Sen'i Gakkaishi*, in press.