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

上甲恭平^{*1, #}, 櫻井慶子^{*2}, 森本由香里^{*3}

Effects of Some Waving Treatment Conditions on the Permanent Waving Performance of Human Hair

Kyohei Joko^{*1, #}, Keiko Sakurai^{*2}, and Yukari Morimoto^{*3}

^{*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

^{*3} Kyoto Women's University, Kita-hiyoshi, Imakumano, Higashiyama-ku, Kyoto 605-8501, Japan

Abstract: The effects of the chemical and mechanical waving treatment conditions on the permanent waving performance of hair tresses waved by a standard waving procedure simulating commercial practice were investigated. The evaluation of the shape of the waved samples was performed in dry state after one day. Comparing the wave performance of 5 minutes reduced hair tress in the ammonium thioglycolate solution with the different concentrations, the number of curl tops increased with increasing the concentration of the thiolate anion, which is the active reducing form on waving. This suggests that the formation of curl is dependent on the protein chain rearrangement of the areas in hair fiber on which RS⁻ initially acts. The higher the initial stress of hair was induced by wrapping on the rod, the greater the protein chains in the reduced area rearranged, which has results in the waved hair with the large number of curls. It was found, in addition, that the protein chain structure change occurred during the neutralizing process may affect the waving performance.

(Received 17 February, 2012 ; Accepted 5 October, 2012)

1. 緒 言

毛髪のパーマネントウェーブ形成には、ケラチン繊維特有のシスチン架橋の開裂と再架橋を主たる反応とする化学的要素と毛髪構成ケラチンタンパク分子の分子運動に関わる分子運動論的要素が関与している。化学的要素であるシスチン(-SS-)結合の還元開裂はケラチン分子鎖の自由度を高める因子であることは広く認識されている。自由度が増したケラチン分子鎖が再配列することでウェーブが形成されるが、このウェーブ形状を保持する上で、-SS-結合の再架橋を促進する酸化反応も重要な反応過程であるとされている。

これらのことは、古くから行われてきた多くの研究成果に基づくものであり[1-3]、ウェーブ形成機構に関しても Wortmann ら[4]や Feughelman[5]による機構モデルが提案されている。また、ウェーブ形成がウェーブ処理条

件により影響を受けることから、古くからこれらの関係について多くの実用的研究が行われてきた。その際の評価方法であるが、キルビー法や独自の基準により数値化したウェーブ効率[6]が用いられ、得られたウェーブそのものの形状をマクロ的に観察する形状評価法は日常の評価法として多用されているものの、論文ではほとんど用いられていないのが現状である。

前報[7]で、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、その状態で放置処理する緩和過程を加えた「還元/水洗/緩和/酸化」法によるウェーブ形成について検討した。その結果、通常の処理過程に緩和処理を組み込むことにより、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。しかしながら、報告では還元、酸化処理条件を固定して実験を行った結果であり、還元、酸化処理条件が緩和処理効果にどのような影響をおよぼすか詳細を検討する必要がある。

現在、「還元/水洗/緩和/酸化」法によるコールドパーマネントウェーブ形成における緩和処理効果におよぼす還元、酸化処理条件の影響を明らかにしようと研究を進め

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

^{*3} 京都女子大学

ているが、その一環として、まず従来法である「還元/水洗/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について検討を行った。従来法による処理条件とウェーブ形状との関係については、温度、還元剤濃度、pHが重要な役割を果たしていることは既によく知られた事実である。しかし、既に述べたように、商業的に行われているパーマ処理により形成したウェーブの形状により、処理条件とウェーブ形状との関係を論じた報告はほとんど見当たらない。

本報告では、前報[7]で行った方法に準じて、還元、酸化処理条件および初期歪量を変え処理することで得られたウェーブの形状を評価することから、処理条件とウェーブ形状との関係について検討したので報告する。

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:ピュラックス社製)2名の毛髪(A, B)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用い 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[7]と同様に還元処理-水洗-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% アンモニアで所定の pH 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し、試験管を 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、ロッドに巻きつけたまま毛束を流水で 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 酸化処理

酸化処理溶液は、所定量の SB 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、試料毛束をロッドに巻き付けたまま浸漬した後、35℃ の恒温槽にて 10 分間を処理する。

2.2.4 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[7]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 アクセサリー(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 ウェーブ形成におよぼす還元処理の影響

3.1.1 還元剤濃度の影響

図 1 は、断面径 12mm のロッドを用い、還元剤溶液 pH を 9.0、還元処理温度を 35℃ として、ATG 濃度 3.0、5.0、7.0、10% の還元剤溶液にて毛髪 A を処理した場合での還元処理時間と乾燥ウェーブ形状との関係を示したものである。なお、酸化処理は 7.5%SB 溶液(pH6.0)で行った。

図に示された結果を比較したところ、最短毛髪長となる還元処理時間は、ATG 濃度にかかわらずほぼ 30 分である。その最短長は 3% では若干長いものの 5% 以上ではほとんど変わらない。ただし、30 分処理までで得られる毛髪長では、ATG 濃度が高くなるにつれて短くなり、7% 以上ではほぼ変わらなくなることがわかる。一方、ウェーブ山数においては、ATG 濃度が高くなるほど、同一時間毛髪でのウェーブ山数は増加する。

Fig. 1 The effects of ATG concentration (%) on the dry waving performance of the hair tresses (sample A) waved by the permanent waving process consisting in using 12 mm rod, reducing at pH 9.0, 35℃ for a certain period of time, rinsing with water and oxidizing with 7.5% SB solution at pH 6.0, 35℃ for 10 min.

例えば、還元時間5分処理を比較すると、3%および5%で3山、7%で4山、10%で5山となり、また、短時間処理で最短毛髪長となった毛髪でのウェーブ山数では、3%で5山、5%および7%で6山、10%で7山となっている。

以上のように、既に知られているようにATG濃度が高くなるほど、同一処理時間において還元部位の応力緩和が進み、ウェーブ毛髪長が短く、ウェーブ山数が増加することがわかる。このようなウェーブ形成挙動は、毛髪Bでも同一傾向の結果が得られており、前報[7]でも報告したように毛髪個体差に関わらず共通の挙動であると言える。

「還元/水洗/酸化」法では、還元処理時間内で-SS結合の切断にともなう構造的再配列によりウェーブが形成されるが、その構造的再配列は主にチオレートアニオン(RS-)により-SS結合が切断された還元部位でのものである[6]。したがって、毛髪長やウェーブ山数に見られた違いは、シスチン結合を攻撃するRS-の浸透部位の還元にともなう構造緩和が深く関与していることを示している。ところで、ATGの繊維内部拡散係数に濃度依存性はないとされている[6]。したがって、5分還元処理においてウェーブ山数がATG濃度の増加とともに多くなったことから、ウェーブの形成はRS-の初期浸透域における構造緩和度に依存するものと考えられる。

一方、最短毛髪長であるが、ウェーブ山数にかかわらず5%以上ではほぼ等しい長さになっていたことから、最短毛髪長は試料毛髪の構造が反映した長さであり、用いた処理条件下でとり得る最短の長さであると考えられる。

3.1.2 還元処理浴 pH の影響

還元反応に関与するRS濃度はpHに依存する。チオグリコール酸の $pK_{a(SH)}$ は10付近[6,8,9]にあることから、図1で用いたpH9.0ではRS-の存在比はさほど高くない。また、3.0~10%濃度範囲内で解離RS濃度は3倍程度の違いである。そこで、解離RS濃度差に幅を持たせるため、還元剤溶液のpHを変化させることとした。ここではpHを8.0から9.5まで変化させた。因みに、このpH間ではRS濃度は30倍程度違うことになる。

図2にATG濃度を5%、溶液pHを8.0、8.5、9.0、9.5として図1での方法に準じて毛髪Bを処理した場合の還元処理時間と乾燥時のウェーブ形状との関係を示した。まず、最短毛髪長であるが、pH8.0と8.5では8目盛、pH9.0と9.5では7~7.5目盛となり、pHが高い方が毛髪長も短くなることがわかる。また、最短毛髪長に達する処理時間については、pH8.0と8.5では40~50分、pH9.0で30~40分、pH9.5では20分となっている。

さらに、ウェーブ山数においても同様にpHが高くなるほど、同一処理時間毛髪でのウェーブ山数は増加する。例えば、還元時間5分処理を比較すると、pH8.0およびpH8.5で3~4山、pH9.0で5山、pH9.5で6山となっている。また、pH9.5では処理時間が長くなると再び毛髪長が伸びる現象が認められる。

Fig. 2 The effects of the initial pH of reduction solution on the dry waving performance of the hair tresses (sampleB) waved by the permanent waving process consisting in using 12 mm rod, reducing with 5% ATG solution at 35°C for a certain period of time, rinsing with water and oxidizing with 7.5% SB solution at pH 6.0, 35°C for 10 min.

以上のように、溶液pHの増加とともにウェーブは形成されやすくなるが、この主な原因は解離RS濃度の増大にともない-SS結合が切断された還元部位の増大によるものと考えられる。さらに、これには毛髪内部pH環境の変化によるRS-の浸透速度の増大やタンパク分子間二次結合の切断およびタンパク加水分解等に伴う構造変化などが関与していると推察される。

3.2 ウェーブ形状におよぼす初期歪量の影響

次に、還元処理条件(ATG濃度5.0%、溶液pH9.0、温度35°C)を一定として、ロッド径を9、12、17、26mmとすることで初期歪量を変え毛髪Bを処理した場合での還元処理時間とウェーブ状態との関係について検討した。その結果を図3に示す。

まず、毛髪長であるが、還元処理時間との関係では、いずれのロッド径においても20分処理でほぼ最短毛髪長が得られており、同一還元処理条件であれば、ロッドに関係なくほぼ同じ処理時間で得られることがわかる。しかし、最短毛髪長の長さはロッド径により異なり、9mmと12mmでは7.5目盛り、17mmと26mmは8目盛りと若干長くなっている。これは形成したウェーブ山数が関係していると考えられる。

一方、そのウェーブ山数であるが、当然のごとくロッド径が大きくなるにしたがい巻き数が減少することから最大山数も減少する。また、還元処理条件との関係と同様に、いずれのロッド径においても還元時間が長くなるにしたがって山数は増加する。しかし、最大山数となる時間は、9mmは10分であったが、その他は20分~30分

Fig. 3 The effects of the initial bending stress (the rod diameter) on the dry waving performance of the hair tresses (sample B) waved by the permanent waving process consisting in using 9, 12, 17 and 26mm rod, reducing with 5% ATG solution at 35°C for a certain period of time, rinsing with water and oxidizing with 7.5% SB solution at pH 6.0, 35°C for 10 min.

となっている。

ここで、5分処理での山数と5分～10分処理間での山数の増加割合に着目すると、5分処理での山数はロッド径17mmまでは径に関係なく5山、26mmでは4山形成している。すなわち、ATG濃度5%、溶液pH9.0、温度35°Cの条件でのシスチン結合の切断量であれば、5分処理では還元部位の構造緩和はロッド径の違いによる初期歪量の影響は余り受けていないことがわかる。

しかしながら、10分処理によりシスチン結合の切断量が増加すると、9mmロッドでは3山増加し8山になったのに対し、12mm以上のロッドでは1山増加するに留まっている。このように9mmと12mmでの初期歪量に違いによりウェーブ山数の処理時間当たり増加割合に明らかな差異が認められることから、初期歪が大きいほど-SS結合切断が関与する歪緩和による構造的再配列がウェーブ形状に反映されやすいことを示している。

3.3 ウェーブ形成におよぼす酸化処理の影響

3.3.1 酸化処理時間の影響

ウェーブ形成におよぼす酸化処理の影響については報告されている[10]。ここでは、断面径12mmのロッドを用い、pH9.0、5.0%ATG溶液で最短毛髪長となる15分間浸漬処理した毛髪に対して7.5%SB溶液(pH6.0)により酸化処理した場合での、酸化処理効果および酸化時間の影響について検討した。図4に還元/水洗後3, 5, 10, 20分間酸化処理した毛髪Bの湿潤時および乾燥時のウェーブ形状を示した。

まず、未酸化および酸化処理毛髪のウェーブ形状を比

較する。湿潤時のウェーブはロッドより外して水洗した直後の状態を表しているが、図から明らかなように、未酸化毛髪のウェーブは曲率(カール径)の大きい伸びた形状であるのに対して、酸化処理したいずれの毛髪も毛髪長が短くカール径の小さいほぼ同じウェーブ形状となっている。この結果は、未酸化毛髪ではボードに張り付けた時点で重力により引き伸ばされるが、酸化(シスチン再結合)によって重力に対抗できる保持力が備わり、ロッドに巻かれたウェーブ状態を保持したことを示している。

また、乾燥時でのウェーブ形状は、水分蒸発により組織構造は収縮するが、その際に構成分子の再配列が生じ、結果的にウェーブ毛髪は伸びる。この伸びの程度が、酸化によるシスチン再架橋度と水素結合やイオン結合等の二次結合の切断/再結合度によって差が生じると考えられる。図を見る限り、未酸化毛髪の伸びに比べて、酸化処理毛髪の伸びは大きい。毛髪長としては酸化処理毛髪の方が短く、酸化10, 20分処理毛髪では若干であるがよりカール径の小さいウェーブ形状となっている。

次に、酸化にともなうウェーブ山数の変化を見てみると、湿潤状態では、酸化3分処理毛髪の山数が未酸化毛髪のそれより一山増加したが、5分処理以上では未酸化毛髪と同数となった。また、乾燥によって未酸化毛髪は1山減少したが、酸化処理毛髪ではウェーブ山数は変化せず同じ山数となっていた。

以上の結果から、「還元/水洗/酸化」法によるウェーブ形成では、ロッド上で形成したウェーブ形状を保持するためには、既に知られているように、酸化による-SS-再結合が必要不可欠な要素であるが、-SS-再結合にともなう構造的再配列もウェーブ形状に影響をおよぼしており、乾燥による伸び率の低いウェーブとするためには、-SS結合の再架橋だけでなく酸化反応にともなう構造的再配列の影響も考慮する必要があるといえる。

Fig. 4 The effects of neutralizing time on the waving performance of the hair tresses (sample B) 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 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.]

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 15 min, rinsing with water and oxidizing with 7.5% sodium bromate (SB) solution at pH 6.0, 35°C for a certain period of time.

3.3.2 毛髪表面構造におよぼす影響

次に、毛髪表面化学構造におよぼす酸化反応の影響についても調べた。毛髪ケラチンタンパク質への酸化剤による酸化作用は、-SS-結合の酸化、構成アミノ酸側鎖の酸化などが知られているが、IR および Raman 測定ではシスチン結合の酸化挙動が検出できる[11-13]。図5に15分間還元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。

-SS-結合の酸化体の波数帯は1000~1140 cm^{-1} に現れるが、未処理毛髪のスペクトルでは、1072 cm^{-1} のシスチンモノオキシドと1040 cm^{-1} のシステイン酸の吸収ピークが認められる。未処理毛髪とパーマ処理毛髪でのこれらのピークの吸収強度をアミドI (1654 cm^{-1})の吸収強度での比率で比較すると、その比率は酸化処理時間とともに増加し、20分酸化毛髪ではシスチンモノオキシドが未処理毛髪のその1.6倍、システイン酸が1.7倍程度となった。

-SS-結合の酸化は酸化ダメージの一つの指標とされ、パーマや酸化染毛によって酸化ダメージを受けることはよく知られた事実であるが、長時間の酸化処理は毛髪に酸化ダメージを与える主な原因であることが、この結果からも確認できる。

4. 結 論

毛髪の「還元/水洗/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。

まず、ウェーブ形成におよぼす還元処理条件の影響を検討した結果、RS濃度が高くなるほど還元短時間処理においてもウェーブ毛髪長が短く、ウェーブ山数が増加することがわかった。このことから、ウェーブ形状はRSの初期浸透域での-SS-結合の切断にともなう構造緩和が深く関与していることが示唆された。次に、ロッド径すなわち初期歪量の影響であるが、初期歪量が最も大きい9mmロッドでは、ウェーブ山数の処理時間当たりの増加割合が大きくなる傾向が見出された。このことから、初期歪が大きいほど-SS-結合切断が関与する歪緩和による構造的再配列がウェーブ形状に反映されるものと考えられた。

さらに、酸化処理時間とウェーブ形状との関係を検討した結果、ウェーブ形状の保持に-SS-再結合だけでなく、-SS-再結合および酸化反応にともなう構造的再配列がウェーブ形成に重要な役割を果たしていることが示唆され、その詳細については続報で論ずる。

文 献

1. C. Robbins, "Chemical and Physical Behavior of Human hair", 4th Ed. Springer-Verlag, New York, pp. 105-148 (2002).
2. C. Boutillon, and J. Wilkinson, "The Science of Hair Care", Second Ed. Taylor & Francis, Boca Raton, pp. 201-224 (2005).
3. D. H. Johnson, "Hair and Hair Care", Marcel Dekker, inc. pp. 167-182 (1997).
4. F. J. Wortmann, and N. Kure, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **41**, 123-139 (1990).
5. M. Feughelman, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **42**, 129-131 (1991).
6. A. Kuzuhara, I. Tabata, and T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, **59**, 128-132 (2003).
7. K. Sukurai, and K. Joko, *Sen'i Gakkaishi*, **66**, 272-279 (2010).
8. M. Okano, H. Oka, T. Hatakeyama, and R. Endo, *Proc. 3rd ASCS, Taipei*. 195-204 (1997).
9. D. H. Johnson, "Hair and Hair Care", Marcel Dekker, inc. pp. 178-179 (1997).
10. J. L. Lichtin, A. W. Forbriger, and C. R. Reiss, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **19**, 849-862 (1968).
11. A. Kuzuhara, and T. Hori, *Polymer*, **44**, 7963-7970 (2003).
12. C. M. Pande, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **45**, 257-268 (1994).
13. J. Strassburger, and M. M. Breuer, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **36**, 61-74 (1985).