



فرآورده‌های آرایشی - پوستی (۸)

دکتر محمد رضا عوادی

مدیر کارخانه داروسازی حکیم

واکنش شیمیایی کراتین مو

(Chemical reactivity of hair keratin)

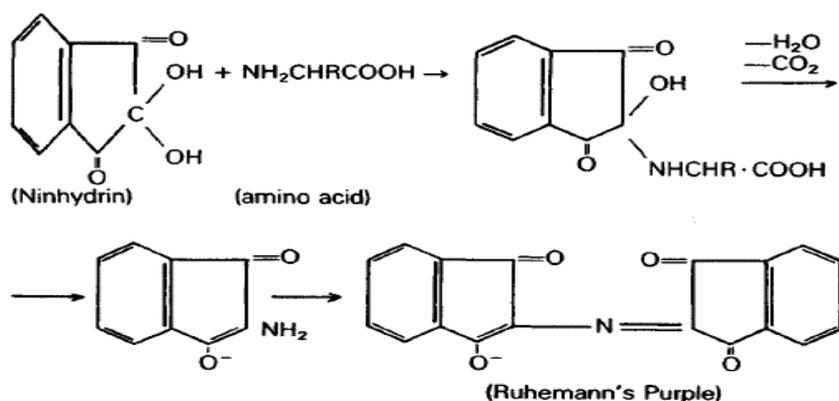
هیدرولیز قلیایی (Alkali hydrolysis)

فرآیند هیدرولیز، توسط مواد قلیایی قوی نسبت به هیدرولیز اسیدی کمی نا کامل تر بوده و علاوه بر آزاد کردن اسیدهای آمینه منفرد، مقداری از کراتین نیز شکسته شده و به حالت پپتید در خواهد آمد. این فرآیند با آزمایش رنگ سنجی مثل آزمایش biuret،

قابل نشان دادن بوده و در شرایط هیدرولیز قلیایی، پاسخ مثبت می‌دهد. این آزمایش فقط در حالتی که پیوند پپتیدی -CONH- وجود داشته باشد، کارایی خواهد داشت.

هیدرولیز اسیدی (Acid hydrolysis)

هیدرولیز اسیدی کراتین با اسید کلریدریک نسبتاً قوی، پروتئین را تقریباً به‌طور کامل به اجزای سازنده یعنی



شکل ۱- واکنش شناسایی و تعیین کمیت پروتئین‌ها در هیدرولیزهای آن‌ها

کاهنده (احیاء کننده) به گروه‌های تیول (SH)، کاهش یا احیاء شود. از این دسته مواد می‌توان به مرکاپتان‌هایی مانند بی‌سولفیت قلیایی (NaHSO₃)، تیوگلیکولیک اسید و برخی مشتقات فسفر مانند تتراکیس (متیلول) فسفونیوم کلرید (TMPC) اشاره کرد. از نظر تجاری، تیوگلیکولات آمونیوم مرکاپتان، مهم‌ترین عضو از این مواد بوده و اکثر فرآیندهای فردار نمودن دائمی و همچنین بسیاری از محصولات صاف کننده مو، بر پایه این دسته می‌باشند.

کاهش یا احیاء مرکاپتان

ثابت‌های تعادل از نوع درجه یک بوده و بنابراین، جهت احیاء سیستمین به مقدار کافی، مقدار زیادی از عامل کاهنده لازم می‌باشد (شکل ۲).

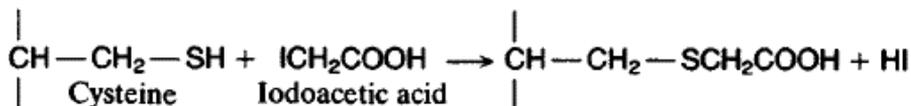
اسیدهای آمینه تشکیل دهنده آن، تجزیه می‌نماید. بنابراین، پس از این فرآیند، عملاً هیچ ماده‌ای که دارای واحد پپتیدی باشد، وجود نخواهد داشت. با این وجود، از طریق مکانیسم deamination اسیدهای آمینه با معرف نین هیدرین (ninhydrin) به رنگ بنفش (Ruhemann's Purple) در خواهد آمد (شکل ۱). این واکنش، می‌تواند برای شناسایی و تعیین کمیت پروتئین‌ها در هیدرولیزهای آن‌ها به کار گرفته شده و جهت اندازه گیری میزان آسیب به کوتیکول مو و کاهش آسیب توسط برخی روش‌های مراقبت از مو، مفید واقع شود.

برهمکنش اسیدهای آمینه گوگرددار

(Reactions of sulfur amino acids)

اسید آمینه گوگرد دار مانند سیستمین، ممکن است توسط تعدادی از مواد

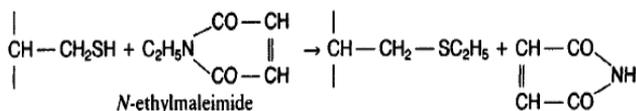
برهمکنش گروه تیول با اسید یدو استیک (Reaction of thiols with iodoacetic acid)
 این موضوع، کاربرد آشکاری در تعیین میزان احیاء مویی که در معرض عوامل کاهنده قرار گرفته‌اند، دارد (شکل ۵).



شکل ۵- برهمکنش گروه تیول با اسید یدو استیک اسید

واکنش گروه تیول با maleimides

این واکنش، منجر به از بین رفتن عملکرد ترکیب فنیلن دی مال ایمید (PDMI) می‌شود. در تئوری، معرف نیز باید به‌عنوان عامل اتصال عرضی عمل کرده و پیوند کووالانسی بین دو زنجیره کراتین، ایجاد کند. به نظر می‌رسد این موضوع از نظر فضایی، یک اتصال نامحتمل باشد. مطالعات انجام شده بر تغییرات خواص فیزیکی مویی که با ماده PDMI تحت واکنش قرار گرفته شده، تأیید نشده است. واکنش با مولکول N-ethylmaleimide به‌طور ساده‌تری در شکل (۶) شرح داده شده است.

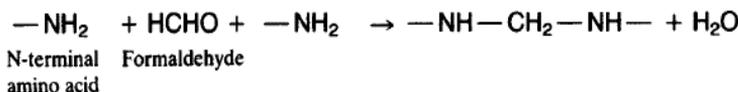


شکل ۶- واکنش با مولکول N-ethylmaleimide

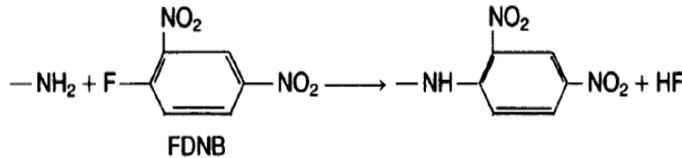
واکنش‌پذیری گروه‌های آمین آزاد

(Reactivity of free amino groups)

منظور از گروه‌های آمین آزاد، گروه‌هایی بوده که در زنجیره پروتئینی به‌طور پیوسته یا در پیوندهای اتصالات عرضی تشکیل شده بین زنجیره‌های پروتئینی مجاور، شرکت نمی‌کنند. فرآیند خروج گروه آمین (deamination) اسیدهای آمینه، مثالی از واکنش‌پذیری گروه آمین بوده که در قسمت‌های قبل، مورد بحث قرار گرفته است. گروه‌های آمین می‌توانند با گروه‌های آلدیدی مانند فرمالدئید واکنش داده و در تشکیل پیوندهای زنجیره‌ای بین پروتئینی، نقش ایفا کنند (شکل ۷).



شکل ۷- واکنش گروه آمین با فرمالدئید



شکل ۸- واکنش آلکیلاسیون گروه آمین آزاد کراتین مو

فیزیکی آن، به دست آورد. تار مو، یک ماده آلی با چگالی بالا و غیرمعمول ۱/۳۲ بوده و رسانای گرمایی بسیار پایینی داشته، که قابل مقایسه با آزبست می باشد.

خواص مکانیکی (Mechanical properties)

تار مو پوست سر انسان، بسته به سن و گروه نژادی دارای قطر بین ۱۰۰-۳۰ میکرون بوده و سختی مشابه فولاد ضدزنگ را دارد. نیروی اعمال شده‌ای که می تواند یک تار موی معمولی را شکسته نماید، حدوداً ۱۰۰ گرم بوده که به طور قابل توجهی کمتر از قدرت ریشه آن می باشد. ضریب Young's modulus برای مو در حالت کشش به ترتیب 2×10^{10} dynes/cm² می باشد. عدد متناسب برای یک پلیمر معمولی که در فرمولاسیون اسپری مو استفاده می شود، معمولاً 2×10^7 dynes/cm² است.

خواص الکتریکی (Electrical properties)

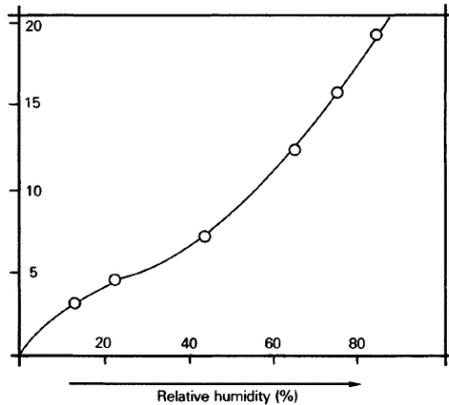
مقاومت مو در حدود ۸۰۰ مگا اهم بوده، که آن را در محیطی با رطوبت نسبی ۵۰ درصد که به تبادل رسیده است، اندازه گیری می کنند. همچنین مو، دارای یک ثابت دی الکتریک بالا به میزان ۸۳ مشابه

یک روش ایمن فیزیولوژیکی برای ایجاد چنین پیوندهایی استفاده از ترکیب N-methylol به عنوان دهنده گروه فرمالدیدی می باشد. مولکول‌هایی مانند N-methylol ureas تئو اوره و ملامین‌ها مثال‌هایی از این ترکیبات می باشند. این مواد به آسانی و به صورت کمیتی، با واکنش بین ترکیب اصلی با آلدید تهیه می شوند. ماده دوم آزاد شده و آماده جهت واکنش با گروه‌های آمین توسط فرآیند اسیدی شدن می باشد. برخی از واکنش‌های آلکیلاسیون مناسب را می توان روی گروه‌های آمین آزاد کراتین مو انجام داده، که می توان به یکی از این معرف‌ها با نام ۱-فلورو ۲ و ۴ دی نیتروبنزن (FDNB) اشاره داشت (شکل ۸). این مشتقات در اثر آبکافت تجزیه نشده و در نتیجه، می توان از آن‌ها جهت شناسایی اسیدهای آمینه منفرد در هیدرولیزهای آن‌ها، استفاده کرد.

خواص فیزیکی کراتین مو

(PHYSICAL PROPERTIES OF HAIR KERATIN)

کراتین مو با توجه به ترکیب شیمیایی و ساختاری مولکولی موجود، بسیار پیچیده می باشد. اطلاعات زیادی در مورد ساختار مو را می توان از طریق مطالعه خواص



شکل ۹- رابطه محتوای آب موی انسان و رطوبت محیط پیرامون.

شرایط مشابه با رطوبت بیشتر از ۸۵ درصد، ناحیه محلول (solution region) نامیده می‌شود. تاثیرات دمایی پس از مواجهه مو با آب، بسیار چشمگیر می‌باشد. این مورد، هم جهت گرمای سطح مرطوب و هم گرمای جذب آب صدق می‌کند. تاثیر جذب آب توسط مو، به راحتی توسط حواس فردی، تشخیص داده می‌شود. در اتمسفر اشباع از آب، تار مو متورم خواهد شد به گونه‌ای که از نظر شعاعی تا ۱۶ درصد، از نظر طولی ۱/۲ درصد و از نظر حجمی تا ۳۷ درصد بیشتر خواهد شد.

خواص نوری (Optical properties)

ضریب شکست مو در طول موج ۵۷۸ میکرومتر به ترتیب ۱/۵۷۵ و ۱/۵۴۰ می‌باشد. این مقادیر، زیاد و مشابه شیشه‌های کهربایی و قهوه‌ای می‌باشند.

ثابت دی الکتریک کلسیت را داشته که این اندازه گیری در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. نقطه ایزو الکتریک مو، حدود ۵ می‌باشد (مقدار pH که در آن ناحیه، ماده بار الکتریکی خالص ندارد).

تاثیر آب (Influence of water)

مقدار آب موجود در مو، با توجه به رطوبت نسبی جو اطراف تغییر می‌نماید. شکل (۹) رابطه بین محتوای آب و رطوبت نسبی را در دمای ثابت نشان می‌دهد. این نوع از نمودار، به‌طور کلی به‌عنوان ایزوترم بازیابی (regain isotherm) توصیف می‌شود. در رطوبت نسبی بین ۸۷-۸۵ درصد، مقدار رطوبت مو و متعاقباً خواص فیزیکی مو دچار تغییرات عمده می‌شود. جذب آب در رطوبت نسبی کمتر از ۸۵ درصد، در بخش جذب سطحی ایزوترم بازیابی رخ می‌دهد. در

تفسیر ویژگی‌های فیزیکی

(Interpretation of the physical properties)

۱. ناهمسانگردی (anisotropy) شدید تار مو، با خواصی از آن مانند مقادیر متمایز برای تورم شعاعی و طولی نشان داده می‌شود.
۲. اندازه‌گیری سختی، نشان می‌دهد که مو سختی بالایی داشته که این موضوع، به دلیل نزدیکی تراکم‌پذیری و استحکام پیوند جانبی در مولکول کراتین می‌باشد.
۳. مقادیر بالای رفتارهای مکانیکی همانند Young's modulus و رفتار استحکامی را می‌توان به عواملی که قبلاً عنوان شد، نسبت داد.
۴. دمای بالا، زمانی روی مو اثر خواهد داشت که مو با آب برهمکنش داده و نشانگر ماهیت بسیار قطبی بخش‌هایی از زنجیره کراتین و سطح وسیع موجود، برای جذب آب می‌باشد.
۵. شدت حجم تورمی مو در آب، ناشی از فراوانی پیوندهای حساس به آب، بین زنجیره‌های کراتین مجاور می‌باشد.
۶. تارمو، دارای مقاومت الکتریکی بالا و ثابت دی‌الکتریک نسبتاً کم می‌باشد. خوبی با این واقعیت مرتبط می‌باشد که بارهای الکترواستاتیکی به آسانی، با برس زدن و شانه کردن، تولید می‌شوند. این بار الکتریکی به آهستگی از بین رفته و باعث به‌وجود آمدن پدیده آرایشگری به نام تار موهای پریشان یا از هم فاصله گرفته شده

(flyaway hair) می‌شود.

۷. ضریب انکسار مو، بالا بوده و این موضوع، براق‌تر کردن آن را با لایه‌هایی از پلیمرهای آلی روی سطح مو، دشوار می‌کند.

حالت دهندگی: یک ویژگی فیزیکی منحصر به فرد در رشته کراتین

(SET: A UNIQUE PHYSICAL PROPERTY OF KERATIN FIBRES)

الیاف یا رشته‌های کراتینی (موجود در تار مو)، با یک عمل کششی می‌توانند تا دو برابر طول اولیه بلندتر شوند. مطالعات پراکنش اشعه ایکس توسط محققى به نام Astbury با روش مولکولی، این فرآیند را توضیح داده است. الیافی که تحت کشش قرار نگرفته‌اند، منجر به ایجاد فاصله روی نمودار پرتوایکس به مقدار $5/2$ آنگستروم شده‌اند. فاصله ایجاد شده برای رشته‌هایی که کاملاً کش آمده‌اند، $10/2$ آنگستروم می‌باشد. فاصله $3/4$ آنگسترومی، مربوط به طول یک اسیدآمین باقیمانده می‌باشد. با توجه به مشاهدات فوق، یک مدل مولکولی در این مورد طراحی شده است. زنجیره‌های کراتینی که تحت کشش قرار نگرفته‌اند، تا شده در حالی که در شرایط کاملاً کشیده، کراتین به صورت صفحه‌ای مسطح مانند وجود خواهد داشت. این حالت‌ها به ترتیب، آلفا (نیمه طول) و بتا (۱ در ۱) در کراتین شناخته می‌شوند.

نکات

❖ از نقطه نظر ظاهری، کوتیکول احتمالاً مهمترین جزء تارمو محسوب شده، زیرا پوششی در اطراف قسمت عمده تارمو تشکیل داده و سطح بیرونی را ایجاد نموده که تمام روش‌های درمان موضعی روی این قسمت، اعمال می‌شود. کوتیکول شامل ۵ تا ۱۰ سلول مسطح و روی هم قرار گرفته شده می‌باشد که همانند کاشی سقفی روی یکدیگر چیده شده و به سمت انتهایی (نوک) تارمو جهت‌گیری کرده‌اند.

❖ سلول‌های کوتیکول، ۵/۰ تا یک میکرون ضخامت و حدود ۴۵ میکرون طول با لبه‌های گرد ناشکسته در نزدیکی پوست سر، می‌باشد. لبه‌های پوست سر، به‌طور فزاینده‌ای به سمت انتهای تارمو ناهموار شده، بنابراین منعکس کننده حساسیت این پوشش بیرونی به آسیب، در نتیجه موارد آرایشی می‌باشد.

❖ سلول کوتیکولی، از سه لایه پروتئینی تشکیل شده که توسط میکروسکوپ الکترونی، با شدت رنگ‌آمیزی مانند تترا اکسید اسمیوم که نشانه‌ای از چگالی اتصال عرضی با پروتئین است، قابل تشخیص می‌باشد.

❖ در مرحله نهایی شکل‌گیری تارمو، یک لایه پیوسته از مواد بین سلولی بین سلول‌های کوتیکول، بین سلول‌های قشری و بین کوتیکول و قشر، ایجاد می‌شود. این لایه تحت عنوان مجتمع غشاء سلولی یا به اختصار CMC نامیده شده و از اسیدهای چرب آزاد و استرول‌ها، کلسترول‌ها و دسمواسترول‌ها، تشکیل شده است.

❖ ترکیب دقیق CMC کاملاً مشخص نبوده، اما به نظر می‌رسد که ساختار لایه‌ای با لایه‌های لیپیدی و پروتئینی متنوعی داشته، که یک ناحیه بین سلولی از پروتئین‌های کروی و یک منطقه تماس حاوی پروتئین‌های آب دوست محلول را در بر می‌گیرد. یکپارچگی CMC، تحت تأثیر عوامل شیمیایی و مکانیکی مختلف قرار گرفته که به نوبه خود، پیامدهایی جهت چسبندگی بین سلولی در ناحیه کوتیکول و قشری را داشته و بنابراین، ممکن است بر خواص مکانیکی تارمو تأثیر بگذارد.

شده باشد، آن زنجیره حالت گرفته است. به‌طور کمیته، مجموعه را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد. اگر طول اصلی زنجیره L و طول کشیده شده $L + \delta L$ باشد،

Astbury، زنجیره‌های کراتین را فرهای مولکولی دانسته که همیشه به‌عنوان یک شاخص خوب، عمل کرده است. در شرایطی که کراتین به‌طور کامل کشیده

$$\text{Set retained} = \frac{100(\text{set at time } t)}{\text{Initial set}} = \frac{100(\delta L_t)}{(\delta L/L)} = \frac{100(\delta L_t)}{\delta L} \quad (1) \text{ معادله}$$

به صورت حلقه‌های ماریپیچی درآمده و طول آن‌ها در فواصل زمانی مختلف اندازه‌گیری می‌شود. معمولاً جهت سرعت بخشیدن به فرآیند، در طول آزمایش مو در معرض هوا با رطوبت بالا قرار می‌گیرد. باقیماندن حالت مو، توسط موهای ماریپیچ پس از زمان t در طول خطوط، محاسبه شده که قبلاً برای شکل‌گیری تارهای منفرد توضیح داده شده‌است:

L طول اولیه

L₀ طول اولیه شکل ماریپیچی باز شده

L-L₀ حالت گرفتن اولیه

Lt طول ماریپیچ در زمان t

L-Lt حالت گرفتن در زمان t

$$= \frac{100(\text{set at } t)}{(\text{Initial set})}$$

$$= \frac{100(L - L_0)}{(L - L_0)} \text{ درصد حالت گرفتن در زمان } t$$

در ادامه بحث در قسمت بعدی، به مدل موقتی و دائمی مو و همچنین طبقه‌بندی محصولات مراقبت از مو پرداخته خواهد شد.

آنگاه حالت ایجادشده در زنجیره $\delta L/L$ خواهد بود. این شکل‌گیری، مانند حالت بتا کراتین، ذاتاً ناپایدار بوده و بنابراین، الیاف تمایل دارند به طول اصلی خود بازگشته یعنی میزان δL با گذشت زمان کاهش خواهد یافت. این فرآیند، با قرار گرفتن در معرض آب یا بخار آن تسریع شده، بنابراین، پس از گذشت مدت زمان (t) میزان طول اضافی $\delta L t$ شده که میزان $\delta L t$ کمتر از δL می‌باشد.

حالت شکل گرفته در زمان t که بر حسب درصد بیان می‌شود، توسط معادله (۱) بیان می‌شود.

این روش را می‌توان مستقیماً روی حالت گرفتن حاصل از یک تار مو اعمال کرد، اما در آزمایش محصولات مو، استفاده از روش Micchelli and Kohler جهت موی بافته شده حاصل از بسیاری از تارهای مو، مناسب‌تر باشد. وزن آن‌ها به راحتی، باید یک گرم باشد و تقریباً به قسمتی از یک سر مو می‌رسد. پس از انجام روش، موها

منابع

1. Diana DZ. Cosmetic Dermatology: Products and Procedures. Hair Cosmetics; 2015:234-239.
2. Blume-Peytavi U. Whiting DA. Trüeb RM. Hair Growth and Disorders. 1st ed. Springer; 2010: