

冷烫和染色损伤对头发手感的影响机理研究

安原原^a, 吴金丹^{a,b}, 王际平^{a,b}

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 国家纺织与日用化学国际科技合作基地, 杭州 310018)

摘 要: 头发的手感与很多因素相关。文章以不同来源和不同损伤历史的头发为研究对象, 根据手感评分系统评价其手感, 考察了未损伤和损伤的头发的手感变化, 并通过表征头发纤维的化学组成、表面形貌、吸水性、摩擦系数和机械性能等性质, 对手感差异的内在原因进行了详细研究。结果表明: 烫染和漂染使头发的鳞片层被破坏, 断裂强度下降, 导致头发手感变差。对不同来源的头发进行比较, 未损伤的欧洲人头发比中国人头发更加纤细, 摩擦系数小, 具有更优异的手感。文章的研究将有助于进一步理解损伤对头发手感变化的影响, 为护发产品的研发提供理论指导。

关键词: 头发损伤; 手感; 纤维结构; 表面形貌; 机械性能

中图分类号: TS973.1

文献标志码: A

0 引 言

头发是人体的重要组成部分, 其主要化学成分是角蛋白, 约占 80% 以上。从结构上分, 头发主要由毛根和毛干两部分组成, 其中毛干是裸露在皮肤外面的部分, 也是日常护理的主要对象。毛干可分为三层: 毛小皮、皮质层和髓质。毛小皮为毛干的最外层, 其致密疏水的结构对内层构造起保护作用^[1-2], 毛小皮结构的完整程度决定了头发健康与否。

随着生活水平的提高, 人们越来越重视头发的社会功能, 烫发、染色、头发造型等不同美发方式迅速流行, 但同时也对头发造成了一定的损伤, 破坏其结构与组分的完整程度^[3-4]。化学损伤是引起头发损伤的主要因素之一。化学损伤是指烫发剂、染发剂等化学物质与头发纤维发生化学反应, 从而引起头发纤维的化学结构变化, 表面形貌被破坏而造成的损伤^[5]。Inoue 等^[6] 研究结果表明烫染等不同损伤方式都造成了头发蛋白质的脱落。徐丽等^[7] 通过扫描电镜观察发现, 经常染、烫发的头发表面毛小皮

严重脱落, 且出现纵向或横向裂纹, 这说明头发已经受到了严重损伤。头发的各项物化性质的变化最直观的表现就是其手感的改变, 反之头发的手感也可通过头发的物化性质进行客观的评价。

影响头发手感的因素很多, 如头发的粗细、硬度、延伸性、断裂强度、摩擦性能、含水量等^[8]。直径较粗的头发纤维刚度大, 手感不佳^[9]。头发本身含水量的多少也会影响头发的手感^[10], 有一定含水量的头发触之有丰富的饱满度, 失水过多的头发则表现为干枯、毛糙。尽管如此, 头发的微观结构与物化性质对其外在手感的影响方式缺乏系统的研究, 因此系统考察两者之间的关系具有重要意义。

本文以不同来源和不同损伤方式的 4 种发样为研究模型, 探索头发损伤前后各项性质的变化, 理解其对头发手感变化的影响, 为护发产品的研发提供理论指导。

1 实验方法

1.1 原材料和试剂

选用 4 种头发作为研究对象: 发样 1 为未损伤

收稿日期: 2014-11-03

基金项目: 浙江理工大学科研启动基金项目(1201824-Y)

作者简介: 安原原(1989-), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要从事生态染整技术方面的研究。

通信作者: 王际平, E-mail: jipingwanghz@gmail.com

的中国人头发,发样2为冷烫损伤的中国人头发,发样3为未损伤的欧洲人头发,发样4为染色损伤的欧洲人头发;中国人发样采集自浙江周边地区健康人群,欧洲人发样由宝洁公司提供;丙酮(A. R.)和乙醇(A. R.)购于杭州高晶化学试剂有限公司。

冷烫发样采用冷烫方法:先用巯基乙酸铵还原剂对头发进行处理,定型后再用3%双氧水对发样进行氧化处理,清洗,完成烫发过程;染色发样采用永久性染发剂,包括染料中间体、偶合剂和氧化剂双氧水,使用前两剂混合均匀,在头发皮层内形成染料大分子,完成染色过程。

1.2 发样的预处理

将发样浸入丙酮(浴比为1:20)清洗2次,每次20 min,去除表面油脂与杂质。之后置于通风橱中自然晾干,放置在20℃,65% RH的恒温恒湿房中备用。

1.3 发样性能的评价方法

1.3.1 直径分布测定

对于中国人和欧洲人两种发样,用千分尺测得头发中部的直径,并记录数据,将得到的数据绘制成直径分布图。

1.3.2 红外光谱

发样的化学结构由傅里叶红外光谱仪(AVATAR 5700, Nicolet, 美国)表征^[11-12]。将干态下的4组头发样品分别理成一束,压于晶体表面,用表面衰减全反射(ATR)模式进行测定。

1.3.3 表面形貌观察

发样的表面和横截面形貌由扫描电子显微镜JSM-5610 LV(JEOL 电子株式会社, 日本)测定。头发纤维横截面的制备:利用液氮将头发充分冷冻,再利用切片对头发进行切割。利用导电胶将发样固定于铜帽上,喷金后,在1 000倍数下观察每组头发表面和横截面的形态。

发样表面的微观拓扑形貌由XE-100E型原子力显微镜(Park System, 韩国)进行扫描观察。将发样剪成约1 cm长的若干片段,置于载玻片上,在发样上滴加乙醇,待乙醇挥发完全,发样样品被固定在载玻片上进行观察。

1.3.4 摩擦系数的测试

发样的摩擦系数采用Y151型纤维摩擦系数仪进行测试。将发样剪成约15 cm长,选择0.2 mg的夹持砝码固定在样品两端,整齐的挂在橡胶棍轴上,调节到合适的转速,开始测量。在手控过程中,要注意速度的一致性,最好控制在100/7 s。顺着鳞片方

向摩擦,记录实验数据。

1.3.5 力学性能的测试

发样的断裂强度使用LLY-06E型气动型电子纤维强力测试机进行测量^[13-14]。设置拉伸间隔为40 mm,拉伸速度为20 mm/min。每个发样随机选择50个平行样进行测试,在得到的数据中,各去掉5个最大值和最小值,取剩下40个数据的平均值作为该组发样的断裂强度。

1.3.6 吸水膨胀性能和含水量的测试

将发样固定于载玻片上,使用KH-7700型数字三维视频显微镜(HIROX, 日本)进行动态观测。将水滴滴在头发表面,每隔20 s拍照保存,共拍摄30 min。图片用image-pro软件分析,每张图片读取3个直径数据并计算平均值作为此刻发样的直径 d 。吸水膨胀率 E 和初始膨胀速率 V 分别由式(1)、(2)计算得到:

$$E = (d_1 - d_0) / d_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$V = (d' - d_0) / 100 \quad (2)$$

其中: d_1 为初始直径, d' 为100 s时发样的直径。

称取4种发样适量,浸泡在水中达到吸水平衡,用滤纸吸取表面水分,由式(3)计算发样的平衡含水量 F :

$$F = (\omega' - \omega) / \omega \times 100\% \quad (3)$$

其中: ω 为初始发样质量, ω' 为吸水平衡时发样质量。

1.3.7 感官实验法

本实验采用头发束感官测试方法^[15],即对经统一处理后的受损发样,由若干名经过培训有经验的人员通过制定的评分系统进行评估,主要评价发样在干/湿状态下的梳理性、光泽性和手感(头发是否柔软顺滑)等性质。采用5分计,5分效果最好,发样易梳理、柔顺、手感优异;1分效果最差,发样粗糙、干涩,梳理时缠结严重。

2 实验结果与讨论

2.1 头发的直径分布

本次试验中,选取了干态的国内未损伤和欧洲未损伤两组头发进行测量。所得头发直径分布曲线如图1所示,欧洲人的头发直径分布较集中,在0.04~0.06 mm之间,国内未损伤的头发的直径则集中在0.06~0.09 mm之间。根据本次发样分析结果,欧洲人的头发直径略小于中国人。徐文龙等^[16]研究了不同种族人群头发的性质,发现在各人种中,中国人的头发较粗,截面较接近圆形,唯长径

显著小于黑人,与上述结果一致。发丝的粗细影响其刚度,较细的头发触感较柔软,粗的头发则表现出硬挺的效果,触感较差。但是头发过细则其强力受

到影响,因此头发的直径在 0.05~0.07 mm 范围内最佳,既能表现出一定的柔软性,又能保持自身的韧性。

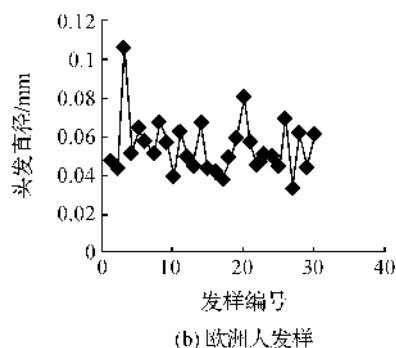
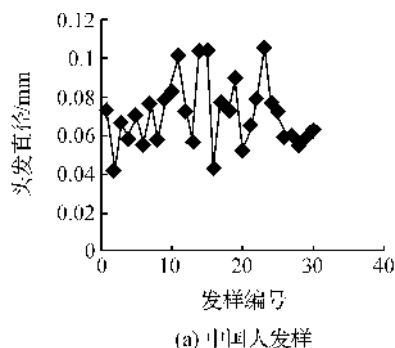


图 1 中国人和欧洲人头发直径分布

2.2 头发的化学组成分析

头发的化学组成的改变反映了头发的损伤历史。图 2 为 4 组发样的衰减全反射红外谱图,均存在源于氨基酸分子的酰胺键的特征峰:酰胺 I 带(1642 cm^{-1})和酰胺 II 带(1538 cm^{-1}),不同种族来源的头发(图 2a、2c)化学组成未见明显差异。从图中可以看到,经冷烫损伤的发样 2 在 1100 cm^{-1} 处明显出现了 $\text{S}=\text{O}$ 双键的伸缩振动峰,说明冷烫发样中胱氨酸的二硫键经过高温化学处理后被氧化成 $\text{S}=\text{O}$ 。而对比发样 3 和 4,发现染色损伤的发样中几乎没有新的峰生成。这表明冷烫和染色两种损伤方式对发样角蛋白的作用机理不同。条件相对苛刻的烫发过程中,角蛋白在高温环境中与化学试剂作用,其分子结构发生变化,二硫键断裂被氧化成硫氧双键。染发所使用的染发剂或附着在毛小皮的最外层或一定程度渗透到皮质层引起发色变化,或在皮质层中发生氧化聚合生成高分子色素;文中发样采用永久性染色方法,在头发皮质层发生氧化聚合反应,其处理方式较冷烫处理缓和,对头发的损伤较小。

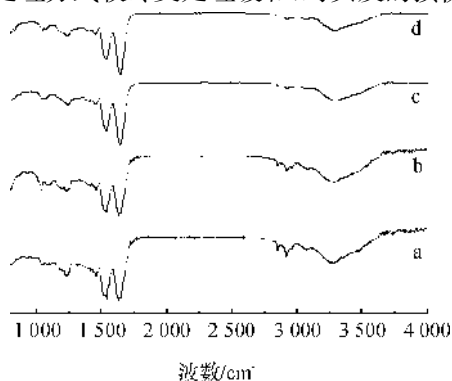


图 2 4 组发样的红外谱图

注: a. 未损伤的中国人头发; b. 中国人头发经冷烫;
c. 未损伤的欧洲人头发; d. 欧洲人头发经染色。

2.3 表面形貌

2.3.1 SEM 表征

未损伤的发样表面有一层瓦状规整排列的鳞片包裹着,鳞片层排列紧密(图 3a、3c)。比较不同种族来源的发样,发现中国人头发截面呈圆形,而欧洲人头发截面呈椭圆形,且直径较小。经过冷烫的发样鳞片层被明显破坏,表面毛小皮有严重的卷翘和外翻(图 3b)。这主要是由于冷烫过程中使用的还原剂使二硫键断裂,导致头发的鳞片层疏松;染发剂透过鳞片层的空隙进入角质层与蛋白质作用^[17],使鳞片无法回复到原先的紧密状态。而经过染色损伤的发样表面鳞片层有轻微的剥蚀现象,鳞片层规整度降低,但其损伤程度较冷烫发样小(图 3d)。

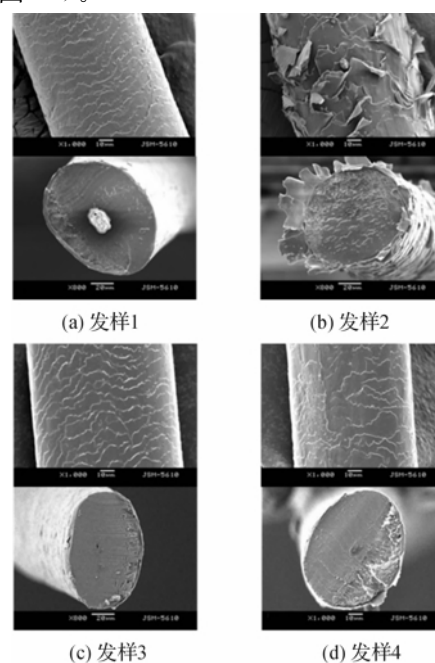


图 3 发样表面和截面的 SEM 图像

2.3.2 AFM 表征

本文进一步利用 AFM 观察发样的拓扑结构。通过软件描绘的形貌图中沿鳞片方向的剖面的轮廓线为锯齿形,其中每个锯齿结构表示一个鳞片的轮廓。结果显示未损伤发样的鳞片层结构规整致密,每个鳞片长度约为 $8\ \mu\text{m}$,厚度约为 $400\ \text{nm}$ (图 4a,

4c)。冷烫损伤发样表面鳞片被破坏,表面粗糙度变大,鳞片厚度增加到 $1\ \mu\text{m}$ 左右,这主要是因为鳞片上翻,导致其与毛干的间隙变大,使鳞片厚度测量结果偏大。而染色损伤后的发样,鳞片的平均厚度略有降低,表明头发损伤较轻,与 SEM 结果一致。

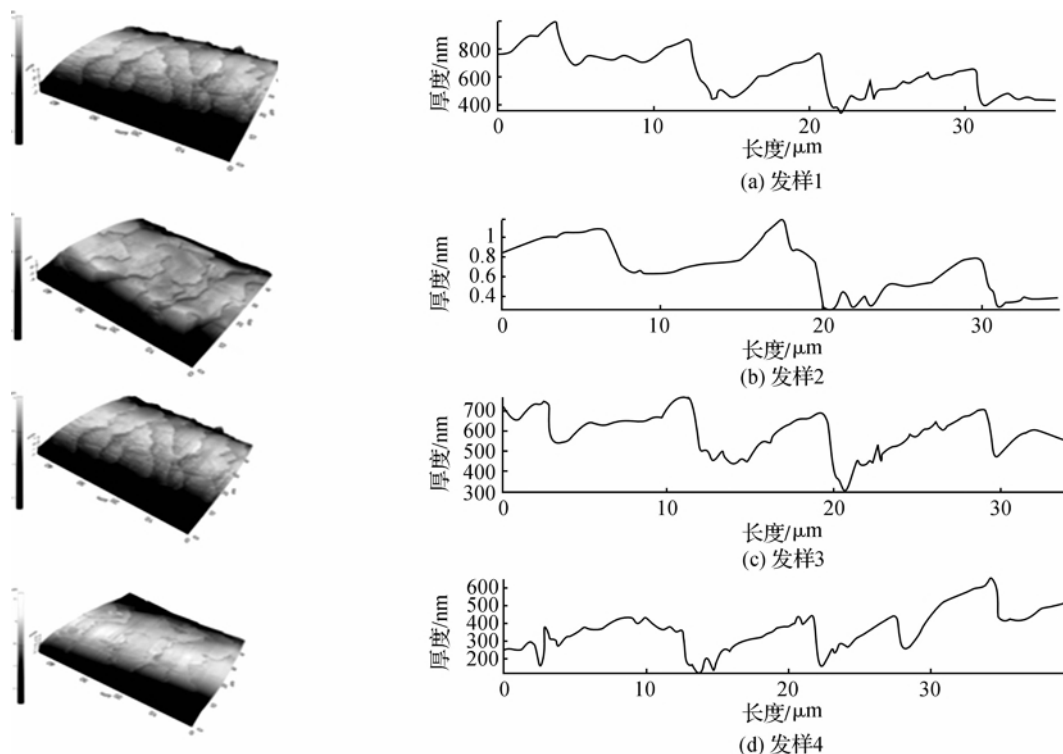


图4 头发表面 AFM 图片和鳞片厚度的软件计算图

2.4 发样的吸水膨胀性能

图 5 为 4 组发样的吸水膨胀率曲线,头发在短时间内(约 $150\ \text{s}$)迅速达到吸水平衡,可见头发的吸湿渗透性较好。计算发样的初始吸水膨胀速率和平衡含水量,结果如表 1 所示。冷烫损伤的发样的初始吸水膨胀速率显著高于未损伤发样,而染色损伤发样的初始吸水膨胀速率略有增加。可见化学损伤后头发的吸水能力变强,平衡含水量有所增加。这

主要是因为头发表层致密的鳞片结构被破坏,更利于水分穿透外层结构进入头发纤维内部,同时最外层的疏水性保护膜——脂质层不完整,从而使头发变得更亲水。因此,头发损伤程度越高,头发越亲水,吸水速率和含水量越高。相比较不同种族来源的发样,发现欧洲人头发的平衡含水量高于中国人发样,说明欧洲人头发吸水性更好。

表1 头发吸水膨胀速率和平衡含水

性能指标	发样 1	发样 2	发样 3	发样 4
吸水膨胀速率/ s^{-1}	0.11	0.33	0.105	0.164
平衡含水量/%	31.11	33.72	39.78	40.31

2.5 发样的摩擦性能

头发的摩擦系数表征了头发表面的粗糙度(图 6)。冷烫损伤后发样的静态摩擦系数明显高于原样,说明前者表面损伤严重,粗糙度大,与 AFM 结果一致。头发表皮层的毛小皮受到损伤,鳞片厚度减少,表面粗糙度增加,最直接的表现是毛干粗糙,因此头发的摩擦系数增大。染色发样的摩擦性能变化不明显,因为其外层鳞片结构损伤不大。同时欧

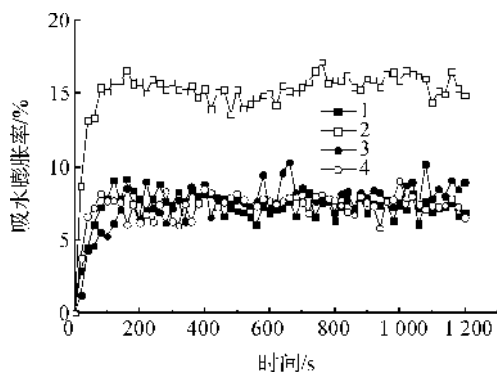


图5 发样的吸水膨胀率曲线

洲人发样比中国人发样摩擦系数小,表明其表面更为光滑。

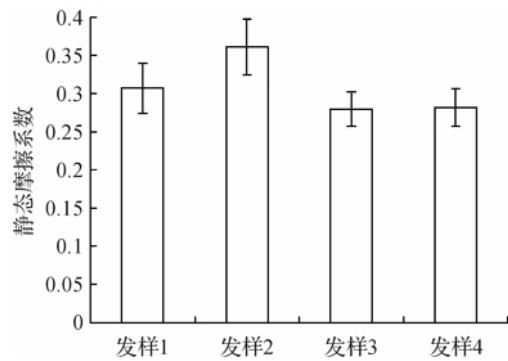


图 6 头发在标准湿度下的静态摩擦系数

2.6 发样的断裂强度

发样的断裂强度测试结果如图 7 所示。经冷烫损伤的发样(发样 2)的断裂变化明显,较发样 1 显著降低,而染色损伤发样(对比发样 3 和 4)仅有小幅降低。头发纤维的断裂强度与其纤维结构有关,前述的红外谱图结构表明,冷烫损伤发样纤维中的二硫键断裂,被氧化成 S=O 键,使得其断裂强度下降明显。而染色损伤方式较为温和,发样的纤维结构未被破坏,因此断裂强度下降较少。比较未损伤的欧洲人和中国人发样,发现前者断裂强度较低,说明欧洲人发样更脆弱,更易断裂。

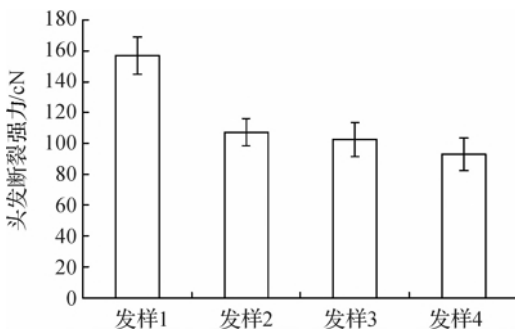


图 7 头发在标准湿度下的断裂强力

2.7 头发的感官测试结果

本文从光泽度、梳理性、柔软度、强韧度四个方面考察头发的性能。选择经过护理的发质柔顺、光泽度好的发样作为 5 分参考,分别对四组发样进行等级评价。结果如表 2 所示,发样 3 为 4 分,头发易梳理、柔顺、手感好;发样 1 为 3 分,易梳理、通顺,手感欠佳;发样 4 为 2 分;发样 2 为 1 分,难以梳理,头发干枯毛糙。由此可见,比较不同种族来源的头发,欧洲人头发比中国人头发柔软顺滑,手感较好;比较不同损伤的发样,冷烫发样较染色发样损伤严重,手感最差。

表 2 感官测试结果

发样	光泽度	梳理性	柔软度	强韧度	综合手感 评分(高分宜)
1	光亮	顺滑	较硬	良好	3
2	黯哑	粗糙	较硬	较差	1
3	光亮	顺滑	柔软	良好	4
4	黯哑	粗糙	柔软	较差	2

3 结 论

化学损伤通过破坏其毛小皮、溶解脂质层、改变头发颜色等降低头发的光亮度从而影响其色泽。摩擦性能影响头发的顺滑程度及梳理性,头发的鳞片层结构的破坏能引起表面摩擦系数增加。摩擦阻力系数越大,头发越难梳理,反之亦然。头发的含水量同样也会影响其光泽度和韧性,受损程度越高的头发由于表层结构疏松,水分通透性增加,以致于头发中的水分容易流失,其表现是头发干枯脆弱。综上所述,头发的损伤影响其各项性能,各项性能的变化又通过外观及手感变化反馈给人们,便于进行损伤的鉴定与修复。

参考文献:

[1] Paus R, Cotsarelis G. The biology of hair follicles[J]. N Engl J Med, 1999, 341(7): 491-497.

[2] Van Neste M D. Assessment of hair loss: clinical relevance of hair growth evaluation methods [J]. Clinical and Experimental Dermatology, 2002, 27(5): 358-365.

[3] 何学民. 头发的损伤与头发结构和组分的相互关系[J]. 日用化学工业, 2000, 30(4): 34-36.

[4] 高 飞, 金锡鹏. 物理性因素对头发的影响[J]. 日用化学品科学, 2000, 23(4): 6-7.

[5] Kon R. Analysis of the damaged components of permed hair using biochemical technique[J]. Cosmet Sci, 1998, 49: 13-22.

[6] Inoue T, Sasaki I, Yamaguchi M, et al. Elution of S100A3 from hair fiber: new model for hair damage emphasizing the loss of S100A3 from cuticle[J]. Journal of Cosmetic Science, 2000, 51(1): 15-25.

[7] 徐 丽, 董 磊, 解观朋. 染发和烫发对头发亚微形态结构影响的扫描电镜观察[J]. 科技与生活, 2012 (8): 235-235.

[8] 杨建中, 陆 坚. 护发化妆品—功能. 技术及其在中国的发展[C]//2002 年中国化妆品学术研讨会论文集. 北京: 中国香料香精化妆品工业协会, 2002: 44-51.

[9] 盛友渔, 杨勤萍, 石建高, 等. 汉族青年头发物理化学特性的初步研究[J]. 中国临床医学, 2008, 15(5): 732-734.

- [10] 杨建中. 头发保湿的科学[J]. 中国化妆品, 2010 (16): 74-80.
- [11] Monti D, Troiano L, Tropea F, et al. Apoptosis-programmed cell death: a role in the aging process? [J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 1992, 55 (6): 1208S-1214S.
- [12] Sandhu S S, Robbins C R. A simple and sensitive technique, based on protein loss measurements, to assess surface damage to human hair[J]. Journal Society of Cosmetic Chemists, 1993, 44: 163-163.
- [13] 於 勤, 郑赛华. 头发拉伸损伤模型的建立与护发成分修护效果的研究[J]. 日用化学工业, 2001, 31(6): 18-19.
- [14] 盛友渔, 任永涛, 石建高, 等. 头发纤维聚集态结构与拉伸性能的研究[J]. 中国临床医学, 2009, 16(6): 957-959.
- [15] 储丽玲, 杨 成, 曹光群. 香波用硅油及其效果评价 [C]//第8届中国化妆品学术研讨会论文集. 北京: 中国香料香精化妆品工业协会, 2010: 130-136.
- [16] 徐文龙. 中国人头发截面大小和形态的初步观察[J]. 人类学学报, 1989, 8(4): 367-371.
- [17] 胡秀红. 头发纤维的损伤与保护研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2009.

Impacts of Cold Wave and Dyeing Damages on Hand Feeling of Hairs

AN Yuan-yuan^a, WU Jin-dan^{a,b}, WANG Ji-ping^{a,b}

(a. School of Materials and Textiles; b. National Base for International Science and Technology Cooperation in Textiles and Consumer-Goods Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Hand feeling of human hairs is related to many factors. In this paper, human hairs of different sources and different damage history were used as objects of study. The hand feeling was evaluated according to hand feeling scoring system. Hand feeling changes of non-damaged and damaged hairs were investigated. Besides, detailed research of internal causes of hand feeling differences was made through the characterization of chemical composition, surface morphology, friction coefficient and mechanical property of hair fibers. Results show that perm, dyeing and bleaching caused damages to scale layer of hairs, decrease in breaking strength and poor hand feeling of hairs. Through comparison of hairs of different sources, non-damaged hairs of European people are more slender than hairs of Chinese people, and have small friction coefficient and more excellent hand feeling. This research will contribute to further understanding effects of damages to changes in hand feeling of hairs and providing theoretical direction for research and development of hair products.

Key words: hair damage; hand feeling; fiber structure ; surface morphology; mechanical property

(责任编辑: 许惠儿)