



# アミノエチルチオコハク酸の髪質改善作用の実証とそのメカニズムの解明

佐藤, 聡太郎

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2025-03-25

(Date of Publication)

2026-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第9237号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100496518>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



# 博士論文

## アミノエチルチオコハク酸 の髪質改善作用の実証と そのメカニズムの解明

令和 7年 1月

神戸大学大学院海事科学研究科

佐藤 聡太郎

# 目次

## 第一章 緒論

1-1 研究背景	4
1-2 毛髪構造について	4
1-2-1 ケラチンタンパクについて	4
1-2-2 キューティクルについて	5
1-2-3 コルテックスについて	6
1-2-4 メデュラについて	7
1-3 毛髪のうちねり・くせ毛について	9
1-4 縮毛矯正について	12
1-4-1 縮毛矯正の歴史	12
1-4-2 現在の縮毛矯正技術	12
1-4-3 ホルムアルデヒドを用いた縮毛矯正	14
1-4-4 バイオコンジュゲーション技術	14
1-4-5 カルボニル化合物による架橋構造	14
1-4-6 チオール基に対する架橋構造	15
1-5 本研究の目的	16
1-6 参考文献	18

## 第二章 有効成分の同定および物性評価の検討

2-1 緒言	21
2-2 実験方法	21
2-2-1 試薬	21
2-2-2 毛髪試料	21
2-2-3 新規機能性成分の同定および分析	22
2-2-4 顕微鏡観察およびカールリテンション試験	22
2-2-5 摩擦試験	22
2-2-6 曲げ試験	23
2-2-7 ねじり試験	24
2-2-8 櫛通り試験	25
2-2-9 引張試験	26
2-2-10 圧縮試験	27
2-2-11 表面粗さ試験	27
2-3 結果および考察	28

2-3-1 アフリカ人毛縮毛矯正実験結果	28
2-3-2 有効成分の分析および同定	29
2-3-3 ATS による形状変化	33
2-3-4 摩擦試験結果	34
2-3-5 曲げ試験測定結果	35
2-3-6 ねじり試験測定結果	37
2-3-7 櫛通り試験結果	39
2-3-8 引張試験結果	40
2-3-9 圧縮試験結果	42
2-3-10 粗さ測定結果	42
2-3-11 物性評価手法の評価	43
2-4 まとめ	45
2-5 参考文献	46

### 第三章 2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸処理による

#### 毛髪内部構造の変化と物性向上の原理解明

3-1 緒言	47
3-1-1 X 線	47
3-1-2 X 線を用いた測定手法	47
3-1-3 小角 X 線散乱	48
3-1-4 重量測定／示差熱分析 (TG/DTA)	48
3-2 実験	48
3-2-1 小角 X 線散乱(SAXS)	48
3-2-2 水分量測	49
3-3 結果と考察	49
3-3-1 SAXS 像の比較	49
3-3-2 毛髪断面の SAXS 測定	54
3-3-3 ブリーチ毛 SAXS 測定解析	55
3-3-4 アフリカ人毛 SAXS 測定解析	60
3-3-5 水分量測	64
3-4 まとめ	65
3-5 参考文献	66
3-6 キューティクルに関する SAXS 解析	68
3-7 SAXS 測定に使用した python のコード	70

## 第四章 2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸のブリーチ

### ダメージ軽減への応用

4-1 緒言	73
4-1-1 メラニンについて	73
4-1-2 ブリーチ処理	73
4-1-3 ブリーチ処理による問題点	74
4-1-4 ブリーチのダメージに対する対応	74
4-1-5 本章の目的	74
4-2 実験方法	75
4-2-1. 毛髪試料処理の手順	75
4-2-2. 色調の評価	75
4-2-3. 顕微鏡観察	75
4-2-4. 引張試験	75
4-2-5. 測定ダメージの評価	76
4-2-6. ケラチンの融解温度	76
4-3 結果と考察	77
4-3-1 色調の変化	77
4-3-2. 顕微鏡観察	80
4-3-3. 引張試験	81
4-3-4. FTIR 測定	83
4-3-5. ケラチンの融点測定	86
4-4 まとめ	88
4-5 参考文献	89

## 第五章 まとめ

5-1 総括	91
--------	----

## 第六章 実績

6-1 出版物	92
6-2 学会発表	93

## 付録 マイクロバブルの頭髪洗浄への利用

## 謝辞

# 第一章 緒論

## 1-1 研究背景

毛髪は、紫外線や摩擦などの外部からの刺激に対する防御機能など生きる上での役割だけでなく、美容面でも重要な役割を果たしている。人間の毛髪は、加齢とともに、変化することが知られており、毛髪形状の研究によると加齢によって毛髪の本数が減少し、白髪やうねった髪の毛が増え、ツヤが低下する傾向にあると報告されている [1]。近年男女問わず美しい髪への関心が高まり、パーマ処理、ヘアカラーやブリーチなど、化学的処理によるダメージだけでなく、エイジングに伴うくせやうねりなどをケアする技術が常に望まれており、美容家電といわれる、美容によいとされる家電も市場によく出回っている。

## 1-2 毛髪構造について

毛髪は、大きく分けて、最表面のキューティクル、毛髪の 8 割部分を占めるコルテックス、芯の部分に位置するメデュラの三つの組織と、その間を埋める細胞膜複合体もしくは間充物質と呼ばれる組織から構成されている[2]。

### 1-2-1 ケラチンタンパクについて

ケラチンタンパクは毛髪に特徴的な、タンパクであり、アミノ酸組成は他のタンパクと比べてシスチンの含有量が高いことが特徴的である[3]。表 1-1 にケラチンを構成するアミノ酸組成を示す。酸性アミノ酸であるグルタミン酸やアスパラギン酸、また、水酸基を有するセリンを多く含むことも特徴である。これらのアミノ酸は分子内、分子間で、シスチン結合、イオン性結合、水素結合などを形成しており、ケラチンの物性を決定する大きな因子の一つである。ケラチンタンパクは、アミノ酸組成から 3 つに分類され、主に硫黄の含有量の低い Low-Sulfur ケラチン(Low-S)、硫黄の含有量が多い、High-Sulfur ケラチン(High-S)と、High-Glycine-Tyrosin ケラチン(High-GT)に分けられる。通常、ケラチンタンパクといえば Low-S ケラチンを指し、High-S ケラチン、High-GT ケラチンは後述する、ケラチン関連タンパク(KAPs Keratin Associated Proteins)と呼ばれる。毛髪内にどのようなケラチンが存在するか、またそれぞれのアミノ酸配列についての研究もおこなわれている。

表 1-1 ケラチンの組成 [4]

アミノ酸 <sup>1)</sup>	羊毛ケラチン <sup>2)</sup>	毛髪ケラチン <sup>2)</sup>	絹フィブロイン <sup>3)</sup>	コラーゲン (ゼラチンBタイプ) <sup>4)</sup>
アスパラギン酸 (Asp)	5.9	4.9	1.3	4.6
グルタミン酸 (Glu)	11.1	11.4	1.0	7.2
チロシン (Tyr)	3.8	2.0	5.2	0.3
リジン (Lys)	2.7	2.7	0.3	2.7
アルギニン (Arg)	6.2	5.8	0.5	4.9
½シスチン (Cys/2) <sup>2)</sup>	13.1	17.8	0.2	0.0
セリン (Ser)	10.8	11.7	12.1	3.5
スレオニン (Thr)	6.5	6.0	0.9	1.8
アラニン (Ala)	5.2	4.6	29.3	11.2
ロイシン (Leu)	7.2	5.8	0.5	2.4
フェニルアラニン (Phe)	2.5	2.2	0.6	1.4
バリン (Val)	5.7	5.8	2.2	2.6
イソロイシン (Ile)	3.0	2.6	0.7	1.0
グリシン (Gly)	8.6	6.4	44.5	33.0
プロリン (Pro)	6.6	8.4	0.3	13.2
ヒドロキシプロリン (Hypro)	0.0	0.0	0.0	0.9
ヒスチジン (His)	0.8	0.9	0.2	0.4
メチオニン (Met)	0.5	0.6	0.1	0.4

1) アミノ酸100残基当りの残基数 [アミノ酸組成は原料の種類によってかなり異なる]

2) F. -J. Wortmann, G. Wortmann and H. Zahan, *Text. Res. J.*, **65**, 669 (1995)

3) M. S. Otteburn, in *Chemistry of Natural Fibers*, Ed. R. S. Asquith の訳本 (天然タンパク質繊維の化学), p. 4 (1994)

4) 高橋真哉, "21世紀の天然・生体高分子材料" 宮本武明, 赤池敏宏, 西成勝成編, シーエムシー, 183 (1998)

#### 1-2-2 キューティクルについて

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  $\mu\text{m}$  の板状の角化した細胞であり、それらが約 5~10 枚ほど重なっている。キューティクル 1 枚の構造に着目すると、外層から out  $\beta$  layer、エピキューティクル層、A 層、エキソキューティクル層、エンドキューティクル層からなっている[4](図 1-1)。out  $\beta$  layer、18-methyleicothanoic acid (18MEA) から成る層は油層であり一方、エンドキューティクルは親水性の高い層である。エピキューティクル層、A 層、エキソキューティクル層はケラチンと呼ばれるタンパクから成っている。キューティクルはカラー、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く、損傷を受けたキューティクルは平滑でなくなり、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。

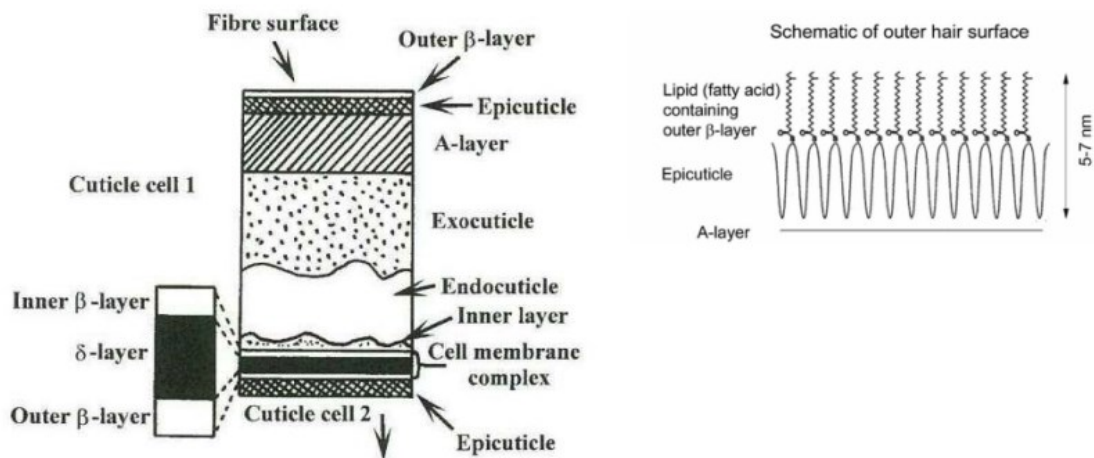


図 1-1 キューティクルの構造 [3]

### 1-2-3 コルテックスについて

図 1-2 に示す通り、コルテックスは非常に複雑な階層構造をしており、角化したコルテッ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、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。コルテックスは中間径フィラメント (IF, Intermediate Filament) タンパクと中間径フィラメント関連タンパク (IFAP, IF associated protein, マトリックスタンパク) という 2 種類のタンパクで主に構成されている[4][5]。IF タンパクは、分子量約 50000 Da 程度、 $\alpha$ -ヘリックス構造を有する分子である。図 1-3 に IF の構造を示す。この IF 分子 2 本が互いに巻いてコイルドコイルロープを形成し、さらにこのロープ構造が集まって 4 分子集合体形成される。この集合体をプロトフィブリルと呼ぶ。このプロトフィブリルが 8 本集合し、ミクロフィブリル、が形成されていると考えられている。IF タンパクは、ケラチン以外のほかのタンパクと比較して、シスチンの含有率が高い。そのため、毛髪の物性には、ジスルフィド結合が大きく関係していると考えられている[5]。また、IF タンパクはアミノ酸 7 個を 1 周期として、 $\alpha$ -ヘリックス構造を形成していることが知られている[6]。さらに、コイルド・コイルロープを形成する際には、側鎖官能基が小さい、アラニンや、ロイシンが 2 本のタンパクの内側に位置し、酸性基や、塩基性基が外側に位置し、イオン結合や、水素結合によって 4 量体形成時の構造安定化に寄与していると考えられている。一方、IFAP は KAP というタンパクであり、分子量 10000~22000 Da の球状のタンパクである。IFAP は比較的柔軟性を持ち、IF が結晶性が高いのに対して非結晶性のタンパクである。そのため、IFAP は外的変化を受けやすいといわれている。

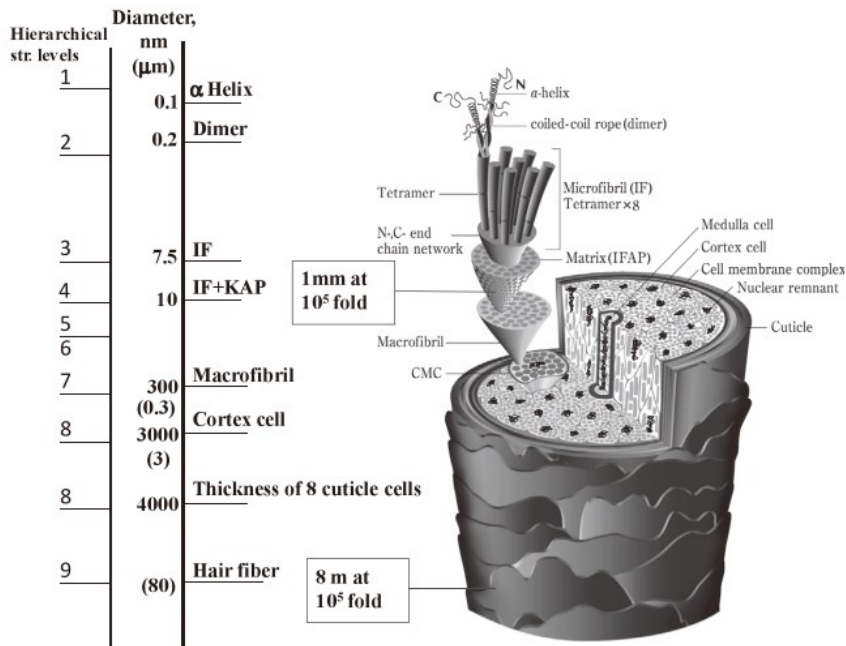


図 1-2 毛髪の階層構造 [3]

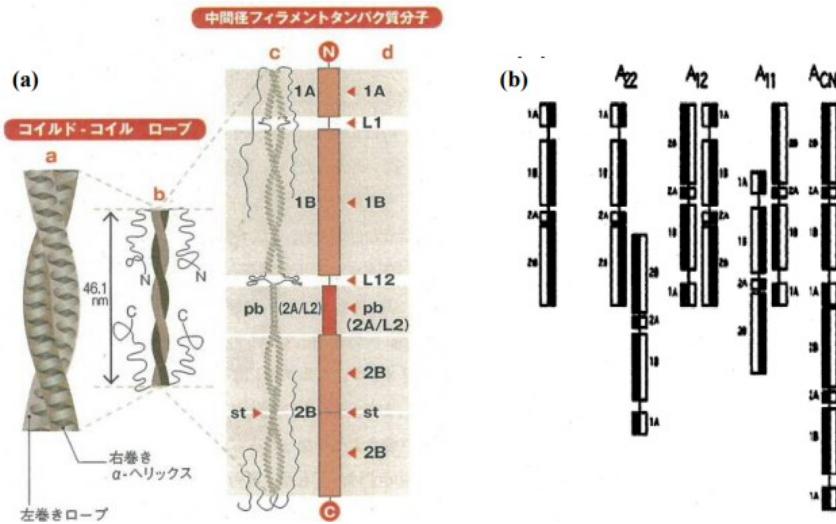


図 1-3 IF の構造 [15]

- (a) ケラチンタンパクの  $\alpha$ -ヘリックス構造とコイルド・コイル ロープ構造(2 量体)
- (b) 4 量体構造

#### 1-2-4 メデュラについて

メデュラは、毛髪の中に存在する、空孔の多いタンパク組織である。毛髪によっては、メデュラの存在しないものもあり、白熊など寒冷地に生息している動物では、その空孔が大きくなっており、空気を取り込んで保温できるように発達している。メデュラに関する研究は、あまり進んでおらず、メデュラを形成するタンパクのアミノ酸配列に関しては様々な動物において調べられており、グルタミン酸やシトルリン、オルニチンが多いことが特徴であることが分かっている[7]。また、萬成らの報告によると、メデュラは、光が散乱して内部が黒く不明瞭に見える「Black medulla」と白く明瞭に見える「White medulla」の2種類のメデュラが存在することを発見した。それぞれのメデュラの構造をより詳細に観察したところ、「White medulla」は、「Black medulla」と比較して、中央の繊維状構造が太く、空隙も半分以下であることを新しく解明した[8]。

表 1-2 各動物のメデュラのアミノ酸組成 [6]

*Amino Acid Analyses (Mole/100 Moles of Amino Acids) of Medullae of Fibers and Quills\**

Amino acid	Rabbit	Kangaroo	Platypus	Porcupine quill <sup>b</sup>	Mean value
Alanine	5.7	5.6	4.9	5.5	5.5
Arginine	4.4	3.2	3.3	4.6	3.9
Aspartic acid	5.6	7.6	7.1	6.7	6.8
Citrulline + ornithine <sup>c</sup>	9.7	10.6	13.8	12.0	11.5
Cysteic acid	3.5	1.1	0.9	0.0	—
$\frac{1}{2}$ -Cystine	2.8	0.3	1.3	1.5	—
Cysteic acid + $\frac{1}{2}$ -cystine	6.3	1.4	2.2	1.5	2.9
Glutamic acid	19.4	23.8	26.0	24.4	22.9
Glycine	6.5	7.4	7.1	6.5	7.0
Histidine	1.2	1.3	1.4	1.1	1.3
Isoleucine	2.6	3.1	2.1	2.2	2.5
Leucine	8.9	8.4	8.0	8.9	8.5
Lysine	4.9	6.1	5.3	3.5	5.0
Methionine	0.9	0.2	0.8	0.6	0.6
Phenylalanine	2.5	2.6	2.1	3.3	2.7
Proline	6.1	4.1	3.4	5.3	4.7
Serine	7.6	6.6	5.5	5.1	6.3
Threonine	3.9	3.5	3.4	2.9	3.4
Tyrosine	1.2	0.4	1.6	3.0	1.6
Valine	2.6	4.1	2.0	2.9	2.9
Recovery of anhydro amino acids (%)	75	59	50	97	—

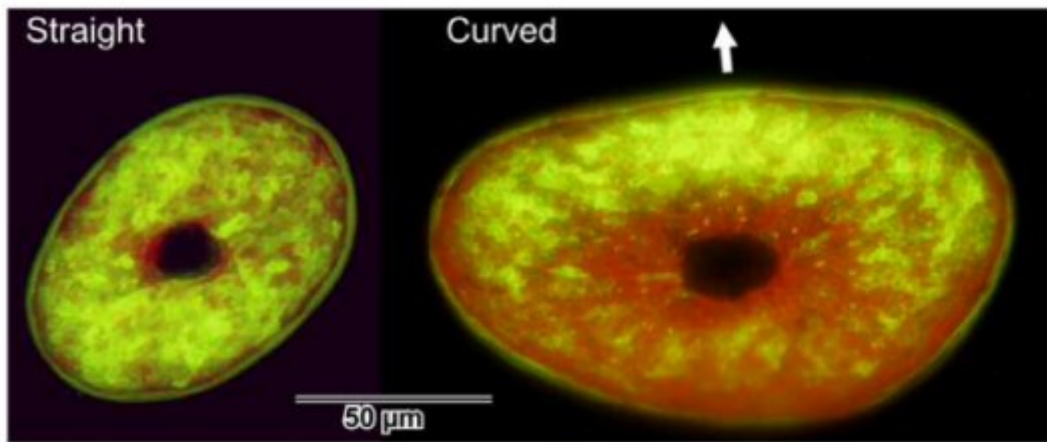
\* Figures from Bradbury and O'Shea (1969) have been rounded off to one decimal place. The medullae from fibers were stained with gold, and this accounts for the low recovery of anhydroamino acids and the presence of cysteic acid, which is produced by oxidation of cystine during the treatment with Au(III) (Bradbury and O'Shea, 1969).

<sup>b</sup> An earlier less complete analysis by Rogers (1962) agrees reasonably well with this analysis (Bradbury and O'Shea, 1969).

<sup>c</sup> Ornithine is produced from citrulline during acid hydrolysis (Rogers, 1964; Bradbury and King, 1967).

### 1-3 毛髪のうねり・くせ毛について

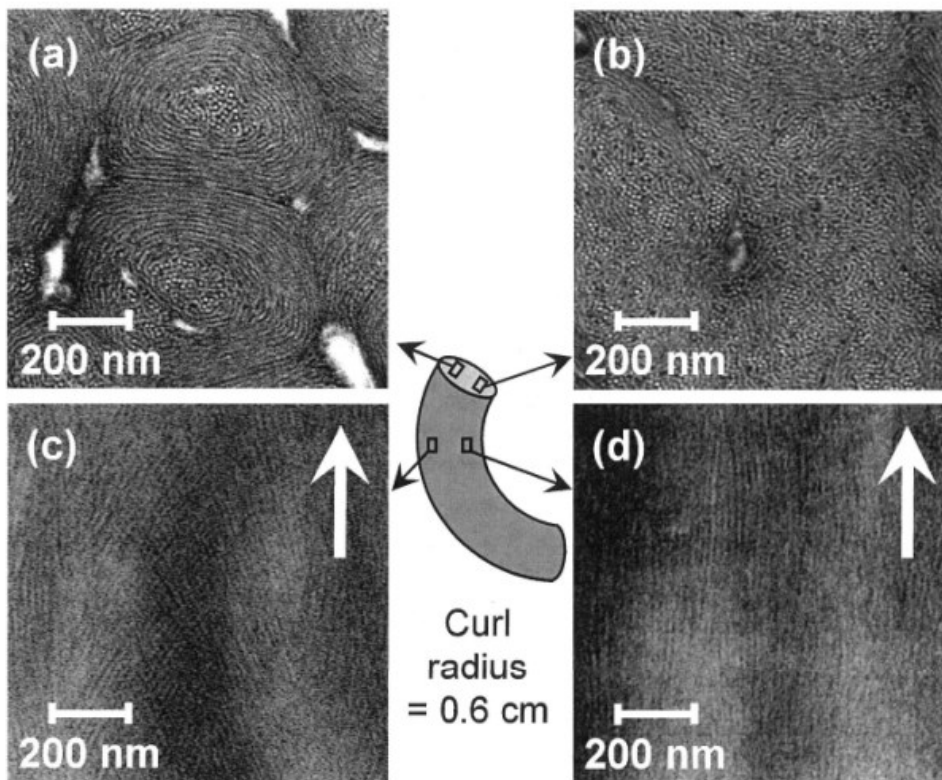
毛髪の形状と、内部構造との関係について、よく知られているのはシュリンクした羊毛についてである。羊毛にはオルソコルテックスとパラコルテックスの 2 種類のコルテックスが存在することが知られており、それぞれアミノ酸の組成が異なるため、性質も異なることが知られている[9]。羊毛の曲がった形状の外側には、オルトコルテックスが、内側にはパラコルテックスが位置する(図 1-4)。さらにその構造についてもそれぞれ知られており、オルトコルテックスでは、IF がらせん状に配列しているのに対して、内側、パラコルテックスでは、IF が毛髪軸に対して、平行に配列している[10](図 1-5)。人の毛髪の場合、毛髪形状は人種や民族などによって異なる傾向が報告されている。日本人などの、アジア人はくせがほとんどない直毛の人が多いのに対して、中央アジアからヨーロッパの人々はウェーブ毛から、カール毛の人が多く、アフリカの人々は非常に強いカール毛の人が多く[11]。人の毛髪において毛髪形状と構造との関係については、直毛のモンゴリアン毛では、パラコルテックスのみが確認されたのに対して、くせのあるコーカシアン毛では少量のオルトコルテックスが存在し、くせの強いエチオピアン人毛では、半分以上、オルトコルテックスが存在していることが、スイフトによって報告されている[12]。そこで、カールの内側と外側を物理的に切り分けてアミノ酸解析をした報告があり、その結果は内側にはシスチンが多く、外側にはアスパラギン酸やグルタミン酸が多く存在していることが報告されている[9]。この結果はオルソコルテックスとパラコルテックスのアミノ酸組成とは完全には一致していないため、カールの形成には 2 種のコルテックスの偏在だけではなく、それ以外の要因も関与している可能性が考えられる。さらに近年、Warren らの報告によると、コルテックス内にも分類可能な、4 つの細胞が含まれており、直毛では、それらの細胞が環状で一様に分布しているのに対して、くせ毛では、カール位置によって不均一に分布していることを報告している[13]。



Curl diameter > 120 mm

Curl diameter 17.5 mm

図 1-4 直毛とくせ毛におけるオルソコルテックスとパラコルテックスの分布  
(蛍光顕微鏡画像、赤:オルソコルテックス、緑:パラコルテックス) [10]



Typical TEM images of the transverse and longitudinal sections of a highly curved hair stained with silver nitrate; transverse sections in convex-region (a) and in concave-region (b), and longitudinal sections in convex-region (c) and in concave-region (d). White arrows in the longitudinal images indicate the approximate direction of the fiber axis.

図 1-5 くせ毛における中間径フィラメント(IF) [11]

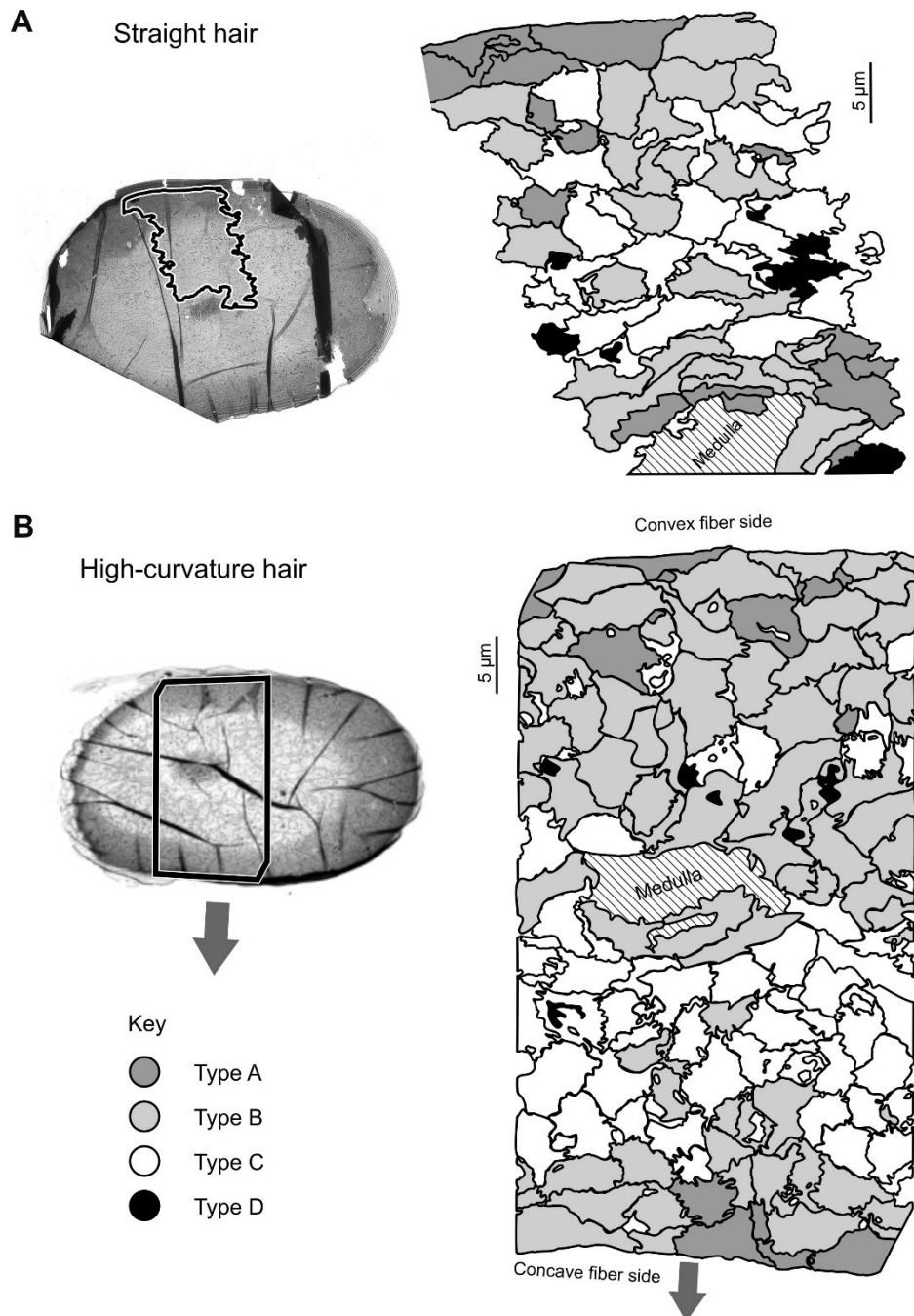


図 1-6 くせ毛および、直毛の細胞分布の違い [13]

- TypeA 細胞:中間径フィラメントがらせん状のマクロフィブリルに埋め込まれている
- TypeB 細胞:分離されているが密集しているらせん状のマクロフィブリルが存在している
- TypeC 細胞:らせん状の IF と六角形または準六角形上に互いに平行に配置されているものが混在している
- TypeD 細胞:十分にマクロフィブリル間物質により間隔が大きい

## 1-4 縮毛矯正について

### 1-4-1 縮毛矯正の歴史

毛髪のをねりの解消方法として、縮毛矯正技術があげられる。縮毛矯正の起源をたどると、パーマメント技術にたどりつく。パーマメント技術の起源は紀元前 3000 年、古代エジプトの貴婦人たちが、毛髪に湿った土を塗って木の枝などに巻き付け、天日で乾かし毛髪にウェーブを付けたことといわれている[14]。1905 年にはチャールズ・ネッスラーによりほう砂のアルカリ水溶液を使用し、電熱により加熱することでウェーブヘアを保つ手法が開発され、この技術は 1920 年頃にアメリカで急激に普及した[15]。その他にも、ヘアドライヤーや、アイロン等、熱と物理的処理によって、毛髪をストレートにする方法も考案された[16]。髪を水にぬらすことによって、毛髪内部の水素結合が、解放され、らせん構造が緩まり、毛髪をまっすぐにする。そこでドライヤーとアイロンを使用すると、水分がなくなり、その状態をキープする。ただし、この方法では、毛髪が再び水分にさらされると、形状が元に戻ってしまい、さらに、毛髪のケラチンは、乾燥状態で、約 240 °C、濡れた状態で、約 150 °C で変性が起こる。そのためこの方法は毛髪に対してダメージを与える可能性がある[17]。その後 1994 年には、マイケル・ウォンによって永久縮毛矯正理論が誕生した。マイケル・ウォンは縮れた毛髪を、長さ方向に垂直方向の力を加えてまっすぐにし、その形態を保持したままチオグリコール酸溶液を用いて、還元処理した後、熱を加え酸化処理を行うことで形態を固定する方法を発見した[18]。このように縮毛矯正の歴史は古く、人々が古くからヘアスタイルに関心を持っていたことが分かる。

### 1-4-2 現在の縮毛矯正技術

現代において代表的な縮毛矯正技術ではまず還元剤を用いて毛髪内のジスルフィド結合を開裂させ、ヘアアイロンを用いて熱処理後、酸化剤により酸化する方法が広く用いられている。還元剤（1 剤）としてチオグリコール酸塩（TGA）が用いられ、酸化剤（2 剤）に臭素酸塩水溶液や過酸化水素水が用いられている。図 1-6 に、ジスルフィドとチオール基の反応式を示す。この反応は、(A)式のように要約できる可逆的平衡反応である。ここで、K 置換基はケラチンを意味する。この反応は実際には 2 段階の反応であり、対称なジスルフィドへのチオール基の求核置換反応、もしくは混合型ジスルフィドへの求核置換反応で進行している。しかしこの方法では、図 1-7 に示すペプチドの加水分解、アルカリによるランチオニンの形成、処理の際の熱、還元段階で生成されるミックスジスルフィドなどが原因となり、毛髪が弱くなり損傷を引き起こすことが知られている[19]。このようなダメージを軽減するために 2 成分の還元剤を混合することによってダメージを軽減する方法が考案された[20-21]。図 1-8 にアルカリによる、シスチンのランチオニンへの置換反応を示す。強い縮毛矯正に使用されるアルカリ剤は、毛髪内のシスチンの約 1/3 を不可逆なランチオニン架橋に変換するため、毛髪へのダメージが大きいものに対して、アルカリ剤に代わる二成分系では、

図 1-6 に示すようにチオール基による還元反応が可逆であるため、ダメージを抑えることができる[16,17]。しかし、これでも毛髪のダメージは不可避であり新しい処理方法の開発が期待されている。

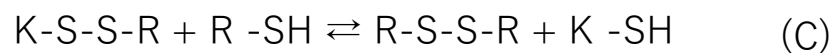


図 1-6 ジスルフィドとチオールの反応

- (A) チオール(-SH)によるジスルフィド結合の開裂反応 Kはケラチン
- (B) 対称型ジスルフィドへのメルカプチドイオンによる求核置換反応
- (C) 混合型ジスルフィドへのジスルフィド開裂反応

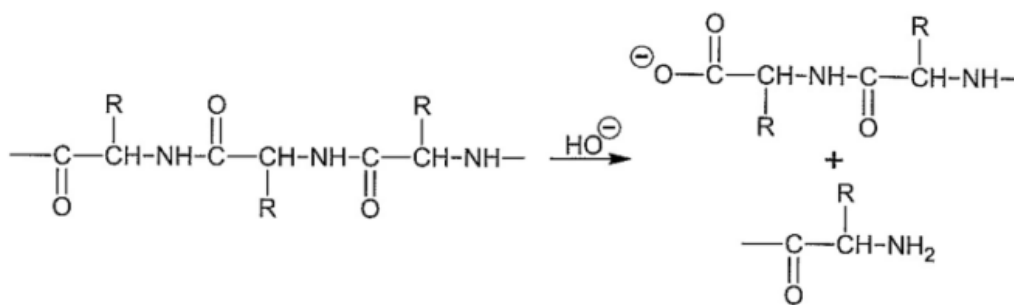


図 1-7 アルカリによるペプチドの加水分解

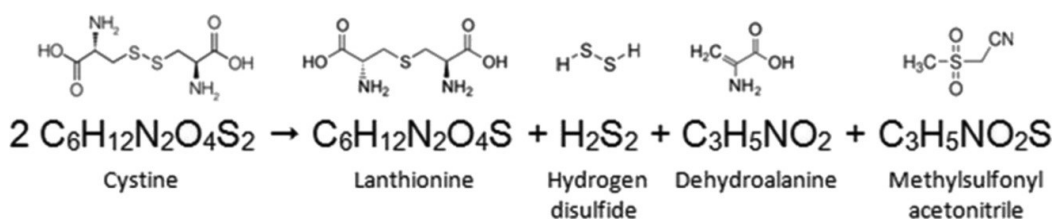


図 1-8 アルカリによるシスチンのランチオニンへの変換反応 [19]

#### 1-4-3 ホルムアルデヒドを用いた縮毛矯正

その他にもホルムアルデヒド、近年ではグルタルアルデヒドを用いて、毛髪内に架橋構造を形成し縮毛強制効果を得る方法などが知られている[22]。Simpson と Crawshaw による研究[23]は、ホルムアルデヒドとウールケラチンの反応性を分析し、ホルムアルデヒドが、アルギニン、リジン、チロシン、ヒスチジン、およびアスパラギン酸とグルタミン酸のアミド誘導体などのケラチンアミノ酸と架橋を形成することを発見した。この方法は安価で迅速に、縮毛矯正効果を得ることができるが、曝露による癌、呼吸器系の異常、アレルギーなどが問題となり厳しい規制がなされ[24]、縮毛矯正剤に任意の濃度での使用を禁止されている。グルタルアルデヒドは、飽和したジアルデヒドで、通常わずかに酸性であり、ホルムアルデヒドが禁止されてから縮毛矯正剤として使用されてきた。グルタルアルデヒドは、化粧品において一般的な防腐剤であり、最大 0.2% 配合可能で架橋構造を形成するという点ではホルムアルデヒドと非常に似ているが、グルタルアルデヒドは 6 倍から 8 倍強力であり、吸入後の鼻内の組織損傷はホルムアルデヒドの約 10 倍強力である[25]。このように防腐剤ベースの縮毛矯正剤が持つ潜在的な健康被害から現在、安全で環境にやさしい物質代替品が求められている。

#### 1-4-4 バイオコンジュゲーション技術

バイオコンジュゲーション技術とは、生体分子である、タンパクや糖に対して、外部から人工分子を温和な条件で、化合させ、複合体を形成する手法である。この複合体が、生体機能の操作・追跡・制御するための手がかりとなるため、ケミカルバイオロジーの重要方法論として認知されている。近年、バイオコンジュゲーション技術を用いて毛髪内に新しい架橋構造を作り髪質改善を目指す技術が利用されている。以下にバイオコンジュゲーション技術を毛髪に応用した例を示す。

#### 1-4-5 カルボニル化合物による架橋構造

カルボニル化合物を用いた髪質改善では、近年酸熱トリートメントとして  $\alpha$ -ケト酸、特にグリオキシル酸が注目を集めている。Boga らはラマン散乱や FT-IR を用いてグリオキシル酸で処理した毛髪の二次構造、ジスルフィドの架橋結合の変化などについて言及し、イミン結合がケラチンを構成するアミノ酸の側鎖上のカルボニル基と求核部位との間の可逆的

な反応によって形成されると結論している [26][27]。Leite らはホルムアルデヒド系で処理した毛髪の破断強度は 30%低下するが、グリオキシル酸を用いた処理では約 10%程度の減少であったと報告している [28]。しかし、グリオキシル酸で処理をした毛髪は独特の匂いがあり、また使用を続けるとヘアカラーの退色、タンパクの流出などダメージは避けられない [29]。さらに、グリオキシル酸を使用した縮毛矯正処理による、急性腎障害が発生した事例があり、健康上の懸念もある。このように様々な縮毛矯正技術が開発されているが、毛髪を損傷したり、高湿度にさらされて元のカール状態に戻ってしまったり、処理による匂いの沈着など、さまざまな課題が残されている。

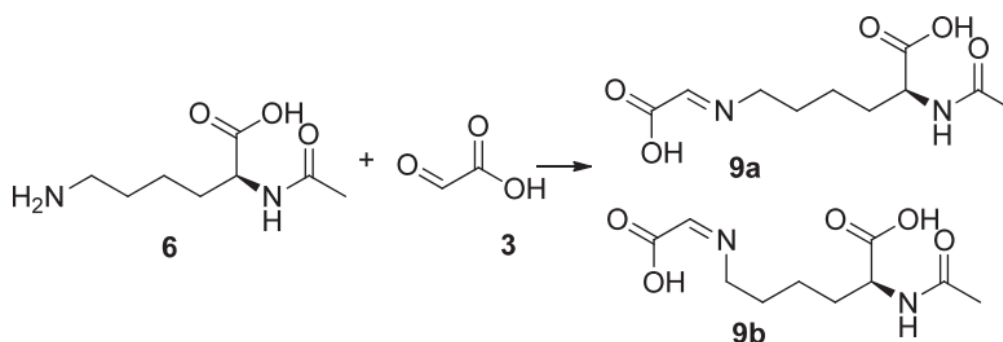


図 1-9 N-a-acetyl-Llysine とグリオキシル酸の反応 (ref22 より引用)

#### 1-4-6 チオール基に対する架橋構造

毛髪は、ケラチンから構成されており、ジスルフィド結合や、チオール基が多く存在する。そのため、共役オレフィンや、ジスルフィド基を持つ化合物を反応させ、複合体を形成する [30]。髪質改善に使用されている共役オレフィンとしては、マレイン酸が知られており、無水マレイン酸が中性以上の pH 環境下でマイケル付加反応 (Michael addition) によりチオール基を修飾することが確認されている [31]。その他にも吉田らの報告によると、側鎖に非対称性のジスルフィド基をもつ、水溶性の S-カルボキシメチルアラニルジスルフィドケラチン(CMADK)たんぱく質が、毛髪中のフリーのチオール基を SH/SS 交換反応を通して、毛髪表面を修飾し、キューティクル剥離による、ねじり剛性の低下を緩和することを示した [32]。

## 1-5 本研究の目的

我々研究チームは髪質改善に用いられるフマル酸とシステアミンを混合加熱したサンプルを作成した。この技術は、魚介類缶詰内の黒変防止技術でも用いられており、熱に安定な C-S 結合を形成することが知られている[34]。図 1-6 にアフリカ人毛に対して、それぞれサンプルを処理した結果を示す。この技術はアフリカ人毛のような極めて強い縮毛を矯正できる、従来にはない画期的な技術である。そこで、本研究の目的の一つとして、処理による毛髪内部構造、物性の変化の分析による髪質改善効果の検証及び、その作用原理の解明を目的とし研究をおこなった。さらに、一般に製品開発は使用感主体の品質設計に基づいていとされるが、その評価は官能評価による場合が多い。これらの評価の客観性を高めるために、機器を用いた定量的な毛髪の評価技術を確立していく必要がある。Velasco ら[35]は櫛通り試験や走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた毛髪表面の評価、専門技術者による評価等、様々な手法によって毛髪の状態を評価することができることを提示した。石森らはグリオキシル酸で熱処理をした毛髪を小角 X 線散乱(SAXS)測定や引張試験、矯正効果の持続性の検証を行うことで評価している[36]。このように毛髪は、様々な手法により、評価をされているが、毛髪の、ハリ、コシ、パサつき、滑りやすさなど、物理的特性を評価する検討はまだ少ない。一方、繊維工学においては広く風合い評価が行われてきた。川端らは「手で触る」評価から客観評価を行うため、布の基本的な変形である引張、せん断、曲げ、圧縮変形における特性値を測定できるシステム (Kawabata Evaluation System (KES)) を開発[37]し、1975年には客観評価法のおおよそを完成させていたといわれている[38]。そこで本研究の目的の一つとして、繊維の評価に使用されてきた KES の曲げ試験・ねじり試験・圧縮試験などの手法を毛髪に応用することで、毛髪の評価及び評価法の検討を行う。また、5章では、この有効成分をブリーチダメージへの応用を検討し、その他には、付録にて近年シャワーヘッドで使用されているマイクロバブルの研究など、毛髪にかかわる様々な技術に関して検討を行った。



図 1-10 アフリカ人毛縮毛矯正実験画像

## 1-6 参考文献

- [1] 伊藤隆司, 梶浦嘉夫, 長瀬忍:「マイクロビーム SAXS による毛髪の微細構造解析とヘアケア製品開発への応用」, *放射光*, 21, p. 80-85 (2008).
- [2] C. Popescu, H. Hocker, *Chem. Soc. Rev.*, 36, 1282-1291, (2007).
- [3] J. R. Smith, J. A. Swift, *J. Microsc.*, 206, 182-193, (2002).
- [4] K. Suzuta, S. Ogawa, Y. Takeda, K. Kaneyama, K. Arai, *J. Cosmet. Sci.*, 63(3), 177-196, (2012).
- [5] D. A. D. Parry, P. M. Steinert, *Q. Rev. Biophys.*, 32, 99, (1999).
- [6] J. H. Bradbury, "The Structure and Chemistry of Keratin Fibers", 111-211.
- [7] T. Mannari, et al., The 30th IFSCC (International Federation of Societies of Cosmetic Chemists.) Congress, Yokohama (2020) submission.
- [8] S. Nagase et. al., *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 43(3), 201-208, (2009).
- [9] C. R. Robbins, *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, 4th ed., Springer-Verlag, New York, 2002.
- [10] J. A. Swift, Formation and Structure of Human Hair, ed. By P. Jolles, H. Zahn, H. Hocker, *Birkhäuser Verlag*, Basel, 1997, p. 149-175.
- [11] W. G. Bryson et. al., *J. Struct. Biol.*, 166, 46-58, (2009).
- [12] S. Nagase et. al., *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 43(3), 201-208, (2009).
- [13] W. G. Bryson et. al., *J. Struct. Biol.*, 166, 46-58, (2009).
- [14] 日本パーマネントウェーブ液工業組合 HP より <https://www.perm.or.jp/about-perm/history-of-perms/>
- [15] M. Wong, G. Wis-Surel, J. Epps: "Mechanism of hair straightening", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 45, p. 347-352 (1994).
- [16] Draelos ZD. Hair care and dyeing. *Curr. Probl. Dermatol.*, 47, 121-7 (2015).
- [17] N. R. Watts et. al., *J. Struct. Biol.*, 137, 109, (2002).
- [18] T. Barreto, F. Weffort, S. Frattini, G. Pinto, P. Damasco, D. Melo: "Straight to the Point: What Do We Know So Far on Hair Straightening?", *Skin Appendage Disord.*, 7, 265-271 (2021).
- [19] S. Ogawa, K. Fujii, K. Kaneyama, K. A. Arai, and K. Joko, "A curing method for permanent hair straightening using thioglycolic and dithiodiglycolic acids", *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan.*, 51, 379-399 (2000).
- [20] Draelos, Z.D. Commentary: healthy hair and protein loss. *J. Am. Acad. Dermatol.*, 62, 409-410 (2010).
- [21] S. Ogawa, Y. Takeda, K. Kaneyama, K. Joko, K. Arai: "Chemical reactions occurring in curing treatment for permanent hair straightening using thioglycolic and dithiodiglycolic

- acids”, *Sen'i Gakkaishi*, 65, p. 15-23 (2009).
- [22] Simpson WS, Crawshaw G. *Wool: Science and Technology*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2002.
- [23] C. Courtney Weathersby, MS, & Amy McMichael, MD. “Brazilian keratin hair treatment”, *J. Cosmet. Dermatol.*, 12, 144-148 (2013).
- [24] Abraham, L.S., Moreira, A.M., de Moura, L.H., Gavazzoni, M.F.R. and Addor, F.A.S. Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (parte 2). *Surg. Cosmet. Dermatol.*, 1, 178–185 (2009).
- [25] M. Stewart, T. Bausman, K. Kumagai, M. Nicas.” Formaldehyde Exposure During Simulated Use of a Hair Straightening Product”, *J. Occup. Environ. Hyg.*, 8, 686–699.
- [26] C. Boga, P. Taddei, G. Micheletti, F. Ascari, B. Ballarin, M. Morgi, S. Galli et al., Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semipermanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation, *Int. J. Cosmet. Sci.*, 36, 459–470 (2014).
- [27] C. Boga, P. Taddei, G. Micheletti, F. Ascari, B. Ballarin, M. Morigi and S. Galli “Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semipermanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation”, *Int. J. Cosmet. Sci.*, 36, 459–470 (2014).
- [28] M. G. A. Leite and P. M. B. G. Maia, “Mechanical Characterization of Curly Hair: Influence of the Use of Nonconventional Hair Straightening Treatments”, *Skin Res. Technol.*, 1 (2017).
- [29] M. Uyama, S. Okabe, T. Kurashima, R. Kurinobu, M. Takechi, R. Yoshiba, R. Miyoshi, S. Noda, M. Kaneko, Y. Ikemoto, A. Takahara, Y. Higaki, T. Hama, “Promotion of glyoxylic acid penetration into human hair by glycolic acid”, *Int. J. Cosmet. Sci.*, 45(2) (2023).
- [30] 辻野義雄：バイオコンジュゲーション技術を用いたヘアケアのトライボロジー，*トライボロジスト*，65(4)，(2020) 33.
- [31] 大和進・若林広行・中島正晴・嶋田健次：生体試料中の内存性チオール化合物除去試薬としての無水マレイン酸の検討，*分析化学*，39(3)，(1990) 159.
- [32] 吉田正人・鈴田和之・上門潤一郎・新井幸三：反応性基をもつ水溶性ケラチンタンパク質のキャラクタリゼーションと毛髪の表面修飾，*粧技誌*，48(3)，(2014) 190.
- [33] Maria Valéria Robles Velasco, Tânia Cristina de Sá Dias, Michelli Ferrera Dario, Valcinir Bedin, Marjory Bernardes Fileto, Andressa Costa de Oliveira, Claudinéia Aparecida Sales de Oliveira Pinto, André Rolim Baby, “Impact of Acid (“Progressive Brush”) and Alkaline Straightening on the Hair Fiber: Differential Effects on the Cuticle and Cortex Properties”, *Int. J. Trichology*, 14(6), 197-203 (2022).
- [34] 東洋食品工業短大・東洋食品研究所研究報告書、20, 45 (1994)
- [35] M. V. R. Velasco, T. C. S. Dias, A. Z. Freitas, N. D. V. Junior, C. A. S. O. Pinto, T. M. Kaneko, A. R. Baby: “Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and

mechanical properties”, *Braz. J. Pharm. Sci.*, 45, p. 153-162 (2009).

# 第二章 有効成分の同定および 物性評価方法の検討

## 2-1 緒言

この章では、1章で紹介した、アフリカ人毛をストレートにする有効成分を同定、およびその縮毛強制効果の検証、さらにその物理的特性を評価するために様々な物理的測定を行い、毛髪の官能評価に適している手法を検討した。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 Materials 試薬

Deionized MilliQ water ( $>18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) をすべての実験にて使用した。本実験ではフマル酸(富士フィルム和光純薬株式会社試薬特級)、2-アミノエタンチオール塩酸塩(東京化成工業株式会社)、チオグリコール酸アンモニウム(東京化成工業株式会社)、過酸化水素(富士フィルム和光純薬株式会社試薬特級)、ドデシル硫酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬工業株式会社)、酢酸(富士フィルム和光純薬株式会社)を使用した。

### 2-2-2 毛髪試料

毛髪試料は市販のブリーチ毛 (STAFFS co., Ltd) とアフリカ人毛を 5%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液にて洗浄後ドライヤーを用いて乾燥させ使用した。縮毛矯正処理は以下の手順で行った。1 剤は 10wt%チオグリコール酸水溶液 (pH 9.0) を用いた。これはチオグリコール酸コールド二浴式パーマ剤 (サラウオーラコールドウェーブローション) と 50wt%のチオグリコール酸アンモニウム水溶液と精製水を 1:1:3 で混合することで調製した。まず毛束を 1 剤に 15 分浸漬した後、水で洗って軽く水をきり、その後所定濃度の有効成分水溶液に 5 分間浸漬した。再び軽く洗い流し、ドライヤーの冷風で毛束を乾かしたのち、ヘアアイロンで所定温度の熱を加え、2 剤 (2vol%の過酸化水素水溶液、pH 6.1) に 7 分間浸漬した。再び洗い流し、ドライヤーの冷風で乾かして処理を行った。また、比較として、グリオキシル酸、0.1%溶液を使用した。

### 2-2-3 新規機能性成分の同定および分析

3.85 g のシステアミンと 5.80 g のフマル酸を 50 mL の水に溶解し、加熱還流した。生成物は Photodiode Array Detector をもつ HPLC (Waters Alliance) システムを用いて、10 mM の酢酸水溶液を溶離液として分離、検出を行った。カラムには InertSustain C18 (5  $\mu$ m, 4.6 $\times$ 150 mm, GLScience 社)を使用した。生成物の構造決定はエービーサイエックス社製の四重極イオントラップ質量分析装置、および BRUKER 社 AVANCE500 型デジタル NMR 装置を用いた。NMR において使用した重溶媒は D<sub>2</sub>O である。

### 2-2-4 顕微鏡観察およびカールリテンション試験

毛束の表面状態は、デジタルマイクロスコープ (VHX-8000、キーエンス、日本) を用いて観察した。アフリカ人の毛髪をスライドガラスにのせ、両端を粘着テープで固定した。観察部位に印をつけることで、ATS 処理前後の同じ部位の変化を観察した。さらに、カール保持テストを行った。合計 0.4g の毛髪 (L=25cm) を各溶液に 5 分間浸し、ロッドに巻きつけて 15 分間放置した。その後、ヘアードライヤーで 15 分間乾燥させ、棒から外し、毛髪の長さ (L<sub>0</sub>) を測定した。40°C、相対湿度 (RH) 88% の恒温恒湿槽 (KCL-2000、Eyela、日本) に 1 時間放置した後、再び毛髪の長さ (L<sub>t</sub>) を測定した。カール保持効果は、 $(L-L_t)/(L-L_0) \times 100$  として計算した。

### 2-2-5 摩擦試験

摩擦測定機 TL201Tt(トリニティーラボ製)を用いて測定を行った。処理した毛髪を 26mm $\times$ 70mm のスライドガラスに 1mm 間隔で毛髪 10 本を並べた(図 2-1)。温度 25°C、相対湿度 50 $\pm$ 10%に調整したグローブボックス内にて加重 20 g 速度 1.4 mm/sec、3 サンプルずつ測定を行い毛髪の摩擦係数(MIU)の平均値を求めた。

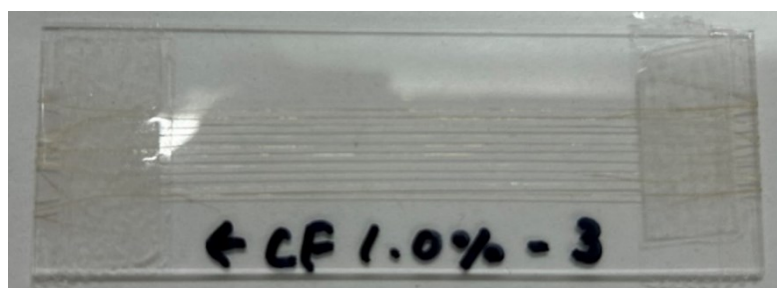


図 2-1 摩擦測定用サンプル

### 2-2-6 曲げ試験

2-2-2 で処理した毛髪を、サンプルに使用した。測定にはカトーテック社製 KES-FB2 純曲げ試験機（最大曲率  $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ 、変形速度  $0.5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）を用いた。測定試料は、毛髪 20 本を  $1 \text{ mm}$  間隔に平行に並べてたものを作成した(図 2-2)。図 2-3 に曲げ試験から、得られた、曲げ曲率( $K$ )を変化させたときの、曲げモーメントのグラフを示す。本実験では、 $K=0.5 - 1.5 \text{ cm}^{-1}$ の曲線の勾配である曲げ剛性( $B$ )と  $K=1.0 \text{ cm}^{-1}$ における変形過程と回復過程の曲げモーメントの差である曲げヒステリシス( $2HB$ )を求めた [1]。1 種類につき 12 サンプル測定を行いその平均値を求めた。また、本試験および、次の実験項目である、ねじり試験において、サンプル作成・測定において実験者による差が生じないようにするため、研究室学生らとともに試験を行った。

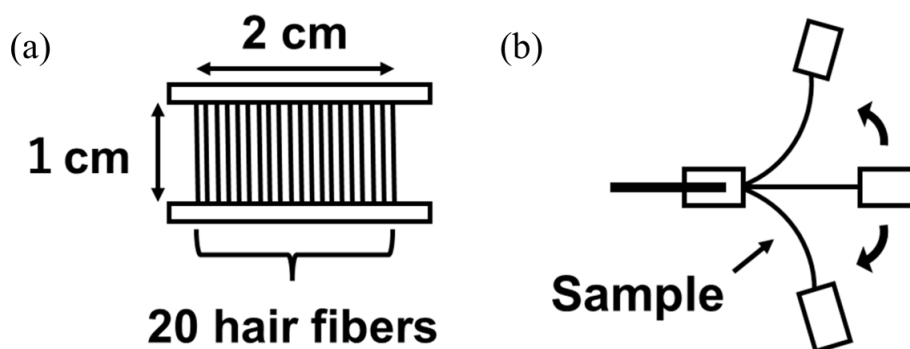


図 2-2 摩擦測定用サンプル

(a) 作成した曲げ試験サンプル (b) テストの概略図

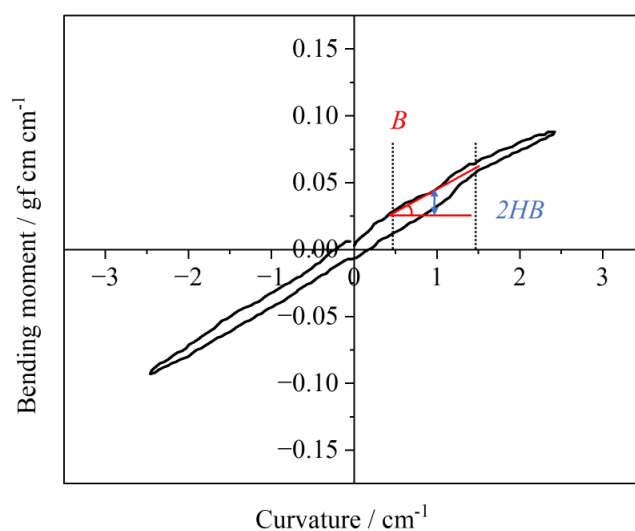


図 2-3 曲げ試験で得られたグラフ

### 2-2-7 ねじり試験

毛髪のねじり特性は KES-YN1 ねじり試験機（カトーテック社製）を用いて測定した。図 2-4 のように毛髪 1 本を長さ 1 cm となるように試料を作製した。測定回数は 1 本の試料につき 1 回とし、測定本数は各毛髪試料につき 16 本とした。毛髪のねじり角を変化させた際のねじりモーメントを 2-4 に示す。本実験では、ねじり角度  $0 \sim \pi$  における曲線の勾配であるねじり剛性 ( $B$ ) とねじり角度  $\pi$  における変形過程と回復過程のねじりモーメントの差であるねじりヒステリシス ( $2HB$ ) を求めた。

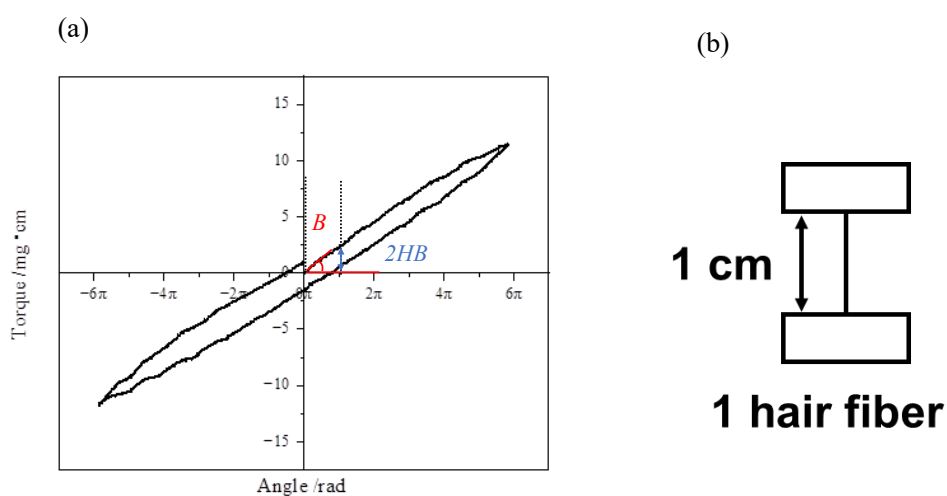


図 2-4 ねじり試験概要

(a) ねじり試験で得られたグラフ (b) 毛髪サンプル概略図

### 2-2-8 櫛通り試験

トリニティーラボ社製多機能型静動摩擦測定機 TL201Tt (図 2-5) を用いて測定を行った。毛束の両端を固定し、根本から毛先の方向に繰り返し 10 回櫛を通した。この時の条件は櫛の移動距離は 30 mm、移動速度は  $1 \text{ mm sec}^{-1}$ 、温度は  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 、湿度  $60 \pm 10\%$  であった。毛髪の櫛通り試験から得られたデータを図 2-5(b) に示す。櫛通り応力の値がおおよそ一定となる 5 mm から 10 mm の位置における応力の平均値を結果として用いた。また結果にはばらつきが大きな最初の 2 回を除いた 3 から 10 回目の平均値を用いた。

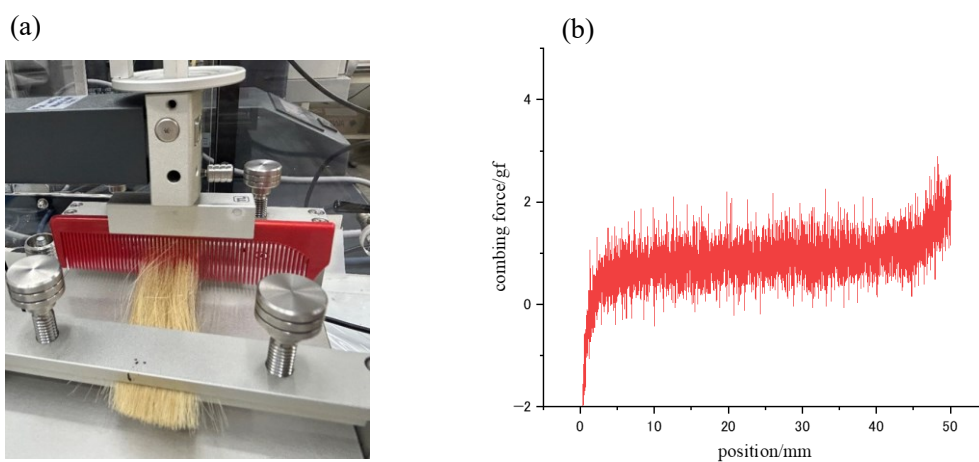


図 2-5 櫛通り試験概要

(a) 櫛通り試験機 (b) 櫛通り試験で得られたグラフ

### 2-2-9 引張試験

引張試験は、トリニティラボ社製多機能型静動摩擦測定機 TL201T を用いて行った。各試料は掴み長さ 30 mm にセットし、伸長速度  $1 \text{ mm sec}^{-1}$  で測定した。毛髪試料の直径は MITUTOYO 製デジタルマイクロメータ(IP65)を用いて測定し、毛髪を真円と仮定し、魔王初断面積を算出した。図 2-6 に毛髪の引張り強度曲線を示す。本実験では、毛髪が切れるときの応力である破断応力、毛髪が切れる時の毛髪の長さのひずみである破断点ひずみ、またフック領域の傾きから求めるヤング率（毛髪弾性率）を求めた。

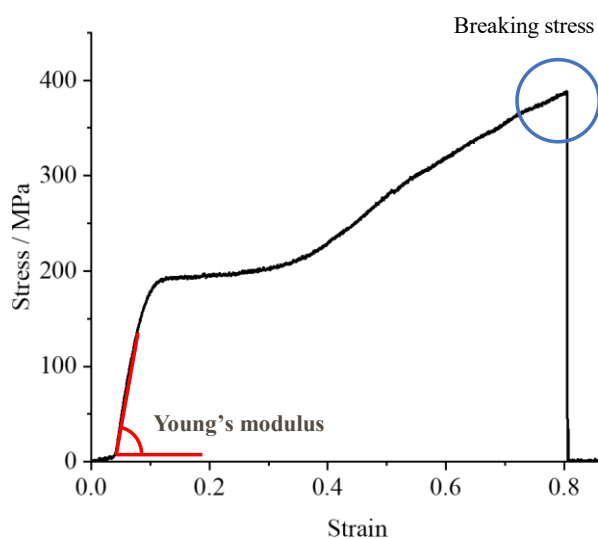


図 2-6 毛髪の応力ひずみ曲線

## 2-2-10 圧縮試験

圧縮試験機 KES-G5（カトーテック社製、図 2-7(a)) を用いて、測定を行った。円形圧縮板の面積は  $2\text{ cm}^2$ 、圧縮速度は  $50\text{ sec mm}^{-1}$  とした。試料は、 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$  の正方形をくり抜いた厚紙に、 $1\text{ mm}$  間隔に毛髪を 20 本貼り付けて作製した (図 2-7(b))。各試料の測定回数は 1 回、それぞれの試料に対して 3 サンプル測定を行った。圧縮特性 (圧縮直線性 (LC)、圧縮仕事量 (WC)、圧縮レジリエンス (RC)、初期厚さ (T0: 圧力  $0.5\text{ gf/cm}^2$  の時における試料厚さ)、最大圧縮時の厚さ (TM: 最大圧力  $50\text{ gf/cm}^2$  時における試料厚さ)) を測定した。

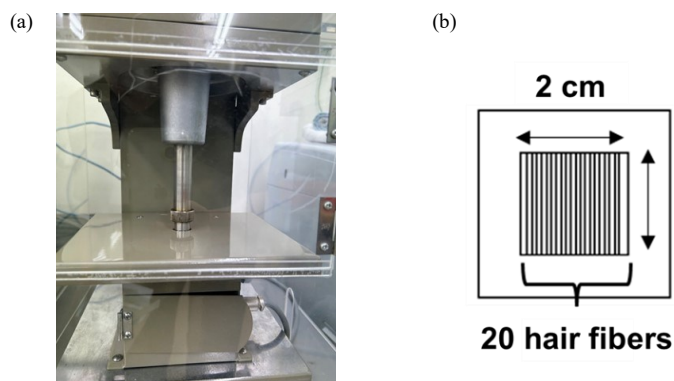


図 2-7 (a)圧縮試験機 (b) 作成した圧縮試験サンプル

## 2-2-11 表面粗さ測定

表面粗さの測定には摩擦感テスター KES-SESRU（カトーテック社製）を用いた。接触子には  $0.5\text{ mm}$  粗さセンサー (図 2-8(a)) を用いて測定を行った。測定回数は 1 本の試料につき 1 回とし、測定本数は、各試料につき 5 本とした。毛髪の表面粗さ測定より得られた SMD (表面粗さの平均偏差) のデータを図 2-8(b) に示す。解析には測定開始及び終了の前後  $5\text{ mm}$  を除いたデータを使用した。

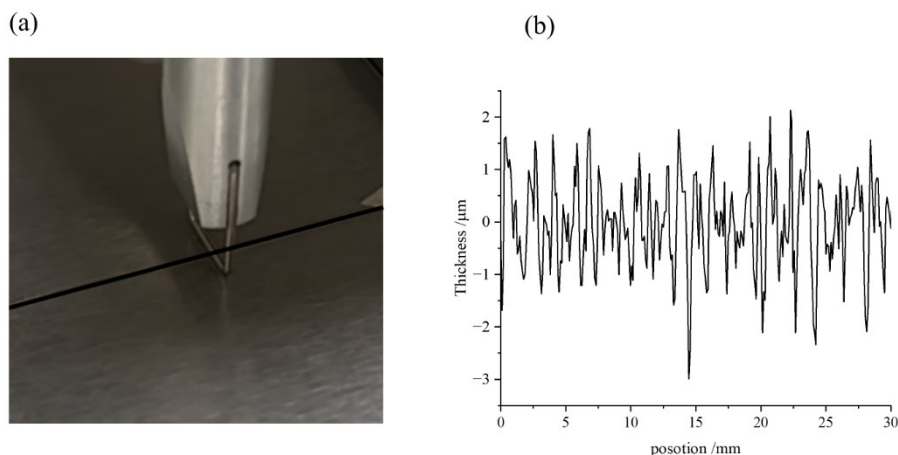


図 2-8 (a)粗さ試験センサー (b) 測定により得られた粗さ試験結果

## 2-3 結果および考察

### 2-3-1 アフリカ人毛縮毛矯正実験結果

強くカールさせたアフリカの人間の毛髪を用いて実験を行い、提案する処理の有効性を検証した。図 2-9 にその結果を示す。処理前のサンプルはカールして短く見えたが（図 2-9(a)）、システアミンとフマル酸の混合水溶液に浸し、120°Cのヘアアイロンで処理したところ、毛髪はまっすぐになった（図 2-9(c)）。純水に浸して 120°Cのヘアアイロンで処理した場合（ブランク処理；図 2-9(b)）よりもまっすぐになった。この縮毛矯正効果は、システアミン単独、コハク酸単独、ヘアアイロンで加熱しないシステアミンとフマル酸による処理では得られなかった。したがって、システアミンとフマル酸の混合溶液を加熱して生成した反応生成物によって、毛髪内部の化学構造が変化したのである。さらに、この処理は、図 2-9(d)に示すように、コハク酸を用いた酸加熱処理よりも毛髪をまっすぐにする効果が高かった。この物質は、髪質に対して前例のない極めて強い効果を発揮することが示されている。処理液の機能性成分を分析した。



図 2-9 アフリカ人毛に対する処理後画像

(a) 未処理アフリカ人毛

(b) Blank 処理

(c) フマル酸-システアミン複合体溶液処理

(d) コハク酸処理

### 2-3-2 有効成分の分析および同定

システアミンとフマル酸の混合物を 1 時間水加熱還流した反応生成物を LC/MS で分析した。反応溶液のクロマトグラムを図 2-10 に示す。原料残渣に加え、保持時間 2.2 分の化合物の生成が確認された。この化合物のポジティブイオンモードのマスペクトルを図 2-11 に示す。反応生成物は  $m/z$  192.16 の物質であることが確認された。フラグメントイオンの属性を図 2-11 に示す。この単離されたフラクションを核磁気共鳴 (NMR) および電子イオン化 (EI) 質量分析測定により分析したところ、2- (2-アミノエチルチオ) コハク酸であることが確認された [図 2-13;  $^1\text{H NMR}$  (500MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 2.52$  (dd,  $J = 15.76, 8.51$  Hz, 1H), 2.78 (dd,  $J = 15.76, 6.94$  Hz, 1H), 2.87-2.98 (m, 2H), 3.24 (t,  $J = 6.62$  Hz, 2H), 3.57 (dd,  $J = 8.51, 6.94$  Hz, 1H); MS (EI)  $m/z$  192, 115, 76]。これは、図 2-12 に示すように、システアミンチイルラジカルがフマル酸の二重結合に付加反応した生成物であり、チオールエン反応としてよく知られている。この反応は、化学的選択性が高く、副反応を起こしにくいいため、クリックケミストリーにおける代表的な反応の一つである[2]。

ATS が有効成分であることを確認するため、ATS 溶液を用いてカール保持力試験を行った。毛髪サンプル (市販の脱色毛髪) を精製 ATS の水溶液で処理し、その結果を、ATS を含まない純水で処理したサンプル (ブランク) と比較した。各処理後、 $30^\circ\text{C}$ 、RH90%の環境に 1 時間暴露したサンプルを図 2-14 に示す。図 2-14(a)~(c)はそれぞれブランク (水のみ)、1.0%グリオキシル酸、1.0%ATS 処理サンプルである。ATS 処理サンプルは、ブランクおよびグリオキシル酸処理サンプルよりもカール形状を保持していた。カール保持率の測定結果を表 2-1 に示す。カール保持力は、ブランクおよびグリオキシル酸処理と比較して増加した。これらの結果から、ATS は優れた整髪効果を有し、加工時の形状維持に有効であることがわかった。緒言にて提示した整髪効果は、ATS の作用によるものであると結論した。

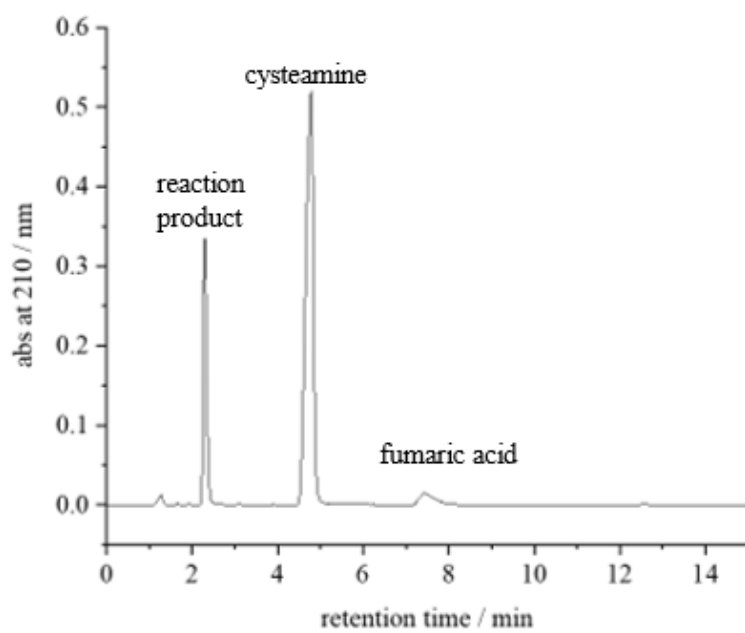


図 2-10 反応溶液クロマトグラム

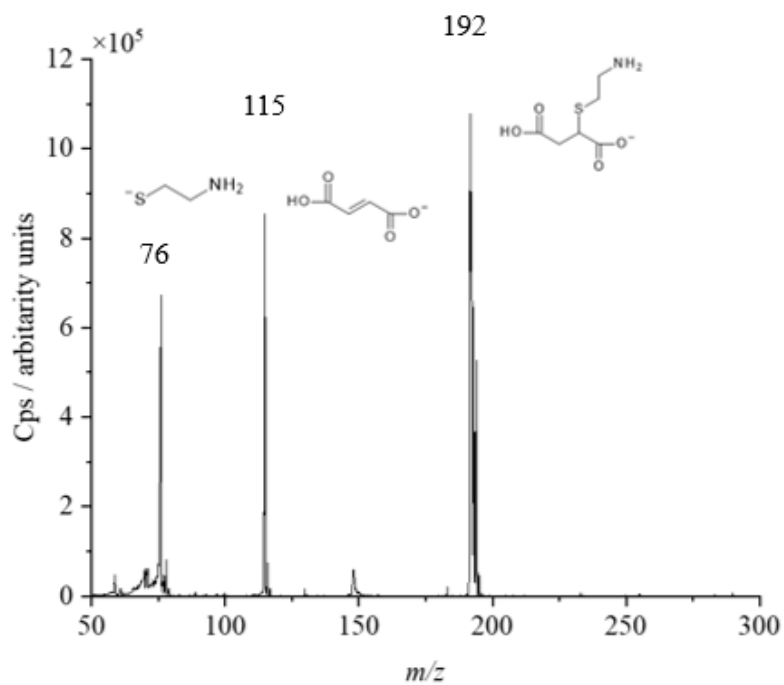


図 2-11 2.2 分マスペクトル

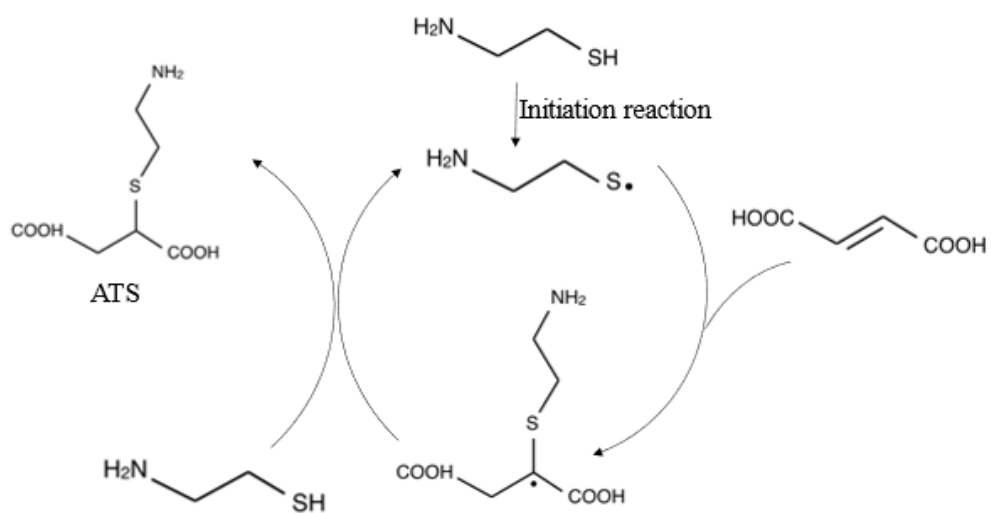


図 2-12 反応物生成反応 チオール・エン反応

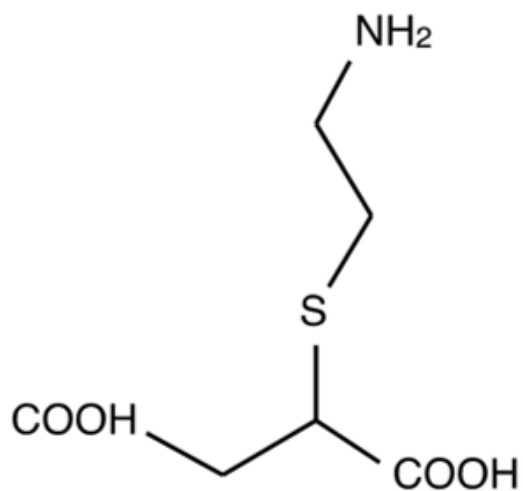


図 2-13 反応生成物 2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸



図 2-14 カールリテンション試験図  
 (a) Blank 処理 (b) グリオキシル酸処理 (c) ATS 処理

表 2-1 カールリテンション結果 まとめ

	L / cm	$L_0$ / cm	$L_t$ / cm	Retention (%)
Blank	25.0	5.5	19.0	30.8
Glyoxylic acid	25.0	5.2	16.0	45.5
ATS	25.0	5.7	15.0	51.8

### 2-3-3 ATSによる形状変化

図 2-15 は、ATS 処理前後のアフリカの毛髪の変化を顕微鏡で見たものである。強いカールを持つ毛髪には、ところどころに縮れの原因となるフラットスポットがある。このフラットスポットをあらかじめガラス板にマーキングしておき、純水処理 (ATS なし、(a)) と 0.5%ATS 溶液処理 (b) による形状の変化を比較した。処理後、温度 40°C、相対湿度 90% の恒温恒湿下で 1 時間放置した。ATS 無処理ではフラットスポットに大きな変化はなかったが、ATS 処理後はフラットスポットが膨らみ、ほぼ円形になった。ATS 処理により毛髪の平坦部がなくなり、ストレートに見えるようになったと考えられる。

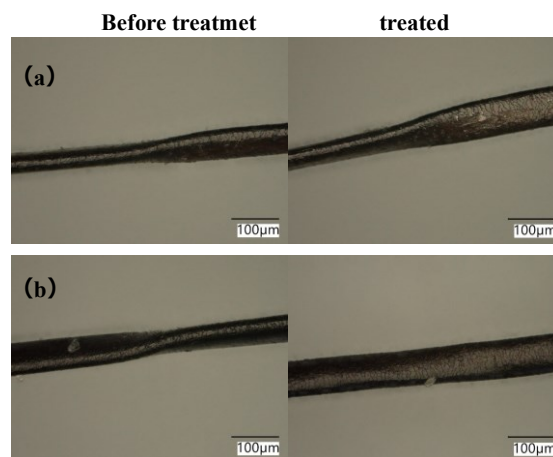


図 2-15 アフリカ人毛の形状変化(a) blank 処理 (b) ATS 処理

#### 2-3-4 摩擦試験結果

上記のようにフラットスポットを除去することで、毛髪の触り心地が向上することが期待された。そこで、毛髪表面の摩擦測定を行った。図 2-16 に摩擦係数の依存性を示す。ブリーチした毛髪を ATS 溶液 0%~1.0% に浸漬し、ヘアアイロンで 120°C に加熱してから測定に用いた。ブランク (ATS 無添加) の平均摩擦係数が約 0.51 であったのに対し、0.1% の ATS で処理した試料は約 0.3 であり、濃度を 1.0% に上げて大きな変化は見られなかった。濃度依存性は認められなかったが、0.1% 処理により毛髪が膨潤し、円形に近い形状に変化することで、摩擦係数が十分に低下したものと考えられる。一方で比較として、行ったグリオキシル酸は摩擦係数の低下がみられなかった

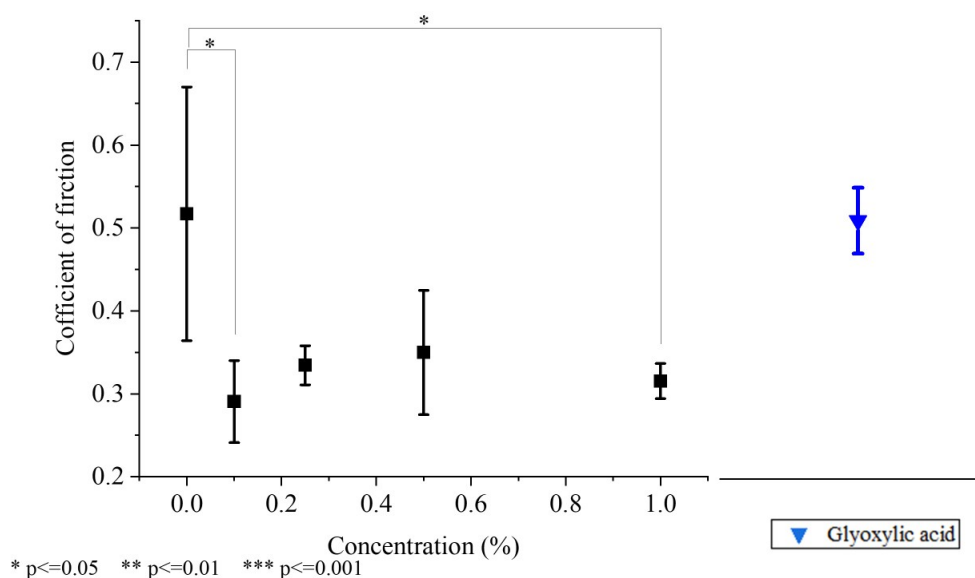


図 2-16 摩擦試験測定結果まとめ

### 2-3-5 曲げ試験測定結果

曲げ剛性は、毛髪のコシと硬さを定量化するために測定され、ブリーチや紫外線照射は、健康な毛髪に比べて曲げ剛性を増加させることが報告されている[3]。

一般に、曲げモーメントには次の式（式1）が適用される。

$$M = \frac{E \cdot I}{\rho} \quad (1)$$

ここで、 $M$ は曲げモーメント、 $E$ はヤング率、 $I$ は慣性モーメント、 $\rho$ は曲率半径である。 $E \cdot I$ は曲げ剛性と呼ばれ、曲げ剛性が大きいほど曲率は小さくなり、曲がりにくくなる。秋山らは毛髪二重構造モデルを適用し、キューティクルとコルテックスそれぞれの曲げ剛性を算出した[19]。そのモデルを紹介する

$$M = \frac{E_{total} \cdot I_{total}}{\rho} = \frac{(E_{cor} \cdot I_{cor} + E_{cut} \cdot I_{cut})}{\rho} \quad (2)$$

$E_{total}$ は毛髪全体のヤング率、 $I_{total}$ は全体の慣性モーメントであり、 $E_{cor}$ 、 $I_{cor}$ 、 $E_{cut}$ 、 $I_{cut}$ は、それぞれ、コルテックスと、キューティクルのヤング率、慣性モーメントである。ここで、コルテックスを円と仮定すると、コルテックスの慣性モーメントは以下のように記述できる。

$$I_{cor} = \frac{\pi}{64} d_{cor}^4 \quad (3)$$

一方で、コルテックスの慣性モーメントは以下のように記述できる。

$$I_{cut} = \frac{\pi}{64} (d_{total}^4 - d_{cor}^4) \quad (4)$$

一般的に、毛髪の10%がキューティクルであるということが知られており、 $d_{cor} = 0.8 d_{total}$ と近似すれば、式(3),(4)を変形して全体の曲げ剛性は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} E_{total} \cdot I_{total} &= E_{cor} \cdot \frac{\pi}{64} (0.8 d_{total})^4 + E_{cut} \cdot \frac{\pi}{64} \cdot (d_{total}^4 - (0.8 d_{total})^4) \\ &= \frac{\pi}{64} d_{total}^4 (0.41 E_{cor} + 0.59 E_{cut}) \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)からわかるように、毛髪のヤング率への寄与は、コルテックスとキューティクルでそれぞれ、41%、59%となっていることが示された。本実験で、使用した毛髪サンプルにはキューティクルはないため、コルテックスのみの曲げ剛性を比較している。

図 2-17 に毛髪の曲げ剛性の ATS 濃度依存性を示す。試料は摩擦測定および櫛試験と同様に処理した。ブランク試験 (ATS なし) の値は  $0.020 \pm 0.0049 \text{ gf cm}^2 \text{ cm}^{-1}$  であったが、ATS 濃度が高くなるにつれて値は減少し、1.0%の ATS で処理した場合には  $0.017 \pm 0.0025 \text{ gf cm}^2 \text{ cm}^{-1}$  に達した。ばらつきが大きいため統計的な差は観察されなかったが、ATS 濃度とともに曲げ剛性が低下する傾向が観察され、ATS には毛髪を柔らかくする効果があることが示唆された。ヒステリシス値には ATS 濃度による変化は見られなかった。これらの結果から、ATS で処理した毛髪は柔軟で弾力性のある状態になると結論づけることができる。ブリーチ処理された毛髪では、毛髪内部の S-S 結合が切断され、結合数が減少することが知られているが、これは曲げ剛性の増加とは直接関係ないと考えられている [3-5]。

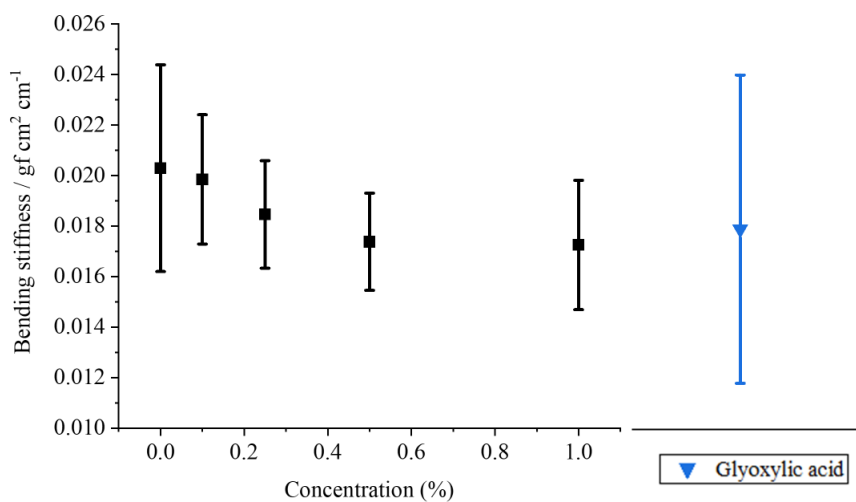


図 2-17 曲げ剛性測定結果まとめ

### 2-3-6 ねじり試験測定結果

一般的な材料力学の関係式より、毛髪にねじりを与えたときに働く力について(2)式が成り立つ。

$$T = \frac{G \cdot I_{\rho} \cdot \theta}{l} \quad (2)$$

ここで、 $T$ はねじりモーメント(ねじり応力)、 $G$ は剛性率、 $\theta$ はねじり角、 $I_{\rho}$ は断面二次モーメントである。 $l$ は毛髪サンプル長さである。毛髪断面を楕円、または真円と仮定すると断面二次モーメントは次のように記述できる。

$$I_{\rho} = \frac{\pi \cdot a \cdot b \cdot (a^2 + b^2)}{64} \quad (3)$$

$$I_{\rho} = \frac{\pi D^4}{64} \quad (4)$$

式(3),(4)は、楕円および真円の断面二次モーメントを表し、 $a, b$ はそれぞれ、楕円の短径、長径である。このように、毛髪の短径、長径を測定することができれば、断面二次モーメントを算出でき、そこから剛性率  $G$  を計算することも可能である。

ねじり試験には、曲げ試験と同様に温度 120°C で処理したブリーチ毛を使用した。ATS 濃度が高いほどねじり剛性値が小さくなる傾向が見られることから、ATS には毛髪をねじりに対して柔らかくする効果があるといえる。また、図 2-18 にねじりヒステリシスの ATS 濃度依存性を示す。濃度が高くなるほど、ヒステリシスが小さくなる傾向が見られる、つまりねじりに対して ATS 濃度が高いほど回復性も高い毛髪になるということを示す。

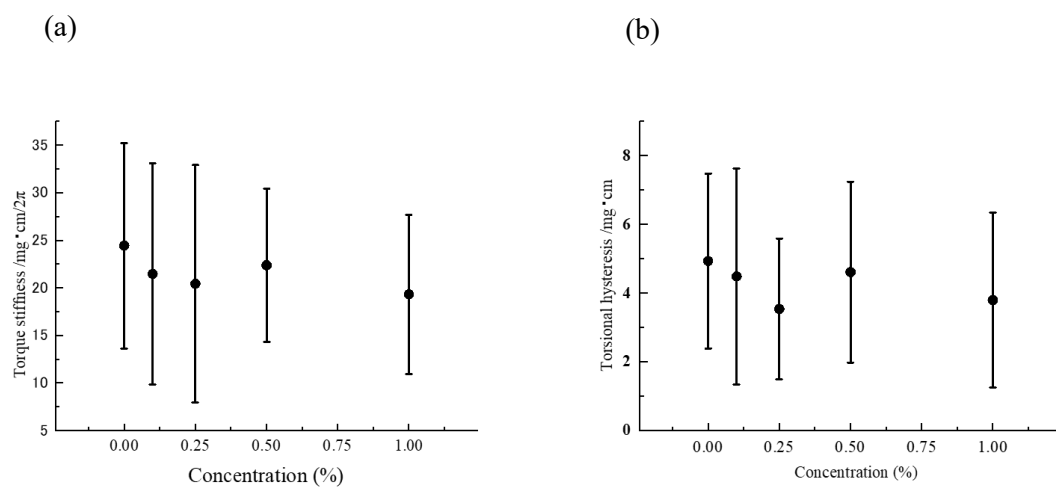


図 2-18 (a) ねじり剛性まとめ (b)ねじりヒステリシスまとめ

### 2-3-7 櫛通り試験結果

図 2-19 に櫛通りの ATS 濃度依存性を示す。ATS 未処理の毛束の櫛通り力は  $5.96 \pm 1.06$  gf であったが、ATS 処理によりその値は有意に減少した。表面摩擦の結果と同様に、櫛通り試験も 0.1%処理で有意な変化を示した。ATS 処理により摩擦係数が低下し、毛髪が梳きやすくなったと考えられる。

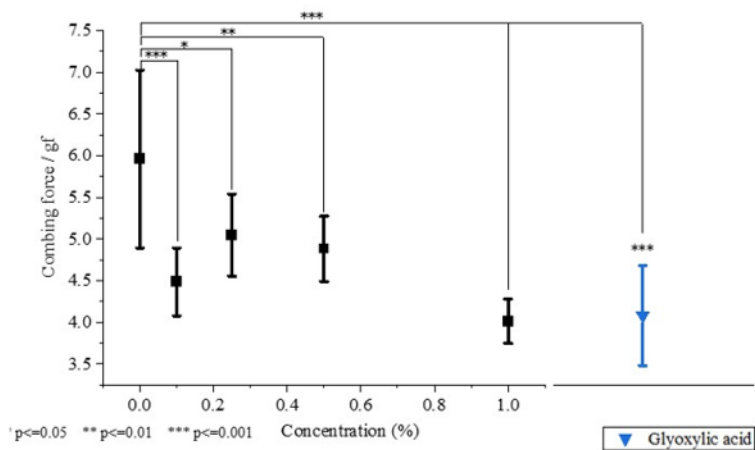


図 2-19 櫛通り測定結果

### 2-3-8 引張試験結果

図 2-20 に引張測定から求めた破断点における応力、図 2-21 に破断点におけるひずみの ATS 濃度依存性を示す。いずれも ATS 濃度による差はみられなかった。また、図 2-22 にヤング率の ATS 濃度依存性を示す。ヤング率においても ATS 濃度依存性はみられなかった。ATS を用いて処理を行っても、毛髪に与えるダメージなどに変化はなさそうだと見える。しかし、得られた結果はいずれも誤差範囲が大きく、毛髪 1 本ごとのばらつきが大きいといえる。そして一般に毛髪や羊毛に代表される硬ケラチン繊維の強伸度は、水素結合により、繊維の水分率によって大きく異なることが知られている。今後、水中における毛髪繊維の引張試験も検討すべきである。

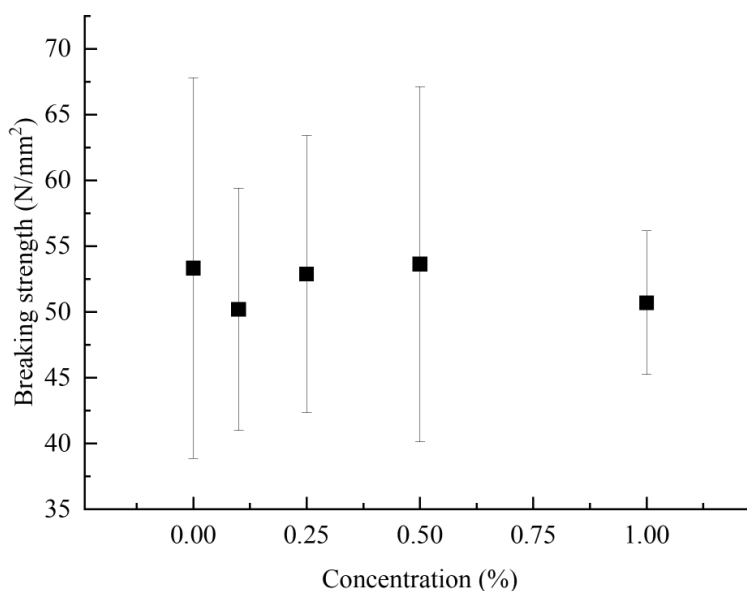


図 2-20 破断応力まとめ

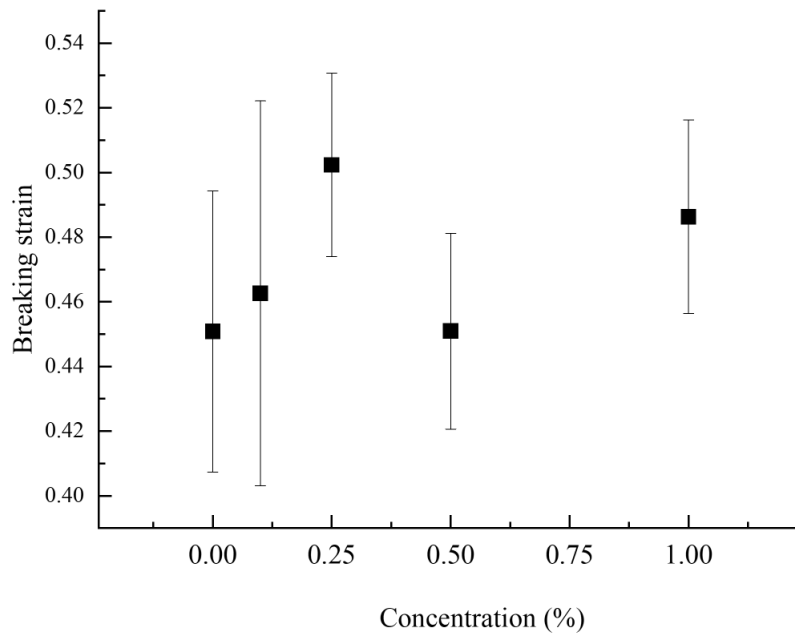


図 2-21 破断ひずみまとめ

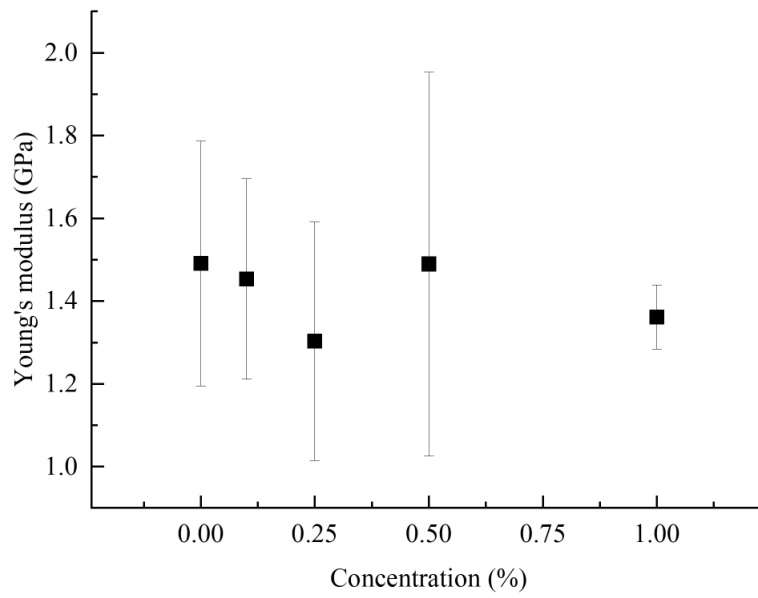


図 2-22 ヤング率まとめ

### 2-3-9 圧縮試験結果

圧縮試験から得られた結果は、いずれも ATS の濃度依存性が見られなかった。今回圧縮試験用毛髪サンプルの作製では、毛髪を張り付ける際の毛のたわみなど発生した。毛髪の圧縮特性を調べる研究はこれまでにほとんど行われておらず、測定条件の検討や測定用の毛髪サンプルの作製方法のさらなる検討が必要だと考えられる。

### 2-3-10 粗さ測定結果

表面粗さの測定結果を図 2-23 に示す。摩擦測定では、指の腹でなでるような感覚で毛髪表面の滑らかさを捉えていたのに対し、表面粗さ測定では 0.5 mm 粗さセンサーを使用しており、爪の先でひっかくような感覚で毛髪表面の凹凸感をとらえる。ATS 濃度を高いほど表面粗さは大きくなる傾向が見られた。摩擦試験の結果より表面粗さの結果もまた ATS の濃度に依存せず、変化はほぼみられない。これまでに毛髪の表面粗さを測定した前例が少ないため、今後毛髪の表面粗さと摩擦係数との相関を調べる必要があると考えられる。しかし、毛髪を爪の先でひっかくという行為は実生活において多く起こるとは考えにくく、検討はそこまで必要ないと結論付ける。

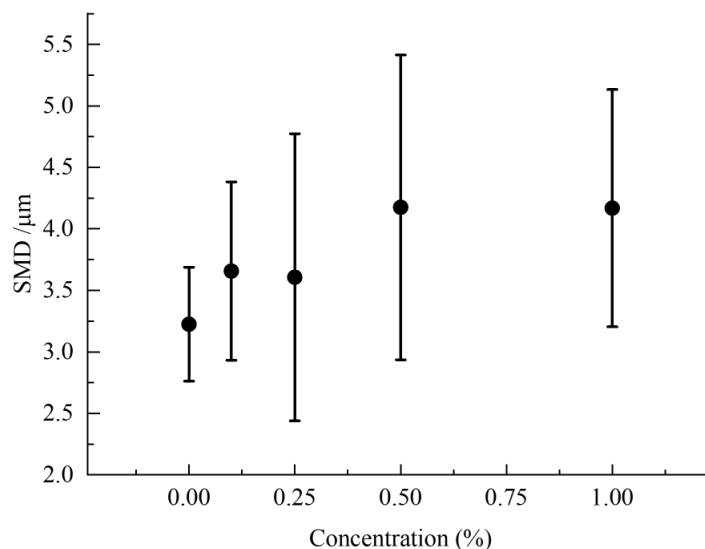


図 2-23 粗さ測定まとめ

### 2-3-11 物性評価手法の評価

今回行った測定を解析ソフト origin pro を使用して、検出力および効果量を求めた。検出力とは、仮設検定において帰無仮説が誤っているとき、それを正しく棄却する確率を指す。検出力は以下のように定義される。

$$(\text{検出力}) = 1 - \beta$$

$\beta$  は第二種の過誤(帰無仮説が誤っているのに棄却しない誤り)の確率である。

したがって、検出力が高いほど、実際に効果がある場合にそれを正しく検出できる確率が高いことを示す。効果量は、t 検定や ANOVA などの統計的検定で、帰無仮説が棄却されたときに、その効果の大きさの程度かを表す。今回は二つのグループの平均値の差を評価する Cohen's  $d$  を算出した。Cohen's  $d$  は、以下に式で算出される。

$$d = \frac{X_1 + X_2}{s}$$

$X_1$  および  $X_2$  は、それぞれのグループの平均値、 $s$  は標準偏差を表す。効果量の目安としては、 $d=0.2$  で小さい効果、 $d=0.5$  で中程度の効果、 $d=0.8$  で大きい効果を表すことが知られている。効果量を用いることで、大規模なデータで非常に小さい差でも、有意になること、小規模なデータでは大きな差があっても有意差が検出できないという問題を補完し、差や関係の大きさを客観的に評価できる。表 2-2 に今回行った物性測定の統計量を示す。今回行った測定で優位差が見られなかったものも、見られたと仮定して統計量を計算した。また、 $n^*$  は検出力を 0.8 にするために必要なサンプル数を表す。今回測定で優位な差が見られた、摩擦試験、櫛通り試験などは高い効果量を示した。一方で傾向が見られた、曲げ試験や、ねじり試験も高い効果量を示した。引張試験や、圧縮試験などはあまり、差が見られなかった。結論として、集合体で物性を評価するものは、ある程度の効果量を示し、有用な評価方法であるということが分かった。一方で、サンプル作成が難しい、圧縮試験や、ばらつきが大きい引張試験では、今回の評価法として十分ではなかった。

表 2-2 統計量まとめ

評価法	検出力	サンプル数	n*	効果量
摩擦試験	0.41	6	12	1.86
曲げ試験	0.53	23	40	0.89
櫛通り試験	0.99	16	16	2.52
ねじり試験	0.29	31	150	0.5
粗さ試験	0.64	6	25	1.24
圧縮試験	0.05	6	400	0.28
ヤング率	0.05	5	>1000	0.003
ひずみ	0.05	5	60	0.72
破断応力	0.05	5	>1000	0.023

## 2-4 まとめ

この章では、有効成分の同定、毛髪の官能評価をするために、有用な物性評価装置を検討した。有効成分の同定では LC/MS および NMR 測定から、2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸が髪質改善物質であるということが分かった。さらに、この ATS を単離し、アフリカ人毛を用いて縮毛矯正実験をおこなったところ、縮毛矯正効果が確認された。ATS を処理した毛髪を様々な物性評価装置を使用して、測定を行ったところ、摩擦測定、曲げ試験、ねじり試験、櫛通り試験において、違いが観察されたが、圧縮試験、表面粗さ測定、引張試験では、差が観察できなかった。これは毛髪一本、一本のばらつきやサンプル作成の難しさが原因と考えられる。一方で、表面粗さ試験、圧縮試験は毛髪を試料とした実験がこれまでにほとんど行われておらず、毛髪の官能評価に用いるためには今後測定条件などのさらなる検討が必要だと考えられた。今回、差が見られた、物理測定の結果から ATS を用いて処理を行うことで、曲げ、ねじりに対して柔らかく、弾性のある毛髪になるという結果が得られた。また、ATS 処理により櫛を通した際の反力が小さくなることが分かり、ねじれが解消することで毛髪の櫛通りがよくなったのではないかと考えられた。処理した際の毛髪の摩擦にも変化が見られたので、これも、櫛通りがよくなった原因の一つと考えられる。

## 2-5 引用文献

- [1] Y. S. Koo: “Bending behavior of coated yarns”, *Fibers Polym.*, 2, p. 148-152 (2001).
- [2] Hoyle, C.E. and Bowman, C.N. Thiol–Ene click chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49(9), 1540-1573 (2010).
- [3] M. Feughelman and A.R. Haly, “The mechanical properties of wool keratin and its molecular configuration”, *Kolloid-Z.*, 168, p. 107–115 (1960).
- [4] M. Feughelman and P.J. Reis, “The longitudinal mechanical properties of wool fibres and their relationship to the low sulfur keratin fraction”, *Text. Res. J.*, 37, p. 334–336 (1967).
- [5] Ishimori, T., Watanabe, D., & Arai, K. (2019). Structure and its extensional properties of straightened hair prepared by heat treatment with glyoxylic acid. *Journal of Fiber Science and Technology*, 75(6), 72-92.

# 第三章 2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸処理による毛髪内部構造の変化と物性向上の原理解明

## 3-1 緒言

この章では、ATS を処理することによって、毛髪の形状が変わったことが観察されたが、その内部構造の変化を化学的に分析した。1章で述べたように、くせ毛と中間径フィラメント(IF)の構造は密接な関係がある。そこで、小角 X 線散乱(SAXS)を使用して、ATS 処理によって IF がどのように変化したかを観察し、その変化と物性向上の因果関係を明らかにした。

### 3-1-1 X 線

X 線は、波長が 1 pm から 10 nm 程度の電磁波であり発見者である、ヴィルヘルム・レントゲンの名をとって、レントゲン線とも呼ばれることもある。一方で X 線は非常に高いエネルギーを持っているため放射線でもある。X 線の中にも、エネルギー帯によって種類があり、約数十 eV 程度の非常に低いエネルギーを持ち、紫外線に近い X 線のことを超軟 X 線、約 0.1 から 2 keV のエネルギーを持ち、透過性の弱い X 線を軟 X 線、約 2 から、20 keV の典型的な X 線、20 から 100 keV 程度のエネルギーが高く、透過性が強い X 線を硬 X 線といい、硬 X 線は波としての性質より粒子性が強くなる。

### 3-1-2 X 線を用いた測定手法

上述のように、X 線は非常に高いエネルギーを持ち、短い波長をもつため空気中や、物質中を透過し、固体中の原子間距離と近い結晶格子によって回折される。このように、散乱方向と強度を分析することによって、結晶構造に関する情報を得る手法を、X 線回折法(XRD)、散乱角の大きいものを広角 X 線散乱(WAXS)、小さいものを小角 X 線散乱(SAXS)という。その他にも、非弾性 X 線散乱(IXS)などがある。また、X 線を物質に照射した際、相互作用によっていくらかのエネルギーが失われる。これを利用する分析手法を、X 線吸収分光法(XAS)といい、X 線の照射によって二次的に発生した電子あるいは電磁波を分析することによって、物質内の状態を観察する手法のことを、X 線発光分光法(XES)、蛍光 X 線分析法(XRF)、X 線電子分光法(XPS)などという。本論文では、測定に使用した SAXS について詳しく説明する。

### 3-1-3 小角 X 線散乱

小角 X 線散乱、通称 SAXS とは X 線を物質に照射して散乱した X 線のうち、散乱角が小さく散乱された X 線を測定することにより、物質の構造情報を得る手法である。一般的に  $5^\circ$  以下の散乱角を小角散乱と定義しており、 $20 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$  程度の構造を調査するためのものである。そのためミセルやコロイド、高分子の解析で使用されている。

### 3-1-4 重量測定／示差熱分析 (TG/DTA)

重量測定／示差熱分析 (TG/DTA) とは、示差熱分析と重量分析を同時に行うことができる装置のことである。TG は、試料を一定速度で加熱しながらその重量変化を連続的に測定することができる。DTA は JIS 規格によると「試料及び基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その試料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法」と定義されている。試料の温度を変化させると、融解、結晶化などの転移現象や、分解、酸化、硬化といった反応に伴い発熱や吸熱反応が起こる。DTA では、加熱炉内に置かれた試料と基準物質の温度をそれぞれ計測し、両者の温度差から試料側に生じた変化を捉えることができる。

## 3-2 実験

### 3-2-1 小角 X 線散乱(SAXS)

サンプルは第二章で作成した、ブリーチ毛サンプルもしくはアフリカ人毛サンプルを使用した。SAXS 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL40XU (兵庫県) で行った。波長  $0.083 \text{ nm}$  のヘリカルアンジュレータからの高フラックスビームを 2 枚のミラーを用いて水平および垂直に集光した。試料から  $150 \text{ mm}$  上流に設置した直径  $5 \mu\text{m}$  のピンホールにより、 $1011 \text{ photons/s}$  のフラックスで直径約  $5 \mu\text{m}$  のマイクロビーム X 線を得た。毛髪試料の固定には、 $40 \text{ mm}$  角、厚さ  $2 \text{ mm}$  のアクリル板の中央に  $4 \text{ mm} \times 34 \text{ mm}$  の長方形の窓を設けた自作ホルダーを使用した。毛髪は粘着テープでホルダーに貼り付け、ビームに対して垂直に固定して SAXS 測定を行った。X 線イメージインテンシファイア (V7739P、浜松ホトニクス) と CMOS カメラ (C11440-22CU、浜松ホトニクス) を検出器として用いた。測定では、毛髪サンプルを直径方向に  $5 \mu\text{m}$  ステップで移動させ、各位置で SAXS 画像を記録した。PyFAI ソフトウェア[1]を使用して 2 次元 SAXS 散乱画像を処理することにより、各方位角の 1 次元散乱プロファイルを得た(このコードに関しては本章の最後に記述する)。取得した 1 次元散乱プロファイルから、 $90^\circ \pm 5^\circ$  の強度を積算し、さらにそれを、画像 5~10 枚分積算した。毛髪以外の空気などからの寄生散乱の強度は  $45^\circ \pm 5^\circ$  の強度を積算し求めた。中間フィラメント(IF)半径と IF-IF 距離は Briki ら[2]の方法に従って SAXS 画像から求めた。また、方位角方向の散乱強度から IF の傾きを調べた[3, 4]。

### 3-2-2 水分量測定

熱重量測定／示差熱分析 (TG/DTA) 測定装置 (DTG-60、島津製作所、京都) を用いて、毛髪的水分含有量を測定した。毛髪を細かく切断し、試料 5.0 mg を測定皿にセットした。温度 25°C、湿度 55% の恒温恒湿槽で 1 日間保管した。測定パンは直ちにキャップをして密閉し、測定直前に小さな穴を開けた。測定は Barba ら [5] の方法に従い、30°C から 65 °C まで 20 °C / の min 速度で昇温し、40 分間保持した後、再び 20 °C / min で 180 °C まで昇温し 40 分間保持した。

## 3-3 結果と考察

### 3-3-1 SAXS 像の比較

図 3-1 に未処理黒髪から得られた SAXS 像を示す。3-1(a) は毛髪のキューティクルの SAXS 像である。散乱ベクトル  $S=0.005 \text{ \AA}^{-1}$  付近,  $S=0.01 \text{ \AA}^{-1}$  付近,  $S=0.015 \text{ \AA}^{-1}$  付近, にピークが観察され、 $S=0.005 \text{ \AA}^{-1}$  付近のピークは、これは、キューティクルの CMC における  $\delta$  層と  $\beta$  層の電子密度差に起因しておこるものと報告されている [6]。一方で、 $S=0.01 \text{ \AA}^{-1}$  付近のピークは、コルテックスに由来するものもあるため、ビームがコルテックス領域にも侵入していることがわかった。今回の測定ではキューティクル単体での SAXS 像は得られず、また測定対象がブリーチ毛であり、キューティクルがないため、以後キューティクルに関する考察はしない。しかし、太田らはキューティクルのモデルフィッティング解析を行い、 $\delta$  層、 $\beta$  層の厚さを算出しており [6]、そのモデルを最後に紹介のみする。図 3-1(b) は、コルテックスの SAXS 像である。 $S=0.012 \text{ \AA}^{-1}$  付近に IF 由来の散乱ピークが観察される。さらに、図 3-2 に直毛、くせ毛、アフリカ人毛のコルテックスの SAXS 像を示す。直毛では IF 由来の散乱ピークが強くみられるのに対して、くせ毛、アフリカ人毛の SAXS 像では、IF 由来のピークがブロードになっていることが確認された。そのため、くせ毛と直毛では、IF の配列構造が異なることが示唆された。さらに図 3-3 にアフリカ人毛を繊維に対して垂直に横断するように SAXS 測定を行ったときの SAXS 画像を示す。先ほどのまでの測定から、キューティクルやコルテックスなどのピークはすべて毛髪に対して垂直方向 ( $90^\circ$  付近)、つまり赤道方向に見られていたが、アフリカ人毛では、測定位置によってピークの出る角度が変わっていった。図 3-4 は測定をした部位の画像と測定位置に対するピークが出た角度のプロットである。ねじれている毛髪の IF もねじれていることがわかった。

先ほどのコルテックスの二次元 SAXS 画像を、赤道方向に沿って得られたプロットを図 3-4 に示す。3-4(a) は直毛、3-4(b) はアフリカ人毛である。 $S=0.012 \text{ \AA}^{-1}$  付近に IF 由来の散乱ピークが、直毛と比較すると、小さいことがわかる。先ほどの結果から考えて、直毛と比較するとくせ毛は、IF 配列が乱れており、その結果  $S=0.012 \text{ \AA}^{-1}$  付近のピークが小さくなったとわかる。SAXS 像の形状だけでも、直毛とくせ毛の違いを簡易に比較することができた。

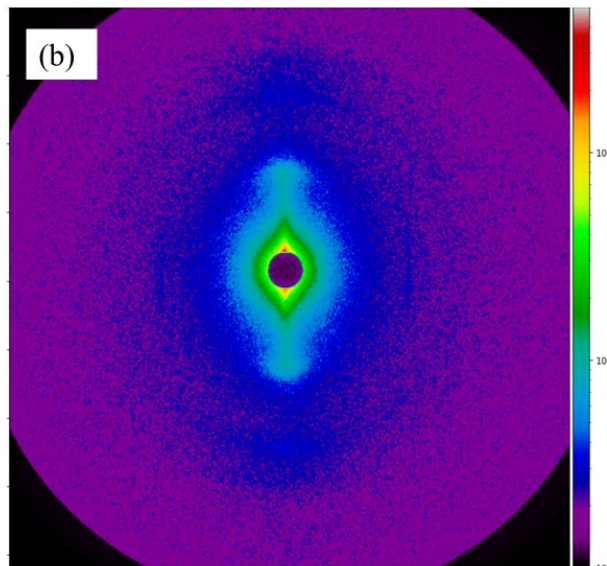
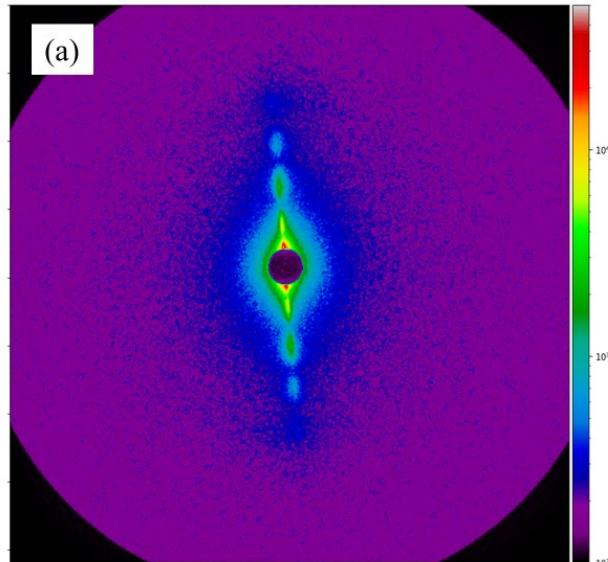


図 3-1 (a) 毛髪キューティクルの SAXS 像  
(b) 毛髪のコルテックスの SAXS 像

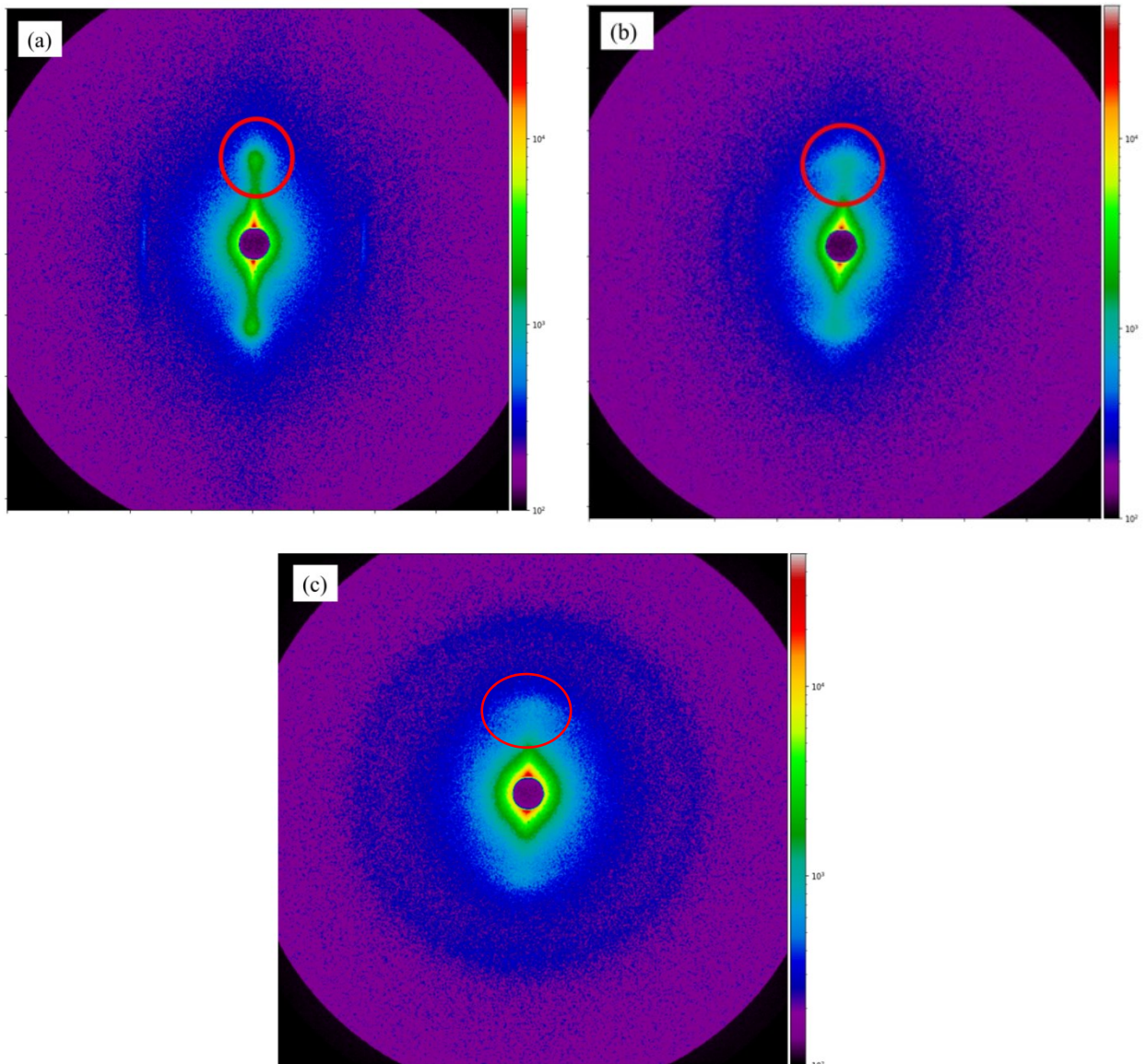


図 3-2 直毛およびくせ毛の SAXS 像

- (a) 直毛のコルテックス SAXS 像
- (b) くせ毛のコルテックスの SAXS 像
- (c) アフリカ人毛のコルテックス SAXS 像

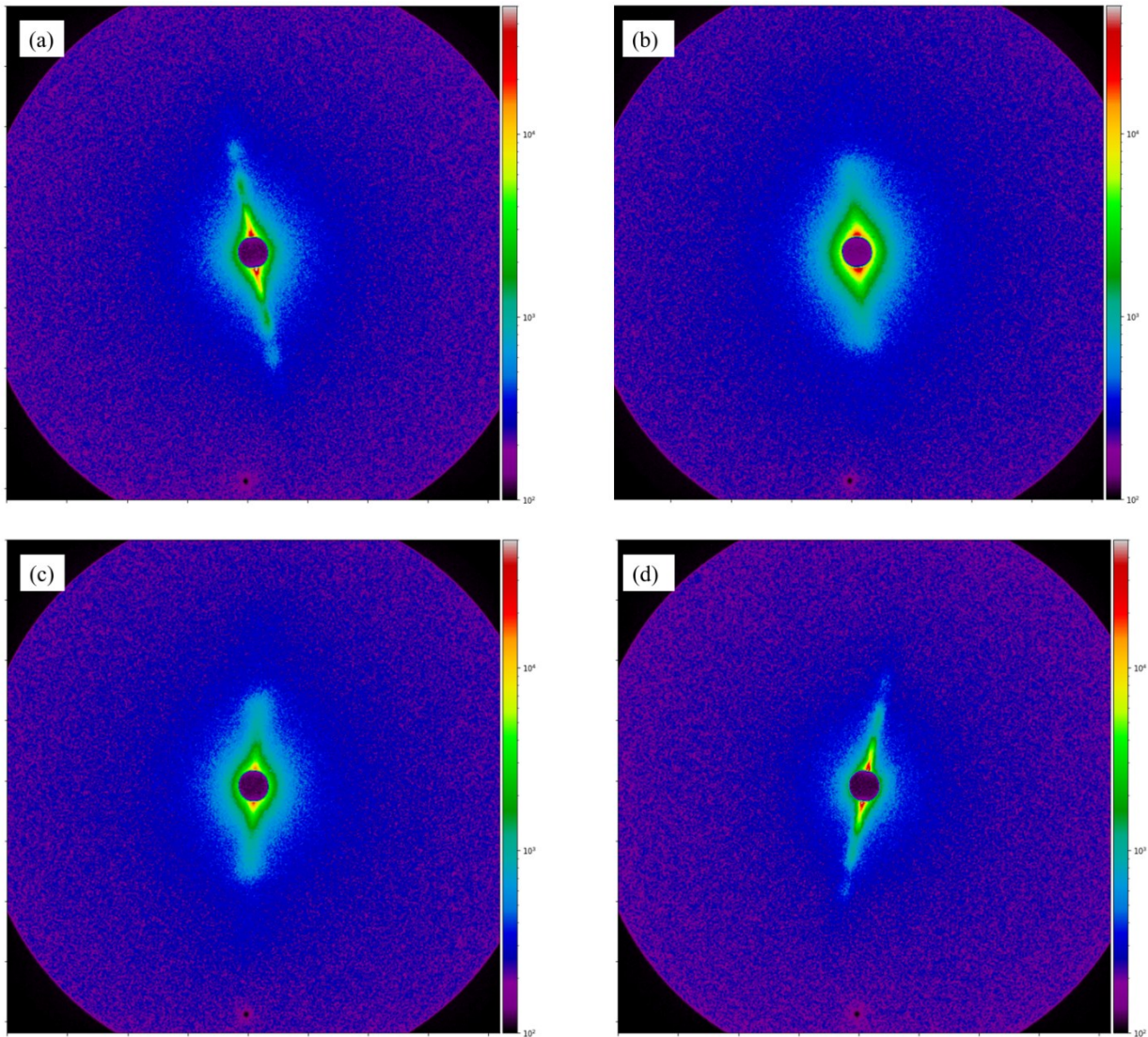


図 3-3 アフリカ人毛 SAXS 像まとめ

- (a) アフリカ人毛のコルテックス SAXS 像①
- (b) アフリカ人毛のコルテックスの SAXS 像②
- (c) アフリカ人毛のコルテックス SAXS 像③
- (d) アフリカ人毛のコルテックス SAXS 像④

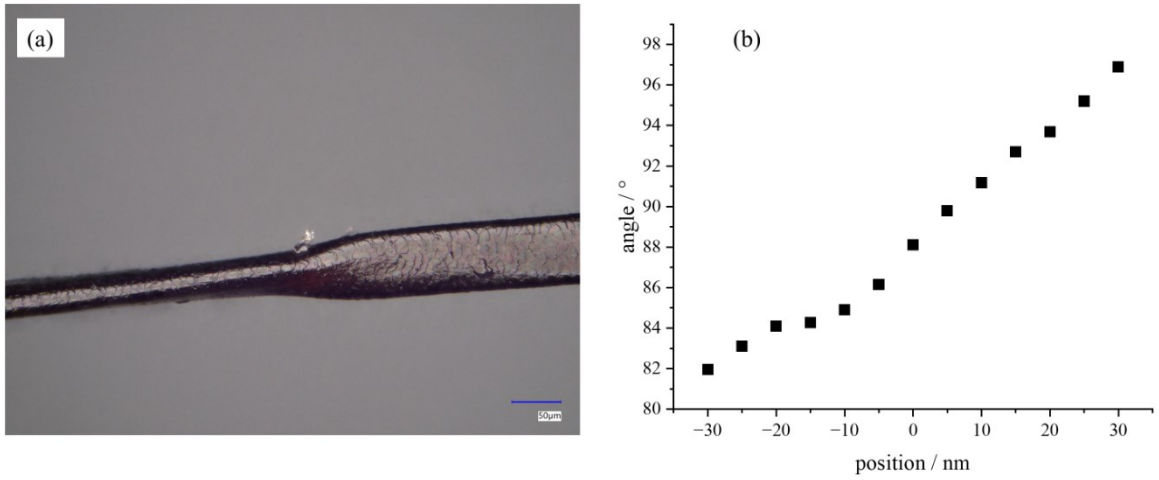


図 3-4 アフリカ人毛扁平部分  
 (a)アフリカ人毛画像 (b)SAXS 像におけるピーク位置の変化

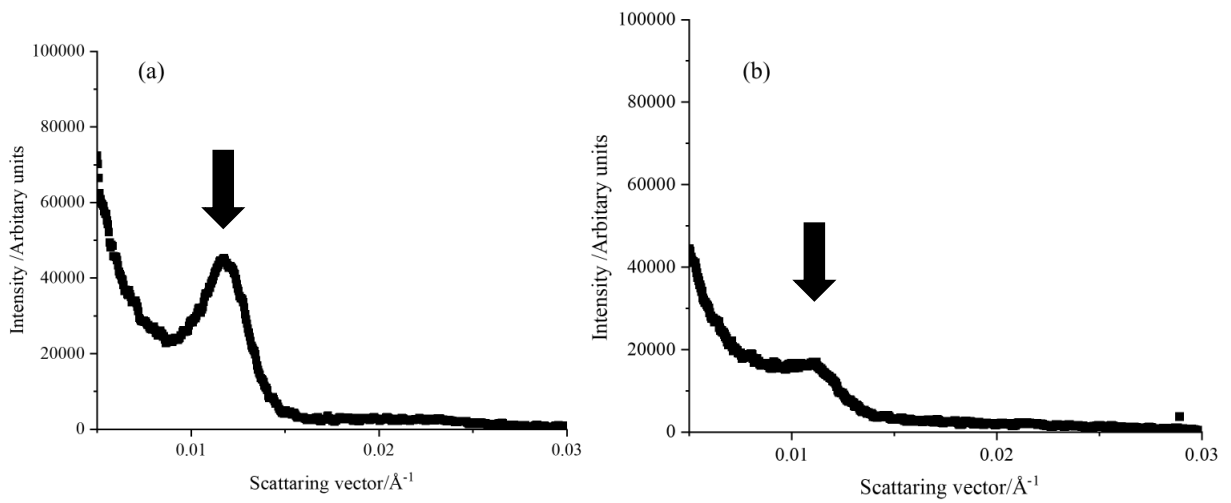


図 3-5 直毛とアフリカ人毛の SAXS 像赤道ピーク比較  
 (a) 直毛の SAXS 画像赤道方向のプロファイリング  
 (b) アフリカ人毛の SAXS 画像赤道方向のプロファイリング

### 3-3-2 毛髪断面の SAXS 測定

ミクロトームで毛髪の切片を作成し、断面の SAXS 測定をおこなった。図 3-7 に SAXS 画像を示す。図 3-5(a)は直毛の断面 SAXS 画像、図 3-5(b)はアフリカ人毛の扁平部分の断面の SAXS 画像である。直毛では、方位角方向の散乱が一様であるのに対して、扁平部分では一定の方向に対して強い散乱がみられる。このことから直毛では、IF の周期性がすべての方向に存在し、くせ毛や、扁平部分、では一方向にのみ IF が周期性を持っていることが確認できた。

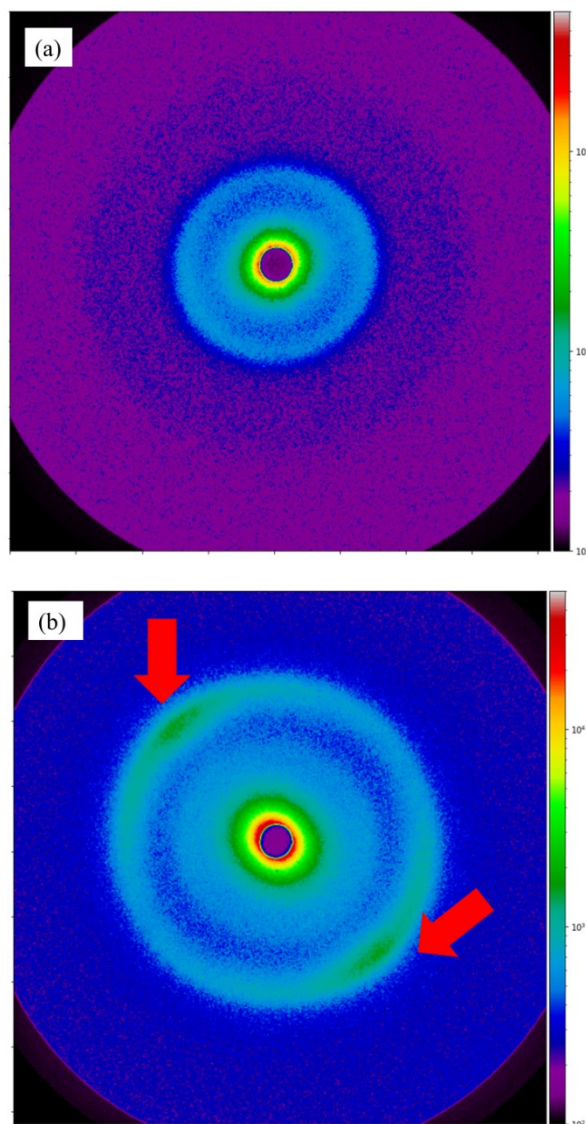


図 3-6 直毛とアフリカ人毛の毛髪断面 SAXS

(a) 直毛の断面 SAXS 画像

(b) a アフリカ人毛の断面 SAXS 画像

### 3-3-3 ブリーチ毛 SAXS 測定解析

SAXS を用いて IF の状態を分析した。測定には、室温、60°C、80°C、120°Cで ATS 濃度 0%~1.0%のヘアアイロンで処理したブリーチ毛を使用した。上述のとおり、キューティクル層、コルテックス層、メデュラ層に由来する SAXS 画像は、毛髪の外側から得られた。しかし、この解析では、コルテックス層の IF に由来する特徴的な SAXS 画像を解析した。室温で ATS なしで得られた 2次元 SAXS 画像の典型例を図 3-6(a)に示す。図 3-6(a)中、毛軸の方向を白矢印で示す。赤矢印で示した中心から赤道方向に沿って得られた強度 ( $90^\circ \pm 5^\circ$ ) を図 3-6(b)の黒丸としてプロットした。散乱強度を散乱ベクトル  $S (=2 \sin \theta / \lambda$ 、 $2\theta$  は散乱角  $\lambda$  は X 線波長) と定義した。このプロファイルから、Briki の式[2]を用いて最小二乗フィッティングを行い、IF 半径  $d$  と IF 間距離  $\langle d \rangle$  を決定した。散乱強度  $I(S)$  は以下の式で表される。

$$I(S) \propto \{F(S)\}^2 Z(S) + \alpha e^{-\beta S} \quad (1)$$

ここで、 $F(S)$  は IF の形状によって決まる形状因子、 $Z(S)$  は IF の配置によって決まる干渉関数、 $\alpha e^{-\beta S}$  は IF 以外からの寄生散乱である。IF は均質な無限長円柱、隣接する IF は六法格子上における正規分布に従う存在確率であると仮定すると、形状因子および干渉関数はそれぞれ以下の式で記述できる。

$$F(S) = 2\pi r^2 J_1(2\pi r S) / (2\pi r S) \quad (2)$$

$$Z(S) = \int z(x) e^{-2\pi i S x} dx \quad (3)$$

更に分布関数  $z(x)$  は以下のように記述できる。

$$z(x) = \delta(0) + \sum \{G_{\langle d \rangle, \sigma}(x)\}^{*n} + \sum \{G_{\langle d \rangle, \sigma}(-x)\}^{*n} \quad (4)$$

ここで、 $n$  は  $n$  回畳み込み、 $\delta$  は  $\delta$  関数であり、 $G$  は  $\langle d \rangle$  で最大値、標準偏差  $\sigma$  を持つガウス関数である。図 3-1(b)の赤線で示すように、実験結果は式(2)を用いてうまくフィットした。フィッティングから  $d$  値と  $\langle d \rangle$  が得られた。

図 3-7 は、ATS 濃度 1.0%における  $d$  の処理温度依存性を示している。ばらつきが大きいいため有意な差は得られなかったが、ATS 濃度が高くなるにつれて  $d$  は減少する傾向にあった。この結果は、毛髪の個人差によるばらつきは大きい、ATS が IF に影響を与えることを示唆している。図 3-8 に、ATS 無添加 (ブランク) と ATS 1.0%添加の  $\langle d \rangle$  の処理温度依存性を示す。ATS 無添加で処理した場合、 $\langle d \rangle$  の温度依存性は認められなかった。一方、赤丸で示すように ATS を 1.0%添加した場合には、統計的に有意な差は得られなかったものの、処理温度の上昇に伴って  $\langle d \rangle$  が拡大する傾向が観察された。 $\langle d \rangle$  の拡大傾向は、処理温度 60 °C 以上で確認された。一般的な縮毛矯正に使用するヘアアイロンの温度は、180 °C 以上であり [7]、ヘアアイロンやコテのように高温処理は毛髪のバサつきなどダメージを受

け、引張強度の低下、水分量の低下、ランチオニンの増加がみられる[8]。今回我々が発見したATSによる処理はそれらの温度よりもさらに低い温度で効果がみられた。そのため、上記のような処理による熱のダメージの軽減が期待される。次に、図 3-9、図 3-10 に処理温度 120°Cの際の  $d$  および  $\langle d \rangle$  の濃度依存性を示す。 $d$  の値は濃度によって変化がみられなかったが、 $\langle d \rangle$  の値は blank と比較して、0.1%以上で、広がる傾向が見られた。グリオキシル酸などの縮毛矯正処理では、使用濃度は 10%以上と高濃度であり、また使用による急性腎障害の報告もある。今回の結果から、ATS は使用時の濃度を落として高い効果が期待できる。次に、SAXS 測定から IF の平均傾斜角を求めた。図 3-11(a)の SAXS 像に示すように、試料の繊維軸を  $0^\circ$  とし、比散乱角 ( $S=0.0112 \text{ \AA}^{-1}$ ) 付近の方位角における強度プロファイルを示すように  $180^\circ$  までプロットした。図 3-10(b)の黒矢印で示すように、 $S=0.0112 \text{ \AA}^{-1}$  におけるシグナルは IF 間距離に由来すると考えられた。強度プロファイルを図 3-11(b)に示す。このプロファイルはローレンツ関数でうまくフィットされ、その半幅 (FWHM) の値から毛髪繊維軸に対する IF の平均傾斜角が推定された[3, 4]。図 3-12 は、毛髪の厚み方向に  $5 \mu\text{m}$  ごとに測定した SAXS 画像から平均 IF 傾斜角の変化を示している。120°Cで処理したブランク処理 (ATS なし、図 3-12(a)) と ATS1.0%処理 (図 3-12(b)) の両方について、3本の毛髪の断面を測定し、プロットした。横軸は毛髪を中心位置を 0 としている。ブランク処理では、位置によって FWHM 値 (すなわち IF の傾き) が大きく異なるのに対し、ATS 処理毛髪では、測定位置による IF の傾きの差は小さかった。つまり、ATS 処理により、IF の配列の不均一性が補正された。最近の研究では、くせ毛と直毛では IF の配列が異なることが報告されており、パーマ剤による還元処理やブリーチ処理も IF の向きに影響を与えることが報告されている[9, 10]。縮毛矯正では、熱処理によって IF の結晶性が低下し、繊維軸に垂直な方向に膨潤する。このマトリックスの膨潤挙動は、縮毛矯正処理[11]や湿度の変化[12]によって引き起こされる。毛髪の膨潤と縮毛矯正の間には相関関係が存在する[13]。Boga らは、グリオキシル酸は、カルボニル基とケラチンを構成するアミノ酸の側鎖上の求核部位との可逆的な反応により、毛髪内部でイミン結合を形成すると結論づけている[14,15]。ATS 処理による IF の直径に差は観察されなかったが、IF 間の距離が広がる傾向があり、膨潤が示唆された。また、IF の平均傾斜角のばらつきが減少していることが観察され、ATS には IF を平行に整列させる効果があることが推察された。これらの結果から、ATS はマトリックス内で架橋構造を形成し、毛髪の形状維持に役立っていると考えられる。

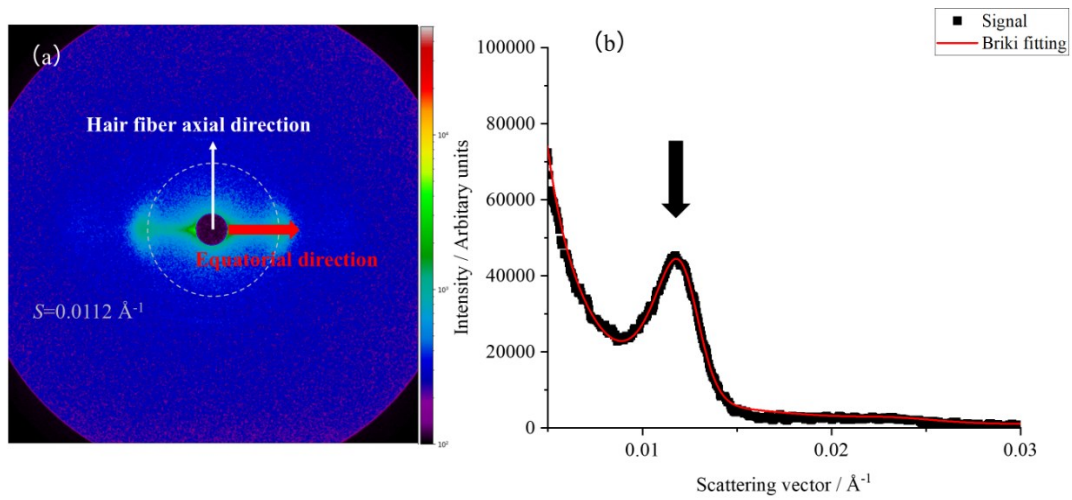


図 3-7 Brika によるフィッティング  
 (a) 毛髪の SAXS 像 (b) 赤道方向のプロファイリング

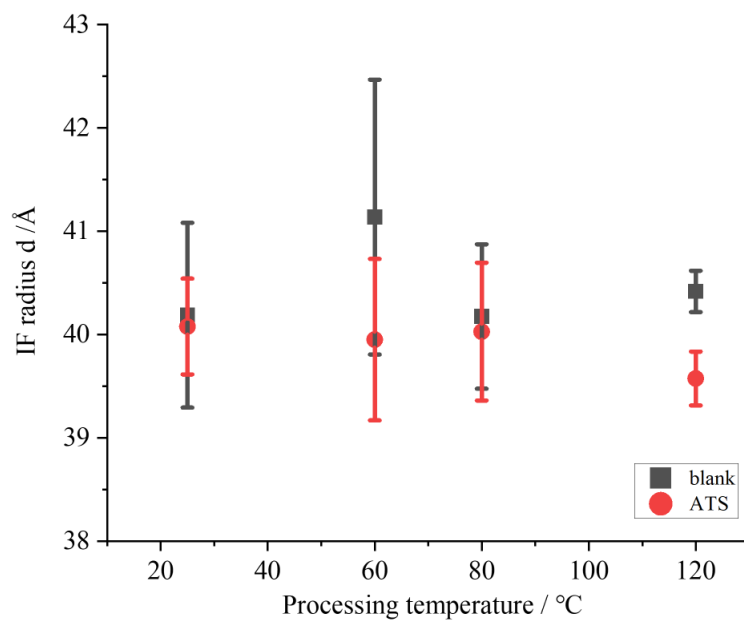


図 3-8 IF 半径測定 (処理濃度 1%の際の処理温度の変化)

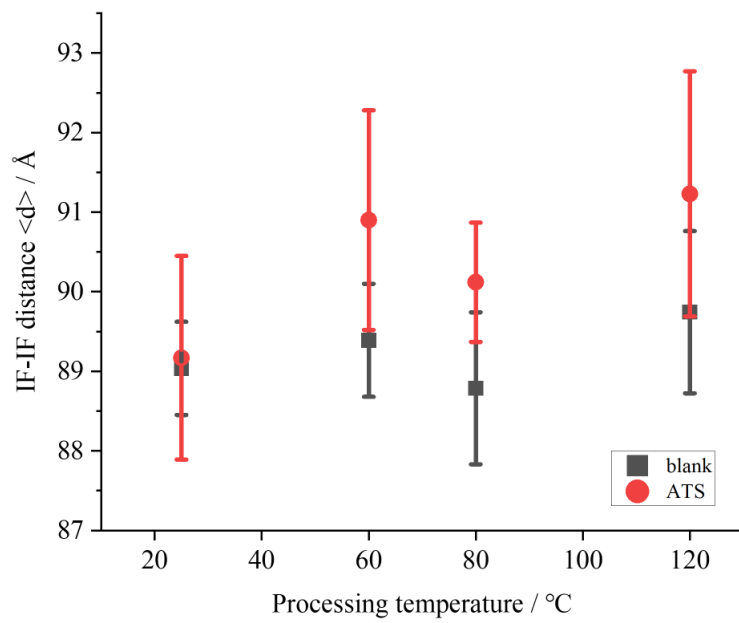


図 3-9 IF 間距離測定 (処理濃度 1%の際の処理温度の変化)

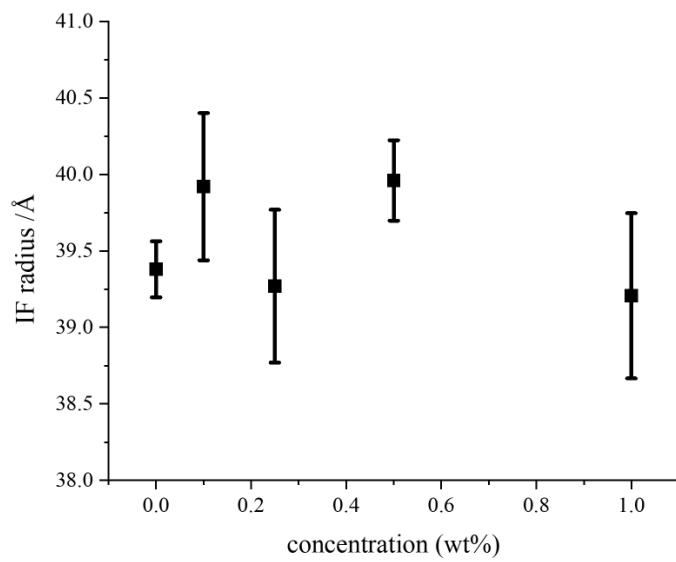


図 3-10 IF 半径測定 (処理温度 120°Cの際の処理濃度変化)

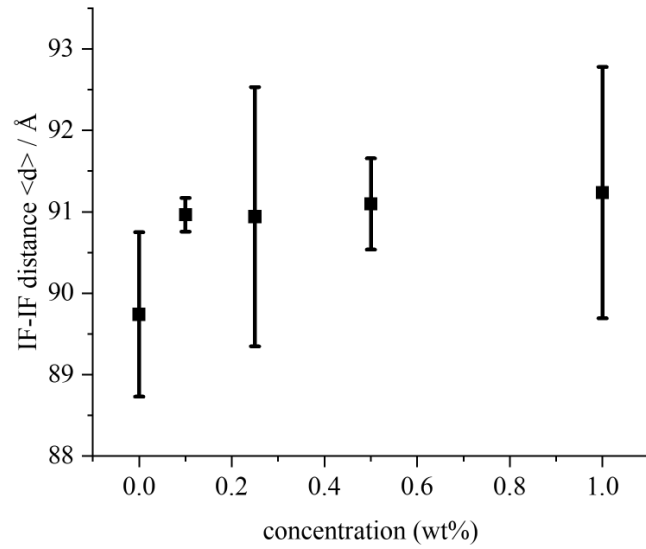


図 3-11 IF 間距離測定 (処理温度 120°C の際の処理濃度変化)

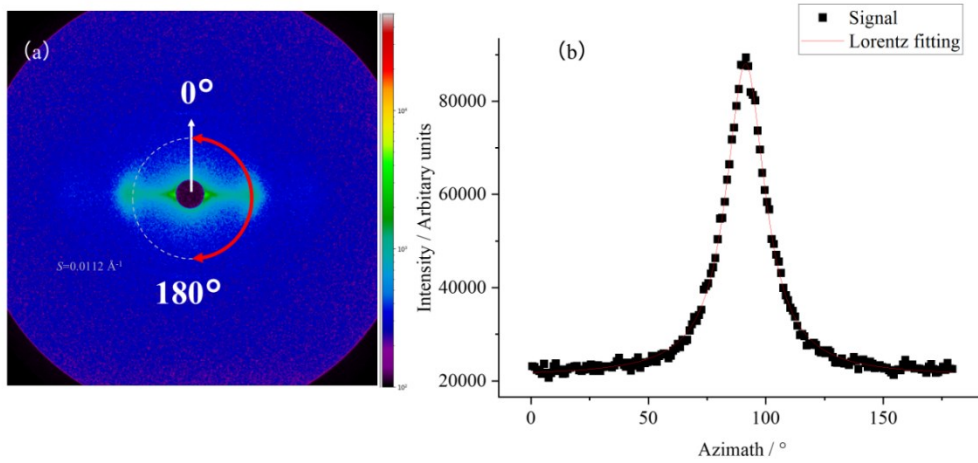


図 3-12 方位角方向の解析

(a) 毛髪 の SAXS 像 (b) 方位角方向のプロファイル

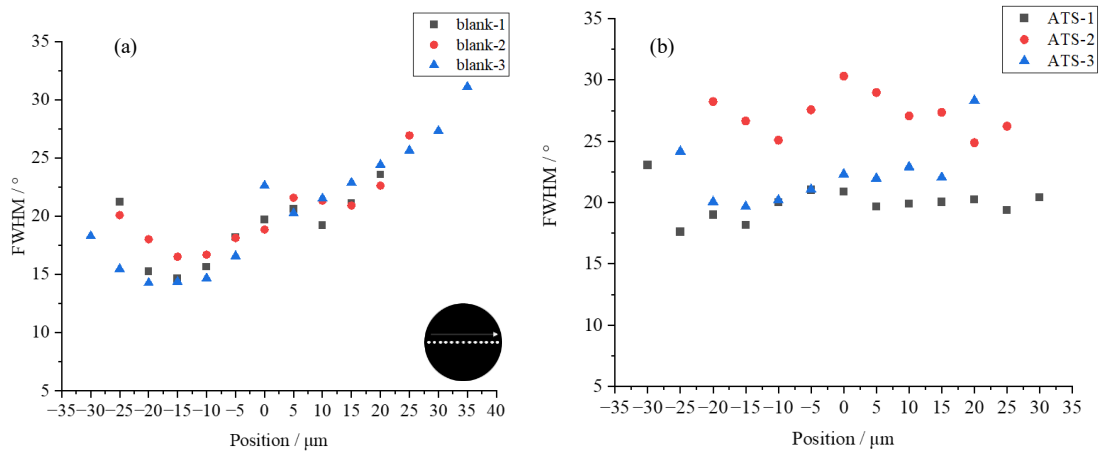


図 3-13 方位角方向の解析結果  
 (a) blank 処理 (b) ATS 処理  
 (処理温度 120°C 濃度 1%)

### 3-3-4 アフリカ人毛 SAXS 測定解析

次にアフリカ人毛の SAXS 測定を行った際に同様の解析を行った。図 3-13、図 3-14 にアフリカ人毛の  $d$  および  $\langle d \rangle$  の測定結果を示す。 $d$  の値は、処理温度、処理濃度で変化はみられなかったが、 $\langle d \rangle$  の値は、blank と比較して広がる傾向が見られた。また、blank は標準偏差が大きく ATS 濃度を増やしていくと標準偏差が小さくなっていった。梶浦らの報告によると、図 3-14 に示すようにアフリカ人毛のようなカール毛は、カールの内側と外側で、 $\langle d \rangle$  の値が異なっている。今回 blank は毛髪を横断するように測定し、平均の  $\langle d \rangle$  を算出したので、ばらつきが大きくなったと考えられる。一方で、図 3-12 に示すように、ATS を処理すると、IF の配列がよくなるということが示されている。そのため、今回アフリカ人毛にて、ATS 濃度 0.5% 以上の処理を行うとばらつきが減ったのは、処理による効果によって IF のばらつきが減ったためと考えられる。そのため先ほどと同様に、IF の傾きを調べるべく、方位角方向の散乱強度を調べる解析を行った。図 3-2(c) で得られたアフリカ人毛の方位角方向の強度を算出し、ローレンツ関数にてフィッティングした結果を図 3-16 に示す。方位角方向に広いピークがみられ、また形が崩れている。図 3-4(a) で示したように、アフリカ人毛は扁平部分や、ねじれている部分が存在しているため、きれいに散乱がみられなかったと考えられる。図 3-16 と図 3-17 にアフリカ人毛の blank および、ATS を 1% 処理したもの、ATS を 1% 処理さらに熱処理をしたサンプルのそれぞれの半値幅算出解析結果を示

す。Blank は測定値によって、半値幅が大きく異なっているのに対して、ATS を処理したただのサンプルでは多少の改善が観察され、ATS 処理に熱処理を加えたサンプルではかなりの改善傾向が見られた。これらの結果から、ATS がアフリカ人毛のように非常に癖の強い、カール毛に対して効果があることが確認され、その原理としては IF 間距離の広がりおよび IF の配列の改善が一つの理由であると考察される。

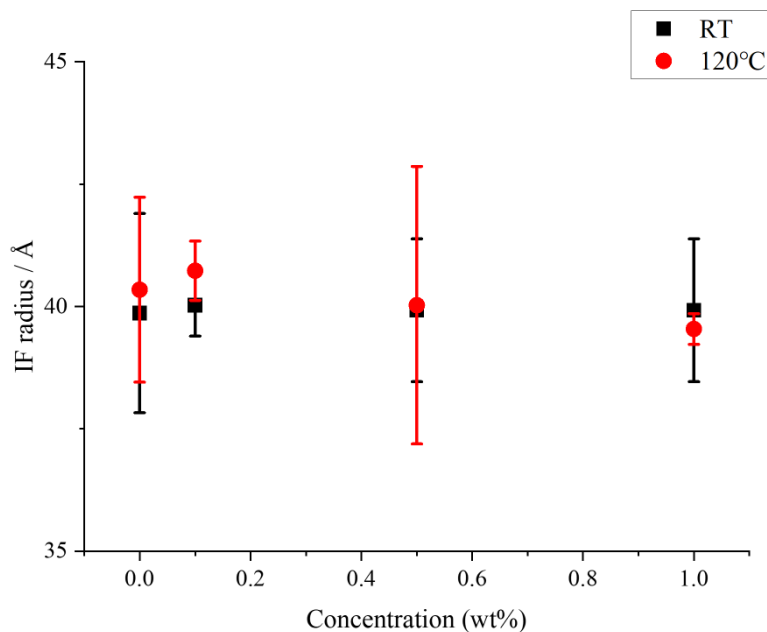


図 3-14 アフリカ人毛  $d$  測定 (RT は熱処理なし)

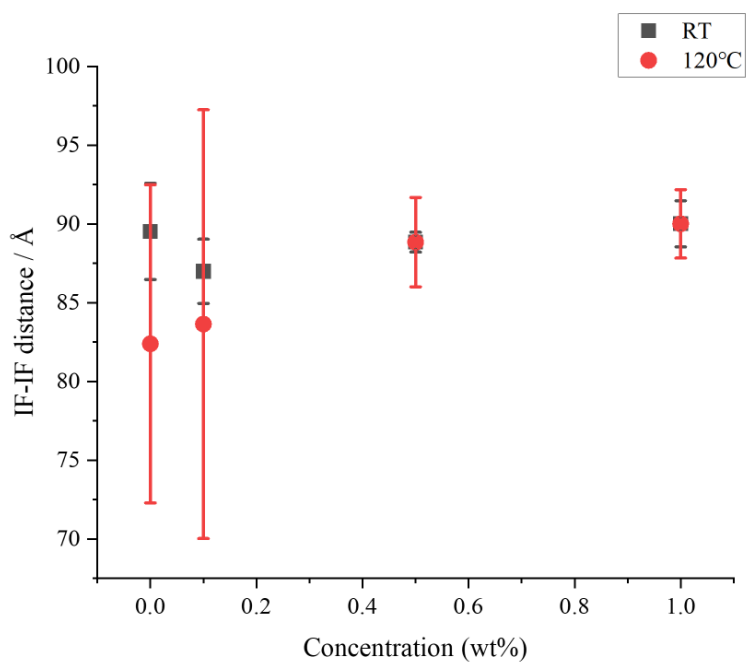


図 3-15 アフリカ人毛  $\langle d \rangle$  測定 (RT は熱処理なし)

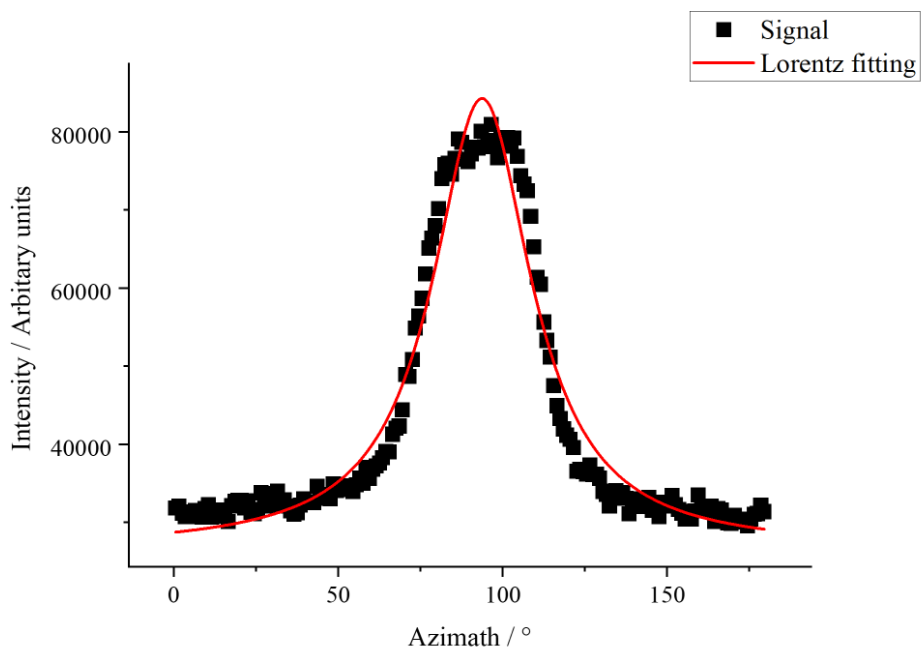


図 3-16 アフリカ人毛 blank の方位角方向の解析

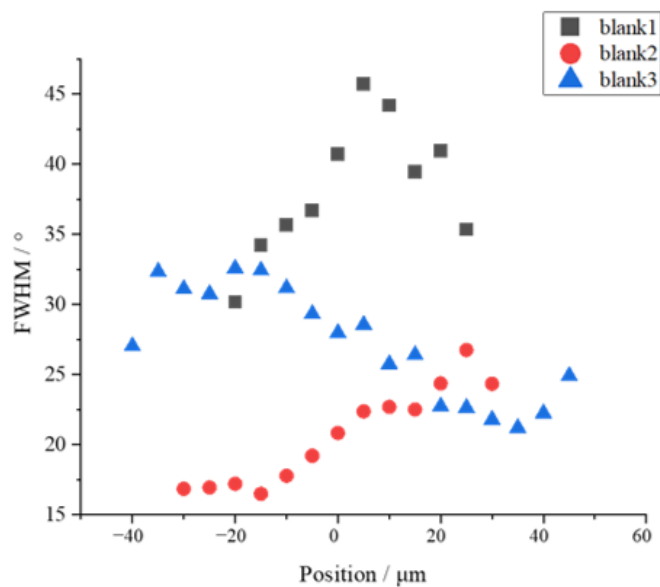


図 3-17 アフリカ人毛 blank の IF の傾き算出

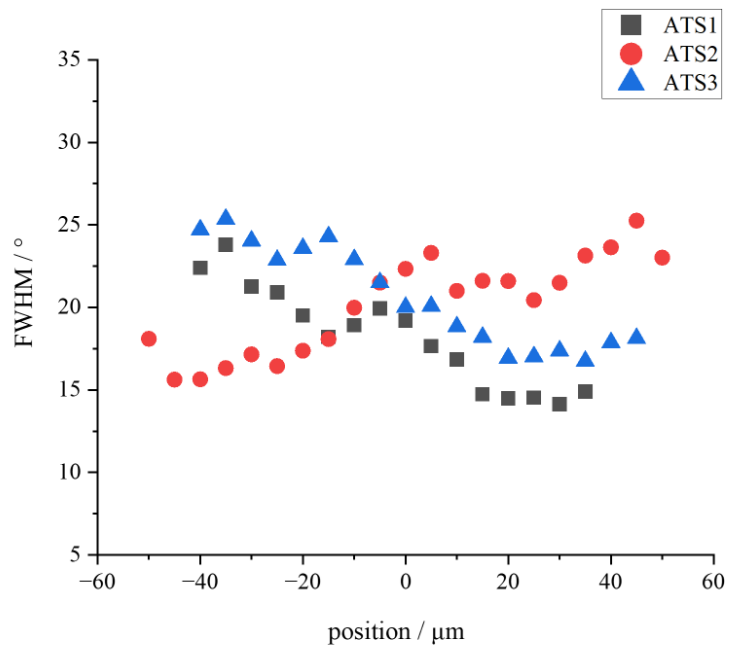


図 3-18 アフリカ人毛 ATS 処理加熱無しの IF の傾き算出

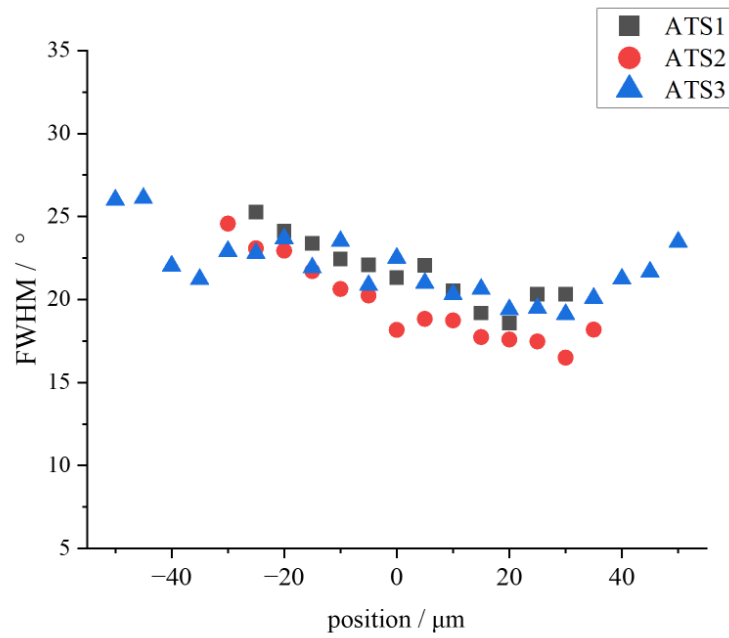


図 3-19 アフリカ人毛 ATS 処理加熱有の IF の傾き算出

### 3-3-2 水分量測定

水分含有量は熱分析によって測定した。先行研究[5]に従い、65°Cまでの重量減少を自由水、180°Cでの重量減少を結合水とみなし、これらの合計を毛髪内部の水分量とした。本研究では、ブリーチした毛髪を用い、ATS 無添加処理と 1.0%ATS 添加処理の比較を行った。表 3-1 に全測定結果を示す。ATS 無処理（純水のみ）の結果は、自由水が 10.31%±0.58%、結合水が 1.83%±0.10%であり、総水分量は 12.15%±0.51%であったのに対し、1.0%ATS 処理した試料は、自由水が 10.80%±1.44%、結合水が 1.89%±0.32%を保持し、総水分量は 12.70%±1.6%であった。この測定結果には統計的に有意な差はなかったが、ATS 処理では、自由水と結合水ともに含水率がわずかに増加する傾向が見られた。一般的に、ブリーチ処理はメラニンなどの毛髪成分を酸化させ、毛髪の化学的・物理的構造にダメージを与える。このような化学処理は毛髪の水分含有量を減少させ、毛髪繊維を損傷させる可能性がある。ATS による処理は、この水分の損失を減らし、したがって毛髪繊維の状態に変化をもたらすことが期待される。

表 3-1 水分量測定結果

	Free water	Bound water	Amount of water		Free water	Bound water	Amount of water
ATS1	9.38	1.72	11.1	blank1	9.338	1.94	11.28
ATS2	11.04	2.04	13.08	blank2	10.78	1.79	12.58
ATS3	9.24	1.64	10.88	blank3	10.31	1.94	12.25
ATS4	12.26	1.66	13.92	blank4	10.43	1.78	12.21
ATS5	12.12	2.38	14.50	blank5	10.70	1.72	12.42
average	10.80	1.89	12.70	average	10.31	1.83	12.15
S.D	1.44	0.317	1.63	S.D	0.5799	0.102	0.507

### 3-4 まとめ

システアミンとフマル酸の反応によって生成される ATS は、非常に効果的な形状記憶物質であり、極端にカールした毛髪をまっすぐにすることができる。曲げ試験では、曲げ剛性の低下が観察され、柔軟性の向上が認められた。摩擦係数も減少し、毛髪の形状の変化と表面状態の質的な変化を示した。SAXS 測定から、ATS 処理により毛髪内部の IF 間の距離が広がり、配向性が改善されたことが示された。この処理により、IF-IF の間質物質であるマトリックス領域が膨潤し、整髪効果が高まったと考えられる。また、水分量測定の結果と合わせて、IF 間距離が長くなることでマトリックスの吸湿体積が増加し、分子とタンパク質の水素結合が弱まることで、摩擦係数や曲げ剛性が低下し、毛髪の物性が変化したと考えられる。ATS の強いスタイリング効果を実証され、様々な測定からマトリックス領域に作用することが明らかになった。今後はより詳細な分子レベルでの研究が必要である。

### 3-5 参考文献

- [1] Ashiotis, G., Deschildre, A., Nawaz, Z., Wright, J.P., Karkoulis, D., Picca, F.E. and Kieffer, J. The fast azimuthal integration Python library: PyFAI. *J. Appl. Crystallogr.*, 48(2), 510-519 (2015).
- [2] Briki, F., Busson, B. and Doucet, J. Organization of microfibrils in keratin fibers studied by X-ray scattering modelling using the paracrystal concept. *Biochim. Biophys. Acta Mol. Cell Biol. Lipids*, 1429(1), 57-68 (1998).
- [3] Kajiura, Y., Watanabe, S., Itou, T., Iida, A., Shinohara, Y. and Amemiya, Y. Structural analysis of single wool fiber by scanning microbeam SAXS. *J. Appl. Crystallogr.*, 38(3), 420-425 (2006).
- [4] Kajiura, Y., Watanabe, S., Itou, T., Nakamura, K., Iida, A., Inoue, K., Yagi, N., Shinohara, Y. and Amemiya, Y. Structural analysis of human hair single fibres by scanning microbeam SAXS. *J. Struct. Biol.*, 155(3), 438-444 (2006).
- [5] Barba, C., Méndez, S., Martí, M., Parra, J.L. and Coderch, L. Water content of hair and nails. *Thermochim. Acta*, 494(1), 136-140 (2009).
- [6] N. Ohta et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 38, 274 (2005).
- [7] Bryson, W.G., Harland, D.P., Caldwell, J.P., Vernon, J.A., Walls, R.J., Woods, J.L., Nagase, S., Itou, T. and Koike, K. Electron microscopy and tomography reveal that sodium 2-naphthalene sulfonate incorporated into perming solutions swells and tilts trichocyte intermediate filaments causing straightening of curly Japanese human hair. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 41(2), 132-146 (2019).
- [8] Wong, M., Wis-Surel, G. and Epps, J. Mechanism of hair straightening. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 45, 347-352 (1994).
- [9] Shinji, Y., et al., *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 46(3), 219-223 (2012).
- [10] Bryson, W.G., Harland, D.P., Caldwell, J.P., Vernon, J.A., Walls, R.J., Woods, J.L., Nagase, S., Itou, T. and Koike, K. Cortical cell types and intermediate filament arrangements correlate with fiber curvature in Japanese human hair. *J. Struct. Biol.*, 166(2), 46-58 (2009).
- [11] Wong, M., Wis-Surel, G. and Epps, J. Mechanism of hair straightening. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 45, 347-352 (1994).
- [12] Ishimori, T., Watanabe, D. and Arai, K. Structure and its extensional properties of straightened hair prepared by heat treatment with glyoxylic acid. *J. Fiber Sci. Technol.*, 75(6), 72-92 (2019).
- [13] Kreplak, L., Franbourg, A., Briki, F., Leroy, F., Dalle, D. and Doucet, J. A new deformation model of hard  $\alpha$ -keratin fibers at the nanometer scale: Implications for hard  $\alpha$ -keratin intermediate filament mechanical properties. *Biophys. J.*, 82(4), 2265-2274 (2002).

- [14] Boga, C., Taddei, P., Micheletti, G., Ascari, F., Ballarin, B., Morgi, M., et al. Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semipermanent hair straightening: A new and multidisciplinary investigation. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 36, 459-470 (2014).
- [15] Hoefnagel, A.J., van Bekkum, H. and Peters, J.A. The reaction of glyoxylic acid with ammonia revisited. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 111, 225-230 (1992).

### 3-6 キューティクルに関する SAXS 解析

今回は SAXS の測定はキューティクルのみの測定結果が得られなかったため、解析を行っていないが、ここでは太田らのキューティクルのモデルフィッティング解析方法を記しておく。

キューティクルの CMC の散乱は以下の式で記述される。

$$I(S) = I_0 N \{F(S)\}^2 / s^2$$

$I(S)$  は散乱強度、 $I_0$  は入射 X 線の強度、 $N$  は CMC 構造の数、 $F(S)$  は単一 CMC の形状因子、 $s$  は散乱ベクトルである。CMC の構造は、2 つの脂質層 ( $\alpha$  層と  $\beta$  層) と 1 つのタンパク質層 ( $\delta$  層) からなるモデルで記述され、これらの層の電子密度分布を図 3-20 のような箱型関数として仮定し、次のように形状因子が記述される。

$$F(S) = 2(\rho_{protein} - \rho_{lipid}) \cos(\pi S(\alpha + \delta)) \sin(\pi S\delta) / \pi S$$

更に  $\alpha$  層および  $\delta$  層がそれぞれ、 $\sigma_\alpha, \sigma_\delta$  のばらつきをもっているとすると、最終的に散乱強度は以下の式で記述できる。

$$I(S)S^4 = K[\cos^2(\pi S(\alpha + \delta))\sin^2(\pi S\delta) + \text{ばらつきの補正項}]$$

$K$  は比例定数である。この式を使用することによって、より正確にキューティクルの脂質層 ( $\alpha, \beta$  層) とタンパク質の層である  $\delta$  層の厚さを推定することができる。太田らの報告によるとラット髭の  $\alpha$  層、 $\delta$  層がそれぞれ  $3.29 \pm 0.01$  nm,  $15.80 \pm 0.04$  nm であったのに対して、人間の毛髪では、 $3.07 \pm 0.03$  nm,  $17.01 \pm 0.07$  nm と計算され人間の測定結果は、ばらつきが大きい結果となった。これは、ラットのひげは未洗浄であるのに対して、人間はシャンプーやパーマなどの化学処理を受けているためと結論付けている [6]。この報告から、ラットひげは、毛髪に比べて均一な CMC 構造を持っているため、毛髪内部への物質の移動経路解析において、優れたモデルと考えられ、毛髪への化学処理が、CMC 構造へ与える影響を観察するのに適していると考えられる。

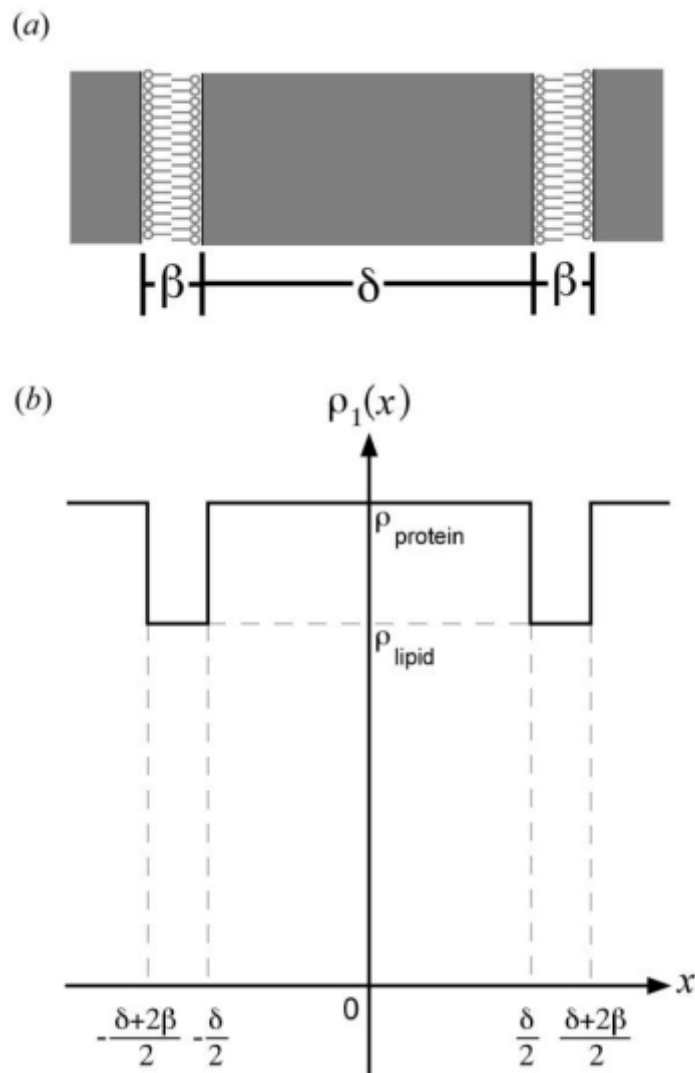


図 3-20 キューティクルのモデルと電子密度の分布の過程(ref6 より引用)

### 3-7 SAXS 測定に使用した python のコード

ここでは、SAXS の 2 次元像を 1 次元強度プロファイリングに変換したコードを、記載する。まず、以下にその疑似コードを示す。

```
# 必要なライブラリをインポート
# 画像ファイル操作のためのライブラリ
IMPORT pyFAI # pyFAI ライブラリ (SAXS データの解析用)

# 数値計算用のライブラリ
IMPORT numpy AS np # 数値計算を行うための NumPy

# グラフ描画用のライブラリ
IMPORT matplotlib.pyplot AS plt # グラフ描画を行うための Matplotlib
IMPORT mpl_toolkits.axes_grid1.make_axes_locatable # プロットにカラーバーなどを追加するため
IMPORT matplotlib.colors.LogNorm # カラーマップのスケージング (対数スケール)

# 画像ファイルの読み込みと書き込み
IMPORT fabio # TIFF ファイルなどを操作するためのファイルライブラリ

# データ処理と保存用のライブラリ
IMPORT pandas AS pd # データ操作と保存を行うための Pandas

# 画像形式変換のライブラリ
IMPORT hipicimg2tif # *.img 形式を *.tif に変換するためのライブラリ # 入力パラメータ設定

# 入力パラメータ設定
pathPoni = "poni ファイルのパス"
darkfile = "ダーククファイルのパス"
int2d_method = "cython" # 使用する統合方法
iAzBins = 360 # アジマス(方位角)方向のビン数
iRadBins = 1000 # ラジアル(中心から放射状の距離)方向のビン数
sUnit = "q_A^-1" # 単位
```

```

# データが格納されているディレクトリリスト
lst_pathData = ["データディレクトリのパス"]

# 2D 統合処理を行う関数
関数 pyFAI_AI360_Directory(poni ファイル, ディレクトリ):
    # 処理を開始
    ディレクトリを表示
    poni ファイルをロード

    # マスクファイルをロード
    マスクファイルを読み込む

    # TIFF ファイルをディレクトリから取得
    tiff_files = ディレクトリ内のすべての.tif ファイル

    結果リスト = []

    # 各 TIFF ファイルに対して処理
    for 各ファイル in tiff_files:
        # 各ファイルに対する処理
        ファイル名を取得
        画像データを読み込む

        # 背景を差し引く
        背景を引いた画像 = 画像データ - 95

    # 2D データをアジマス方向とラジアル方向で統合
    統合結果 = ai.integrate2d(
        背景を引いた画像,
        mask=マスクデータ,
        npt_rad=iRadBins,
        npt_azim=iAzBins,
        method=int2d_method,
        correctSolidAngle=True,
        unit=sUnit

```

```

# 結果を CSV ファイルとして保存
統合結果を DataFrame に変換して CSV に保存

# 統合後の画像（散乱強度）を描画
図を作成して PNG として保存

# 処理したファイル名をリストに追加
結果リストにファイル名を追加

# 処理時間を表示

# 結果ファイルに処理情報を保存
処理結果のコメントファイルを作成して保存

# 各データディレクトリに対して処理を実行
for データディレクトリ in lst_pathData:
    # 画像ファイルを TIFF 形式に変換
    画像ファイルを TIFF に変換する関数を呼び出し

# 2D 統合処理を実行
pyFAI_AI360_Directory(pathPoni, データディレクトリ)

```

疑似コートの説明を行うと、最初に必要なライブラリをインポートする。つぎに、入力となるファイルパスや、2D 統合のパラメータ(ピン数や単位)、校正用となる poni ファイル(今回はベヘン銀の SAXS)、ダークファイル(処理したくない領域の画像)などを設定する。その後 pyFAI\_AI360\_Directory 関数にて指定したディレクトリ内のすべての TIFF ファイルに対して、Poni ファイル、マスクファイルを読み込んだのち、背景を引いたデータで 2D 統合を行う。その結果を CSV で保存、統合後の画像を PNG 形式で保存、結果を出力という形となっている。

# 第四章 2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸 のブリーチダメージ軽減への応用

## 4-1 緒言

2章では、ATSをくせの強い、毛髪に処理することによって、強い縮毛矯正効果を発揮することが分かった。さらに処理によって、毛髪が柔らかくなり、摩擦の低下、櫛通りがよくなるなどの物性の向上も、確認することができた。第3章ではそのメカニズムとして、ATSが毛髪内部のタンパクを修復し、中間径フィラメント(IF)間の距離が広がり、配列が向上したことが分かった。一方で、毛髪を明るくする手段として知られている、ブリーチ処理も毛髪の内部構造へダメージを与えることが知られている。そこで本章では、ATSの毛髪の修復作用をブリーチダメージへの応用を考え検討を行った。それに先立ち、まずブリーチ処理に関して詳しく説明する。

### 4-1-1 メラニンについて

毛髪の色はメラニンによって決まり、ユーメラニンとフォオメラニンの二種類のメラニンが存在することが知られている[1]。メラニンに関しては、ヒトの毛髪は大半がユーメラニンであり、イカ墨にも含まれている。ユーメラニンは、インドールを基本骨格とするランダムに重合した、高分子であるという報告があり、人工的に合成したメラニンでは、インドールが2位、4位、7位で重合して、最大11個程度重合し、シート構造を形成する。[2] このシートは30~40 Å程度の大きさであり、それぞれ $\pi$ - $\pi$ 相互作用にて、3~4枚程度重なった構造を形成する[3]。

### 4-1-2 ブリーチ処理

ブリーチ処理とは、メラニンを分解し、毛髪を明るくする処理のことを指す。一般的にアルカリ条件下における酸化反応によって、ブリーチ処理を行う。アルカリ剤は、アンモニア、水酸化ナトリウム、エタノールアミン、メタケイ酸ナトリウムなどが使用され、酸化剤としては過酸化水素、臭素酸ナトリウムがあげられる。明るくなる度合は、酸化剤の濃度、処理時間、元の髪の色に影響されるが[4]、もっともポピュラーな組み合わせは、アンモニアと過酸化水素による酸化であり[5]、人工合成メラニンを用いた実験では、酸化開裂反応によってジケトン体からケトカルボン酸体への変換によって、共鳴構造が失われ、紫外可視吸収の変化により、髪の色が変化する[6](図4-1)。

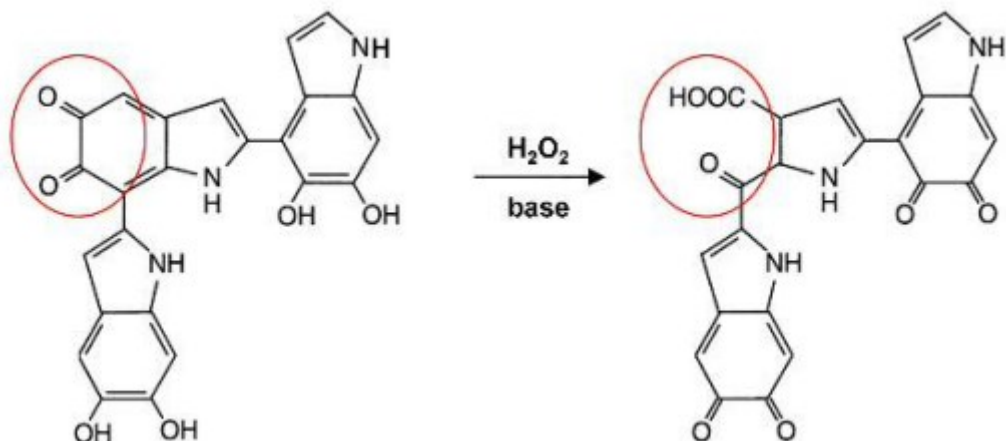


図 4-1 ブリーチ処理による構造の変化(ref6 引用)

#### 4-1-3 ブリーチ処理による問題点

1章で紹介したように、毛髪は非常に複雑な、階層構造を有しているため、ブリーチ処理によって、ターゲットであるメラニンだけでなく、副反応として、キューティクルや、コルテックスなど他の組織にも影響を及ぼす。処理によってキューティクルの剥離が観察される。物性の面では、引張試験や、曲げ試験などで観察され[7,8]、毛髪のアミノ酸組成は、システインの減少、システイン酸の増加が観察される[9]。以上より、アルカリ条件下のブリーチ処理には、二つの反応が起こっていると考えられる。一つは酸化剤による酸化反応、もう一つはアルカリによる加水分解である。赤外線分析や、UV分析で、カルボン酸やスルホン酸の観察は可能であるため、毛髪のダメージ評価の指標とされている。

#### 4-1-4 ブリーチのダメージに対する対応

このような毛髪のダメージを修復するために、酸性コンディショナーが使用される。酸性コンディショナーは、毛髪のpHを下げ、キューティクルを再び閉じ、縮れを抑え、水分を保持しやすくすることが知られている[10,11]。また、毛髪内部に浸透して毛髪構造を強化するタンパク質[12]、ケラチンペプチド[13]、アミノ酸[14]に着目した製剤も研究されている[15]。

#### 4-1-5 本章の目的

我々は、毛髪のエイジングケアを目的として、アミノ酸誘導体である2-(2-アミノエチルチオ)コハク酸(ATS、図2-13)の作用機序を、縮毛矯正効果に着目して1~3章まで研究してきた。本研究では、ATSに毛髪のブリーチ処理によるダメージ軽減効果があることを実証し、そのメカニズムを明らかにした。

#### 4-2-1. 毛髪試料処理の手順

実験にはサンプル採取の倫理ガイドラインを遵守している市販のアジア系黒髪（長さ 10 cm、重さ 1 g、株式会社スタッフス）を使用した。市販のブリーチ液（株式会社ミルボン製 ORDEVE Addicth, High Bleach と株式会社レイナカンパニー製 MAIZ THAT CMC OX CREAM 6%の重量比 1 : 3 混合液）を毛髪に対して、浴比 1 : 15 で 30 分間プラスチックトレイ上で処理した。その後、毛髪を水ですすぎ、ヘアドライヤー（ナノケア EH-NA0G、パナソニック株式会社）を用いて乾燥させた。その後毛髪を、希釈した ATS 溶液（オリエンタルケミカル株式会社製トステアを希釈して調製）により 10 分間浸漬処理した。ATS の濃度は 1% (pH 6.80)、0.5% (pH 6.70)、0.1% (pH 6.61)で行った。比較として、縮毛矯正剤として使用されているマレイン酸溶液（富士フィルム和光純薬株式会社製特級のマレイン酸を純水に溶解して濃度 1%, pH 1.73 に調製した）、もしくは、純水に 10 分間浸し（以降、純水に浸漬した工程を「Blank 処理」と表記する）、ドライヤーで乾燥させた。ブリーチ処理 30 分と ATS などによる処理 10 分の工程を 5 回まで繰り返した。これらの試験は室温 25 °C、湿度 55%で行った。

#### 4-2-2. 色調の評価

紫外可視分光光度計 (V-650, Jasco、東京、日本) を用いて反射スペクトルを 3 回測定し、付属のソフトウェアを用いて  $L^*a^*b^*$  色空間に変換した。このモデルでは、 $L^*$  は明度 (0 = 黒、100 = 白) を表し、 $a^*$  値は緑 (マイナス値) から赤 (プラス値)、 $b^*$  値は青 (マイナス値) から黄 (プラス値) の色を表す。色差を定量化するために、 $\Delta E$  を基準白色プレートについて以下の式で計算した。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

#### 4-2-3. 顕微鏡観察

卓上オートファインコーター (JEC-3000FC, 日本電子株式会社) を用いて白金をコーティングした後、卓上走査型電子顕微鏡 (SEM; JCM-7000, 日本電子株式会社) を用いてキューティクルを観察した。倍率は 900 倍、加速電圧は 15 kV とし二次電子像を観察した。

#### 4-2-4. 引張試験

多機能静摩擦計 (TL201Tt, 株式会社トリニティーラボ) を用いて引張試験を行った。各サンプルは把持長 30 mm に設定し、伸長速度  $1 \text{ mm sec}^{-1}$  で測定した。毛髪の直径をデジタルマイクロメーター (IP65, 株式会社ミットヨ) により、複数点 (10 か所) の測定を行い、その平均値を用いて熱田ら [16] の方法を参考に、毛髪が真円であると仮定して断面積を推定、破断応力を求めた。

#### 4-2-5. ダメージの評価

赤外 ATR (Attenuated Total Reflection) 測定は、FT-IR 分光光度計 (IRTracer-100、株式会社島津製作所) を用いて行った。測定は  $800\text{ cm}^{-1}$  から  $4000\text{ cm}^{-1}$  の範囲で、分解能は  $4\text{ cm}^{-1}$ 、積分回数は 40 回とした。測定した赤外スペクトルから、データ分析ソフトウェア OriginPro (株式会社ライトストーン) を使って 2 次微分スペクトルを得た。

#### 4-2-6. ケラチンの融解温度測定

示差走査熱量計 (DSC-60、株式会社島津製作所) を用いて測定した。示差走査熱量計 (DSC) は、一定の熱を与えながら、基準物質と試料の温度を測定して、試料の熱物性を温度差としてとらえ、試料の状態変化による吸熱反応や発熱反応、構造の相転移、結晶化などを測定する装置である。3 章で紹介した、重量測定/示差熱分析 (TG/DTA) も同様に、熱物性を捉えることができるがその違いは、温度測定のほかには熱量測定が加わる。そのためより正確に捉えることができる。毛髪約 5 mg をはさみで細かく切り、アルミニウムセルまたはアルミニウム耐圧セルに入れて測定に供した。アルミニウム耐圧セルを用いた場合は、同時に純水  $20\text{ }\mu\text{l}$  を入れて密閉し、湿潤状態で測定を行った。アルミニウムセル使用時は  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで、アルミニウム製耐圧セル使用時は  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで加熱した。また、本章の最後に DSC についての詳しい説明を記述する。

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1. 色調の評価

処理後の毛髪の色見え方を評価するために、反射率測定を行った。ブリーチ処理と ATS 処理後の毛髪の写真を図 4-2 に示す。すべての処理法において、1 回ブリーチ後 (A)、3 回繰り返しブリーチ後 (B)、5 回繰り返しブリーチ後 (C) と、ブリーチ回数が増えるにつれて脱色され、色が明るくなっている。色分析の結果を表 4-1 に示す。L\*値はブリーチ処理を繰り返すにつれて増加した。これは図 1 に示すように、色が明るくなったことを反映している。L\*値は処理方法によってあまり変化はなかった。a\*値は処理物質、ブリーチの繰り返しによる変化は小さく、約 10 で一定値であった。一方、b\*値は 1 回目の処理では約 17 であったが、3 回目と 5 回目のブリーチでは約 30 であった。これは、ブリーチ処理によって試料の黄色みが薄くなったことを示している。また、色差  $\Delta E$  は白色プレートとの相対値で測定したため、ブリーチ回数により値が小さくなっていった。ブリーチを 5 回繰り返した時の  $\Delta E$  および L\*, a\*, b\* の各値を、データ分析ソフト OriginPro を使用して Tukey 法により解析した。その結果、a\* および b\* では、統計的差異は観察されなかったが、L\* においては、Blank と 0.5% ATS に浸漬したサンプル、1% マレイン酸に浸漬したサンプルと 0.5% ATS に浸漬したサンプルのそれぞれの間で、 $\Delta E$  においては、1% マレイン酸に浸漬したサンプルと 0.5% ATS に浸漬したサンプルの間で、95% 信頼限界に基づく統計的な優位差が見られた。しかし、一般的に、 $\Delta E$  が、2.5 程度は実用色差 b とされ、色の離間比較ではほとんど同一色とされている [17]。以上の結果より、試料間は一般的にほぼ、同一色であると結論付けた。これらの結果は、ブリーチ後に ATS またはマレイン酸で処理しても、脱色に大きな影響がなくブリーチの目的が達成されていることを示している。

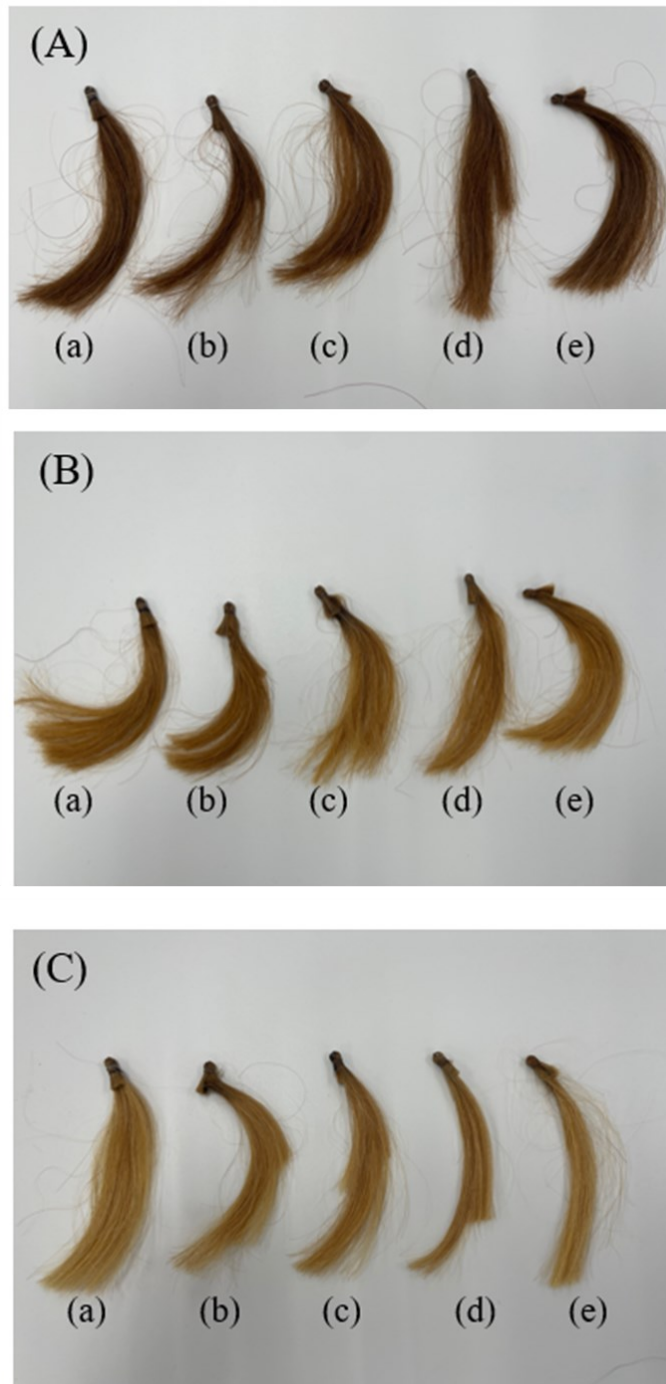


図 4-2 ブリーチ処理後写真 (A) 1回処理 (B) 3回処理 (B) 5回処理  
(a) Blank 処理 (b) ATS0.1%処理 (c) ATS0.5%処理 (d) ATS1%処理 (e) マレイン酸処理

表 4-1 L\*a\*b\*評価結果まとめ

	L*	a*	b*	ΔE
Untreated	17.82±0.06	1.30±0.21	0.45±0.23	82.19±0.07

L*	1 time	3 times	5 times
Blank	29.57±1.65	46.56±0.48	57.25±0.55 <sup>a</sup>
0.1% ATS	30.68±0.72	46.66±0.37	55.63±1.54
0.5% ATS	32.66±0.79	48.60±0.90	54.02±1.50 <sup>a,b</sup>
1.0% ATS	30.74±1.15	49.59±0.56	56.13±0.33
1% Maleic acid	31.10±0.59	49.59±0.47	58.54±0.43 <sup>b</sup>

a*	1 time	3 times	5 times
Blank	9.43±1.09	10.37±0.81	8.96±0.14
0.1% ATS	9.77±0.41	10.89±0.17	8.40±0.86
0.5% ATS	10.46±0.14	11.18±0.21	9.43±0.23
1.0% ATS	9.93±0.19	9.92±0.44	9.45±0.32
1% Maleic acid	9.10±0.36	9.77±0.18	8.71±0.09

b*	1 time	3 times	5 times
Blank	17.71±1.13	28.85±0.93	29.90±0.62
0.1% ATS	17.14±0.57	28.75±1.03	28.79±2.02
0.5% ATS	19.29±0.36	29.74±0.07	28.90±0.68
1.0% ATS	17.42±1.37	27.17±0.50	29.83±0.97
1% Maleic acid	16.07±0.64	31.10±0.86	30.26±0.45

ΔE	1 time	3 times	5 times
Blank	72.11±0.78	62.22±0.53	53.79±0.55
0.1% ATS	71.76±0.36	61.51±0.30	53.58±1.51
0.5% ATS	70.83±0.65	60.42±0.80	55.14±1.34 <sup>c</sup>
1.0% ATS	72.24±1.19	61.70±0.89	52.94±0.30
1% Maleic acid	71.64±0.63	59.70±1.01	52.31±0.62 <sup>c</sup>

#### 4-3-2. 顕微鏡観察

ブリーチ処理による毛髪表面のダメージを観察するために、SEM 画像を取得した。図 4-3 は、(a) 未処理毛、(b) ブリーチ処理のみを行った毛髪、(c) ブリーチ処理後に 1% ATS を処理した毛髪、(d) マレイン酸を処理した毛髪の SEM 画像である。各処理において 3 枚ずつ画像を示した。ブリーチを行うとキューティクルが欠落しているもの (b の上から 2 枚目) や少しはがれているもの (同 3 枚目) が観察された。一方、ATS とマレイン酸で処理したものは、未処理毛と比較してキューティクルのエッジ部分に多少の浮きが見られるが、大きな損傷は見られなかった。キューティクルは毛皮質の表面を覆う構造で、厚さ約  $0.5 \mu\text{m}$  の板状の細胞がいくつも重なり合っている [2]。ブリーチをするとキューティクルが損傷し、コルテックスからタンパク質が溶出し変性することが知られている。このような変化に伴い物理的強度の低下が起こることから、引張試験を行った。

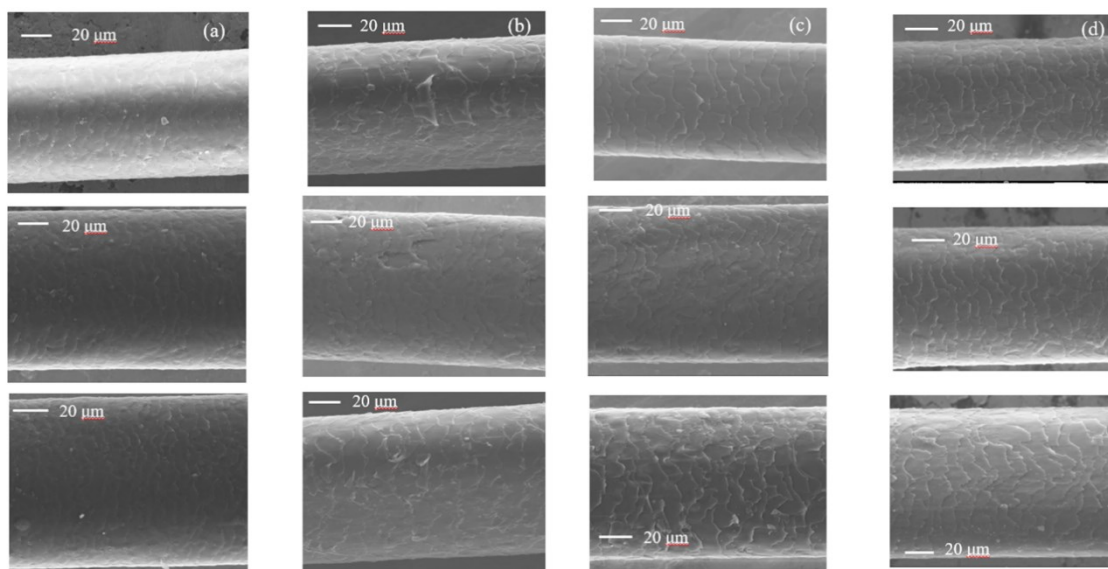


図 4-3 (a) 未処理毛 (b) 通常の bleach 処理 (c) ATS 処理 (d) マレイン酸処理

### 3-3. 引張試験

毛髪の物理的強度の変化を評価するために、引張試験を行った。引張試験で得られた毛髪（ブリーチ前の未処理黒髪）の応力-ひずみ曲線を図 4-4(a) に示す。横軸は試料の長さに対する変形量であるひずみ、縦軸は単位面積あたりにかかる力（応力）である。試験のはじめの段階では、応力はひずみに対して線形的に増加した（フック領域）。その後降伏し（降伏域）、十分に変形した（後降伏領域）後破断した。現在まで、毛髪内ケラチン繊維の構造と、応力-ひずみ曲線に関する研究は行われており、フック領域では、分子結合角の変化[18]、降伏域では $\alpha$ 型から $\beta$ 型へのケラチンタンパクの立体構造の変化[19]、後降伏域では、マトリックスの結晶化[20]が起こっているといわれているが、詳細はいまだにわかっていない。本研究では、毛髪が破断する際の応力、破断応力を測定し比較した。図 4-4(b) は平均破断応力の測定結果である。それぞれ 15 回の測定値について平均を取った。Control はブリーチ処理前の未処理黒髪で、この毛髪に対してブリーチ処理を 5 回繰り返した。3-1 と同様に Tukey 法による統計解析を行い、その結果を\*印で示した。水浸漬のみのブリーチ毛（Blank 処理）では、Control と比較して破断応力が有意に 23%低下し、物理的強度が著しく低下した。一方、0.1%、0.5%の ATS で処理した場合、Blank との間にそれぞれ  $p \leq 0.1$ 、0.05 の有意差が見られ、ATS の添加により破断強度の低下が抑えられ、ブリーチ処理前の Control と同等であることが示された。一方、処理濃度が 1.0%と高すぎると、統計的有意差はみられなかったものの強度の低下傾向が観察された。このように高濃度で効果が低下する現象は、グリオキシル酸を用いた縮毛矯正でも観察されている[21]。また、ポリオールのような親水性化合物によるケラチンの架橋が、ケラチン分子間の分子間力を弱め機械的強度が低下するという報告もある[22]。我々 ATS が毛髪内で架橋構造を形成することは 4 章で見出ししており、さらにそれにより毛髪の水分保持性が高まる傾向があることも示した。ブリーチによってより ATS が毛髪内部まで浸透し、架橋が進行することで強度の低下を招いた可能性がある。以上よりブリーチに伴う ATS 処理においては、至適濃度が存在することが示唆された。また、1.0%マレイン酸で処理した場合、Control と比較して約 10%程度の強度低下は見られたが、こちらも有意差はなく、ブリーチによる強度低下をある程度抑えることが示唆された。マレイン酸誘導体によって、毛髪ダメージを回復させたという報告がある[23]。これは二重結合部位が毛髪の遊離チオール基に対して、チオール-マイケルクリック反応にて C-S 結合を形成することで起こるとされる。マレイン酸がブリーチによる強度低下をある程度抑えたのは、同様に C-S 結合を形成した可能性があると考えられる。

以上から、ブリーチによる引張強度の低下が ATS 処理によって有意に抑制されることが実証された。次に、毛髪のキューティクルの表面の化学的状態を観察するために ATR 測定を行った。

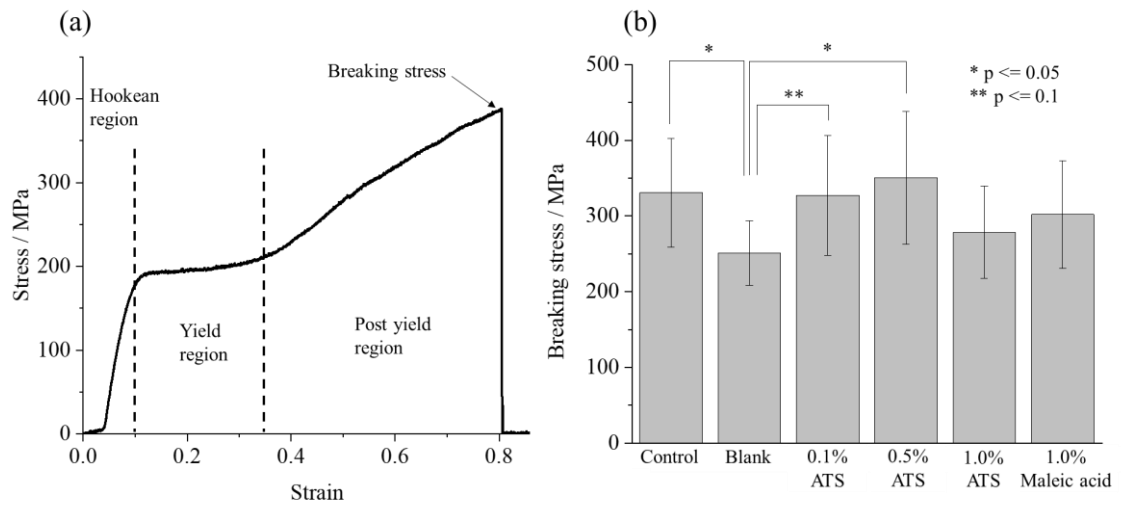


図 4-4 (a)毛髪の応力-ひずみ曲線 (b) 破断応力測定結果まとめ

### 3-4. FTIR 測定

図 4-5(a)は、ATR 測定によって得られた市販のブリーチ毛の赤外吸収スペクトルである。毛髪表面の官能基は数マイクロメートルの深さで観察された。ブリーチによるダメージの指標のひとつとして、システイン酸由来の  $1041\text{ cm}^{-1}$  とアミド I 由来の  $1635\text{ cm}^{-1}$  の吸光度比を図 4-5(b)にプロットした。一般的にブリーチ処理による-S-S-結合の切断と後に続く酸化に伴ってシステイン酸が生成する。また、脂肪酸の一種でキューティクル表面にチオエステルや、エステル結合によって結合している 18-MEA (18-メチルエイコ酸) の加水分解とその酸化に伴うシステイン酸の生成も考えられる。システイン酸の生成により  $1041\text{ cm}^{-1}$  のピークは増大するが、アミド I のピークはほぼ一定であることから、このピーク比がダメージの指標となる。このピーク比は、ATS を用いずにブリーチを行った場合に、最も大きな値を示し、ブリーチ処理の回数に比例して増加した。このことは、ブリーチ処理により毛髪表面近傍のシステイン酸が増加したことを示している。ATS またはマレイン酸で処理した試料のピーク比は、処理回数に比例して増加したが、その変化はこれらの処理を行わない Blank 処理試料より小さかった。効果の程度は ATS 濃度によって多少異なるが、0.1%で十分であることがわかった。システイン酸の生成抑制効果はマレイン酸が最も高い傾向にあった。これらの結果から、ブリーチ毛を ATS やマレイン酸で処理すると、ダメージが軽減されることがわかった。図 4-6(a)はブリーチ前の未処理黒髪の IR スペクトルの 2 次微分スペクトルである。図 4-6 (b)に  $1800\text{ cm}^{-1}$  以下の領域を特に拡大して示した。 $1600\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{ cm}^{-1}$ 、 $2850\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはそれぞれアミド I、カルボキシ基、メチレン基に由来する。カルボキシ基、メチレン基ともに 18-MEA の存在を示している。二次微分を行うことで、これらの弱いピークがより明瞭に観察された。表 4-2 は、カルボニル基とメチレン基のピークのアミド I のピークに対する比を示したものである。カルボニル基のピークは、Blank 処理ではブリーチ処理回数とともに減少したが、ATS 処理および、マレイン酸処理では、ピーク比は処理回数に対してほぼ一定であった。また、メチレン基はブランク処理で大きく減少したのに対し、ATS 処理および、マレイン酸処理試料ではほぼ一定かやや増加の傾向を示した。ブリーチ処理によって 18-MEA が除去され、毛髪表面のメチレン基のピークが減少することが報告されている[24]ことから、今回の結果では、Blank 処理では 18-MEA の除去が示唆されたが、ATS とマレイン酸により 18-MEA の除去が抑制されたと考えられる。ATS やマレイン酸がブリーチにより開裂した-S-S-結合に対する架橋形成や、18-MEA の補強作用に関わっていることが考えられる。

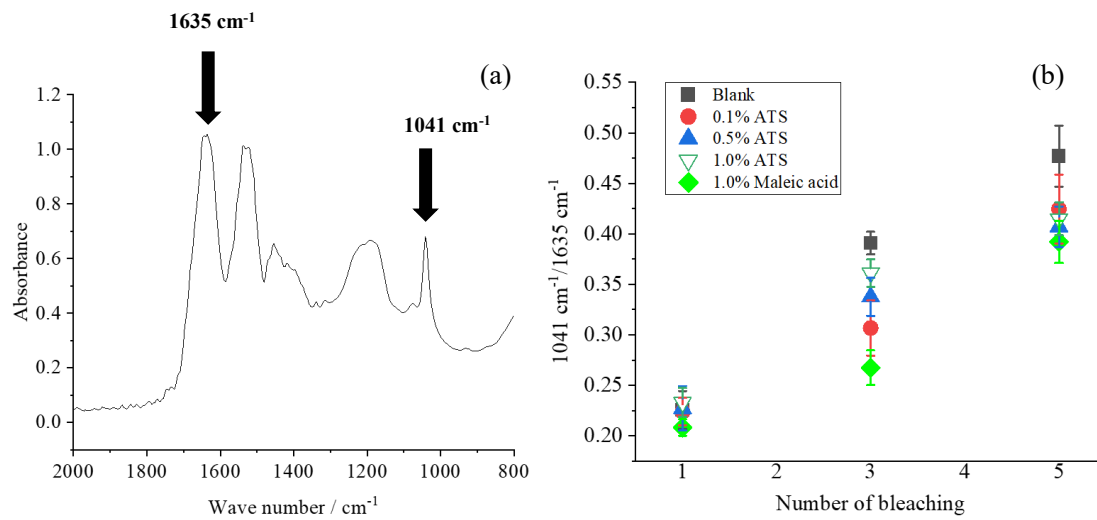


図 4-5 (a)毛髪の IR スペクトル (b) 破断応力測定結果まとめ

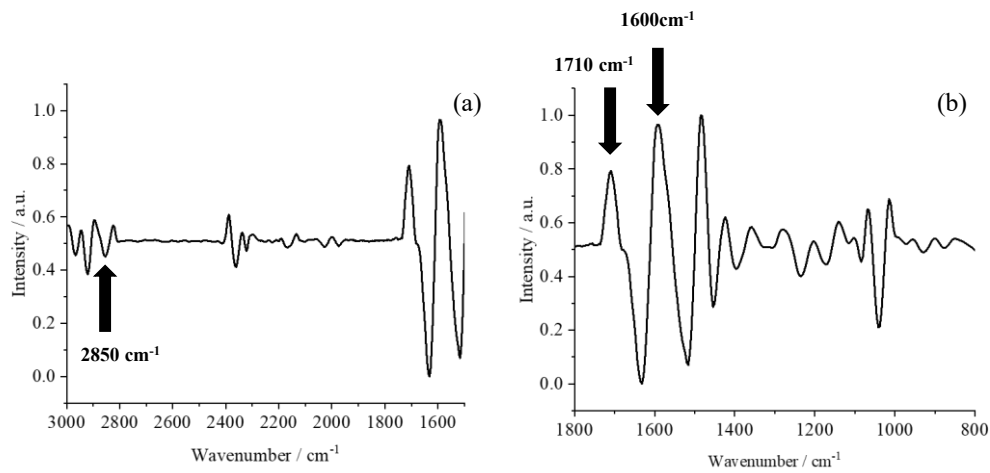


図 4-6 (a)毛髪の IR スペクトル二次微分 (b) 毛髪の IR スペクトル二次微分

表 4-2 二次微分の結果まとめ

(a) 1710 cm <sup>-1</sup> / 1600 cm <sup>-1</sup>			
Bleaching	1 time	3 times	5 times
Blank	0.80 ± 0.01	0.78 ± 0.001	0.73 ± 0.007
0.1% ATS	0.77 ± 0.014	0.74 ± 0.016	0.75 ± 0.014
0.5% ATS	0.72 ± 0.002	0.76 ± 0.018	0.76 ± 0.016
1.0% ATS	0.77 ± 0.002	0.75 ± 0.015	0.75 ± 0.007
1% Maleic acid	0.72 ± 0.007	0.69 ± 0.004	0.70 ± 0.012
(b) 2850 cm <sup>-1</sup> / 1600 cm <sup>-1</sup>			
Bleaching	1 time	3 times	5 times
Blank	0.123 ± 0.024	0.087 ± 0.006	0.09 ± 0.023
0.1% ATS	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.038	0.10 ± 0.010
0.5% ATS	0.109 ± 0.015	0.09 ± 0.005	0.09 ± 0.005
1.0% ATS	0.095 ± 0.018	0.11 ± 0.025	0.11 ± 0.004
1% Maleic acid	0.09 ± 0.022	0.07 ± 0.005	0.13 ± 0.021

### 3-5. ケラチンの融点測定

毛髪内部への ATS の影響を調べるため、DSC 測定を行った。図 4-7 に大気下測定で得られた DSC 曲線を示す。乾燥状態では、未処理毛髪 (Control) のケラチンの融解ピークは 234.3 °C 付近に観察された (黒線)。ブリーチ処理により、ピーク温度は 239.2 °C 付近まで上昇した。ATS 処理では処理濃度によらず変化は見られなかったが、マレイン酸処理により融解ピークはさらに 10 °C 以上上昇した。Marsh らは、大気下におけるケラチンの融解温度の上昇は、ブリーチ処理によってシステイン酸が生成し、毛髪内のイオンの相互作用が増大することに起因すると報告している [25]。一方、IR 測定の結果は、毛髪表面近傍に存在するシステイン酸を観察しているが、その生成が抑制されていることは、毛髪内部でもシステイン酸の生成が抑制されていることを示唆している。これは、ATS が毛髪内部に浸透しケラチンと架橋構造を形成することが示されていることから推察される。ATS で処理したサンプルはシステイン酸の生成が抑制されたにもかかわらず、Blank と同等にケラチンの融解温度が上昇したことから、架橋構造の形成が寄与しているのであろうと考えられる。ATS 以上にマレイン酸処理によって融解温度が上昇したのは、上述の通りマレイン酸が C-S 結合を形成していることに起因すると考えられる。一方、水を含む密閉系で実験を行った結果を図 4-8 に示す。ブリーチを行わない Control に対して、ブリーチ処理により融解温度は著しく低下し、ピークも小さくなった。しかし、ATS を添加することにより、その融解温度の低下は小さく抑えられ、ピークの減少もわずかに抑えられた。一方、1% マレイン酸処理では、ピークが消失した。これは、マレイン酸とケラチンの相互作用が、特定の架橋構造形成ではなく、様々な状態が存在しているためと考えられる。湿潤系での測定では、システイン酸の増加により毛髪中の水分が増加し、マトリックス中の架橋密度と粘性が失われ、融解ピークが減少することが報告されている [26]。ATS 処理により融解ピークの低下が抑えられた理由は、システイン酸の生成抑制と、毛髪内部の架橋構造形成であると考えられる。ATS の架橋構造に対する詳細は現在のところ未解明であるが、ATS と同様にカルボニル基を持つグリオキシル酸は、ケラチンを構成するアミノ酸の側鎖上のカルボニル基と可逆的にイミン結合を形成すると Boga らは結論づけている [27,28]。そのため ATS も同様にイミン結合を形成する可能性がある。

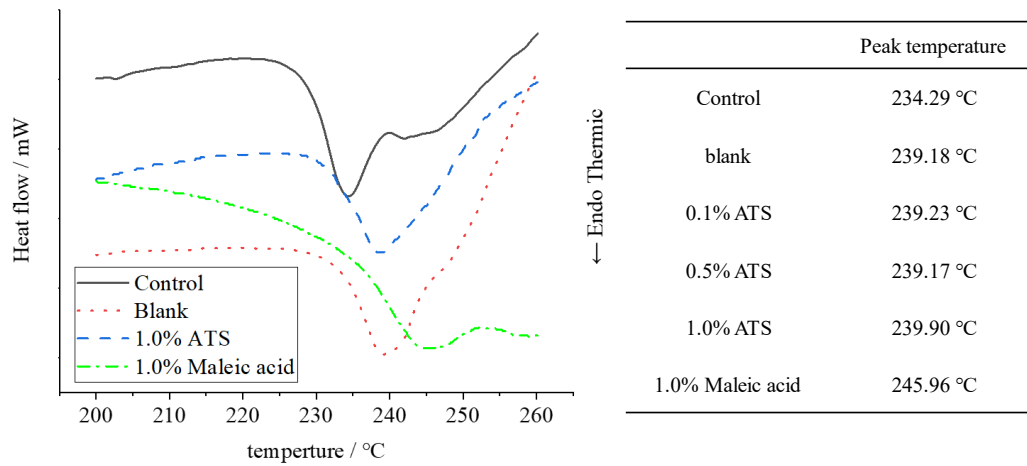


図 4-7 大気下での DSC 測定結果

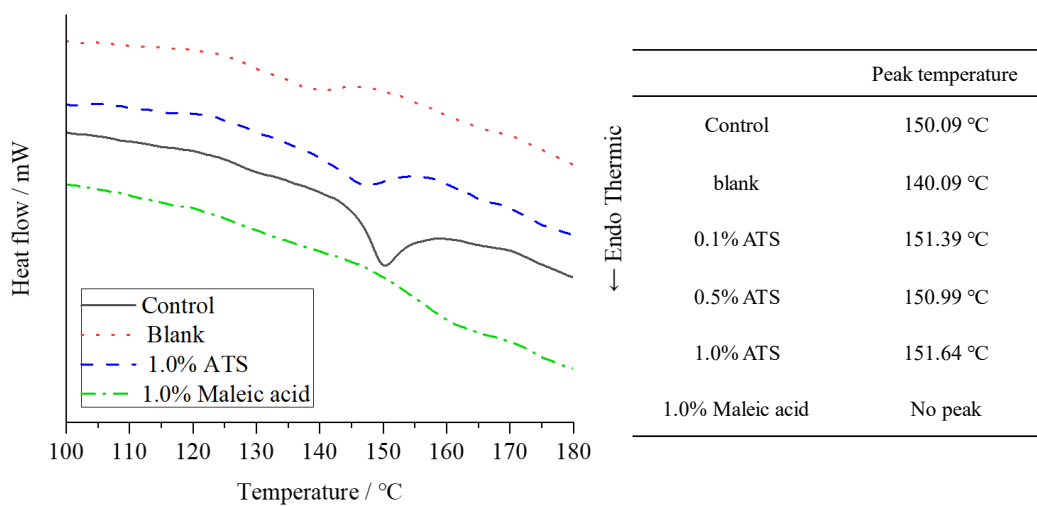


図 4-8 水中での DSC 測定結果

## 4-4 まとめ

本研究では、2-(2-アミノエチルチオ)コハク酸 (ATS) がブリーチによるダメージを緩和することを実験的に証明した。ブリーチ処理は通常、酸化によってメラニンを破壊するが、副反応を伴う。これはキューティクルの剥離と内部タンパク質の分解による毛髪の物理的性質の低下につながる。ATS による処理を行うと、引張による破断強度の有意な低下抑制が観察された。また、乾燥状態でのケラチンの融解温度の上昇や、湿潤状態でのケラチンの融解温度の低下の抑制が観察された。これらの結果は ATS がシステイン酸の生成を抑制することとともに、既に報告している架橋構造の形成を支持する結果であった。赤外 ATR 測定による毛髪表面観察から、システイン酸生成の抑制とともに、カルボニル基とメチレン基の減少を抑制することも示され、18-MEA の保護に関与していることを示唆した。18-MEA と ATS の相互作用のメカニズムについては、現在のところ明らかではないが、ATS が毛髪の表面から内部にかけて、ブリーチによるダメージから髪質を保護することが示された。既に縮毛矯正剤として知られているマレイン酸と効果が類似しており、共有結合形成による相互作用の可能性が考えられる。今後、さらなるメカニズム解明を進めることで、よりダメージの少ないブリーチ剤への応用が期待される。

## 4-5 参考文献

- [1] S. Ito, K. Wakamatsu. *Pigment Cell Res.*, 16(5), 523-531 (2003).
- [2] J. A. Swift. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 31, 143-150 (2009).
- [3] K. C. Littrell, et al. *Photochem. Photobiol.*, 77(2), 115-120 (2003).
- [4] C. R. Robbins. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, 4th ed., Springer, Berlin/Heidelberg, Germany (2012).
- [5] C. Robbins. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 22, 339-348 (1971).
- [6] P. Prem, et al. *J. Cosmet. Sci.*, 54, 395-409 (2003).
- [7] A. N. Syed, H. Ayoub. *Cosmet. & Toilet.*, 117(11), 57-64 (2002).
- [8] S. B. Harnby. *Cosmet. & Toilet.*, 116(4), 35-40 (2001).
- [9] 松崎貴, 新井幸三, 上甲恭平, 細川稔, 中村浩一. “最新の毛髪化学”, 第4章毛髪の損傷とケア技術, フレグランスジャーナル社, 219-259.
- [10] M. F. R. G. Dias, A. M. de Almeida, P. M. R. Cecato, A. R. Adriano, J. Pichler. *The Shampoo pH can Affect the Hair: Myth or Reality?*. *Trichology*, 6, 95–99 (2014).
- [11] J. Marsh, M. Brown, T. Felts, H. Hutton, M. Vatter, S. Whitaker, F. Wireko, P. Styczynski, C. Li, I. Henry. Gel network shampoo formulation and hair health benefits. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 39, 543–549 (2017).
- [12] F. B. Camargo Jr., M. M. Minami, M. R. Rossan, W. V. Magalhaes, V. T. Porto Ferreira, P. M. B. G. Maia Campos. Bleached Hair as Standard Template to Insight the Performance of Commercial Hair Repair Products. *J. Cosmet. Dermatol.*, 21, 827–835 (2022).
- [13] E. Malinauskyte, R. Shrestha, P. Cornwell, S. Gourion-Arsiquaud, M. Hindley. Penetration of different molecular weight hydrolysed keratins into hair fibres and their effects on the physical properties of textured hair. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 43, 26–37 (2021).
- [14] T. Morita, M. Kitagawa, S. Yamamoto, A. Sogabe, T. Imura, T. Fukuoka, D. Kitamoto. Glycolipid Biosurfactants, Mannosylerythritol Lipids, Repair the Damaged Hair. *J. Oleo Sci.*, 59, 267–272 (2010).
- [15] C. Fan, J. Shi, X. Wei, Z. Xie, M. Cheng, X. Cao, Y. Zhou, Y. Zhan, Y. Yan. Bioinspired peptides designed for hair perming and dyeing with potential for repair. *Acta Biomater.*, 168, 440–457 (2023).
- [16] Atsta, C., Ota, Y., Awamura, M., Takigawa, T., & Masuda, T. The effects of water on the stress-strain relationship in human hair. *B&R*, 7, 31–36 (1993).
- [17] 日本色彩学会 (編). 新編 色彩科学ハンドブック. 東京大学出版会 (2011).
- [18] T. Ishimori, D. Watanabe, & K. Arai. Structure and its extensional properties of straightened hair prepared by heat treatment with glyoxylic acid. *JFST*, 75, 72–92 (2019).

- [19] R. Dawber. *Diseases of the Hair and Scalp*, 3rd ed., Blackwell Science, Oxford, UK, 23–50 (1997).
- [20] Crewther, W. G. The effects of disaggregating agents on the stress-strain relationship for wool fibers. *Textile Research Journal*, 42, 77–85 (1977).
- [21] S. Tokunaga, H. Tanamachi, & K. Ishikawa. Degradation of Hair Surface: Importance of 18-MEA and Epicuticle. *Cosmetics*, 6, 31 (2019).
- [22] Arai, K., Ma, G., & Hirata, T. Crosslinking structure of keratin: M. rubberlike elasticity originating from non-uniform structure of the swollen hair and wool fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 1125–1131 (1991).
- [23] Ishimori, T., Watanabe, D., & Arai, K. Structure and its extensional properties of straightened hair prepared by heat treatment with glyoxylic acid. *JFST*, 75, 72–92 (2019).
- [24] Kim, S. Y., Kim, J. H., Kang, Y., Yoo, J. W., Choi, J., & Lee, H. J. Green chemistry method for hair strengthening and setting using visible light-mediated protein crosslinking. *J. Cleaner Prod.*, 363, 20 (2022).
- [25] Y. Wu, L. Ma, T. Chen, K. Chang, J. Wang. Reconnection of cysteine in reduced hair with... (情報不完全なため省略)
- [26] Hoefnagel, A. J., Van Bekkum, H., & Peters, J. A. The reaction of glyoxylic acid with ammonia revisited. *J. Org. Chem.*, 57(14), 3916–3921 (1992).
- [27] Marsh, J. M., Clarke, C. J., Meinert, K., & Dahigren, R. M. Investigations of cosmetic treatments on high-pressure differential scanning calorimetry. *J. Cosmet. Sci.*, 58.
- [28] Grosvenor, A., Deb-Choudhury, S., Middlewood, P., Thomas, A., Lee, E., Vernon, A., Woods, J. L., Taylor, C., Bell, F. I., Clerens, S., et al. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 40, 536–548 (2018).
- [29] Boga, C., Taddei, P., Micheletti, G., et al. Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semipermanent hair straightening: A new and multidisciplinary investigation. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 36, 459–470 (2014).
- [30] Hoefnagel, A. J., Van Bekkum, H., & Peters, J. A. The reaction of glyoxylic acid with ammonia revisited. *J. Org. Chem.*, 57(14), 3916–3921 (1992).

## 第五章 まとめ

### 5-1 総括

本章では、今までのすべての章のまとめを記す。

第二章では、有効成分の同定および、様々な物性評価を検討した。LC/MS の分析より、有効成分が 2-(2 アミノエチルチオ)コハク酸であると分かった。これはアフリカ人毛のような、強いくせ毛を縮毛矯正する効果があった。物性測定では、ATS を処理することによって、摩擦の低下、櫛通りの低下、曲げ剛性の低下が観察された。物性測定手法の評価では、集合体で評価する手法ほど、差が観察されやすく、その効果も検出できた。その他毛髪の物性評価では使用例がない、圧縮試験なども試みた。これらの方法も今後検討の余地がある。

第三章では、二章での有効成分の作用原理解明をするため、SAXS 測定、水分量測定を行った。SAXS 測定より、毛髪の構造に関係している、IF 間距離が広がり、IF の配列が改善されたことが分かった。さらに水分量測定を行うことで、毛髪内部の水分量が増加していることが分かった。IF の間の間充物質が修復されたことにより、IF の配列が改善され、強い縮毛矯正効果を及ぼし、さらにその部分に、水分が張り込むことによって、毛髪内部のたんぱく質間の水素結合が弱まり、物性向上につながったと考えられる。今後よりミクロな架橋構造などを、解明する必要がある。

第四章では、第三章で解明した ATS の毛髪内部修復効果を、ブリーチ処理に応用した。ブリーチ処理した毛髪に作用させることによって、破断強度の増加、キューティクルの剥離は抑えつつ、色落ち具合は変わらなかった。IR 分析から、ダメージの指標である、システイン酸の生成が抑えられていることが分かり、表面にも作用している可能性が示唆された。DSC 測定では、ケラチンの融解温度の低下を抑え、三章同様に、毛髪の内部構造を回復させていることも確認された。

これらの結果より、本論文の目的であった、新規縮毛矯正物質アミノエチルチオコハク酸効果の検証および、その原理を解明することができた。

## 第六章 実績

### 6-1 出版物

Sato, Sotaro., Tabuchi, Hinako., Katayama, Kohtaro., Matsumoto, Kenji., Miyamoto, Hiroyuki., Kanno, Sorai., Sekiguchi, Hiroshi., Tanaka, Yoshinori., Inoue, Mari., Murata, Chouji., Hotta, Hiroki., Tsujino, Yoshio.

”Discovery of a New Amino Acid Derivative with Long-Lasting Hair Shape Controls”.

International journal of cosmetics. <https://doi.org/10.1111/ics.13054>

田淵 日奈子, 片山 耕太郎, 佐藤 聡太郎, 松本 健嗣, 堀田 弘樹, 辻野 義雄, 田中 良宣, 関口 博史, 井上 真理, 村田 長嗣

「2-(2-アミノエチルチオ)コハク酸の毛髪に対する作用」

毛髪科学 No.131 17-22 (2023)

Sato, Sotaro., Miyamoto, Hiroyuki., Katayama, Takuya., Katayama, Kohtaro, Hotta, Hiroki., Tsujino, Yoshio. 「アミノ酸誘導体を用いた毛髪脱色時のダメージ軽減のための新しい方法」 日本化粧品学会誌 in press

佐藤聡太郎, 松本健嗣, 堀田弘樹, 辻野義雄, 谷村竜一 倉, 内亮平, 竹内一雄, 金岡奈美, 山本崇裕 「マイクロバブルの頭髪洗浄への利用」 毛髪科学 No.130, 3-10 (2023)

Sato, Sotaro., Katayama, Kohtaro., Hotta, Hiroki., Takagi Masahiro., Tsujino Yoshio., The 34th IFSCC (International Federation of Societies of Cosmetic Chemists) Congress, Iguas Brazil, “A Novel method for damage mitigation during hair bleaching by using the amino acid derivative” (2024)

Yoshiaki, Kawaguchi., Sotaro, Sato., Shota, Inoue., Kyoko, Takahashi., Yuji, Mochizuki., Akiyori, Fujiwara., Hiroki, Hotta., Yoshio, Tsujino., The 34th IFSCC (International Federation of Societies of Cosmetic Chemists) Congress, Iguas Brazil, “Beyond Straightening novel amino-acid-like compounds as a Groundbreaking Ingredient in Modern Hair Relaxer” (2024)

Inoue, Shota., Shin, Natsumi., Kawaguchi, Yoshiaki., Fujiwara, Akiyori., Katayama, Kohtaro., Sato, Sotaro., Hotta, Hiroki., Tsujino, Yoshio., Mochizuki, Yuji, “Development and evaluation of innovative new amino-acid-like compounds that improve hair frizz and curl retention by bioconjugation with hair tissue.” (2024)

## 6-2 学会発表

- [1] 田淵日奈子, 佐藤聡太郎, 堀田弘樹, 辻野義雄, 生田義倫, 田中良宣, “有機酸-アミン複合体を用いた新規縮毛矯正剤の開発”, 日本化学会第 102 春季年会 (2022) (オンライン、2022.3.23-26) P2-1pm-47
- [2] 田淵日奈子, 片山耕太郎, 佐藤聡太郎, 松本健嗣, 堀田弘樹, 辻野義雄, 田中良宣, 関口博史, 井上真理, 村田長嗣, “2- (2-アミノエチルチオ) コハク酸の毛髪に対する作用”, 第 13 回毛髪科学技術者協会「毛髪科学研究発表会」(東京ガーデンパレス、2023.2.15)
- [3] 佐藤 聡太郎、田淵 日奈子、松本 健嗣、関口 博史、堀田 弘樹、辻野 義雄  
“新規縮毛矯正物質による毛髪内部構造の変化” 第 83 回分析化学討論会 [A1107] (2023)
- [4] 松本 健嗣、佐藤 聡太郎、田淵 日奈子、渡邊 泰之、松浦 吉晃、伊藤 慎吾、辻野 義雄、堀田 弘樹 “新規化粧品素材「グアニルシステイン」の基礎物性” [P2018] (2023)
- [5] 田淵日奈子, 片山耕太郎, 佐藤聡太郎, 松本健嗣, 堀田弘樹, 辻野義雄, 田中良宣, 関口博史, 井上真理, 村田長嗣, “有機酸-アミン複合体を用いた縮毛矯正とその毛髪の物性評価法に関する研究”, 日本分析化学会第 72 年会 (熊本城ホール、2023.9.13-15) 3A4-009
- [6] 佐藤 聡太郎、片山耕太郎、 田淵日奈子、山田杏樹、池内亮太、宮本紘幸、松本健嗣、堀田 弘樹、辻野 義雄 “毛髪に関わる分析化学” 日本分析化学会近畿支部創設 70 周年記念式典
- [7] 佐藤聡太郎、宮本紘幸、 堀田弘樹、 生田義倫、 辻野義雄  
「新規アミノ酸化合物を用いた毛髪のブリーチに伴うダメージの軽減」化粧品学会、(2024)
- [8] Sato, Sotaro, Katayama, Kohtaro, Hotta Hiroki, Takagi, Masahiro; Tsujino, Yoshio  
The 34th IFSCC (International Federation of Societies of Cosmetic Chemists)  
Congress, Iguas Brazil, “A Novel method for damage mitigation during hair bleaching by using the amino acid derivative” (2024)
- [9] Yoshiaki, Kawaguchi., Sotaro, Sato., Shota, Inoue., Kyoko, Takahashi., Yuji, Mochizuki., Akiyori, Fujiwara., Hiroki, Hotta., Yoshio, Tsujino., The 34th IFSCC (International Federation of Societies of Cosmetic Chemists) Congress, Iguas Brazil, “Beyond Straightening novel amino-acid-like compounds as a Groundbreaking Ingredient in Modern Hair Relaxer” (2024)

[10] Inoue, Shota., Shin, Natsumi., Kawaguchi, Yoshiaki., Fujiwara, Akiyori., Katayama, Kohtaro., Sato, Sotaro., Hotta, Hiroki., Tsujino, Yoshio., Mochizuki, Yuji., “Development and evaluation of innovative new amino-acid-like compounds that improve hair frizz and curl retention by bioconjugation with hair tissue.” (2024)

[11] Sato, Sotaro., Katayama Kohtaro., Hotta Hiroki., Takagi, Masahiro., Tsujino, Yoshio., “A Novel method for damage mitigation during hair bleaching by using the amino acid derivative”, IFSCC 報告会 第2回 日本化粧品技術者会 学術大会 (2024)

# 付録 マイクロバブルの頭髪洗淨への利用

## <要約>

マイクロバブル (MB) とは、直径数十～百  $\mu\text{m}$  の気泡を指す。MB はその小ささに起因する様々な特性を持ち、工学・医療・環境など広い分野に応用が期待され、近年活発に研究が行われている。MB の特徴の一つとして洗淨能力がある。本研究では、MB の毛髪洗淨への応用を目指し実験を行った。ジアミン色素による染毛試験において、染毛に関与しなかった余分な色素が MB を含む水により効率的に洗い流されることが示され、染毛性を損なうことなくタオル等への色移りが抑制されることを示した。これは MB が多く含まれる水は、通常の水と比べて毛束に対する浸透性が向上するためであると、毛束を用いた浸透性評価により明らかにした。一方で、毛髪内への水の浸透、すなわち毛髪の膨潤は抑えられる結果を示し、毛髪へのダメージを抑制できることも示唆した。単位体積中の気泡の表面積が大きいほど、これらの効果が大きいことが示され、MB の効果が示された。

## 1. 緒言

マイクロバブル(以下 MB)とは、直径数十～百  $\mu\text{m}$  の気泡を指す。MB は普段の生活で見られる一般的な気泡に比べて非常に小さく、その小ささに起因する様々な特性を持つため、工学・医療・環境など様々な分野に応用が期待されている [1-4]。カキの養殖において、MB を用いて十分な酸素を供給することで、赤潮による甚大な被害を防いだことは、MB の有効性をアピールする効果的な事例となった [5]。近年その応用研究が益々活発に行われている。MB の重要な特長の一つとして洗淨能力の高さが挙げられる。工業製品の製造プロセスにおける配管洗淨工程における油汚れの除去 [6]、人の皮膚表面に残留した界面活性剤の除去などに効果を発揮すること [7] などが報告されている。これらは有機物などの汚れを、気泡表面に吸着させることで除去できると考えられており、洗淨剤として用いられる有機溶媒や界面活性剤を用いないか、または極めて減量することができる技術である [8]。水と空気からなり毒性がないことから、環境負荷が低減できるとともに作業環境の向上にもつながる。まさに SDGs (Sustainable Development Goals) 達成のために重要な技術である。

MB を発生させる装置は現在多く開発されており、様々な発生原理が存在する。加圧溶解型の発生法では、水中に 3-4 気圧程度に加圧した空気を混入・溶解させた後、急激に減圧することによって過飽和となった空気が発泡し、マイクロバブルとなり放出される [9]。また、気液を高速に旋回させたり、気液流路内に微細孔などの障害物を設けたりすることで気泡をせん断、微小化させて水中に分散させる方式も多く用いられ [10]、近年シャワーヘッドに組み込まれ市販されているものも多く見られる。これらは直径 1  $\mu\text{m}$  以下のウルトラファインバブル (UFB) を比較的多く含んでいることが特徴である。

本研究では、加圧溶解と旋回・せん断の二方式で MB を生成する装置 (日東精工社製 BUBLISS®) を使用し、その毛髪洗淨への応用を行った。この方法は単位体積当たりの MB

の生成量が、他の方式に比べて多いことが期待できる。これを用いて染色した毛髪に対する洗浄能力の評価、毛束への浸透性、毛髪直径の変化の評価を行った。

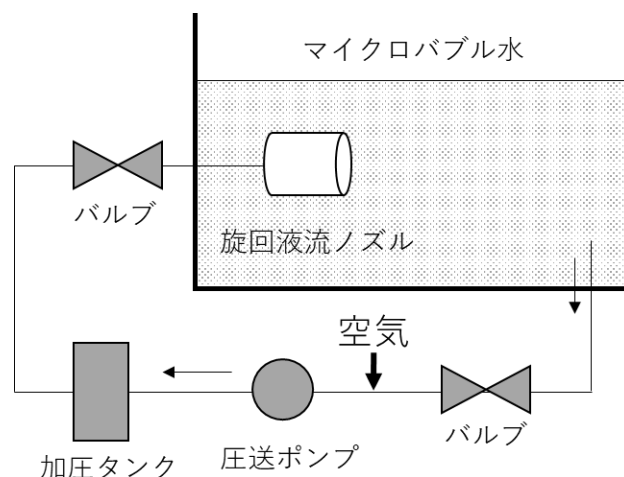


Figure 1. Flow chart of microbubble generator

## 2. 実験

### 2.1. 試料

試料には、スタッフス社より購入した白髪毛、人のブリーチ毛、人毛黒髪を用い、それぞれ 1.0 g の重量に揃えた毛束を実験に使用した。各毛束は事前に 5% ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液にて洗浄し、ドライヤーで乾燥させた。染料には p-フェニレンジアミン (富士フィルム和光純薬社製)、および過酸化水素水 5% 水溶液 (富士フィルム和光純薬社製を希釈した) を使用した。実験には全てイオン交換水 (以下、水と表記する) を用いた。

### 2.2. マイクロバブル発生装置

本研究では、BUBLISS<sup>®</sup>によりイオン交換水中に生成させた MB の効果を評価した。この装置のフローを Figure 1 に示す。圧送ポンプにより水と気体を圧送し、加圧タンク内で水に気体を溶け込ませて気体が過飽和な水を生成させる。本装置においては加圧タンクの内部構造を工夫することにより、比較的低压でも大量の気体を効率よく溶解させることが可能である。本研究では、給水圧 0.3 MPa に固定して、以下すべての実験を行った。巡回液流ノズルで、水の圧力が急激に下がることで過飽和となった空気が気体になり、水中に微細な気泡が発生する。この気泡の混じった水を巡回ノズルでせん断することで MB を大量に含んだ水を生成する。より大きな径の気泡も生成するが、巡回ノズルで、これらがせん断され、多量の MB を発生させることができる。気泡により水が白濁することから MB の均

一な生成が目視にて確認できる。以下の実験は MB が十分均一に発生している状態で行った。比較のため、現在市場で出回っている UFB を発生させると謳われているシャワーヘッドを 4 種類使用した。

### 2.3. 粒径測定実験

MB の粒径分布や、密度測定には、ベックマンコールター社製精密粒度分布測定装置 Multisizer 4 を使用した。また UFB については、ナノ粒子解析システム NanoSight (日本カンタム・デザイン社製) を使用して各試料水中の粒径分布、密度を測定した。

### 2.4. 色移り評価

1 g の白髪毛束に 3 g の 0.5wt% の *p*-フェニレンジアミン溶液、同量の 5% 過酸化水素水を混合し、湿度 55%、温度 30 度に設定した恒温恒湿槽 (東京理化工機社製 KCL-2000A) に 20 分間入れ染色した。染色後の毛髪を、各 MB を含む試料水を入れた 100 mL ビーカー内で 1 分間浸漬、軽くタオルドライしてからろ紙上に置いた。1 日後ろ紙を写真撮影し、その色移りを画像解析により評価した。また毛髪を浸漬した水中に溶出した染料濃度は、紫外可視吸収スペクトル測定 (日本分光社製 V-650 を使用) により、洗浄の 1 日後に測定した。毛髪の色度合いは、積分球を用いた紫外可視反射スペクトル測定を用いて評価した。

### 2.5. 毛束に対する浸透性の評価

ブリーチした人毛束を用いて実験を行った。各試料水に 10、20、30 秒間浸漬し、引き上げてから 10 秒待ったときの重量を測定し、浸漬前後での重量差を計算した ( $n = 10$ )。

### 2.6. 毛髪直径測定

本測定は、人毛黒髪を用い、デジタルマイクロスコープ (キーエンス社製 VHX-8000) により観察した。各試料水に 5 分浸漬させ、再度毛髪直径を測定し、その差を調べた。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 粒径分布測定

Figure 2 に BUBLISS® により調製した水の MB 領域での粒径分布測定結果を示す。30  $\mu\text{m}$  ~ 40  $\mu\text{m}$  付近にピークが見られ、平均直径は 27.0  $\mu\text{m}$ 、中央値 (メジアン) は 26.9  $\mu\text{m}$ 、最頻値 (モード) は 31.0  $\mu\text{m}$  であった。また、1 mL あたりの密度は  $1.0 \times 10^5$  個と測定された。BUBLISS® ほか各社シャワーヘッドを用いて調製した水について、同様に気泡の粒度分布測定を行い、各 3 回の繰り返し測定により平均値を求め、Table 1 にまとめた。気泡の密度とその粒径分布、各直径における気泡表面積を基に、水 1 mL あたりの気泡表面積を計算した。BUBLISS® は、MB の割合が非常に高く、A-D 社のシャワーヘッドでは UFB が比較的多く発生することが示された。BUBLISS® は 1 桁以上大きな気泡表面積を示した。また

気泡の直径データから気泡の上昇速度  $u$ 、気泡内圧力  $\Delta p$  を計算した (Table 2)。上昇速度及び気泡内圧力はそれぞれ、stokes の法則 (1)、young-laplace の式 (2) に従うことが知られている [11]。

$$u = gD^2 / 18\nu \quad (1)$$

$$\Delta p = 4\sigma / d \quad (2)$$

ここでは  $g$  は重力加速度、 $d$  は気泡直径、 $\nu$  は動的粘性係数、 $\sigma$  は水の表面張力である。上昇速度は BUBLISS® と比較すると他社シャワーヘッドは非常に遅い結果となった。MB が UFB と比較して消滅するまでの寿命が短く、数分程度でほぼ消滅することが理解できる。また、気泡内圧力は UFB の方が高い結果となった。さらに、気泡内圧力、上昇速度から液側物質移動係数  $k_L$  を計算した。 $k_L$  は以下の式 (3) で表される [11]。

$$k_L = D_L/d \left[ 1 + \left( 1 + \frac{du}{D_L} \right) \right]^{1/3} \quad (3)$$

ここで、 $D_L$  は水中の拡散係数である。UFB は移動係数が高くなった。気泡内圧力が高いことは水中に溶存している空気の体積総量が大いことを示している。

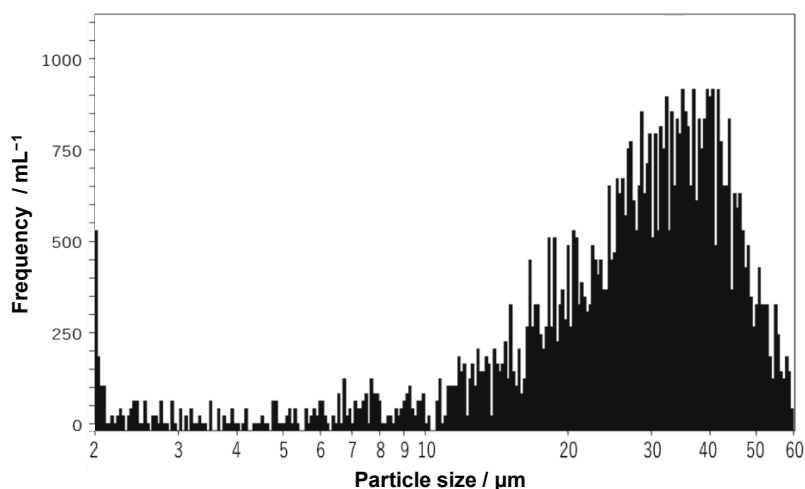


Figure 2. Particle size distribution of water prepared by BUBLISS®

Table 1. The results of particle size distribution measurement for MB and UFB water

		BUBLISS®	Company A	Company B	Company C	Company D	
MB	Particle size / $\mu\text{m}$	Average	27.0	13.4	18.5	8.9	15.4
		Median	26.9	3.2	11.1	2.4	4.0
		Mode	31.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	Bubble density / $\text{mL}^{-1}$	$1.0 \times 10^5$	699	647	151	615	
UFB	Particle size / $\text{nm}$	Average	136	110	113	130	102
		Median	111	95	95	98	80
		Mode	86	82	85	71	72
	Bubble density / $\text{mL}^{-1}$	$2.0 \times 10^6$	$4.0 \times 10^8$	$3.4 \times 10^8$	$1.6 \times 10^7$	$3.0 \times 10^8$	
Bubble Surface area / $\text{mm}^2 \text{mL}^{-1}$		310	13	17	1.6	7.7	

Table 2. Rising speed ( $u$ ), internal pressure ( $\Delta p$ ), and mass transfer coefficient ( $k_L$ ) of bubbles

	BUBLISS®	Company A	Company B	Company C	Company D
Rising speed (cm/min)	2.09	$3.47 \times 10^{-5}$	$3.66 \times 10^{-5}$	$4.85 \times 10^{-5}$	$2.98 \times 10^{-5}$
Bubble pressure (Mpa)	0.108	2.06	2.59	2.26	2.87
Mass transfer coefficient (m/s)	$2.1 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-2}$	$5.6 \times 10^{-2}$

### 3.2. 洗髪能力の評価

p-フェニレンジアミンによる染色を行った後、普通の水（対照実験）および BUBLISS®ほか各シャワーヘッドで洗浄し、軽くタオルドライしたあと、ろ紙に乗せて一日経ったあとのろ紙の写真を撮影した。その結果を Figure 3 に示す。写真はグレースケールで示している。写真の輝度分布をヒストグラムにしたものをそれぞれの写真の下に示した。ここから得られた輝度平均値を Table 3 に示している。輝度平均値が対照実験（イオン交換水による洗浄）では 167 であったのに対して、各試料水ではより高い輝度平均値を示している。輝度値が大きいほど“白色”に近い、すなわち試料水での洗浄により余分な染料がより多く洗い流されたことで、ろ紙への色移りが少なくなったことを示している。一般的によく言われる染毛後のタオルや枕、衣類などへの色移りがより軽減されることを表している。BUBLISS®が最も輝度平均値が大きく、最も洗浄効果が高いことを示している。先ほどの物質移動係数の結果から考えると、気泡の移動の速さや空気の溶解量が洗浄に効果を示しているのではなく、気泡の総表面積による寄与が大きいと考えられる。

さらに洗浄後の洗浄水の紫外可視吸収スペクトルを測定した（Figure 4）。このときスペクトルとして観察されているのは、毛髪の色移りに関与しなかった“余分な”フェニレンジアミン重合体である。洗浄水の吸光度は BUBLISS®が最も大きく、洗浄時により多くの染料が洗い流されていることが示された。520 nm での吸光度を Table 3 にまとめた。ろ紙への色移り実験で得られた輝度平均値の順番とおおよそ一致した。洗浄時に多くの余分な染料が洗い流されたために、ろ紙への色素移りが減少したことが示された。

以上のように、気泡により染毛時の染料を多く洗い流せることが示されたが、それにより染色が不十分になる懸念がある。その確認のため、染毛した毛髪試料の紫外可視反射スペクトル測定を行い、染毛度合いを評価した。Figure 5 にその結果を示す。縦軸は反射率(%R)を示している。全て反射率 2%程度と非常に濃く染色されていることが分かる。多少の差があるように見えるが、毛髪を目視しても区別できない程度の差であり、測定誤差を加味するとほぼ変わらない結果であった。このとき得られた明るさを表す L 値を Table 3 に示した。L 値もほぼ変わらない値であった。また、青色染料 Basic Blue 99 でも染まりを評価したところ、同様に MB を含む水と普通の水とで変化がない結果となった。以上から気泡を含んでいても、染毛度合には影響がなく、毛髪表面に残留している余分な染料を洗い流す効果があることが分かった。

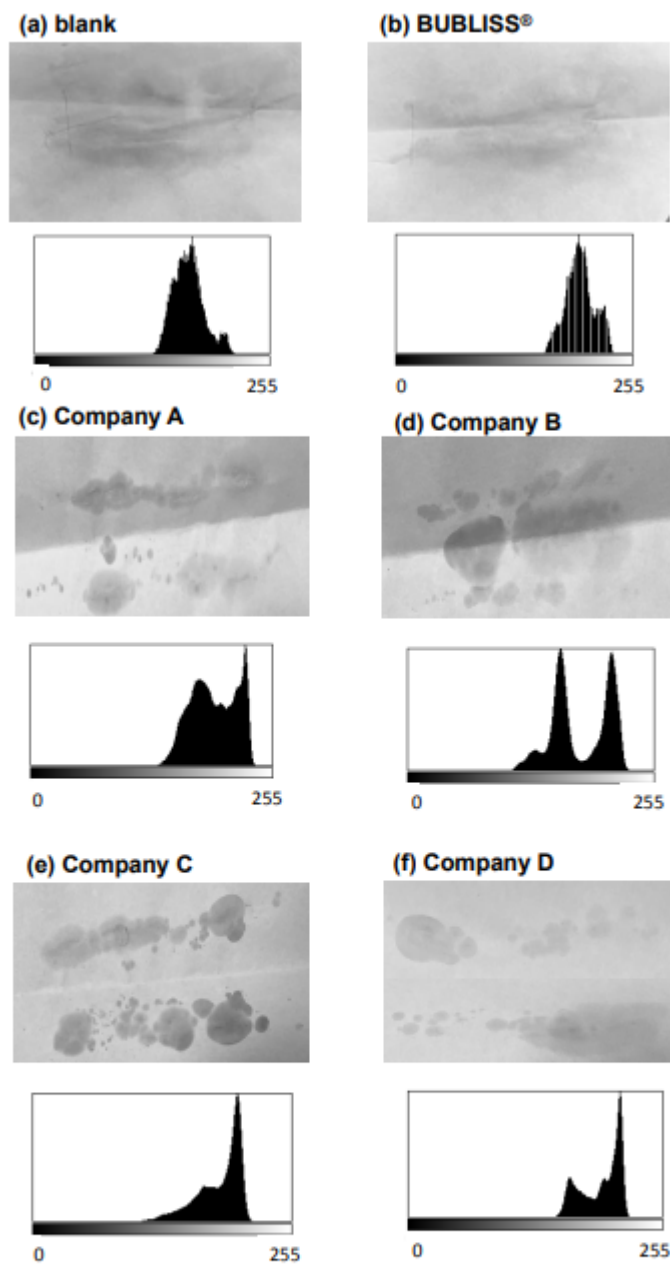


Figure 3. Results of color transfer experiment. The photographs (gray scale) show the dye remaining on the filter paper one day after each water wash. Histograms of luminance distribution are shown below each photograph.

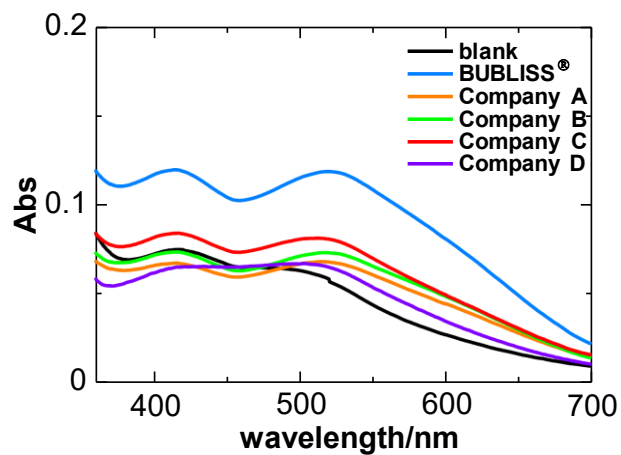


Figure 4. UV-visible absorption spectrum of wash water obtained during *p*-phenylenediamine staining.

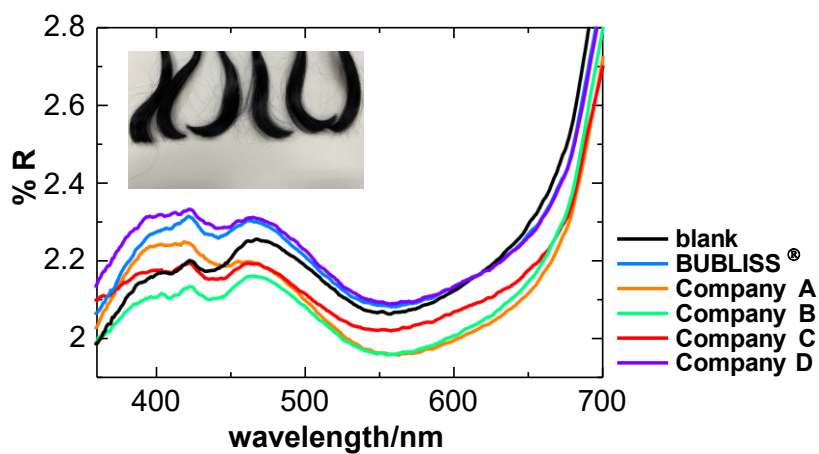


Figure 5. UV-visible reflectance spectra of *p*-phenylenediamine dyed hair. A photograph of hair bundles is shown in the inset. From left to right; blank, BUBLISS®, company A, company B, company C, company D.

Table 3. Results of washing test after *p*-phenylenediamine staining

	対照実験	BUBLISS®	Company A	Company B	Company C	Company D
Luminance average	167	199	193	176	183	193
Absorbance (520 nm)	0.058	0.118	0.080	0.067	0.072	0.064
L-value	13.87	12.96	13.70	13.47	14.78	11.94

### 3.3. 毛束への浸透性評価

毛束を気泡を含む各試料水中に一定秒数だけ浸漬させ、その前後の毛束の重量変化を測定した。Figure 6 に BUBLISS®の水、または普通の水に毛束を 10, 20, 30 秒間浸した際の重量変化（単位：g）を示す。気泡を含んだ水に浸漬した毛束は、blank に比べて 10%程度吸水量が多く、この差は有意水準 5%で有意であった。毛束に対して試料水がより浸透していることがわかる。目視においても普通の水では、毛束の表面で水がはじかれる傾向があるのに対して、MB 水では毛束内に浸透していく様子が確認できた。MB の存在により水の表面張力が減少し、毛束への浸透性が向上したと推察された。浸漬時間を 20 秒、30 秒と長くすると、blank においても毛束内に浸透していくため、サンプル間の重量の差は小さくなっていった。各社シャワーヘッドを用いて同様の実験を行った。blank との差が最も大きい浸漬時間 10 秒で行った。その結果を Figure 7 に示す。BUBLISS®のみ吸水量が多く、他のシャワーヘッドは blank の値とほとんど変わらない結果となった。比較的エラーバーが大きいものの、BUBLISS®のみ有意水準 5%で有意に大きい値を示した。このように BUBLISS®は毛束に浸透しやすいため、その結果、毛髪表面染料のローリングアップ（汚れが被洗浄物からはがれて水の中に浮き上がる現象）も促進されたため、3.2.節のような高い洗浄効果が得られたと考えられる。

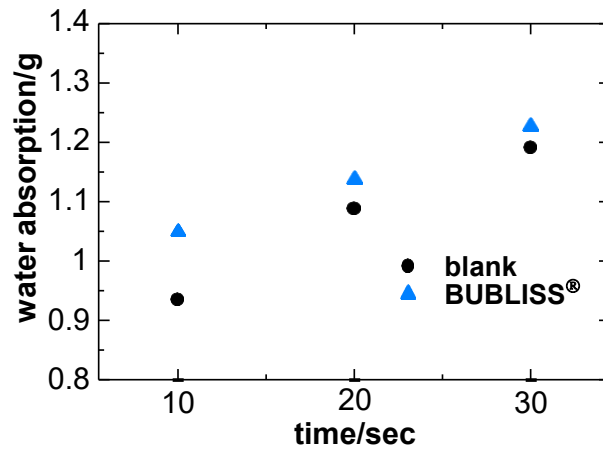


Figure 6. Evaluation of water penetration into hair bundle.

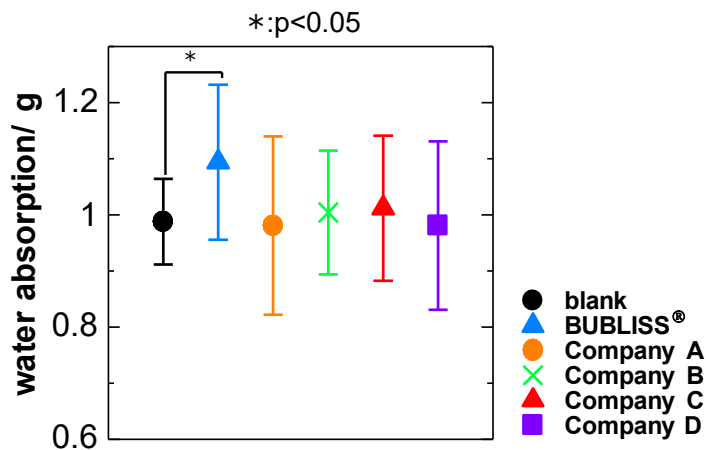


Figure 7. Evaluation of water permeability of each sample into hair bundles

### 3.4. 毛髪直径の測定

試料水中に5分間浸漬したときの毛髪直径の変化率を測定した。その結果を Figure 8 に示す。健全毛について、普通の水 (blank) に浸漬すると、浸漬前後の直径変化率が  $13.13 \pm 1.9\%$  であった。一般的に毛髪の直径は水に浸漬することで 10~12% 増加するとされている [12]。対して、BUBLISS® 水中に浸漬した場合は、 $5.1 \pm 3.6\%$  となりその膨張が極めて抑えられていた。また同じ実験をブリーチ毛で行ったところ、blank では  $22.2 \pm 4.9\%$  の直径変化が観察されたが、BUBLISS® 水に浸漬した場合は  $5.4 \pm 3.0\%$  であった。以上の結果が

ら、BUBLISS®水に浸漬した毛髪は、吸水による膨潤が抑えられていると考えられる。これは毛髪表面にMBが吸着し、水に接触する面積が小さくなったためであると考えられる。毛髪表面に気泡が付着する様子が観察されている。各試料水についてblankよりも膨潤が抑えられていることが分かるが、BUBLISS®がもっとも膨潤率が低く、有意水準1%で有意と判断された。C ≈ D < B < A < blankの順で膨潤率が高くなった。気泡表面積や気泡密度の順番と一致はしないが、MB及びUFBを含んだ水によって膨潤が抑えられることがわかった。毛髪は膨潤によりダメージを受けやすくなるが、MBを含む水での洗髪ではそのダメージを軽減できるものと期待される。

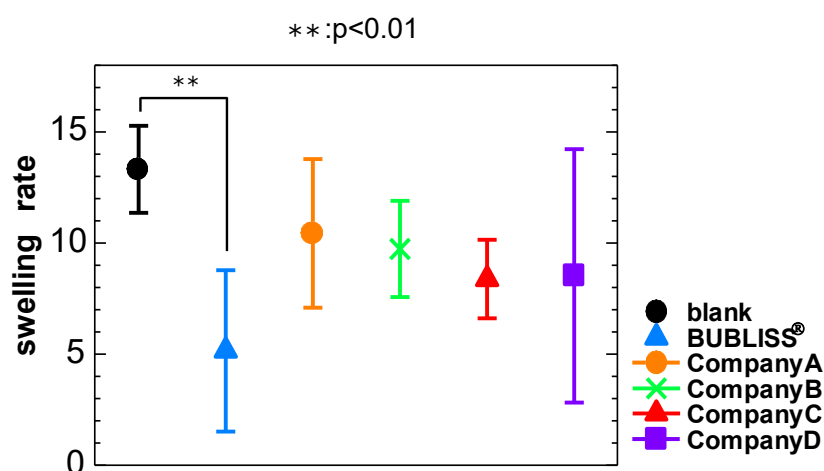


Figure 8 . Swelling rate of healthy hair when immersed in each sample water

#### 4. 結論

MB、UFBを含む水の毛髪洗浄に対する作用を研究した。気泡を含む試料水を洗髪に用いることによって、洗浄能力が向上し、毛髪の染まりを変えずに未反応の染料を落とし、タオル等への色移りを抑える効果が確認できた。毛髪の洗浄能力の向上は、毛束に対する試料水の浸透しやすさからも説明できた。気泡が毛髪表面に付着し、それに伴い毛束内部に浸透しやすくなっていると考えられる。このように毛髪に対して気泡が作用し、気泡表面に染料等の有機物が吸着し洗浄効果が向上したと考えている。また一方で、毛髪一本一本については、気泡が付着することで水の浸み込みによる膨潤が抑えられていることが分かった。これらの作用は、試料水中に含まれる気泡の総表面積に強く依存していると考えられ、BUBLISS®がもっとも単位体積当たりの気泡表面積が大きいことから、すべての実験でこれと矛盾しない結果を得た。しかし、それ以外のUFBをより多く含む試料水による洗浄効果は、単純に今回概算した気泡表面積のみでは説明ができなかった。一方で、気泡表面が帯電していることがよく知られており [13]、さらに気泡の圧壊に伴い酸素ラジカル類が生成す

ることも報告されている [14,15]。静電引力による気泡表面への化学吸着、化学的な相互作用による有機物の分解の効果も影響していると考えられる。これらは洗浄対象とする化学物質にも依存すると考えられるため、今後より詳細な検討が必要であると考えている。

## 5. 謝辞

MB、UFB の粒度分布測定についてご協力いただいた、神戸大学大学院工学研究科の松山秀人教授、松岡淳助教にはこの場をお借りしてお礼申し上げます。

## 6. 引用文献

- [1] 柘植秀樹. 「マイクロバブル・ナノバブルの基礎」*日本海水学会誌*, 64(1), p.4–10 (2010).
- [2] 寺坂宏一. 「多岐にわたる分野へのマイクロバブル応用技術」*オレオサイエンス*, 10(9), p.323–328 (2010).
- [3] 立花克郎. 「マイクロバブルの治療応用」*生体医工学*, 43(2), p.211–215 (2005).
- [4] 道奥康治. 「閉鎖性陸水域における環境負荷軽減のためのマイクロバブル技術」*日本海水学会誌*, 64(1), p.24–30 (2010).
- [5] 大成博文, 前田邦男, 松尾克美, 山原康嗣, 渡辺勝利, 石川並木. 「マイクロバブル技術によるカキ養殖効果」*水工学論文集*, 46, p.1163–1168 (2002).
- [6] 阿久澤博之, 天谷賢児, 船津賢人, 高草木文雄, 田部井勝稲, 野田佳久. 「マイクロバブル流による円管内壁の洗浄効果に関する研究」*混相流*, 24(4), p.454–461 (2010).
- [7] 藤本明弘, 服部香名子, 大矢勝. 「マイクロバブル含有シャワーによる皮膚表面に吸着した界面活性剤の除去性」*日本家政学会誌*, 67(9), p.491–496 (2016).
- [8] N. Jin, F. Zhang, Y. Cui, L. Sun, H. Gao, Z. Pu, W. Yang. "Environment-friendly surface cleaning using micro-nano bubbles". *Particuology*, 66, p.1–9 (2022).
- [9] 青木克巳, 加藤克紀, 奥津俊哉, 篠原尚也. 「ファインバブル生成の基本原理と生成装置の特性」*設計工学*, 52(5), p.275–285 (2017).
- [10] 長谷川裕晃, 正木康寛, 松内一雄, 吉田勇介. 「スリットを有する流路によるマイクロバブルの発生」*日本機械学会論文集(B編)*, 72(721), p.2242–2248 (2006).
- [11] 柘植秀樹. 「マイクロバブル・ナノバブルの最新技術 1」, シーエムシー出版, p319 (2007).
- [12] 井上哲男. 「毛髪科学と診断」, 薬事日報社, p.128 (1998).
- [13] M. Takahashi. "ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface". *J. Phys. Chem. B*, 109(46), p.21858–21864 (2005).
- [14] 高橋正好. 「マイクロバブルを利用した排水処理技術」*日本海水学会誌*, 64(1), p.19–23 (2010).
- [15] M. Takahashi, K. Chiba, P. Li. "Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus". *J. Phys. Chem. B*, 111(6), p.1343–1347 (2007)

## 謝辞

本研究は、次世代研究者挑戦的研究プログラムに多大なご支援を頂きました。感謝を申し上げます。さらに様々な方にご協力を頂いたことを感謝いたします。指導教官である堀田先生には学部生の時から、6年間大変お世話になりました。先生のもとでの研究生活は私の中で、かけがえのないものです。丁寧なご指導いただいたこと感謝いたします。辻野先生は、私が修士1年からこのテーマをはじめ、毛髪や化粧品に関して何もわからないところから、一つ一つ丁寧にご指導いただきました。感謝いたします。科学技術イノベーション研究科の研究員である松本さんは、実験の指導及び、研究者としての心構えを教わりました。感謝いたします。人間発達環境学研究科の井上先生、村田様には機器の使用方や解析方法について一から丁寧に教えて頂きました。また快適に実験できるような環境を整えて下さりありがとうございました。Spring-8では関口様に一から丁寧に使用方法を教えていただき、解析においても的確なアドバイスをいただきました。感謝いたします。東京都立産業技術センターの皆様には、快く出迎えていただき実験を行うことができました。感謝いたします。研究室のメンバーおよび昨年度卒業の田淵さん、山田さん、葛保さん、用正さん、普段から明るい雰囲気楽しくラボに行くことができました。感謝いたします。私生活では、普段から変わらず接してくれた私の友人たちに感謝します。最後に私の決断を尊重し、最後まで支えてくれた私の両親に感謝いたします。