ウォーターセットを利用した毛髪の新規ストレートパーマ施術法

上甲 恭平[#]・山本 奈絵子

A New Permanent Straightening Process of Human Hair Using the Water Set

Kyohei Joko[#] and Naeko Yamamoto

Department of Human Environment Design, Sugiyama Jogakuen University, 17-3,
Hoshigaoka-motomachi, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8662, Japan

Abstract : The straightening hair style can also be formed by only the hot ironing process although relies on the actions of heat and moisture. We conducted a new straightening process based on the assumption that if the distortion of some disulfide bonds generated in the process of straightening the hair tress is removed, straightening style is retained permanently. The new straightening process which we have proposed is as follows : (1) shampoo a small hair tress (30 cm), (2) remove excess water from hair tress with a towel, (3) run through a flat iron along hair tress at 175°C for 15 sec and repeat this process two times, (4) apply a commercial straightening cream containing ammonium thioglycolate at 30°C for 2 min, (5) rinse sufficiently with tap water, and (6) oxidize with a commercial neutralization cream containing hydrogen peroxide at 30°C for 2 min. As a result, it was verified that the straightening of wavy hair could be achieved permanently by the proposed straightening process, as was confirmed by the phenomenon that the straightening hair tress was more resistant to immersion in boiling water for 30 sec. We believe that the proposal straightening process is of the effective process that may achieve permanent hair straightening. It should be noted that the most important factor in this process is that the non-keratin protein chain of cortical cell layer repositioned so as to eliminate the distortion of the internal structure caused by ironing treatment. It has been suggested, furthermore, that the cleavage of the distorted disulfide bonds in cuticle cells serves to remove the strain forces localized to the fiber surface area and simultaneously lead to results that stabilize hair style in straight.

(Received 10 June, 2014 ; Accepted 30 September, 2014)

1. 緒 言

毛髪のパーマネントセット形成機構については古くから議論され、「コルテックス細胞を構成する中間径フィラメント(IF)/中間径フィラメント結合タンパク(IFAP)複合組織内のジスルフィド(-SS-)結合が還元剤により切断(還元)され、その切断に伴いIFが新たな位置に再配向(構造的再配列)し、酸化剤によりIF/IFAP複合組織内での-SS-結合を再結合(酸化)させることでパーマネントウェーブを形成する」との考えが広く受け入れられている。この理論は還元剤との反応による-SS-結合の切断/再結合をベースとしたものである。したがって、現在ではウェーブパーマであれストレートパーマであれ、まずは、毛髪内の-SS-結合を十分に切断する施術法(従来法)が基本となっている[1]。本研究で取り上げたストレートパーマでは、毛髪を還元剤で十分に軟化するまで還元し、その後、水洗し乾燥させた後にアイロンによりストレートとして

いる。このような方法では、還元後の熱処理が条件によって内部構造を大きく変性させるため、水分量などの条件を厳しくコントロールすることが要求される[2]。

ところで、ウェーブの形成やその安定性については、古くから-SS-結合だけでなく水素結合やイオン結合などの二次結合が重要な働きをしているとの主張もある[3]。しかし、現在では、ほとんど議論されることがない。ところが、最近、我々はパーマネントウェーブでのウェーブ形成には、還元剤の反応がおよんでいない非還元部位の歪の緩和が重要な役割を果たしていることを見出した[4-6]。この歪緩和には構造的再配列を伴うが、それには水素結合やイオン結合などの二次結合の切断/再結合が深く関与している。このことから、我々は水素結合やイオン結合などの二次結合の切断にともなう構造的再配列と再結合による構造の固定化が、セット形状形成機構の重要な役割を果たしているとの考えを強くしている。

この考えは、家庭において日常ホットカーラーによるウェーブセットや熱アイロンによるストレート処理が行われているように、-SS-結合を切断することなく容易に毛髪の形状を変えていることから支持される。この現象

[#] corresponding author

* 椋山女学園大学

は一次セット(ウォーターセット)として、水素結合の切断/再結合にともなう構造的再配列によるものであることはよく知られている[7]。しかし、一次セット現象は、水素結合によるものであるため、水分が与えられると容易に元の形状に戻りパーマネント性はない。

我々は、この一次セット挙動に着目し、あらかじめ所望の形状に一次セットしておいた毛髪の復元力(元の形状に戻ろうとする力)となる内部歪を、形状を維持したまま除くことができれば、セットした形状が維持できるだけでなく、従来法と比べ毛髪の損傷も大幅に軽減できるとの考えに基づき検討を行ってきた。その結果、この考えに基づく施術法(新規法)によってもパーマネントセット(ウェーブパーマ、ストレートパーマ)が可能であることを見出した。本報告では、熱アイロンによるストレートパーマを取り上げ、パーマネントセットとするための処理条件やその作用・効果について検討したので、その結果について報告する。

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2名(以下、毛束A、毛束Bと記す)のウェーブ毛髪(30cm)をカーリングインターナショナル社より購入し、1%ラウリル硫酸ナトリウム(エデト酸二ナトリウム0.1%含有)で洗浄精製したものを使用した。試料毛束は毛髪40本(0.07~0.09g)を束ねて作製した。パーマネント処理に用いた薬剤として、還元剤には市販品であるリシオグランフェ VD-H[ミルボン(株):クリームⅠ剤(還元剤:チオグリコール酸アンモニウム)]を、酸化剤にはリシオグランフェ VK-N[ミルボン(株):クリームⅡ剤(酸化剤:過酸化水素)]を用いた。SH基修飾剤には*N*-[7-dimethyl-amino-4-methyl-coumarinyl]maleimide(DACM)の試薬特級品を使用した。

2.2 アイロン処理

施術用アイロンには業務用アイロンを用いた。アイロン処理は、まず、予め毛髪を十分に湿潤させた後、余分な水分をタオルで除いた後、毛束接地面温度を所定温度に設定したアイロンを毛束の根本から毛先方向に滑らすように一定の圧力で15秒かけて処理する方法で行った。この処理を2回繰り返した。

2.3 還元・酸化処理

アイロンストレート処理毛束の還元酸化処理は、通常ストレートパーマネント処理法に準じ、毛束1本に対して約1gのクリームⅠ剤を毛束全体に揉みこむように塗布し、30℃に設定した自然対流型乾燥機に所定時間放置した後、水道水で十分に水洗した。その後、クリームⅡ剤約1gを均一に塗布し2分間放置した後、水道水で十分に水洗した。毛束の乾燥は自然乾燥あるいは接地面温度を150℃に設定したアイロンで滑らすようにして乾燥させ

た。

2.4 蛍光顕微鏡観察

毛髪の還元域の観察は、S.Ogawaら[8]の方法に準じた予備実験の結果、以下に示す方法で行った。ストレート処理毛髪に還元用クリームを所定量塗布して2分間放置した後、窒素置換した蒸留水で十分に水洗した毛髪を、0.1mmol/L DACM トリス緩衝溶液に60分間浸漬処理した。処理後直ちに処理試料を蒸留水で十分に水洗しペーパータオルで余分な水分を除いた。その後、マイクロームを用いて処理毛髪から厚さ5μmの切片を切り出し、その切片の蛍光像を蛍光顕微鏡(ニコン社製ECLIPSE E600POL)を用いて360nmの励起光にて観察し、デジタルマイクロスコープ(キーエンス社製)により撮影した。

2.5 示差走査熱量測定(DSC)

新規法(熱アイロン/還元/酸化)にて処理した毛髪を粉末状に裁断した後、その粉末状試料を約2mgを精秤し、開放アルミパンに封入して測定試料とした。常圧DSC測定は高圧示差走査熱量計DSCQ10(TA instruments社製)を用い、測定用圧力セルを常圧に調整後、流速50mL/minで窒素ガスを流しながら昇温速度20℃/min、室温~280℃の温度範囲で行った。

3. 結果と考察

3.1 一次セット

ウェーブ毛髪(毛束A)が熱アイロン(175℃、15秒間2回処理)によりストレートにセットされ、水浸漬で元のウェーブ形状に戻る様子を図1に示した。図から明らかに、このウェーブ毛髪は還元処理を施さなくてもストレートになることがわかる。しかし、水中に浸漬するとほぼ元の形状に戻る。この現象は、以下のように解釈することができる：

熱アイロン処理によりストレート形状に再配列した分

Fig. 1 Photographs of the tress shape of (A) the original wavy hair, (B) the hair straightened using hot iron, and (C) the straightening hair immersed in cold water. (Ironing condition : processing temp. ; 175℃, processing time ; 15 sec throughout the whole tress, processing count ; 2 times.).

子鎖の一部は、二次結合の再結合により安定状態にあるが、水分および熱により切断できない-SS-結合やイソペプチド結合の一次結合は歪んだ状態にある。ストレート状態にセットされ形状を保っていることは、二次結合の総力による形状保持力が歪んだ一次結合の還元応力に勝っているためである。しかし、湿潤状態となると吸着水分により二次結合が切断されるため、還元応力とのバランスが崩れその応力を緩和するために分子鎖が移動再配列してより安定な元の形状に戻る事となる。

3.2 一次セット毛髪の歪除去効果

3.2.1 還元処理による歪除去効果

一次セット状態での内部歪の主因子である-SS-結合の切断による歪除去を目的として、市販クリームI剤による還元処理時間とその効果について検討した。図2は、試料に毛束Aを用い熱アイロン(175℃, 15秒間2回処理)により一次セット後、所定時間還元処理した毛髪の湿潤状態と乾燥状態での毛束の写真である。

まず、還元処理後の湿潤状態での毛束形状から、若干ウェーブが戻るようであるが、還元5秒においてもほぼ一次セット状態が保持されることがわかる。しかし、乾燥させた状態では、還元2分処理を除いて元の状態とまでは戻らないもののウェーブの強い毛束に戻っている。このことから、歪んだ-SS-結合には、水膨潤時に還元応力を発現する-SS-結合と、乾燥(脱膨潤)時の分子再配列の際に還元応力を発現する-SS-結合が存在していることが示唆される。前者の-SS-結合が、還元剤が塗布されると瞬時に切断されることから、還元剤からの電子の移動により還元切断されると考えられるのに対して、後者の-SS-結合は、

その切断が還元処理時間に依存することから、繊維内部に浸透拡散した還元剤と直接反応することで還元切断されるものと考えられる。

以上のことから、ウェーブ毛髪をストレートにパーマネントセット(ストレートパーマ)する方法として、一次セット後に歪んだ-SS-結合を切断する方法でも湿潤耐性(パーマネント性)のあるセットが可能であることがわかる。ただし、ストレートパーマとするには、乾燥時に還元応力として働く-SS-結合を必要最小限切断することが必要となる。

3.2.2 還元剤の浸透域

図2の結果では、ストレートパーマは還元2分処理によって得られたので、2分処理によって還元される部位について、アイロン処理(一次セット)した後、還元2分処理により生成した-SH基を蛍光剤DACMでラベル化を行い蛍光顕微鏡により観察することで調べた。図3の写真がその毛髪断面の自家蛍光除去処理を施した顕微鏡写真である。

この写真からは、毛髪表面層に強い蛍光が認められる。一般に、正常な毛髪では毛髪の長径に対するキューティクル細胞層の比率は約0.07であるとされている[9]。この写真の発光部分の厚さと直径との比率を求めると0.04~0.55となることから、発光部分はほぼキューティクル細胞であると考えられる。また、観察結果は省いたが還元5分処理毛髪断面ではコルテックス細胞に発光が認められたことから、還元2分処理では主にキューティクル細胞層の-SS-結合が還元されていることを確認している。ところで、前項でアイロンによるストレート処理によって

Fig. 2 Effects of the operating time of reducing processing on the straightening performance of the wet and dry hair tress, which was reduced in the commercial reduction cream formulation after the ironing straightening treatment.

(Ironing condition : processing time ; 15 sec throughout the whole tress, processing count ; 2 times.)

Fig. 3 Fluorescence micrograph of the cross section of the reduced hair labeled by the DACM. (Reduction treatment time is 2 minutes).

歪む-SS-結合には、水膨潤時に還元応力を発現する-SS-結合と、乾燥時に還元応力を発現する-SS-結合が存在すると述べたが、歪を持つ主な-SS-結合はこの写真で観察された還元部位に存在すると考えることができる。

以上のことから、乾燥後にストレート形状を保持するために切断する必要のある-SS-結合は、キューティクル細胞特に-SS-結合含有量が多いエキソキューティクル域の-SS-結合であり、コルテックス細胞内の-SS-結合の切断は不要であると言える。

3.3 一次セット時のアイロン温度

次に、一次セット/還元処理後のセット形状におよぼす一次セット用アイロンの接地面温度の影響について調べた。

図4は、試料に毛束Bを用い、アイロンの接地面温度

Fig. 4 Effects of the operating temperature of ironing on the straightening performance of the wet and dry hair tress, which was reduced in the commercial reduction cream formulation after the ironing straightening treatment. (Ironing condition: processing time; 15 sec throughout the whole tress, processing count; 2 times.)

を155℃、165℃、175℃(15秒間2回処理)で一次セットした後、2分間還元処理した場合の湿潤状態と乾燥状態での毛束写真を示したものである。

この図から明らかなように、還元後湿潤した状態では、アイロン処理温度にかかわらずストレート形状を保っているが、乾燥させると175℃よりも低い温度ではウェーブ状に戻っていることがわかる。この結果であるが、まず、175℃処理毛束でほぼストレートにセットされていることから、還元処理によりキューティクル細胞内の歪んだ-SS-結合の必要量が切断されていると考えられる。故に、150℃処理毛束においても同様に切断されていると考えられる。したがって、150℃処理毛束でストレート形状が維持されなかった原因が還元不足とは考え難く、この原因はストレート処理時の外力により生じた構成分子鎖の歪が十分に緩和されていないことにあると考えられる。すなわち、アイロン処理時に二次結合がかかわる構成分子鎖の歪が十分に緩和されている必要があることを示しており、150℃処理での熱エネルギーは内部構成分子鎖の再配列をスムーズに行わせるにはエネルギー不足であることを示すものである。

3.4 酸化による-SS-再結合の影響

続いて、ストレートセット性におよぼす-SS-結合の再結合の影響と酸化・乾燥処理を含めた一連の施術により得られた毛束のパーマネント性について検討した。図5にその結果を示す。図5(A)は図2と同様の方法でアイロン還元(2分間)処理し水洗した後、市販クリーム状酸化剤にて2分処理し、水洗、自然乾燥させた毛束の写真である。(B)は乾燥を150℃に設定した熱アイロンで乾燥させたものの写真で、(C)は(B)の毛束を煮沸水中で30秒間浸漬処理した後、乾燥させた毛束の形状写真である。

まず、(A)の形状は還元処理後乾燥させた形状と変わっ

Fig. 5 Photographs of the hair tress operated (A) reduction/oxidation/air drying processing, and (B) reduction/oxidation/hot iron drying processing, and (C) boiled with water after the reduction/oxidation/hot iron drying. (Oxidation condition: neutralizing agent; commercial neutralization cream, temp.; 30℃, time; 2 min. Iron drying condition: temp.; 150℃, time; in very fast motion, processing count; 2 times.)

ていないことから、還元により切断された-SS-結合の再結合は毛髪形状には影響をおよぼさないことがわかる。また、(B)に示したアイロン乾燥は自然乾燥より毛束のストレート性が保持されていることがわかる。このことから自然乾燥中でも毛髪内部の微小域において構成分子鎖の再配列が起こっているのに対して、アイロン乾燥では乾燥スピードが速く再配列が抑制されていると考えられる。このことは(C)に示した煮沸処理毛束の形状が(A)の毛束形状より整っていることから支持される。さらに、煮沸処理後の毛束がストレート状を保っていることから、この一連の施術法によってウェーブ毛髪をパーマメント性に優れたストレート状毛髪にセットできることが確認できた。

3.5 コルテックス細胞への影響

上述したように、還元2分処理による作用域はキューティクル細胞層であったが、酸化処理までの一連の処理によるコルテックス細胞への影響について常圧DSC測定より求めた α -結晶の変性挙動より検討した。図6に、図5と同様に熱アイロン/還元/酸化処理を行った毛髪の常圧DSC曲線を示した。

未処理毛髪の常圧DSC測定では、図に示されたように230℃付近に吸熱ピークを持つ曲線が得られる[10,11]。この230℃付近のピーク面積より α -結晶の変性エンタルピー(ΔH)が得られるが、その値は一連の処理を1回行うことで1.5J/g減少し、3回繰り返し処理した毛髪では3.5J/g減少した。蛍光顕微鏡観察では、主な還元域はキューティクル細胞であったが、一連の熱アイロン/還元/酸化処理はコルテックス細胞にも影響をおよぼすことは明らかである。

しかし、現在美容室で行われているストレートパーマ[還元(10分)/水洗/乾燥/熱アイロン(180℃)/酸化(10分)]法で処理した毛髪での α -結晶の ΔH 変化(結果は省略し

た)が、1回処理で4.8J/g、3回処理で6.3J/g減少しており、明らかに熱アイロン/還元/酸化処理の方が従来法に比べコルテックス細胞におよぼす影響は小さいことがわかる。

ところで、別報[11,12]で報告したように、 α -結晶からなるIF周辺域の-SS-結合が還元あるいは酸化処理により切断された場合においても α -結晶そのものは変性していない。また、常圧DSC測定での α -結晶変性ピーク温度およびピーク面積がIF周辺域に不揮発化合物が吸着することによって変化することは既に知られている[13,14]。特に、前報[11]では、従来法での還元/N-エチルマレイニミド処理毛髪の常圧DSC測定によって α -結晶変性ピーク温度の低温化およびピーク面積の減少を見出しているが、その原因は処理に用いた還元剤および反応生成物であるジチジグルコール酸などの吸着によりものである推察した。これらのことを総合すると、図6に示された ΔH の減少は、一連の処理に使用したクリーム剤の構成成分および反応生成物の一部がIF周辺域(IF/IFAP)間に浸透吸着したことによると考えられる。

すなわち、新規法である熱アイロン/還元/酸化処理では、コルテックス細胞内の-SS-結合の切断はほとんど起こらないが、使用したクリーム剤あるいは反応生成物の一部がコルテックス細胞内に浸透し、施術を繰り返すことでコルテックス細胞のIF/IFAP間に蓄積されるものと考えられることができる。なお、従来法では新規法に比べ ΔH の減少量が大きくなったが、これはIF/IFAP間の-SS-結合が切断され、その部分へのクリーム剤あるいは反応生成物の浸透が容易となり、繰り返し処理することによりその蓄積量が多くなるためであると考えられる。

3.6 パーマメントセット形成における水素結合および-SS-結合の関わり

以上のように、熱アイロンによりストレートセット(乾燥状態)した後に還元・酸化処理する施術法によってストレートパーマが得られたが、この現象を以下のように整理することができる：

毛髪形状を変形セットするには、-SS-結合を切断する必要はなく、水素結合(やイオン結合)の切断によって動きが容易となった分子鎖の再配列によって可能である。しかし、この毛髪の内部構造は不安定である。その原因は、セット時に切断されずに歪まされた-SS-結合とその-SS-結合により架橋されている分子鎖に内在する歪が、セット形状を元に戻す復元力と働くためである。この内部歪は、-SS-結合の切断とそれにとまう分子鎖の再配列によって解消され、その結果、セット形状は安定化する。さらに、日常のシャンプー等の湿潤時に生じる繊維内部膨潤圧によって形状が変化するが、酸化処理により再結合した-SS-結合がその変化を抑制するように働く。

4. 結 論

本報告では、一次セット挙動に着目し、あらかじめ熱

Fig. 6 Atmospheric pressure DSC thermographs for human hairs operated a predetermined number of times with iron straightening/reduction/oxidation/hot iron drying processing.

アイロンによりストレートにセットしておいた毛髪の還元力となる内部歪を、ストレート形状を維持したまま除くことができれば、セット形状が維持できるのではとの考えに基づき検討を行ってきた。その結果、内部歪の主因子である歪んだ-SS-結合を還元処理により切断することで湿潤耐性のあるセットが可能であることが見出された。さらに、アイロン処理によるストレートセットにおいては、毛髪構成分子の一部が再配列することが必要となるが、その際、構成分子鎖に歪が残存しない最適アイロン処理条件を選択することが重要であることも明らかになった。

また、還元により切断された-SS-結合の再結合はセットされたストレート形状に影響をおよぼさないことも明らかになった。さらに、この一連の施術法によってセットした処理毛束を煮沸処理した後においてもストレート形状が保たれていることから、本論文で報告した一連の施術法によってウェーブ毛髪をパーマメント性に優れたストレート状毛髪にセットできることが確認できた。

なお、一次セット(乾燥状態)後に還元・酸化する本報告の施術法は、ウェーブパーマにも応用できることが確かめており(後日報告する予定である)、この施術法が汎用施術法として広く普及することを期待したい。

文 献

1. C. Bouillon, and J. Wilkinson "The Science of Hair Care" Second ed., Taylor & Francis, p215-218 (2005).
2. S. Ogawa, K. Fujii, K. Kanayama, K. Arai, and K. Joko, *J. Cosmet. Sci.*, **51**, 379-399 (2000).
3. H. Bogaty, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **11**, 333-342 (1960).
4. K. Sakurai, and K. Joko, *Sen'i Gakkaishi*, **66**, 272-279 (2010).
5. K. Joko, K. Sakurai, and Y. Morimoto, *Sen'i Gakkaishi*, **69**, 8-12 (2013).
6. K. Joko, and K. Sakurai, *Sen'i Gakkaishi*, **69**, 19-25 (2013).
7. C. R. Robbins, "Chemical and Physical Behavior of Human Hair", 5thed., New York, Springer-Verlag, p234-236 (2013).
8. S. Ogawa, K. Fujii, K. Kanayama, and K. Arai, *Sen'i Gakkaishi*, **64**, 137-144 (2008).
9. J. A. Swift, *J. Cosmet. Sci.*, **50**, 23-48 (1999).
10. F. J. Wortmann, and H. Dentz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 137-150 (1993).
11. K. Joko, H. Takahashi, Y. Takeda, and A. Osaki, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 152-159 (2014).
12. Osaki, M. Okada, K. Yamamoto, and K. Joko, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **43**, 86-94 (2009).
13. M. Hosokawa, M. Sato, and M. Sadai, *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **31**, 167-175 (1997).
14. K. Joko, "Saishin no Mouhatsu Kagaku" Mouhatsu kagakusya kyokai, ed., Fragrance journal LTD., p194-195 (2003).
1. C. Bouillon, and J. Wilkinson "The Science of Hair Care"