美しい髪の毛の機構と毛髪構造

佐藤 直 紀

花王株式会社ヘアケア研究所美容センター

〒131-8501 東京都墨田区文花 2-1-3

(2006年3月7日受理)

Mechanism of Beautifulnness of Hair and the Structure Factors

Naoki SATOH

Global R&D, Hair Care Beauty Center, Kao Corporation

2-1-3 Bunka, Sumida-ku, Tokyo, 131-8501

(Received March 7, 2006)

The mechanisms of beautifulnness of Japanese black and brown hairs, the structure factors influencing on appearance, and technologies to develop hair shine and vividness of color are reviewed. Various types of pores in each part of the fiber generated by hair damage cause light scattering, which leads to losing hair shine. Pore fixation technology using aqueous malic acid solution was found effective to reduce light scattering due to swelling ability of the organic acid. Furthermore, the novel chroma enhancement technology with using only shampoo and conditioner is reviewed. Fibers with surface structures having fine concaves and convexes show developing vividness in color. The mechanism of the color enhancement was explained by approximation theory of effective media, by which the refractive index of the treated fiber surfaces was estimated to be less than 1.3.

1. 序論 美髪文化の伝統と変化

美しい髪は女性の美しさを表現する要素のなかで古くから最も重要なものの1つであった。その伝統的な美しい髪とは、「黒く」「長く」「豊かな量の」「艶がある」髪であり、8世紀に編まれた万葉集にも美しい髪を通じて女性の美を讃える多くの表現が登場する。古歌にみる「ぬばたまの黒髪」のぬばたまとは、桧扇（あやめ科の多年草、別名烏扇）の黒い色をした種のこと、黒々としたものを想起させる枕詞である。「髪は烏の濡れ羽色」というのも、黒々とした艶のある髪を烏の濡れた羽に喩え

たものである。「みどりの黒髪」のみどりは、語源に諸説あるが、みどり児のみどりと同様にみずみずしい生まれたての髪の美しさを表しているといわれている。また髪の長さも重要な条件であり、「黒髪敷きて」などは長く豊かな髪の量を讃える表現である。また我々に馴染み深い代表的な美髪表現では「天使の輪」があり、ハイライト（最も明るい部分）がくっきりと浮かび上がる黒髪特有の美しさを表現している。このような千年以上に渡る日本人の美髪意識の伝統は、わずかこの10年ほどで変化しつつある。1990年代半ば、それまで白髪染めが主流であったカラーリングはファッションカラー目的で若い世代へと普及しそれが逆に白髪世代へ広がった。この時代の美しい髪とはどんな髪だろうか、またそのために毛髪の状態や構造はどうあればよいのだろうか？本稿ではこれら美しい髪の見え方の特徴とそれを支配する構造因子、またそれを改善する美髪化技術について紹介する。

2. 光学的特性を決める毛髪構造因子と損傷による散乱源の生成

毛髪は大きく最表面のキューティクル、毛髪の本体部分にあたるコルテクス、毛髪の芯の部分に位置するメデュラからなる¹⁾ (Fig. 1 a)。キューティクルは非ケラチンタンパク質からなる厚さ約0.5 μm の平たく硬く透明で角化した板状の細胞であり、それらが約5~10枚重なった層状構造を成している。カラー、パーマ、ブラッシングなど毛髪がさまざまな外的な刺激に晒されると、最外部に位置するために初めに損傷を受けやすい。損傷を受けたキューティクルは平滑でなくなったり、また層間で剥離し浮き上がると乱反射や散乱を引き起こす。またスタイリング剤に含まれる高分子が不溶化し洗髪後も表面に残留すると、やはり乱反射の原因となりツヤが低下する。

コルテクスは、角化したコルテクス細胞が集合した組織であり毛髪繊維の体積の約8割を占める。主にケラチンタンパク質と量比的にはわずかな細胞間脂質からなる。コルテクスのタンパク質は、マクロからミクロなレベルに向かってマクロフィブリル→ミクロフィラメント→アルファヘリクスと階層構造を成す。またコルテクスにはメラニン顆粒が含まれており、その種類と量が髪の色を決めている。コルテクスは通常、硬いキューティクル層に幾重にも保護されているためブラッシング時の摩擦など物理的な刺激からは守られている。しかし傷みが進んでキューティクル層が失われるとコルテクスの傷

E-mail: Satoh.naoki@kao.co.jp

Fig. 1. (a) Structure of hair fiber and (b) optical image of fibers with (lower) and without (upper) damage, and (c) corresponding SEM images of damage in cortex part.

みが進行する。一方、カラーやパーマなどの化学処理を繰り返した髪では傷みが内部でも同時進行する。コルテクスが傷むとコルテクス細胞間に亀裂が入ったり、細胞内に空洞が生じ毛髪繊維自体が切れやすくなったり、繊維の先端に枝毛を生じる。またカラーリングなどによりメラニンが分解されるとメラニンがあった場所には空洞が生じる。これらの亀裂や空洞はいずれも光散乱の原因となる。透過型電子顕微鏡 (TEM) で内部が白濁している繊維を観察してみると、メラニン顆粒が抜けてその部分が大きく空洞化し、またマクロフィブリル周辺に小さな空洞が発生し、次第にそれらが成長しつながっていくのがわかる (Fig. 1 b, c)。メデュラは毛髪繊維の中心に位置する、細胞が細く連なった組織であるが、その機能は明確ではない。多くの動物の体毛のメデュラ組織は比較的大きな体積分率を占め、更に角化過程で空洞となることから、毛の本来の機能の1つである保温機能を担うとする説もある。ヒトのメデュラ組織は、他の動物と比較して繊維に占める体積比は5%以下と小さい。生えてきた根元から空洞化している場合もあるが、ドライヤーの熱やブラッシング時の延伸力によって比較的簡単に空洞化する場合が多い。コルテクス内の空洞は繊維全体が白濁するのに対し、メデュラに空洞が発生すると毛髪中心部に白い筋状の線が強くはっきりと観察され、やはり髪のツヤは低下する²⁾。

3. 黒髪と明るい髪の光学特性

黒髪の場合、一旦内部に入射した光はほぼ毛髪繊維の内部で吸収されてしまい再び表面には出てこない。黒髪から反射してくる光はほぼ表面からのものであり表面形状を強く反映している。毛髪に45°の入射角で白色光を入射した際の反射光強度を、受光角を変化させて検出した結果を示す (Fig. 2)。39°付近に見られる極大はキューティクル表面からの反射である。

Fig. 2. Appearances of dark (upper left) and brown hair (upper right) and light reflection curves corresponding to each hair color as a function of detection angle when irradiated from 45 degree (lower).

ピーク位置が45°から6°ずれていることからキューティクルが平均で約3°傾いていることがわかる。

このピーク (Fig. 2 左下: Specular reflection) が先に述べた天使の輪であり、美しい黒髪はこの主極大が強く、それ以外の方向への反射が図のように低く抑制されている。しかしキューティクルの傷みが進行すると表面が粗くなり乱反射を引き起こす。乱反射を起こした毛髪からの光反射は天使の輪の主極大以外の方向への反射が見られるようになり全体に白っぽくなる。

一方、明るい髪色の場合、表面で反射された光以外は毛髪内部に進入し、その一部はメラニン色素により吸収されるが残り背面に達する。黒髪の場合、繊維内に進入した光は全て吸収されて反射光としては観測されないが、明るい色の髪では背面側から反射光が返ってくる (Fig. 2 右下: Reflection from back surface)。背面側のキューティクルは表面側とは対称な角度となるため、背面からの反射光は表面からの反射とずれた方向に戻ってくる。黒髪と比較すると明るい毛髪では表面の正反射 (光源色) と、背面の正反射光 (毛髪固有の色) の2つの反射光が観測される (Fig. 2 右上: Reflection from front surface および back surface)。そしてこの2つの反射光によって奥行き感がより強く感じられるようになる。同図 (左右写真) にその比較を示す。黒髪の光り方はハイライトの正反射とそれ以外の黒い部分だけからなり、光っている部分だけが浮き上がって見えるのに対し、明るい髪色ではハイライト部分とその上の背面からの正反射の明度や色のコントラストが、髪全体に更に奥行きが深い独特の立体感を与える。この立体的な美しい見え方は髪の傷みによって損なわれてしまう。前節で述べたようにドラ

Fig. 3. (a) Cross sectional SEM images of the medulla with fine pores (upper) and fixed by hair beautifying technology (lower).

イヤーの熱や化学処理によってメデュラやコルテクスに空洞が発生すると、光散乱によって背面に達する光量が低下し、同時に光散乱によって表面と背面の正反射間、また正反射光と拡散光のコントラストが低下して奥行き感が大幅に低下する。**Fig. 3**に傷みによって発生した空洞の多い毛束と、後述の空洞修復技術により空洞率を低下させた毛束の比較を示す。前者は全体に白っぽく平面的な感じであり、後者はツヤ・奥行き感が強く、色も鮮やかでより美しく見える。この奥行き感の機構については十分理解が進んでいるわけではないが、以下のように考察している³⁾。一般に板状のものの奥行き感は表側(光源および観察者側の空間に面する側)の表面からの正反射と背面からの正反射の視差角から見積もることができる。これはちょうどプールの底の深さを見積もるときに水面のキラキラした反射とプールの底に動く波面の模様を見て深さを推し量るやりかたと同じである。毛髪の場合に大変興味深い点は、その太さは100 μm 以下であり本来ならば奥行き感、立体感などは殆ど感じられない筈であるのに、キューティクルの僅かな傾きのために見かけより遥かに深い奥行き感を与えている点である(**Fig. 4**)。表側と背面側からの正反射は両面のキューティクルの傾きの差、 $2 \times 3^\circ = 6^\circ$ を反映していくら毛髪径が小さくとも 12° 異なる方向に反射をもたらす。計算では、両面にキューティクル様の傾きが存在する場合、板厚が1 cmを下回るあたりから幾ら薄くなっても視差角の低下はなくなり、深い奥行き感が維持されたままになることがわかる。一方、キューティクルが剥がれ落ちるほど傷んだ毛先では奥行き感は失われ金属的な光り方となる。金属の反射光は自由電子のプラズマ振動のために非常に強い反射光強度とその反射光に金属に固有の色を伴うのが特徴である。キューティクルが剥離してしまうと表面からの反射と着色した背面からの反射光が重なって見え「金属的な」光り方となる。

Fig. 4. Mechanism of dimensional appearance of hair. a) thick plate model, b) thin plate model, c) hair fiber model with a cuticle incline.

4. 美髪化技術

4.1 光散乱の抑制技術²⁾

塩化カルシウム水溶液などに浸漬させてカルシウムをより多く浸透させた毛髪では同じ温度でもメデュラ部により空洞を生じやすい。このCaによる空洞化促進作用から、Caを除去すると逆に空洞圧縮につながるのではないかと考えた。有機酸はCaイオンに対しキレート効果があり、かつ毛髪内に速やかに浸透することから有機酸の効果を検討した。**Fig. 5**にリンゴ酸を含む水エタノール溶液で処理した際の変化を示す。繊維の中心にあった白い筋が処理後に消失しメデュラの空洞が減少しているのがわかる。それに対応してもともと白っぽいくすんだ色だった毛束が、酸処理後にはより深い透明感のある色合いに変化する。この剤の処理により、毛髪の直径は太くなり、メデュラの組織自体も膨潤して大きくなっている。この散乱光の消失効果を多くの有機酸で確認したところリンゴ酸に最も高い効果があることがわかった。有機酸処理した毛髪を電子顕微鏡で観察すると剤処理後は繊維が膨潤しているのがわかる。この組織膨潤現象はメデュラだけではなく、コルテクスではマイクロフィブリルの太さが、キューティクルではその厚みが増えているのが確認された。その結果として繊維内に生成した空洞やキューティクル層間に発生した空隙を消失させ散乱を抑制するのである。

Fig. 5. Suppression of light scattering of hair fibers by elimination of Ca observed by EDS. Whitish appearance of fibers caused by light scattering from fine pores is dramatically suppressed by 4 % aqueous solution of malic acid treatment at 50 degree C for 1 h.

4.2 高彩度化技術⁴⁾

前節の空洞補修による散乱抑制技術の効果の特徴は、白っぽいちらつきを抑えて髪本来の自然な見え方、即ち自然な色味、立体感、奥行き感を取り戻すことである。一方、欧米ではカラーリングした髪、特に赤いヘアカラーがヘアファッションとして定着しており、その髪の色をより鮮やかに美しく見せるには新しいヘアケア技術が必要である。我々は表面構造をナノレベルで制御することで髪色をより鮮やかに見せる技術を確認したので紹介する。

清浄な表面を持つ毛髪を最も単純なシャンプーとコンディショナーで繰り返し処理すると、初めの数回の処理までわずかに毛髪の彩度が上昇する現象が見られる。特に色素を入れていないはずのシャンプーやコンディショナーでなぜこのような現象がおきるのだろうか。シャンプーの基本組成はアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩に代表されるアニオン活性剤であり、コンディショナーはアルキルアンモニウム塩などのカチオン活性剤と高級アルコールで形成されるゲル状構造体である。この基本シャンプー、コンディショナー組成物で処理した毛髪は、初期の数回処理までわずかに彩度上昇が認められる。しかし更に処理回数を重ねると彩度は低下し、次第に元のレベルに戻る (Fig. 6 上青線)。見た目ではわかり難い僅かな変化であるが再現性良く起こる現象である。この過程の毛髪表面を原子間力顕微鏡で観察すると、処理前の平滑な状態に対し、彩度が上昇する初期数回の時点で数十 nm 程度の凹凸が部分的に形成されていることがわかった。そしてその凹凸は、彩度の低下と共に減少し、最終的には平滑な表面に戻っている (Fig. 6 下左)。このプロセスはコンディショナーの成分である高級アルコールの吸着の過程であり、初期の不均一な吸着状態を経てやがて最終的に飽和の状態に達する。以上の観察は

Fig. 6. Chroma change as a function of treatment times of a shampoo, conditioner and drying process. Red line: the new shampoo conditioner system, Blue line: the placebo system (upper). Corresponding surface structures after 15 times cyclic treatment (lower).

毛髪表面状態と毛髪の色鮮やかさに関係があることを示唆する。そこで我々は、基本的なシャンプー、コンディショナー組成物処理により一時的に得られた表面微細構造をより成長させ且つそれを維持することを試みた。試行錯誤の結果、水不溶性のアミノ変性シリコーンを配合することで、50 nm 程度の凹凸を表面に形成することができ、シャンプー、コンディショナー処理を重ねてもその構造を維持できることがわかった (Fig. 6 下右)。彩度測定の結果、変化値にして2程度と、人間の目でも十分その変化を認識できるレベルの彩度増加が得られ、また処理回数を重ねてもそのレベルを持続することができた (Fig. 6 上)。またヘアカラーで染めた毛髪を洗髪すると、通常は染料溶出で褪色が顕著であるが、このシャンプー、コンディショナー剤では30回の洗髪処理後も鮮やかさを保っていることが確認された。このときの毛髪表面を観察すると微細構造の形成が確認され、ヘアカラーで染めた毛髪もより鮮やかに、且つその鮮やかさをより長く維持できる効果を確認した。一般に、凹凸構造を有する表面はあるスケール以上では散乱源として振舞う。しかし、その構造が光波長より十分小さい場合、そのような表面は光学的に平滑で均一な表面として取り扱う必要がある。すなわち、凹部 (空気) と凸部 (基質) の平均的な光学的性質を持つと考えることができる。このような表面の屈折率は空気と基質の体積分率から見積もられる。この考えは有効媒質近似と呼ばれている⁵⁾。例えばパラフィンによって形成された微細凹凸構造を考えると空気の屈折率1.00であるので有効媒質近似によればその体積分率が1:1である場合、見かけの屈折率は1.22という実存する物質では得られない超低屈折率

表面が得られる。毛髪表面を覆うキューティクルは、硫黄含有量が多いため有機物としては高めの 1.55 という屈折率が報告されている。その表面に 1.2 レベルの超低屈折率表面を形成することにより表面を透過し内部に取り込まれる光の量が増えることが期待できる。自然界では蛾の目はそのような表面構造を持つことで夜間のわずかな光でも最大限に利用することが知られている。また太陽電池のエネルギー変換効率化などはこのメカニズムを利用している。また我々のアプローチは、これまで繊維の濃色化について異なる機構で説明されてきたものが有効媒質近似理論で説明できることがわかった。

5. お わ り に

髪の実しさの機構とそれを支配する毛髪構造因子、およびこれまで我々が開発してきた美髪化技術について概説した。人種の特徴である髪質とそれに対する民族固有の美意識により異なるため、一般論として髪の実を議論することや、また実しさの機構を科学の対象とすること自体の危うさも認識しておく必要がある。一方で、例え

ば暗い髪色の女性は民族にかかわらずハイライトがくつきり現れて暗い部分とのコントラストがあることを重視する傾向にあり、髪に対する美意識は民族固有の文化もさることながら、対象者の髪質の条件を揃えると民族を越えて多くの人で共通する。この点で髪の実に対して以上に述べたような科学的なアプローチも可能であろう。女性が自分の髪に自信が持てるような美髪を実現する技術を今後も深化させて行きたい。

文 献

- 1) for example, C.R. Robins: "Chemical and Physical Behavior of Human Hair" 3rd edition (Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1994)
- 2) S. Nagase, S. Shibuichi, K. Ando, E. Kariya and N. Satoh: *J. Cosmet. Sci.* **53**, 89 (2002).
- 3) S. Nagase, N. Satoh and K. Nakamura: *J. Cosmet. Sci.* **53**, 387 (2002).
- 4) S. Watanabe, H. Satoh, S. Shibuichi, M. Okamoto, S. Inoue, T. Matsui and N. Satoh: to be submitted.
- 5) D.A. G Bruggeman: *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 636 (1935).