一般報文

(平成 7 年 4 月 28 日受理)

毛髪 of 粘弾性的性質に及ぼす水の影響

サンスター株式会社 太田 裕子・福増 章夫
大妻女子大学政学部 西村 優子・中村 邦雄

The Effect of Water Molecules on Viscoelastic Properties of Human Hair

Yuko Ota^{*1}, Akio Fukumashi^{*1}, Yuko Nishimura^{*2}, and Kunio Nakamura^{*2}

^{*1} Hair Care R & D Division, SUNSTAR INC., 5-30-1, Kamihamuro, Takatsuki, Osaka, 569 Japan

^{*2} Otsuma Women's University, 12 Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 102 Japan

Abstract: The effects of water on viscoelastic properties of human hair were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC). Dynamic modulus (E') of dry human hair decreased linearly with increasing temperature. On the other hand, E' of wet human hair showed an inflection point near 0 °C. Moreover, a new dispersion peak was observed in $\tan \delta$ curves of human hair containing water molecules. The DMA curves of thioglicolic acid-treated human hair were similar to those of untreated human hair. Therefore, it was found that hydrogen bonds between protein chains in human hair acted more prominently than disulfide linkage (S-S linkage). The glass transition temperature (T_g) of human hair decreased with increasing absorbed water content (Wc) and then saturated at about 30% of Wc. The non-freezing water content (Wnf) of human hair measured by DSC was about 30%. This means that physical properties of human hair such as T_g and strength are controlled by bound water which is strongly restricted by hydrophilic groups of proteins.

(Received April 28, 1995)

1. はじめに

美しく健やかな髪を実現するヘアケア商品の開発において、対象となる毛髪の各種の特性を把握することは、重要な課題である。従ってこれまでに成分分析[1, 2]や形態観察[3]をはじめ種々の角度から研究が進められてきた。我々も毛髪の官能に関わりの深い物理的特性に関して、静的試験である引張り試験を行い、毛髪の物性に及ぼす水の影響について検討してきた[4]。その結果、水中では空気中に比べ降伏点の応力が低下することをはじめ、応力-歪み曲線に大きな違いが現れることを確認した。また各種繊維の強伸度特性が、強く水の影響を受けること[5]、さらに物性に影響する水分子がすべて束縛水であることなどを明らかにしてきた[6]。しかし静的試験だけでは得られる情報に限りがあるため、今回は動的粘弾性試験などの熱的方法 (DMA, DSC, T_g) を用いて、毛髪の粘弾性的性質に及ぼす水の影響およびチオグリコール酸処理によるジスルフィド結合の切断の影響について検討した。

2. 実 験

2.1 試料調製

7才女子より採取した、パーマ等の化学処理経験の無い毛髪を試料とした。ラウリル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄後、自然乾燥し、続いてアセトン洗浄を行った。毛髪中のジスルフィド結合 (S-S 結合) を切断するために行ったチオグリコール酸処理は、表1に示す割合により調製した13% wtチオグリコール酸アンモニウム水溶液で、浴比 1 : 150, 25 °C, 10分間浸漬処理後、0.1% クエン酸水溶液により反応を停止し、蒸留水で洗浄を行っ

Table 1 The Chemical Components of Treating Agent for Human Hair

Chemicals	Content
Ammonium thioglicolate (50%)	13%
EDTA	0.1%
Water	86.9%
Aqueous ammonia	pH adjustment

た。この処理を4回繰り返して行い、自然乾燥後、チオグリコール酸処理毛髪とした。

2.2 方 法

2.2.1 動的粘弾性 (DMA) 測定

測定機器はセイコー電子工業社製、DMS200を用いた。毛髪5本を荷重が均一に分担されるように注意して平行に並べ、試料長10 mmとし、引張モードで、昇温速度1 °C/min、測定温度範囲-150~250 °C、測定周波数0.5, 1, 2, 5, 10 Hzの5水準で測定を行った。但し、水分の影響をみるため、未処理毛髪及びチオグリコール酸処理毛髪について、

A 試料を測定直前に120 °Cで10分間乾燥処理を行った場合 (以後Dry試料とする)、

B 標準状態 (RH 65%, 20 °C) に3日以上放置した試料を測定した場合 (以後RH 65%とする)、

C 試料を測定直前まで蒸留水に浸した場合 (以後Wetとする)。

の3条件の試料を調整し、ただちに-150 °Cまで降温してDMA測定を行った。

2.2.2 熱天秤-示差熱分析 (TG-DTA) 測定

測定はセイコー電子工業社製、TG-DTA220により、昇温速度10 °C/minで、25~500 °Cまで、窒素雰囲気中で行った。

2.2.3 示差走査熱量計 (DSC) 測定

ガラス転移温度 (T_g) に及ぼす水の影響を検討するため、セイコー電子工業社製DSC220により、昇温速度10 °C/minで測定した。毛髪試料は細切してアルミニウム製の簡易密封パンに入れ、蒸留水を滴下し、水を試料全体に馴染ませた上で過剰な水を蒸発させ、水分率を4.6, 11.3, 17.2, 24.5, 34.5%に調整した。測定はパンを密封後48時間以上経過してから行った。測定終了後、パンに穴を開けて120 °Cまで昇温し、水分を蒸発させて乾燥試料重量の測定を行い、正確な水分率を算出した。水分率0%については、150 °Cまで昇温し、水分を蒸発させた試料で測定した。

毛髪中の不凍水量を測定するために、細切した毛髪試料をDSC用アルミオープンパンに入れ、蒸留水を滴下し T_g 測定の場合と同じく、過剰な水を蒸発させることにより、33.5, 37.7, 66.9%に水分率を調整した。水分率12.0%の試料は水を加えず、通常環境下にある試料を用いた。測定は-80~200 °Cまで、昇温速度10 °C/minで行った。また水分率 W_c (%) は「全吸着水重量 (g) / 乾燥試料重量 (g)」 $\times 100$ として算出した。不凍水量は、融解及び結晶化ピークのエンタルピーから中村らの方法[7, 8]を用いて算出した。

Fig. 1 DMA curves of E' and $\tan \delta$ for untreated human hair.

A and a: dry state, B and b: RH 65% at 20 °C, C and c: wet state.

3. 結果と考察

人の毛髪の直径は約60~100 μm であり、非常に細いため、単繊維状態でのDMA測定は装置の荷重限界を越え測定可能範囲外となる。そこで1, 3, 5, 10本の毛髪を平行に並べ測定を試みた結果、5本の場合に最も再現性のあるデータが得られた。そこで以後このデータを用いて議論を進めた。

図1に、化学処理を行っていない毛髪の含水率の異なる状態のDMA曲線を示す。貯蔵弾性率 (E') は絶乾状態 (Dry, A) では-150~200 °Cまで単調に低下し、230 °C付近で急激に低下する。しかし標準状態 (RH 65%, B) の試料及び強制的に水を与えた試料 (Wet, C) のいずれの場合も水分が存在すると、 E' は低温側では比較的大きく減少しているが、0 °C付近でゆるやかになる変曲点がみられる。

$\tan \delta$ は絶乾状態 (Dry, a) では140 °C及び-40 °C付近をピークとして、2つの分散がみられる。一方水が存在すると、140 °C付近の分散は低温側にショルダーピークが現れてブロードになり (b, c)、その立ち上がりは低温側にシフトしている。また、-80 °C付近に新たな分散が認められる。以後140 °C、-40 °C、-80 °C付近の分散ピークを、順に α 分散、 β 分散、 γ 分散とよぶ。

毛髪の分子構造と水の関係について考えると、毛髪を構成するタンパク鎖中の親水基間には、乾燥状態では水素結合が存在するが、水が存在すると親水基が水の吸着サイトとなり、水素結合は切断された状態になる。DMA曲線で、水を含んだ毛髪でみられる-150~0 °Cの E' の急激な低下は、毛髪中の水が、昇温によって分子

Fig. 2 Arrhenius plots of α dispersions of dry, RH65% and wet states of untreated hair samples.

Table 2 Activation Energies (ΔE , kJ/mol) of α , β and γ Dispersions of Untreated and Thioglicolic Acid-Treated Human Hair

Condition	Untreated (kJ/mol)			Thioglicolic acid-treated (kJ/mol)		
	α	β	γ	α	β	γ
Dry	447.4	130.7	—	378.3	159.6	—
RH65% at 20 °C	304.3	189.7	50.8	378.3	159.6	53.3
Wet	251.2	131.2	44.7	227.1	84.5	31.6

運動を活発にし可塑化効果が現れるために起こると考えられる。

図2に未処理試料の $\tan \delta$ の周波数依存性から求めたアレニウスプロットを示す。多少の乱れはあるが、ほぼ直線上にのり、この直線の傾きから活性化エネルギー (ΔE kJ/mol) を計算した。

表2にアレニウスプロットから計算した各分散の活性化エネルギーを示す。 α 分散は活性化エネルギーが約250~450 kJ/molと大きく主鎖のミクロブラウン運動(即ちガラス転移)と考えられる。図1で120 °C付近の α 分散は水分含有率の増加とともにブロードになり、ショルダーピークが現れて、立ち上がり温度が低温にシフトしている(b, c)。これは乾燥試料である曲線aでは認められないピークであり、0 °C以上でブロードなピークとして現れていることから毛髪中の水分の蒸発に伴ってショルダーピークが生じると同時に、水の可塑化効果により分子鎖がより少ないエネルギーで低温からミクロブラウン運動を起こすことを示唆している。このことは水によって水素結合が切断された毛髪では、分子鎖が運動しやすい状態にあることを裏付けている。また表

Fig. 3 DMA curves of E' and $\tan \delta$ for thioglicolic acid-treated human hair.

A and a: dry state, B and b: RH 65% at 20 °C, C and c: wet state.

2で β 分散の活性化エネルギーは、未処理、チオグリコール酸処理共に、DRYよりもRH 65%の方が大きくなっている。この現象は、毛髪にとって自然な状態に近い吸湿状態では、含まれる水は後で述べるように、すべて不凍水として分子状態で存在しているため、 β 分散の関与する局所の構造が、安定するためではないかと考えられる。

図3に示すように、チオグリコール酸により還元処理を行った毛髪の場合、DMA曲線への水の影響は、未処理の場合と比較して E' に変曲点が現れること及び $\tan \delta$ 曲線に γ 分散が認められること等、類似していた。チオグリコール酸還元処理では、毛髪中のジスルフィド結合(S-S結合)が切断されているが、この影響とみられるのは、 α 分散の立ち上がり温度が未処理の場合よりも若干低温にシフトしていることや、特に乾燥試料の β 分散の $\tan \delta$ ピークの面積が未処理試料に比較して小さくなっている点である。水の存在が α 分散、 γ 分散に与える影響を比較すると、毛髪のDMA曲線には、化学処理によるS-S結合の切断よりも、水による水素結合の切断の方が大きく影響するといえる。

毛髪を構成するタンパク質は21種のアミノ酸から成るが、S-S結合を構成するシスチン等の含硫アミノ酸の含量は約16~20%であると報告されている[9, 10]。チオグリコール酸処理によってS-S結合による架橋が必ずしもすべて切断されるわけではない上、水素結合に関わる親水性側鎖やペプチド結合はS-S結合よりも多く存在すること等を考慮すれば、チオグリコール酸処理によるS-S結合の切断より、水による水素結合の切断の方が毛髪の粘弾性特性に及ぼす影響は大きいと考えられる。さらに β 分散について分子構造との関係を考えて、ナ

Fig. 4 T_G -DTA curves of untreated human hair.

Fig. 5 DSC curves of human hair containing various water content.

イロンやポリアミノ酸に関する研究では、水が存在するときに現れる、側鎖の動きであるとされているが[11,12,13,14], 毛髪の場合は、水の存在にも、S-S結合の切断にも影響を受けていない。したがって β 分散は、水素結合の関与しない、主鎖の局所的な部分の運動であると考えられる。一方 γ 分散はナイロン等のポリアミドではメチレン基の局所的な運動とする報告が多いが[11-13,15,16], 水の存在によって現れるためこの考えかたはあてはまらず、水素結合の切断によって生じる側鎖の運動であると考えられる。

図4に室温状態の毛髪についての T_G -DTA測定の結果を示す。室温付近から昇温すると、毛髪の吸着水の蒸発による約8%の減量が生じる。このことから、図1, 3に示した水分を含んだ毛髪のDMA曲線で現れる、 α 分散のショルダーピークが、水の蒸発と同時に起こっていることが明らかである。これは、後に述べる図7の水

Fig. 6 Relationship between glass transition temperatures (T_g 's) of human hair and water content.

Fig. 7 DSC curves of water sorbed on human hair.

分率12%の試料のDSC曲線で、水の蒸発が観測されることから明らかである。

図5は異なる水分率をもつ毛髪のガラス転移付近のDSC曲線を示す。ここでは密封パンを用いて、温度上昇による系外への水の蒸発をおさえている。水分率0%の乾燥試料のガラス転移温度(T_g)は、熱容量のギャップは小さいが90°C付近に見られる。しかし吸着水が共存すると、いずれも40°C付近にベースラインの移動

が見られる。図に示すように熱容量のギャップの生じる温度を接線の交点から求め、 T_g とした。図から明らかなように、水分の増加に伴って T_g が低下する傾向がみられる。図6に毛髪の T_g と水分含有率の関係を示す。 T_g は毛髪内の吸着水の増加と共に低下し、水に影響されることは明らかである。しかし水分率が30%を越えると、水の増加による T_g の低下が小さくなる傾向が認められた。この現象は、毛髪のガラス転移に強く影響する吸着水は約30%であることを示唆している。

図7は、毛髪内の水分の熱的挙動を調べるため、強制的に水をあたえて水分率をコントロールした毛髪で、中村らの方法[7, 8]により、束縛水量を定量するため、DSC測定を行った結果である。これは図6で観測された30%の水分子が毛髪中のタンパク質分子とどのような相互作用をもっているのかを検討するため行った。

降温過程でのピークは毛髪中の水の結晶化(T_c)を、昇温過程の0℃付近のピークは融解(T_m)、100℃付近のブロードなピークは蒸発(T_v)を示している。通常環境下の毛髪試料である12%のDSC曲線は、蒸発ピークのみがみられるだけで、毛髪内の水はすべて結晶化せず、毛髪のタンパク分子鎖に束縛された不凍水となることを示している。しかし水分率が30%を越えると、水の結晶化及び融解ピークが観測され、自由水が存在することがわかる。一般的に親水性高分子の吸着水(W_c)を熱分析すると、自由水(W_f)、不凍水(W_{nf})、及び結晶化する束縛水(W_{fb})の3つに分類でき、

$$W_c = W_f + W_{nf} + W_{fb} \quad (1)$$

で表される。高分子に強く束縛された束縛水(W_b)は、束縛水=不凍水+結晶化する束縛水であり、

$$W_b = W_{nf} + W_{fb} \quad (2)$$

で表され、式1, 2から、

$$W_b = W_c - W_f \quad (3)$$

によって計算される。しかし毛髪-水系の場合式2の W_{fb} はDSC曲線に観測されないため、水は自由水と不凍水に2分され、束縛水量は不凍水量と等しくなり、式4から不凍水量が計算される。

$$W_{nf} = W_c - W_f \quad (4)$$

表3にDSC曲線から算出した不凍水量を示す。不凍水量(W_{nf})は水分率(W_c)によらず約30%であった。

以上の結果から、毛髪の不凍水量は T_g と水分率の関係において、 T_g の低下が小さくなる水分率(約30%)と一致する。つまり、 T_g の低下に影響する水は、全て不凍水=束縛水であり、タンパク質の分子鎖中の親水基に強く束縛された状態で存在すると考えられる。このように毛髪の物性に及ぼす水の影響はすべて束縛水によるもので、自由水による影響はないということが明らかで

Table 3 Non-Freezing Water Content (W_{nf}) at Various Water Content (W_c) of Human Hair Calculated from DSC Curves

W_c (%)	W_{nf} (%)
12.0	(12.0)
33.5	32.2
37.7	31.0
66.9	28.4
Ave.	30.5

Fig. 8 The schematic models of molecular structure between protein of human hair and water molecules.

A dry state, B: RH 65% at 20 °C, C: wet state.

ある。この現象は既に合成高分子の T_g や強度に及ぼす水の影響でも明らかになっている[17-19]。

以上の結果をまとめると毛髪中のタンパク質分子と水分子の関係は図8に示すようなモデルで表せると考えられる。図のA: Dryでは毛髪中に水が存在しない状態を示しており、主鎖のタンパク質分子間には水素結合が多数存在するため、分子鎖は運動しにくい状態にある。Bの標準状態ではモデル図中に示すように適当量の水(約10%)が存在し、これらは水素結合を切断して吸着サイトである親水基に束縛される。しかし一部は水分子による影響がなく架橋を形成した状態にあると考えられる。このとき、主鎖間の結合がゆるやかになるため分子鎖は動きやすくなり、主鎖の運動の開始点である T_g が低下する要因となる。また、C: Wet(水分率30%以上)の場合は、水の量が過剰になり吸着サイトの許容量を越え、過剰な水は自由水として存在するようになる。この場合、水素結合は既に全て切断されているため自由水は T_g には影響しなくなると考えられる。

以上のように毛髪-水系の粘弾性測定及び示差熱測定

により、毛髪の分子運動に及ぼす水の影響が明らかになるとともに、その影響する水分子は全て束縛水であり、自由水による影響は認められないことが分かった。

本研究の一部は、平成6年度繊維学会年次大会研究発表会(平成6年7月、東京)で発表した。

文 献

1. C. R. Robbins and C. Kelly, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **20**, 555, (1969).
 2. J. A. Swift and B. Bews, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **25**, 355, (1974).
 3. 円山朋子, 神戸哲也, 鳥居健二, 粧技誌, **27**, 144, (1993).
 4. 熱田智香, 太田裕子, 栗村勝樹, 瀧川敏算, 升田利志郎, 日本バイオレオロジー学会誌, **7**, 31 (1993).
 5. K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Text. Res. J.*, **53**, 682, (1983).
 6. 中村邦雄, 熱測定, **18**, 244, (1991).
 7. K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Text. Res. J.*, **51**, 607, (1981).
 8. K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polymer*, **24**, 871 (1983).
 9. クローレンス・R・ロビンス, 「毛髪の科学」, フレグランスジャーナル社, **24**, (1982).
 10. J. A. Swift and B. Bews, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **25**, 13, (1974).
 11. E. Ong, Y. Kim, and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 367 (1986).
 12. S. Yano and M. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 433 (1980).
 13. T. Kawaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 56 (1959).
 14. A. Tsutsumi, K. Hikichi, T. Takahashi, Y. Yamashita, N. Matsushima, and M. Kanke, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B8**, 413 (1973).
 15. C. Garbuglio, G. Ajroldi, T. Casiraghi, and G. Vittadini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2487 (1971).
 16. V. Frosini and E. Butta, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **9**, 253 (1971).
 17. 中村邦雄, 畠山立子, 繊維と工業, **41**, 369, (1985).
 18. H. Batzer and U. T. Kreibich, *Polym. Bull.*, **5**, 585, (1981).
 19. T. Hori, H. Zhang, T. Shimizu, and H. Zollinger, *Text. Res. J.*, **58**, 227, (1988).
-