

## ブリーチ毛髪における水吸着特性と繊維力学物性との相関 Relationships between water adsorption characteristics and mechanical properties in bleached human hair

鈴木 和之, 武田 基希, 安富 諒, 小林 翔, 渡邊 紘介, 伊藤 廉  
Kazuyuki Suzuta, Motoki Takeda, Ryo Adomi, Syo Kobayashi, Kosuke Watanabe, Len Ito

株式会社ミルボン  
Milbon Co. Ltd.,

本研究では、毛髪繊維の力学測定と赤外分光法によって、ブリーチ処理による力学物性の変化と毛髪内部の水分子の吸着状態の変化を調べ、これらの関連性について検証した。その結果、ブリーチ処理によって毛髪繊維のヤング率が上昇するとともに、毛髪内部の結合水量の減少が示唆された。このことから、毛髪内部に存在する結合水が繊維の力学物性に寄与している可能性が考えられた。

**キーワード：** 毛髪、ヤング率、赤外分光法、結合水

### 背景と研究目的：

毛髪に対するブリーチ施術は、化粧品業界で最も広く使用されている技術の1つである。この技術では、髪の色を明るくするために過酸化水素を用いて毛髪内のメラニン色素を酸化脱色する。しかし、過酸化水素は、毛髪を構成するタンパク質に対しても酸化作用を及ぼし、ジスルフィド結合を切断してシステイン残基をシステイン酸に変換する[1]。我々はこれまで、毛髪のブリーチによるシステイン酸の生成挙動を速度論的に分析して報告してきた[2,3]。一方で、毛髪に対するブリーチ処理によって毛髪繊維の粘弾性や力的特性が変化することも知られている[4]。ブリーチによる物性の変化は、消費者に「ダメージを受けた」と感じられる髪の質感の低下を引き起こすと考えられている。

毛髪をはじめとするケラチン繊維は、水分子の吸着量や吸着状態によって力学物性が変化することが一般的に知られている[5]。我々はこれまで、毛髪表面のキューティクル細胞間に存在する細胞膜複合体(CMC)の積層構造を $\mu$ -SAXS (BL24XU)にて解析し、ブリーチ処理によってCMCの積層構造が乱れるとともに、毛髪内からの水分蒸散速度が高くなることで水が失われやすくなることを報告してきた[6]。しかし、毛髪の含水率については、ブリーチ処理によって含水率が増加するという幾つかの報告があるが、このような含水率変化は前述のキューティクル CMC の変化だけでは説明できない上に、毛髪繊維の力学物性が水の吸着状態によってどのように影響を受けるのかは、十分に明らかになっていない。

そこで本研究では、BL43IRの顕微IRを用いてブリーチ毛髪のコレックスにおける水分子吸着状態を明らかにし、ブリーチ処理による繊維力学物性の変化との関連性について議論した。

### 実験：

毛髪は、過去に化学的処理を受けていない日本人女性の黒髪を用いた。ブリーチ処理は、毛髪をpH 10.5に調整された3%過酸化水素水に室温で所定の時間浸漬し、その後十分に水洗し乾燥することによって調製された。

毛髪の力学物性は、強伸度測定によって評価した。未処理およびブリーチ毛髪の試料を、20°C 50% RHで平衡化した後、10 mm/minの伸長速度で伸長した。得られた応力ひずみ曲線において、伸長初期に現れるフック領域の勾配としてヤング率を求めた。

毛髪における水分子の吸着状態については、BL43IRの赤外顕微分光法を用いて検討した。未処理およびブリーチ毛髪をマイクロトームで5  $\mu$ m厚にスライスし、この切片を用いて毛髪繊維断面を5 $\times$ 5  $\mu$ m<sup>2</sup>のアーチャサイズでマッピング測定を行った。Vyumvuhoreら[7]の報告に基づいて、結合水(3420–3245  $\text{cm}^{-1}$ )に由来する $\nu(\text{O-H})$ バンドの解析から、水分子の吸着状態を分析した。事

前に Amide I バンドで正規化を行った上で、 $3420\text{--}3245\text{ cm}^{-1}$  の範囲における  $\nu(\text{O-H})$  バンドの積分値から結合水の量を推定した。

### 結果および考察：

図 1 に、未処理毛髪 (0 min) およびブリーチ毛髪におけるヤング率を示す。ヤング率はブリーチ処理によって変化し、時間の経過とともにその値は増加する傾向があった。ブリーチ処理された髪は硬く感じると言われることがしばしばあるが、このような髪の触感の変化はヤング率の変化と相関しているように見える。ヤング率をはじめとしたケラチン繊維の力学特性の変化は、繊維の含水量と相関していることが知られている[5]。たとえば、保湿された髪は水分含有量が高く、柔らかく感じることを我々は経験的に理解している。これはおそらく、水分含有量に相関する繊維のガラス転移温度の上昇によるものとされている[8]。しかし、この研究で使用された髪の水分含有量は、ブリーチによって大幅に変化しなかった。したがって、ブリーチ処理によるヤング率の変化は、含水量によって単純に説明することはできない。

図 2 に、 $25^\circ\text{C}$  および  $30\% \text{ RH}$  で平衡化された未処理およびブリーチ毛髪切片において、 $3420\text{--}3245\text{ cm}^{-1}$  の範囲で求められた  $\nu\text{OH}$  バンド積分値に関する断面マッピング画像を示す。ブリーチ毛髪における積分値は、未処理毛髪の積分値よりも断面全体にわたって著しく低かった。この結果について、水分吸着状態との関係を捉えるために、結合水以外の成分が  $3420\text{--}3245\text{ cm}^{-1}$  の領域に及ぼす影響を評価した。 $120^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱することで完全に脱水した未処理およびブリーチ処理毛髪の切片に対して得られた  $\nu(\text{O-H})$  バンドの  $3700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  の範囲のスペクトルを図 3 に示す。ブリーチ処理により、 $3420\text{--}3245\text{ cm}^{-1}$  の吸光度が増加がみられた。これは、毛髪成分の酸化による  $\nu(\text{O-H})$  および  $\nu(\text{N-H})$  バンドの増加を示唆している。図 2 では、この領域の吸光度はブリーチによって減少したことが明白であることから、ブリーチ処理により髪の結合水の量が減少したものと考えられる。

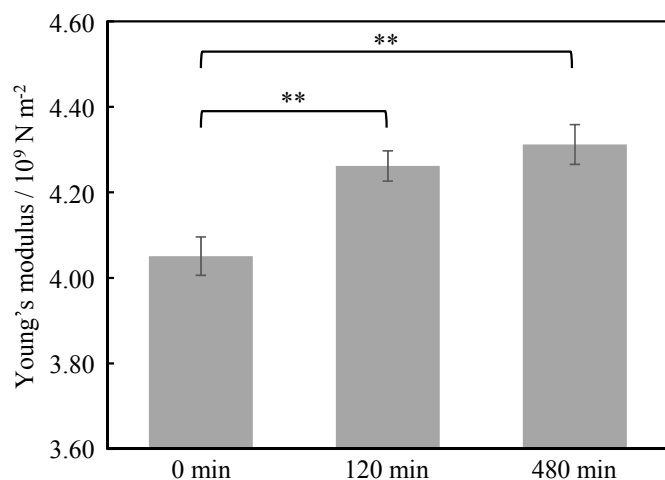


Fig. 1. ヤング率とブリーチ処理時間の関係 (N=30)。データは平均値±S.E. として示し、\*\*はスチューデントの t 検定から  $p < 0.01$  であることを示す。

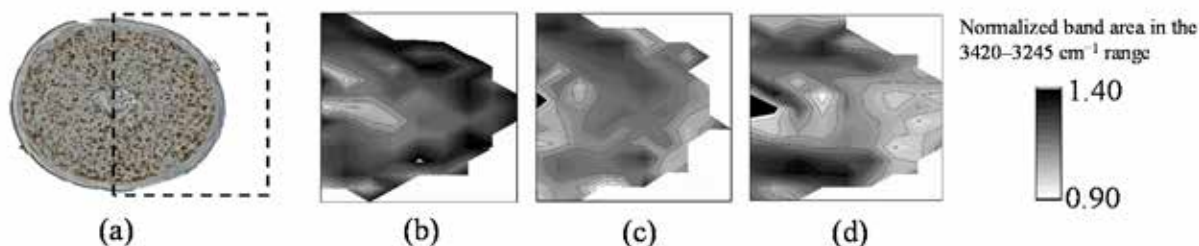


Fig. 2. 赤外吸収スペクトルの波数範囲  $3420\text{--}3245\text{ cm}^{-1}$  における積分値についての典型的なマッピングイメージ：(a) 毛髪断面のマッピング領域、(b) 未処理 (0 min)、(c) ブリーチ処理毛髪 (30 min)、(d) ブリーチ処理毛髪 (120 min)。

以上より、毛髪に対するブリーチ処理によってヤング率が上昇するとともに、毛髪内部の結合水量が減少する傾向が示唆された。このことから、毛髪内部に存在する結合水が繊維の力学物性に寄与している可能性が考えられた。

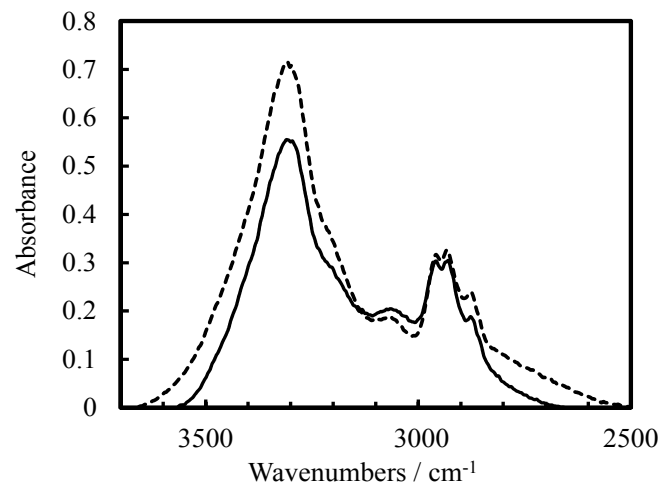


Fig. 3. 加熱脱水した毛髪切片の赤外吸収スペクトル。実線：未処理毛髪（0 min）、点線：ブリーチ処理毛髪（120 min）。

#### 今後の課題：

本測定によって、ブリーチ処理による毛髪の力学物性変化と水分子の吸着状態変化を捉えることができた。このことは、毛髪繊維の力学物性に対する水分子の寄与メカニズムについて、分子論に基づいた理解の一助になるものと考えられる。赤外分光法では結合水シグナルと同時に、Amide I, II などタンパク質に由来する吸収も得られていることから、今後、これらのシグナルをターゲットに解析を進め、タンパク質構造と結合水の関連性やブリーチ処理による変化について明らかにしていきたいと考えている。

#### 参考文献：

- [1] C.R. Robbins, "Chemical and Physical Behavior of Human Hair," 4th ed., Springer-Verlag, New York (2002).
- [2] K. Suzuta et al., *J. Fiber Sci. Technol.*, **72**, 1-8 (2016).
- [3] K. Suzuta et al., *Pept. Sci.*, **2019**, 171-172 (2020).
- [4] W.W. Edman et al., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **12**, 133-145 (1961).
- [5] J.B. Speakman, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 92-103 (1929).
- [6] 小林翔ら, 第14回 SPring-8 産業利用報告会, H-07 (2017).
- [7] R. Vyumvuhore et al., *J. Biophotonics*, **8**, 217-225 (2015).
- [8] F.J. Wortmann et al., *Text. Res. J.*, **54**, 6-8 (1984).