

天然高分子の新用途開発技術に関する研究

—天然高分子の改質及び複合化による整髪剤等への利用技術—

柴山幹生、茶谷悦司、北野道雄

要 旨

環境問題から見直されている天然高分子を高度に利用する目的で、平成7年度に当センターが研究開発した高温還元抽出法で抽出したウールケラチンの製品化を図るため、その粉末化や整髪剤等への応用を検討した。その結果、安定した粉末化を行うには適切なpH調整が必要なこと、試作したケラチン粉末は、概ね化粧品原料基準外成分規格に適合することが分かった。また、毛髪の力学的物性向上に効果があること、パーマネントウェーブ処理時にケラチン処理を加えるとウェーブのセット性向上に効果があることなどが確認できた。

1. はじめに

近年、工業分野においては、生活する上で健康や快適性が得られる商品や、自然環境と調和した製品の開発が大きな研究課題となっている。こうした観点から自然に優しい天然物の利用が再び注目を集めている。天然物の利用は繊維分野では既に加工剤としてコラーゲンやシルクプロテインなどが繊維製品の機能性向上などに利用されている。さらに最近では不要となった天然繊維から天然高分子成分を抽出し、工業原料として幅広い分野で再利用する取組みが行われている。本研究では板津ら¹⁾が研究開発した羊毛繊維から高温還元抽出法にて抽出した活性状態のウールケラ

チンを整髪剤等の化粧品分野に再利用するため、その粉末化について検討を加えるとともに、化粧品原料としての品質や規格への適合性及び毛髪物性への効果などを評価した。

2. 実験方法

2-1 ケラチン抽出用試料及び薬品

ウールトップを非イオン系界面活性剤で処理した後、水道水で十分に洗浄し、熱風乾燥させ抽出用試料とした。また、抽出用の薬品は全て工業グレードの尿素、メタ重亜硫酸ナトリウム、SDS（ドデシル硫酸ナトリウム）を使用した。

2-2 ウールケラチンの抽出及び粉末化

ウールトップからのウールケラチン抽出は、板津らの高温還元抽出法に準じた図1に示す方法で行った。

粉末化の検討は、抽出溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、ヤマト科学(株)製のスプレードライヤー装置にて行った。

2-3 粉末ケラチンの品質・規格適合試験

2-3-1 形状観察

粉末ケラチンの形状は、日本電子工業(株)製の走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

2-3-2 分子量の測定

粉末ケラチンの分子量測定は日本分光工業

(株)製の液体クロマトグラフ装置を使い、高速ゲル濾過法により表1に示した条件で行った。分子量は分子量既知の標準タンパク質により作成した検量線から求めた。

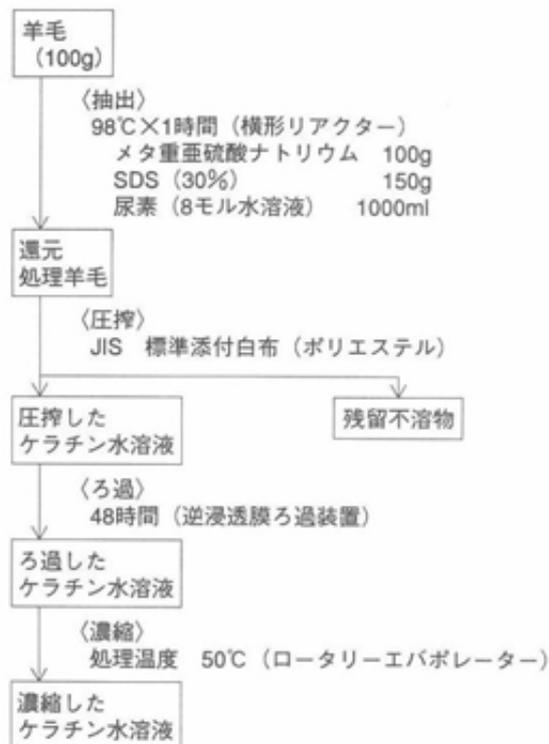


図1 ウールケラチンの抽出工程

表1 分子量測定条件

使用機器：液体クロマトグラフ 日本分光工業製 JASCO GULLIVER SERIES
測定条件：カラム 昭和電工製 OHPak SB803HQ 溶媒 M/30KH ₂ PO ₄ -Na ₂ HPO ₄ buffer Flow rate 0.5ml/min Detector UV (280nm) Sample charge 10 μl
分子量マーカー：232,000 カタラーゼ 158,000 アルドラゼ 67,000 アルブミン

2-3-3 チオール基の定量

活性状態の指標となるシステインのチオール基（-SH基）の定量は、粉末ケラチンを蒸留水にて溶解しチッ素含有量0.1%に調整した後、Elleman法²⁾により日立製作所(株)

製分光光度計で波長412nmにて測定した。

2-3-4 規格適合試験

化粧品等に使用できる原料及び添加剤などの成分を規定した厚生省の化粧品原料基準外成分規格に基づき、試作したウールケラチン粉末を試験した。

2-4 毛髪への適用試験

2-4-1 毛髪物性への効果試験

(1) 試料

試験には化学的処理の前例のない同一人の毛髪を、前処理として1% SDS溶液で50°C×15分間処理した後、水道水で10分間洗浄したもの（正常毛）を使用した。

別に前処理後、脱色液（3%アンモニア水：6%過酸化水素水=1：2 pH=10）で40°C×60分間処理した後、水道水で5分間×3回洗浄し、熱風乾燥（80°C×5分間）した毛髪（脱色毛）も使用した。共に処理液の浴比は1：40にて行った。

(2) ケラチン処理加工条件

ケラチンの付着は、0.5%チッ素含量に調整したケラチン溶液で40°C×30分間処理した後、遠心脱水し、さらに水道水で5分×3回洗浄し、風乾させて毛髪にケラチンを付着させる方法と、ケラチン溶液で処理した後、洗浄せずに直ちに風乾させケラチンを高付着させる方法の2通りで行った。

(3) 物性評価試験方法

評価は、引張り強伸度試験、純曲げ試験、くし通り抵抗試験³⁾にて検討した。

①引張り強伸度試験条件

高津製作所(株)製オートグラフ装置を用い、試料長50mm、引張り速度50mm/分、試験本数50本で、破断時の引張り強伸度を測定した。

②純曲げ試験条件

カトーテック(株)製純曲げ試験機（KES-

FB2) を用い、つかみ間隔10mm、試料本数30本/6cm、試験回数4回で測定した。

③くし通り抵抗試験条件

高津製作所(株)製オートグラフ装置を用い、下部のチャックに金属製のくしをつけたアタッチメントを装着し、一方上部のチャックに毛髪を把持し、その中にアタッチメントのくしを挿入して引き下げる時に生じる抵抗力を歪みゲージで測定した。試験条件は、試料長200mm、引張り速度300mm/分、試験回数2回で行い、最大値をくし通り抵抗力とした。

(処理①～③) で検討した。

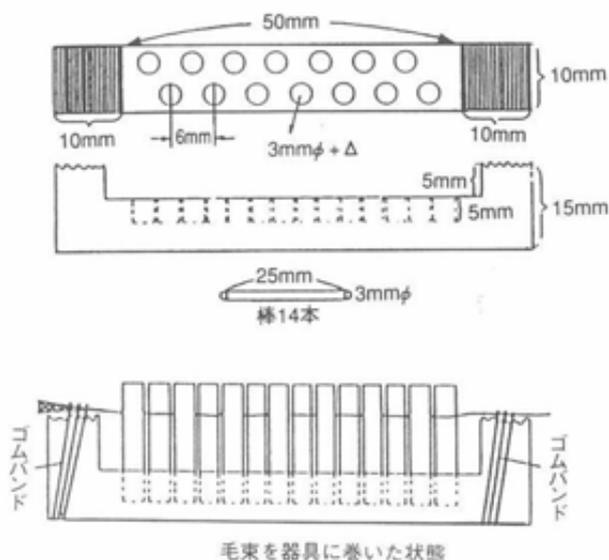


図2 キルビー法に用いる器具

2-4-2 パーマネントウェーブ処理への効果試験

パーマネントウェーブ処理時において、ケラチン処理を加えることで毛髪の損傷防止やセット性の向上に与える効果を検討した。試験は、前述の処理を施した正常毛と脱色毛の2種類を用い、パーマネントウェーブ処理効果の評価に一般的によく適用されるキルビー法⁴⁾に基づき行った。



図3 パーマネントウェーブ処理手順

(1) パーマネントウェーブ剤の調整

還元処理を行うパーマ液第1剤及び酸化処理を行うパーマ液第2剤は、次の一般的な処方調整した。

第1剤：チオグリコール酸ナトリウム 6.0g、
25%アンモニア水2.0g に精製水を
加えて100mlに調整

第2剤：臭素酸ナトリウム 6.0g に精製水を
加えて100mlに調整

(2) パーマネントウェーブ処理加工条件

パーマネントウェーブ処理加工は、図2に示したキルビー法で使用される毛髪のセット器具に一束20本の毛髪をセットし、図3の手順でパーマ液処理、ケラチン処理を行った。ケラチン処理は最適な処理箇所を見出すため、第1剤処理及び第2剤処理の前後3カ所

(3) 効果試験

ケラチン処理の効果は、ウェーブ率、引張り強伸度試験、走査型電子顕微鏡による毛髪の表面観察にて評価した。

ウェーブ率は、パーマネントウェーブ処理前のセット器具にセットした状態での一定ウェーブ数間の長さ、処理後セット器具から外した状態でのウェーブ数間の長さの変化率から算出した。

また、引張り強伸度試験及び毛髪の表面観察は前述と同様の方法で行った。ただし、引張り強伸度試験における試験本数は10本で行った。

3. 結果及び考察

3-1 ケラチンの抽出及び粉末化

粉末化は、図1の抽出工程で得られたケラチン溶液をスプレードライ法で処理して行ったが、粉末の生成には溶液のpHが大きく影響することが分かった。すなわち等電点近くの溶液pHでは均一な粉末が安定的に得られるが、それを外れると粉体が電荷を帯び内壁に付着したり、凝集するなど不安定な状態となった。写真1にケラチン溶液のpHを約5に調整して試作したケラチン粉末の顕微鏡写真を示す。粉体の形状は概ね球形の外観をしており、その粒径は数ミクロン～数十ミクロンのサイズで比較的広い粒径分布となった。

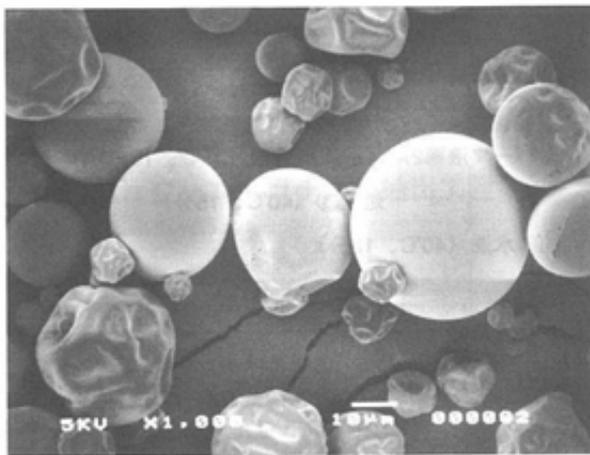


写真1 試作したウールケラチン粉末

3-2-2 粉末ケラチンの分子量及びチオール基量

ケラチン粉末を添加剤として利用したとき、その性能に大きな影響を与える平均分子量とチオール基量を計測した。

ケラチン分子は各種のアミノ酸から構成されているが、他のタンパク質との大きな相違点はジスルフィド結合(-S-S-)を有しているシスチンが多いことである。還元剤で羊毛からケラチンを抽出するとシスチンはジ

スルフィド結合が開裂し、チオール基を有するシステインに変化する。このチオール基が化学的に反応性が高く、膜などに加工しやすい要素とされている。

試作した還元型ケラチン粉末（以下、試作品と呼ぶ）の他に、比較対象としてジスルフィド結合を残存した市販の加水分解ケラチン溶液（以下、対照品と呼ぶ）も併せて測定した。

測定結果を表2に示す。試作品の平均分子量は約29万と非常に大きく、チオール基量も高い値となった。逆に、対照品の平均分子量は約1.7万と小さく、チオール基は試作品に比べ殆ど見られない結果で、ジスルフィド結合が残存した低分子量なケラチンとして抽出されていることが分かる。

表2 試作したウールケラチン粉末及び対照品の分子量及びチオール基量

測定項目	試作品	対照品
平均分子量	29.0×10^4	1.7×10^4
チオール基量 (mol/l)	8.6×10^5	0.1×10^5

3-2-3 原料規格への適合性

試作したウールケラチン粉末を化粧品原料として使用するには、厚生省の化粧品原料基準に既に登録されている同種の原料の成分規格に適合させるか、あるいは新規物質として新たに認可を得る必要がある。しかし、認可を得るには莫大な費用と長期間をかけた安全性に対する膨大な試験データ等を提出する必要があるため、現状では困難な選択といえる。そこで、既に原料規格として登録されている「加水分解ケラチン末」に適合するかを検討した。表3に試作品の試験結果を示すが、性状、pH、確認試験(1),(2)、純度試験(1),(2)、乾燥減量、強熱残分、窒素量については適合していた。特に性状に関しては、殆ど白色に

表3 試作したウールケラチン粉末の化粧品原料基準外成分規格（加水分解ケラチン末）に対する適合試験結果

検査項目	規格	結果
性状	淡黄色～かっ色粉末 わずかに特異臭	ほとんど白色 ほとんど臭わない
確認試験(1)	加熱により凝固しない	適
確認試験(2)	硫酸銅溶液にて 赤紫色～青紫色に変色	適
確認試験(3)	還元後、ヨウ素液にて 変色しない	不敵
pH(1→100)	4.5～8.5	5.60
純度試験(1)	重金属 20ppm以下	適
純度試験(2)	ヒ素 2ppm以下	適
乾燥減量	10.0%以下	4.6%
強熱残分	12.0%以下	6.5%
定量法	窒素として7%以上 含むこと	10.0%

近く、臭いもなく、酸化法など他の方法により抽出したケラチン粉末にはない特徴で、化粧品用原料としては大きな利点と考えられる。しかしながら、ジスルフィド結合の存在を確認する確認試験(3)については適合しなかった。これは、前述したように還元抽出法では、シスチンはジスルフィド結合が開裂したシステインの形で抽出されるためであり、今後の商品化段階における大きな検討課題といえる。

3-3 毛髪への適用

3-3-1 毛髪物性への効果

ウールケラチンを毛髪用化粧品（例えば、ヘアトリートメント剤やヘアセット剤など）へ応用する際の基本的な性能を検討するため、試作品及び対照品のケラチン溶液を用い、毛髪に付着加工を行いその物性に与える効果を評価した。

(1) 引張り特性への効果

遠心脱水後、洗浄せずそのまま風乾させてケラチンを高付着させた毛髪の引張り強伸度を測定した結果を図4に示す。ケラチン処理をしていないブランクの毛髪に比し、どちらのケラチン処理も若干であるが、引張り強度、

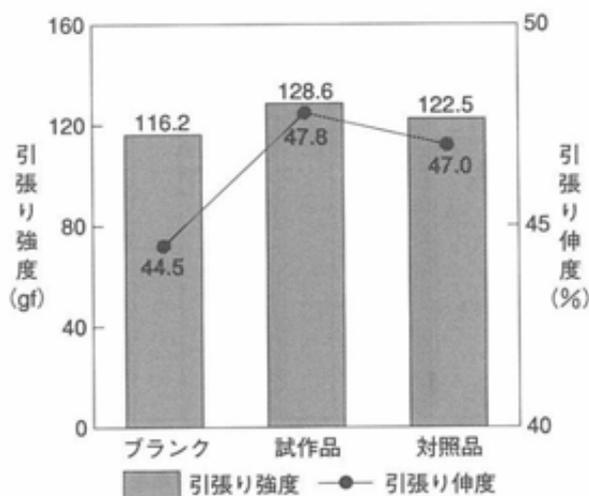


図4 ケラチン吸着—風乾処理した毛髪の引張り強伸度

引張り伸度ともに向上した。特に引張り強度については分子量が大きい試作品が対照品に比べその度合いが大きかった。手触り感も試作品はかなりゴワゴワした風合で、造膜性が強いことが認められた。次に、遠心脱水—洗浄—風乾処理させた毛髪の引張り強度の結果を図5に、引張り伸度の結果を図6に示す。強度では、ブランクに比べ正常毛、脱色毛ともにケラチン処理によりわずかな増加傾向が認められるが、伸度では有意差は生じなかった。

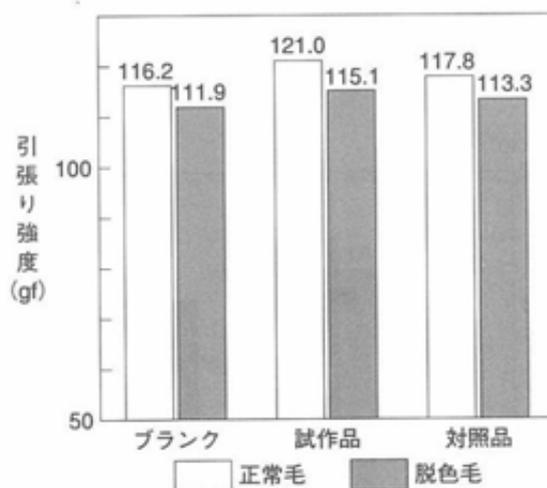


図5 ケラチン吸着—洗浄—風乾処理した毛髪の引張り強度

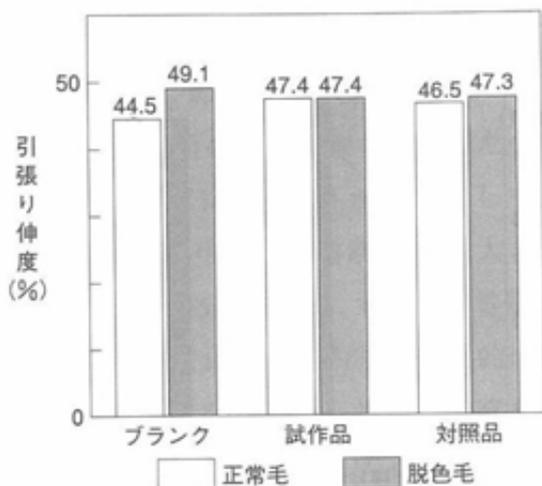


図6 ケラチン吸着—洗浄—風乾処理した毛髪の引張り伸度

(2) 剛性への効果

KESの純曲げ試験機を使用して、曲げ特性により毛髪の剛性に与える影響を評価した。遠心脱水—風乾処理した正常毛の測定結果を図7に示すが、引張り強伸度特性と同様にケラチンを高付着させるとブランクに比べ曲げ剛性は増加し、特に試作品では著しく向上した。一方、回復性を示すヒステリシス巾も試作品で処理すると、ブランクの1/2以下と元の形に戻りやすい弾力性を与えることが分かった。これは高分子量ケラチンである試作品が強い造膜性を持つことを示し、毛髪に対し優れたセット性を有すると考えられる。

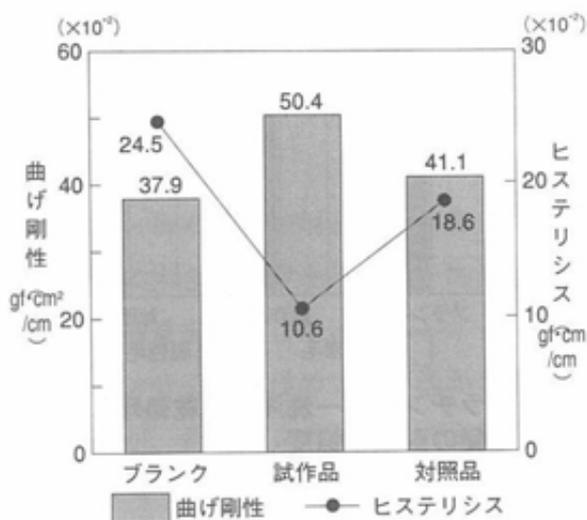


図7 ケラチン吸着—風乾処理した毛髪の曲げ特性

しかし、遠心脱水—洗浄—風乾処理した毛髪は図8に示すように、正常毛及び脱色毛ともに曲げ剛性はブランクより若干高い値を示すのみで、引張り強伸度特性の結果とも併せると、ケラチンは大部分が毛髪表面に付着し、毛髪内部に取着されるのは少ないと推察される。

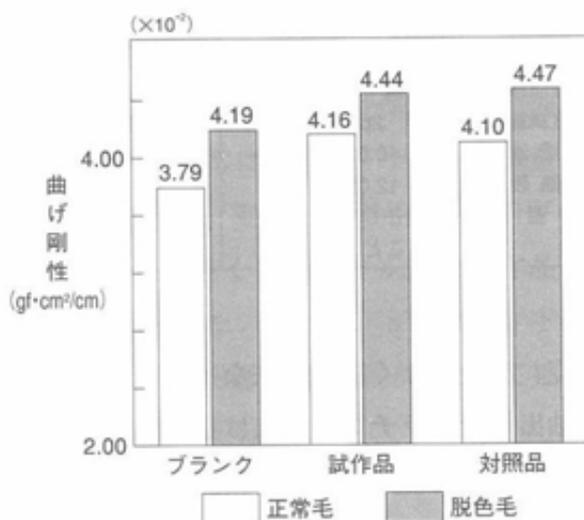


図8 ケラチン吸着—洗浄—風乾処理した毛髪の曲げ剛性

(3) くし通り性への効果

ヘアトリートメント剤としての毛髪への影響評価として「なめらかさ」や「きしみ」感に対する効果があるが、この評価測定法として引張り試験機を利用したくし通り抵抗性試験を取り上げ、検討を試みた。結果を図9

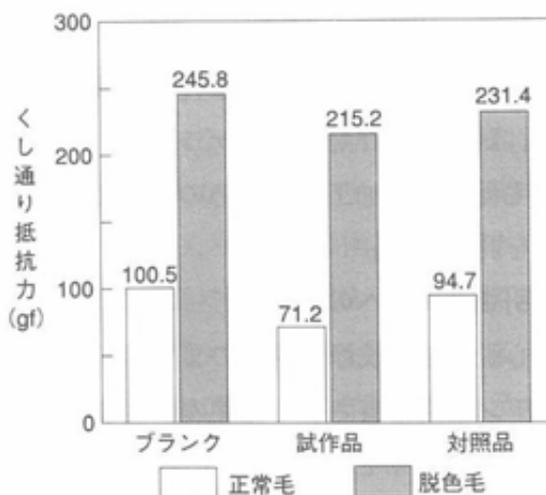


図9 ケラチン吸着—洗浄—風乾処理した毛髪のかし通り抵抗力

に示すが、ケラチンを吸着すると毛髪のくし通り抵抗力は減少する傾向が認められ、ケラチン処理は毛髪の「なめらかさ」を増し、「きしみ」を和らげる効果があると考えられる。ケラチンの種類による効果差は、若干試作品の方が高い結果となったが、この測定方法は毛束間のバラツキや再現性にやや難があり、精度面で問題が見られたので絶対的な差と見なすことは難しいと思われる。

3-3-2 パーマネントウェーブ処理時のケラチン処理効果

化粧品分野への具体的な応用例として、パーマネントウェーブ処理への適用を検討した。

(1) ウェーブ効果

正常毛及び脱色毛を使用して、ケラチン処理がウェーブ性に与える効果を試験した結果を図10、図11に示す。

正常毛、脱色毛のどちらも、図から明らかなようにケラチン処理を加えることで毛髪のウェーブ率は増加し、ウェーブ効果が認められた。特に、処理②のパーマ液第1剤処理ー水洗処理した後で、ケラチン処理をするとウェーブ率が約30%向上する顕著な効果を示すことが分かった。また処理①、処理②の箇所では分子量が小さい対照品がややウェーブ効

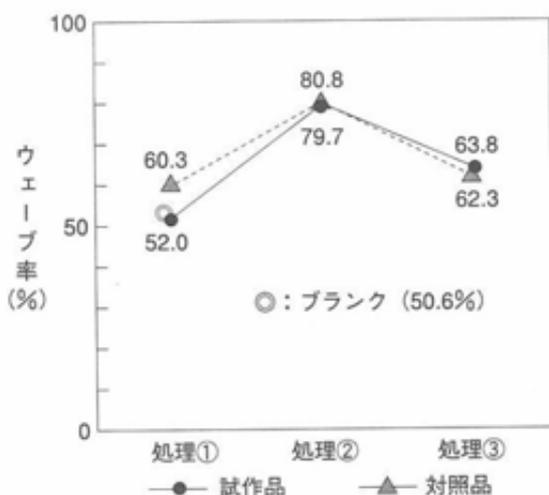


図10 パーマネント加工時の、ケラチン処理がウェーブ性に与える効果（正常毛）

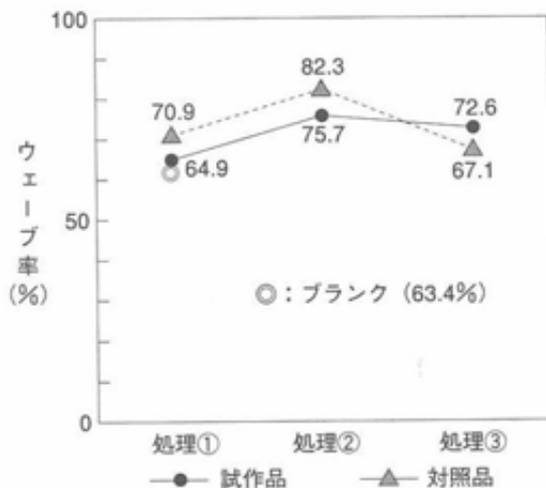


図11 パーマネント加工時の、ケラチン処理がウェーブ性に与える効果（脱色毛）

果が高いが、逆に処理③の箇所では試作品が僅かに高い結果となった。

(2) 毛髪物性への効果

毛髪の損傷防止効果を調べるため、パーマネントウェーブ処理前後の毛髪強度を測定しケラチン処理を加えることで強度が増加する割合（強度向上率）を見た結果を、図12、図13に示す。

図から明らかなように、パーマネントウェーブ処理時にケラチン処理を加えると毛髪の強度は向上することが認められた。特に、ウェーブ効果と同様に処理②の箇所でケラチン処理を行うと、試作品及び対照品ともに強度向上率は高い数値を示した。

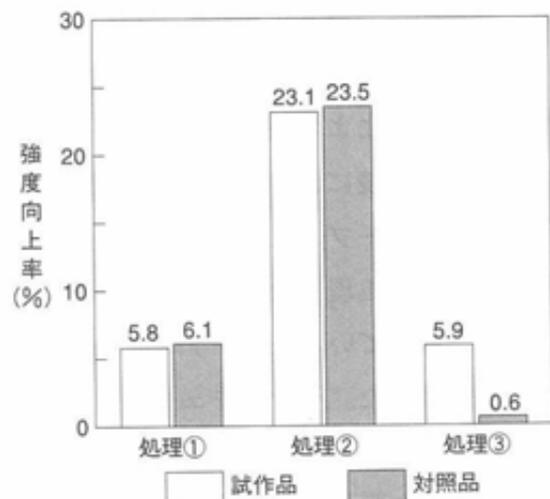


図12 パーマネント加工時の、ケラチン処理による毛髪強度向上効果（正常毛）

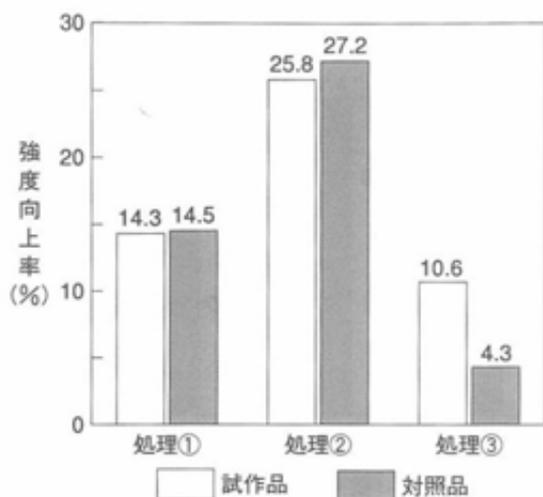


図13 パーマネント加工時の、ケラチン処理による毛髪強度向上効果（脱色毛）

パーマネントウェーブ処理は、毛髪をパーマ液第1剤で還元処理してケラチンのS-S架橋を切断して-SH基にした後、所定のセット形態でパーマ液第2剤の酸化処理を行うことにより元のS-S架橋に還元し、安定したウェーブを付与するものである。この際にS-S架橋の還元が不完全であると、-SH基が-SO₃H（システイン酸の生成）となり再びS-S架橋を形成することがなくなる。その結果毛髪成分の溶離が起きやすくなり、ダメージを受けることになる。

そこでケラチン処理を行うと、ケラチンがS-S架橋の形成を促進し、システイン酸の生成や成分の溶離を防ぐため、ダメージを低減する効果が生じると考えられる。

(3) 毛髪の表面観察

ケラチン処理による毛髪損傷の防止効果を、走査型電子顕微鏡により外観的な変化で調べた。観察はウェーブ効果の高かった処理②の箇所ではケラチン処理した毛髪を結節させ、毛髪の外側を覆っているキューティクルの剥離状況にて観察した。一般にキューティクルは、洗髪やブラッシングなどの日常のヘアケア行動や、パーマや脱色などの化学処理によって損傷を受けるといわれている。観察結果を写

真2～5に示した。写真2に示すように未処理毛髪のキューティクルは平滑であるが、パーマネントウェーブ処理をすると写真3に見られるように、キューティクルは著しく剥離することが分かる。そこにケラチン処理を加えると、写

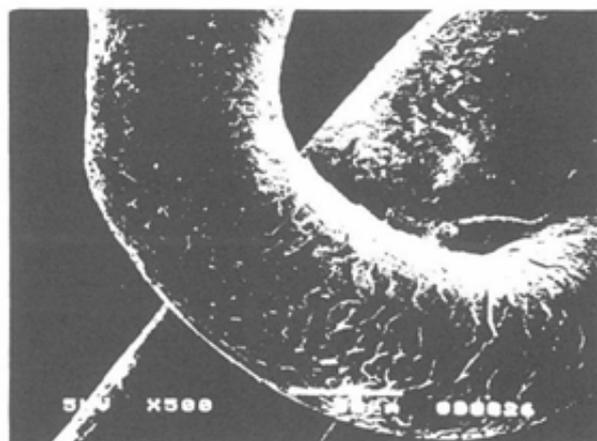


写真2 未処理毛髪の結節部



写真3 パーマネントウェーブ処理毛髪の結節部

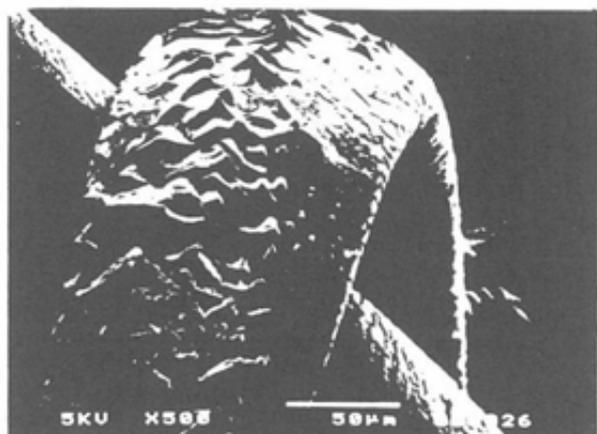


写真4 ケラチン（試作品）処理毛髪の結節部

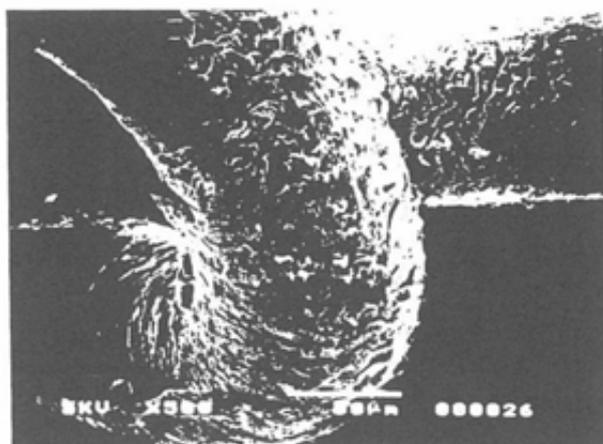


写真5 ケラチン（対照品）処理毛髪の結節部

真4、5に見るように、キューティクルの剥離度合いが少し抑えられた外観状況となった。

4. まとめ

羊毛繊維から抽出したウールケラチンの用途開発の一つとして化粧品分野への利用を図るため粉末化や毛髪への効果などを検討した結果、次のような成果が得られた。

- (1) ウールケラチン溶液の粉末化においては、溶液pHが重要な要因でその値を等電点付近に調整して粉末化処理をすると、安定的に効率よく粉体が得られることが分かった。
- (2) 試作したケラチン粉末は、大きな分子量と反応性の高いチオール基を多く有していることが分かった。
- (3) 試作したケラチン粉末について、化粧品原料基準外成分規格（加水分解ケラチン末）に対する適合性を検討した結果、1項目を除き適合することが分かった。
- (4) 毛髪物性への性能評価では、毛髪の引張り強度、曲げ剛性、曲げの回復性を高める効果があることが分かり、ヘアセット剤としての有効性が認められた。
- (5) 化粧品分野への応用例としてパーマネントウェーブ処理への適用を検討し、ケラチン処理を加えることでウェーブのセット性向上とキューティクル層の損傷防止に効果のあることが確認できた。

最後に、この研究を進めるにあたり、多大なご指導、ご助言を頂きました中日本繊維工業協同組合の野村恭稔様に深く感謝します。

参考文献

- 1) 板津、茶谷；テキスタイル&ファッション, 13, P.500 (1996)
- 2) 松本、国則；生物化学実験法10 “SH基の定量法”, P.86, 丸善出版 (1986)
- 3) 福地；Fragrance Journal,1995-2,P.87 (1995)
- 4) 相地；Fragrance Journal,臨時増刊, No.13,P.113 (1994)