

## 小角 X 線散乱測定を用いたパーマネントウェーブ毛の経時での 構造変化の解析

### Analysis of Structural Change of Human Permanent Wave Hair due to Time-dependence by Small Angle X-ray Scattering Measurement

丸橋 佑基, 毛利 麻希, 橋本 和典, 秦 正勝

Yuki Marubashi, Maki Mohri, Kazunori Hashimoto, Masakatsu Hata

ホーユー株式会社  
Hoyu Co., Ltd.

パーマネントウェーブ処理をした毛髪、およびその後ウェーブをダレさせた毛髪における毛髪コルテックス内の中間径フィラメントの配列構造の変化を解析した。その結果、パーマネントウェーブ処理することで、カール外側から内側にかけて不均一な IF の配列構造へと変化していた。また、ウェーブをダレさせた毛髪では、中間径フィラメントの配列構造がさらに変化していた。よって、カール形成やウェーブのダレには中間径フィラメントの配列構造の変化が関与していることが示唆された。

**キーワード：** 毛髪、パーマネントウェーブ、ウェーブダレ、中間径フィラメント

#### 背景と研究目的：

近年、女性らしさを表現するふんわりとした髪型が流行しており、カールの大きいパーマネントウェーブ(パーマ)が主流となっている。しかしながら、カールの大きいパーマを施術すると、早くも1ヶ月後にはウェーブした毛髪形状が伸びてしまい、ウェーブがダレるという現象(ウェーブダレ)が生じてしまう。

そこで本研究では、ウェーブダレという現象で生じる毛髪の微細構造の変化を解析することを目的とした。我々は、パーマ処理におけるカール形成やその後生じるウェーブダレには毛髪コルテックス内の中間径フィラメント(IF)の配列構造の変化が関与していると考え、マイクロビーム小角 X 線散乱(SAXS)を用いて IF の配列構造の変化を解析することにした。さらには、ウェーブダレを改善する成分を処理したときの IF の配列構造の変化を併せて解析した。なお、本研究をすすめるにあたり、ウェーブダレの主要因を検討し、洗髪中に生じる毛髪への負荷の影響が大きいことがわかっている。

#### 実験：

ビューラックス社製の同一人毛を用いて、直径 70~90  $\mu\text{m}$ 、真円率 70%以上に該当する毛髪を用意した。次に、7.5%アンモニア水と 6%過酸化水素水とを混合したブリーチ剤にて 30°C で 30 分間処理した(ブリーチ毛)。さらに、ブリーチ毛を 15 mm パーマロッドに巻きつけ、6%チオグリコール酸水溶液に 30°C で 15 分間処理した。その毛髪を水洗し、7%臭素酸ナトリウム水溶液に 30°C で 15 分間処理し、その後水洗した(ブリーチ⇒パーマ毛)。上記のように作製したブリーチ⇒パーマ毛を 20 mm に切断してカール半径を測定し、カール半径が 9~20 mm に該当する毛髪を選定した。

次に、ブリーチ⇒パーマ毛を 5%ラウリル硫酸ナトリウム(SLS)溶液中に浸漬させ、SV-201N 型引張圧縮試験機(今田製作所社製)を用いて 0.1 N の負荷がかかるまで延伸して元の状態に戻す作業(荷重ストレス)を 50 回繰り返した。さらに、荷重ストレスを負荷した毛髪にウェーブダレ抑制成分として植物エキス A を 5 分間浸漬させて水洗する作業を 7 回繰り返した。

上記のようにして得られた毛髪サンプル(1 検体につき 15 本)を BL40XU にて 26°C、30%RH 下でマイクロビーム SAXS により測定した。測定条件は、X 線波長 0.083 nm(X 線エネルギー 15 keV)、カメラ長約 1612 mm、ビームサイズ直径約 5  $\mu\text{m}$ (1st ピンホール 5  $\mu\text{m}$ 、2nd ピンホール 200  $\mu\text{m}$ )、

ビームストップ直径 6 mm、露光時間 3 s とし、検出器はイメージングインテンシファイア(4 inch)と CCD カメラ(ORCA-II-ER)を用いた。なお、キャリブレーションはベヘン酸銀( $d = 5.838 \text{ nm}$ )にて行った。X 線を毛髪繊維軸に対して垂直に照射し、繊維外周部から繊維中心方向に約  $5 \mu\text{m}$  間隔で移動させ、散乱ベクトル  $S = 0.118 \text{ nm}^{-1}$  付近に生じる赤道軸方向の散乱強度プロファイルを切り出した。なお、パーマ毛はカール外側方向から測定を開始することとした。散乱強度プロファイルから Briki らの方法[1]を参考にして IF-IF 間距離を求めた。また、 $S = 0.118 \text{ nm}^{-1}$  付近における方位角方向の散乱強度プロファイルから、IF 由来ピーク半値全幅(FWHM)を求め、これを繊維軸に対する IF の配向性の指標とした。さらに、散乱ベクトル  $S = 0.149 \text{ nm}^{-1}$  付近に生じる子午線方向の散乱強度プロファイルを切り出し、子午線反射の面間隔を解析した。なお子午線反射は、毛髪を構成する IF 内部のプロトフィブリル間のずれの IF 軸方向への投影(axial stagger)とされ、 $24^\circ\text{C}$ 、 $45\%\text{RH}$  で  $6.7 \text{ nm}$  という値が報告されている[2]。

なお、統計解析は対応のない t 検定を用いて、危険率 5%未満( $P < 0.05$ )を有意差とみなして解析した。

本研究では利用申請時と実験方法を変更している。その理由として、ブリーチ⇒パーマ毛に SLS 溶液中で荷重ストレスを負荷させたときの毛髪内の IF の配列構造の変化は小さい可能性があった。そのため、1 検体あたりの N 数を増加させることで、統計解析によって有意差を見出せるような実験条件へと変更した。それにより、健常毛をパーマ処理したときの変化の測定を実施できなかった。また、水中及び空気中で荷重ストレスを負荷させたときの 2 条件にて測定を試みることを考えていたが、ウェーブダレには洗髪中に生じる毛髪への負荷の影響が大きいことが明らかになったため、SLS 溶液中にて荷重ストレスを負荷させたときの実験条件に絞って検討することとした。

### 結果および考察：

まず初めに、各処理毛におけるカール半径の変化を図 1 に示す。ブリーチ⇒パーマ毛を SLS 溶液中で荷重ストレスを負荷させることでカール半径は上昇し、SLS 溶液中で荷重ストレスを負荷させた毛髪へ植物エキス A を処理することで、カール半径は減少した。この結果より、洗髪中に生じる毛髪への負荷によりウェーブダレが生じ、植物エキス A でウェーブダレを抑制することができた。

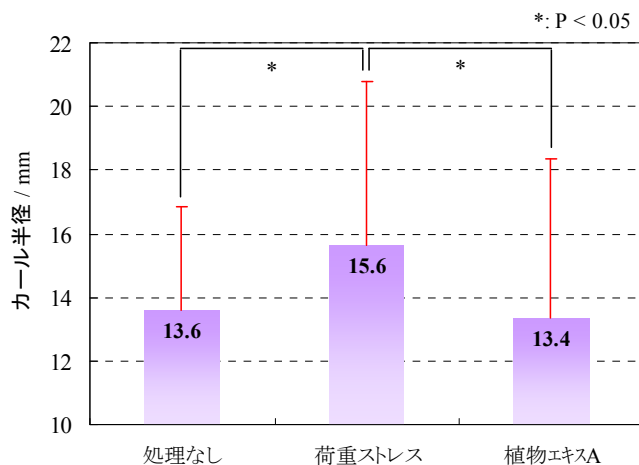
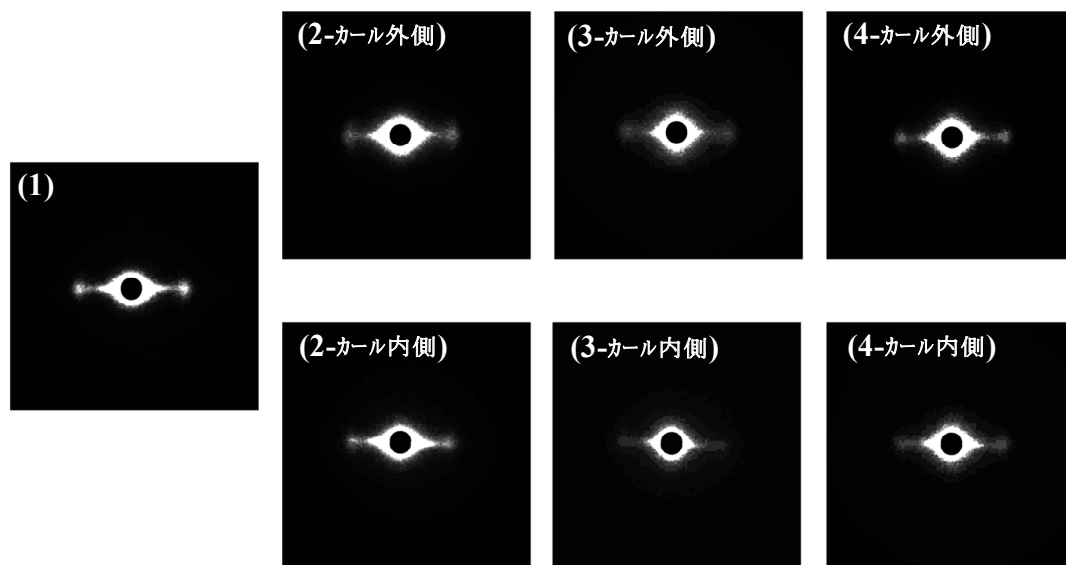


図 1. 各種処理によるカール半径の変化(N=45)

次に SAXS 測定の結果について説明する。ここで、測定位置  $L$  は毛髪の直径で規格化された値であり、 $L = 0$  がカール外側のキューティクル部位、 $L = 1$  がカール内側のキューティクル部位を示している。 $L = 0.1$  以上  $0.4$  以下の測定値をカール外側、 $L = 0.6$  以上  $0.9$  以下の測定値をカール内側とした。

SAXS により測定された典型的な二次元プロファイルを図 2 に示す。赤道軸上に IF の配列に由来する散乱ピークが強く観察され、子午線軸上に IF 内部の axial stagger の散乱ピークが弱く観察された。また、毛髪内のカール外側とカール内側では異なる二次元プロファイルが取得できた。

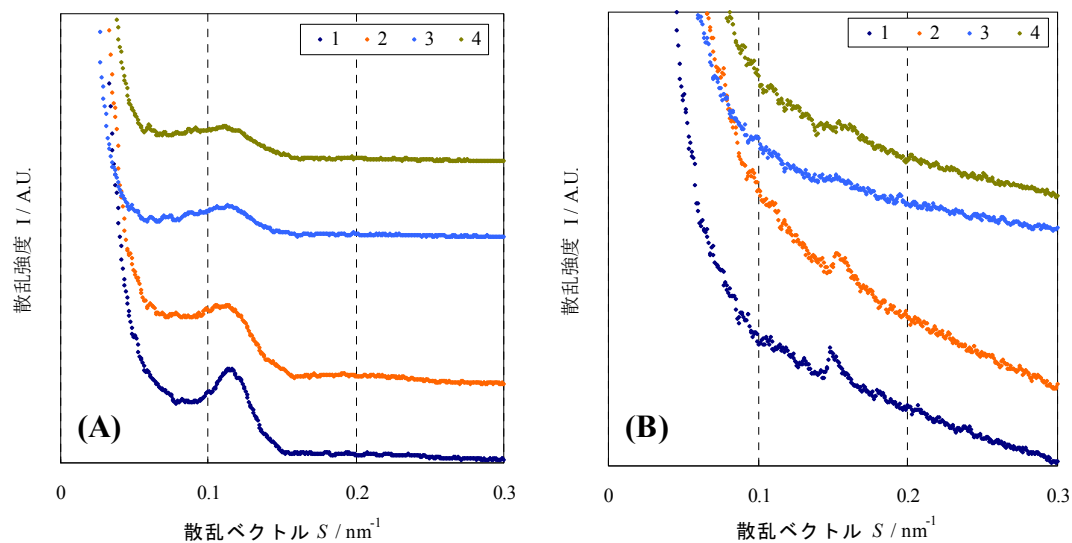


- 1: ブリーチ毛
- 2: ブリーチ⇒パーマ毛
- 3: ブリーチ⇒パーマ毛をSLS溶液中で荷重ストレスを負荷
- 4: ブリーチ⇒パーマ毛をSLS溶液中で荷重ストレスを負荷⇒植物エキスA処理

図2. 各処理毛での毛髪内のカール外側と内側での二次元プロファイルの変化

次に、毛髪内部のIFの配列構造が各処理毛での変化を調べるために、二次元プロファイルから散乱強度プロファイルを切り出した。

典型的な散乱強度プロファイルを図3に示す。種々の条件における散乱強度プロファイルと比較すると、ブリーチ毛にパーマ処理することで、赤道軸上および子午線軸上の散乱強度が低下し、その毛髪をSLS溶液中で荷重ストレスを負荷させると、さらに散乱強度が低下していた。一方、SLS溶液中で荷重ストレスを負荷させた毛髪に植物エキスAを処理しても散乱強度は改善しなかった。植物エキスAを処理することでウェーブダレを抑制した事実を鑑みると、散乱強度の変化はカール形成の主要因ではないことが考えられる。そこで、各処理を行ったときの毛髪内部のIFの配列構造に関する詳細な解析を行うこととした。



- 1: ブリーチ毛
- 2: ブリーチ⇒パーマ毛
- 3: ブリーチ⇒パーマ毛をSLS溶液中で荷重ストレスを負荷
- 4: ブリーチ⇒パーマ毛をSLS溶液中で荷重ストレスを負荷⇒植物エキスA処理

図3. (A)赤道軸上および(B)子午線軸上を切り出したときの散乱強度プロファイルの変化

ブリーチ毛をパーマ処理したときの測定位置  $L$  における IF-IF 間距離、FWHM および子午線反射の面間隔を図 4 に示す。ブリーチ毛をパーマロッドに巻きつけてパーマ処理することで、以下の 3 つの変化があった。

- IF-IF 間距離

パーマ処理により全体的に大きくなり、特にカール内側が外側よりも有意に大きくなっていた

- FWHM

パーマ処理により全体的に大きくなり、特にカール外側が内側よりも有意に大きくなっていた

- 子午線反射の面間隔

パーマ処理により全体的に小さくなり、特にカール内側が外側よりも有意に小さくなっていた

よって、パーマ処理することで毛髪内部の IF の配列構造が変化し、特にカール外側から内側にかけて不均一な IF の配列構造へと変化していた。

既に報告されているマイクロビーム SAXS による先天性のくせ毛の微小構造解析によると、くせのあるアフリカン毛やコーカシアン毛においてカール内側で IF-IF 間距離が大きく、カール外側で FWHM が大きくなっている[3]。一方、子午線反射の面間隔については、先天性のくせのあるアフリカン毛では直毛のコーカシアン毛よりも子午線反射の面間隔が大きくなり、カール外側と内側で異なる値を示すことが報告されている[4]。

本研究の結果では、先天性のくせ毛の測定結果と比較してカール外側から内側にかけての IF-IF 間距離や FWHM の変化は類似していた。一方、子午線反射の面間隔は、パーマ毛では小さくなり、くせ毛では大きくなるという逆の結果を得た。我々は直毛をパーマ処理したときの IF の配列構造に着目して研究を行ってきたが、くせ毛と同様にカール外側から内側にかけての IF の配列構造の何らかの変化がカール形成に関与している可能性が示唆された。

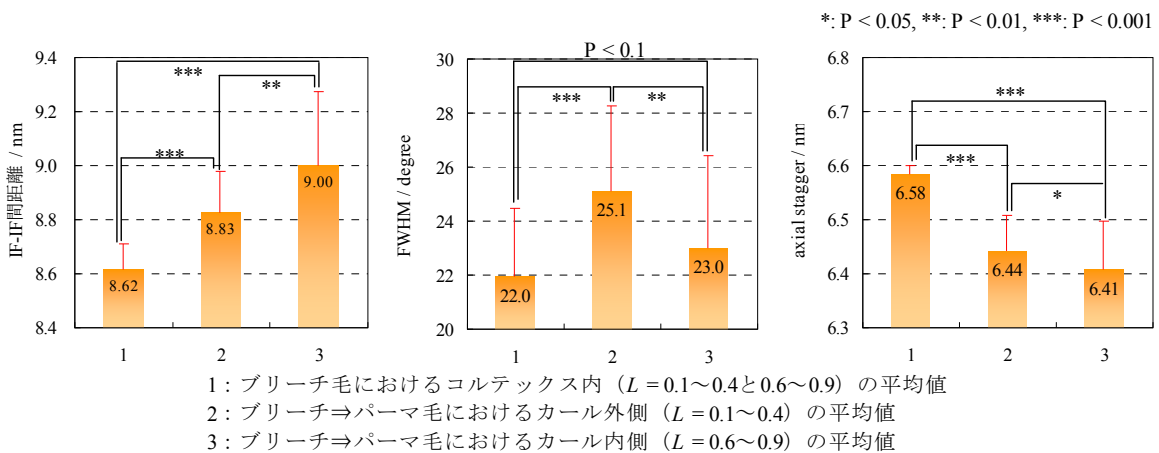


図 4. ブリーチ毛をパーマ処理したときの IF-IF 間距離、FWHM、および axial stagger の変化

次にブリーチ⇒パーマ毛へ種々処理を行ったときの IF-IF 間距離、FWHM および子午線反射の面間隔の変化を図 5 に示す。それぞれの変化は以下の通りであった。

- IF-IF 間距離

SLS 溶液中で荷重ストレスを負荷してもほとんど変化せず、その後植物エキス A を処理してもほとんど変化しなかった

- FWHM

SLS 溶液中で荷重ストレスを負荷させることでカール外側において有意に小さくなったが、その後植物エキス A を処理することで元のブリーチ⇒パーマ毛と有意な差がなくなっていた

- 子午線反射の面間隔

SLS 溶液中で荷重ストレスを負荷させることで全体的に大きくなり、その後植物エキス A を処理することで全体的に有意に小さくなっていた

パーマ毛へ種々処理を行ったときにカール半径が変化し、そのときに FWHM と子午線反射の面間隔が変化していたことを鑑みると、カール形成およびウェーブダレには FWHM と子午線反射の面間隔が寄与していることが示唆される。一方、パーマ毛に種々処理を行っても IF-IF 間距離はほ

とんど変化しなかったことから、カール形成およびウェーブダレに IF-IF 間距離が寄与している割合は低いことが示唆される。

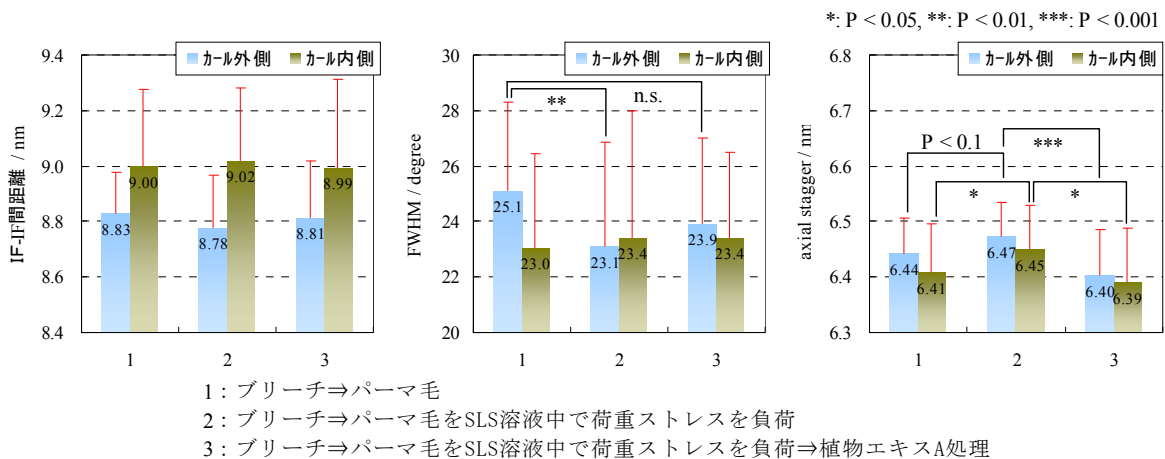


図 5. 各処理毛での毛髪内のカール外側と内側との IF-IF 間距離、FWHM、および axial stagger の変化

以上の結果をまとめると、カール形成およびウェーブダレにはカール外側から内側にかけての FWHM と子午線反射の間隔、つまり IF の配向性と IF 内部の螺旋構造の間隔の変化が寄与していることが示唆された。一方、マイクロビーム SAXS による先天性のくせ毛の微小構造解析の報告結果と照らし合わせると、パーマ毛とくせ毛では IF 内部の螺旋構造の間隔における変化が異なっていることから、パーマ毛とくせ毛でのカール形成には異なる点もある可能性が推測される。

現在、パーマ毛におけるカール形成やウェーブダレについてさらに考察するために、原子間力顕微鏡にてパーマ毛のカール外側と内側での IF やその周辺組織の弾性率の測定をすすめている。

#### 今後の課題：

パーマ毛は水中と乾燥状態とでカール半径が異なることがわかっており、この差が大きくなるのがウェーブダレとも言える。今後、水中でのパーマ毛をマイクロビーム SAXS により解析して本結果と比較することで、ウェーブダレと IF の配列構造の関連性を明らかにしていきたい。

#### 参考文献：

- [1] F. Briki et al., *Biochim. Biophys. Acta.*, **1429**, 57 (1998).
- [2] L. Kreplak et al., *Biophys. J.*, **82** (4), 2265 (2002).
- [3] Y. Kajiura et al., *J. Struct. Biol.*, **155**, 438 (2006).
- [4] P. Barbarat et al., *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Wool Textile Research Conference.*, CD publication 111H, Leeds, UK (2005).