

УДК 687.512 621.793.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ И ЛОКАЛЬНЫХ УПРУГИХ СВОЙСТВ ВОЛОСА ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2025 г. Н. А. Ерина*

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: natalia.erina@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2023

После доработки 18.01.2024

Принята в печать 22.01.2024

Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) в режиме прерывистых осцилляций зонда (Tapping ModeTM) детально исследована макроструктура волоса человека в поперечном и продольном сечениях. Кроме того, с помощью индентации на основе ACM определялись локальные упругие свойства (локальный модуль Юнга, $E_{\text{лок}}$) в различных структурных зонах волоса. Для количественного анализа $E_{\text{лок}}$ проводилась точная калибровка системы и оценка геометрии иглы зонда. Для расчета $E_{\text{лок}}$ использовалась адаптированная контактная механическая модель Снеддона.

Ключевые слова: волос человека, атомно-силовая микроскопия, ACM-индентация, кератин, внутренняя структура волоса, локальный модуль Юнга.

DOI: 10.31857/S0207401X25010117

1. ВВЕДЕНИЕ

Структурно волос человека представляет собой сложную иерархическую организацию на основе кератина – ороговевших производных эпителиальных клеток кожи. Кератины представляют собой семейство фибрillлярных белков, обладающих высокой механической прочностью. С химической точки зрения волосы состоят из 65–95% α -алифатических аминокислот тирозина, глицина и цистеина, 15–35% воды, 1–9% липидов и менее 1% ферментов, пигментов и холестерина. Высокое содержание серосодержащего цистеина приводит к установлению дисульфидных связей между соседними цепочками кератина и образованию цистeinовых единиц. Наряду с дисульфидными связями в структуре волос находится много пептидных связей, содержащих многочисленные $-\text{CO}$ и $-\text{NH}$ -группы, которые образуют водородные связи между соседними белковыми волокнами. Образующаяся спиральная структура кератина отвечает за форму, структуру и прочность волокон волоса [1]. Установлено, что химический состав волос может варьироваться в зависимости от происхождения, пола, возраста и других условий жизнедеятельности организма.

Волос состоит из трех морфологических областей (рис 1a): внешней (кутикула), корковой (кортекс) и серцевинной (медулла). Кутикула представляет собой внешнюю защитную оболочку волосяного стержня, представляющую собой ороговевшие безъядерные клетки, расположенные в виде чешуек, образующих характерный рисунок и состоящих из белкового вещества, содержащего кератин и серу.

Структура кутикулы сложна и подразделяется на несколько функциональных субслоев: эпикутикула, А-слой, экзокутикула и эндокутикула. Органические компоненты кутикулы (липиды, протеины и воскоподобные вещества) обеспечивают волосам эластичность и естественный блеск. При повреждении волосяного покрова его наружные клетки отмирают и начинают отслаиваться, а поверхность волоса теряет гладкость и здоровый вид [2].

Средняя область волоса (кортекс) занимает до 80% объема стержня волоса и в наибольшей степени определяет комплекс его механических свойств. Кортекс построен из длинных плотноупакованных клеток различного типа (пара- и орто-) спиралевидной формы, соединенных меж-

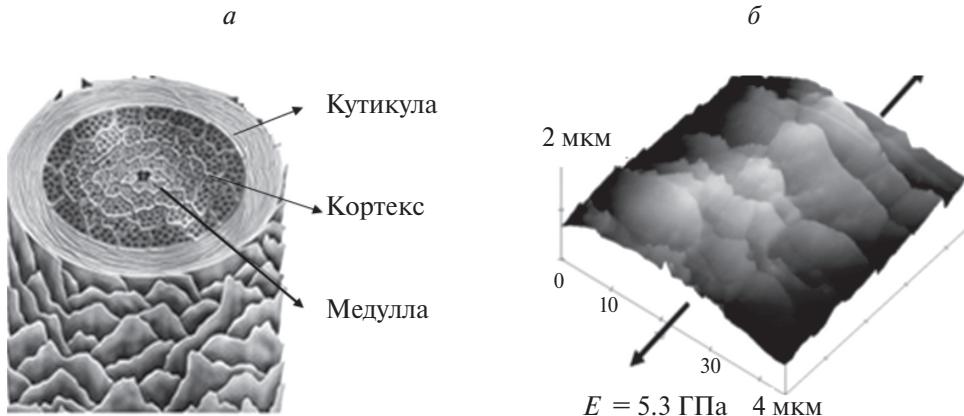


Рис. 1. *а* – Схематическое изображение внутренней структуры волоса; *б* – трехмерное топографическое изображение внешнего слоя волоса, полученное на сканирующем зондовом микроскопе MultiModeTM в режиме прерывистых осцилляций зонда (Tapping ModeTM). Модуль Юнга волоса при одноосном растяжении определялся на разрывной испытательной машине Instron-3365 (UK).

клеточным веществом. Паракортикальные клетки обладают однородной формой и есть только у прямых волос, а благодаря ортокортикальным неоднородным клеткам волосы вьются. Каждая клетка кортекса состоит из пучков кератиновых протофибрилл, последовательно формирующих микро-, а затем макрофибриллы, ориентированные вдоль основной оси волоса [3]. Кроме того, установлено, что именно кортекс содержит пигмент меланин, определяющий цвет волос [4].

Сердцевина волоса (медулла) представляет собой рыхлоупакованный канал из протеиновых неороговевших клеток в центральной части волоса, который может быть сплошным или фрагментированным. Есть предположение, что медулла является частью выделительной системы волоса и содержит тяжелые металлы и следы лекарственных препаратов [2].

Волос на 80–90% состоит из кератина. Остальными веществами в основном являются вода (для эластичности) и липиды (для защиты). По сути стержень волоса – это разные виды кератина, собранные в элементы разной формы, которые связаны между собой кератиноподобным цементом [2]. Еще в 1951 г. с помощью рентгеновского метода и экспериментов по модельному построению белков с учетом длин связей и валентных углов было показано, что фибрillлярный материал волос состоит из спиралевидных α -кератиновых волокон [5]. Также было предложено, что существует и другая форма сборки кератина в виде складчатых пластин β -кератина, которые могут обратимо растягиваться примерно

до 100%-ного удлинения (рис. 2) [6]. Такая чрезвычайно сложная структура волоса обеспечивает его высокие механические свойства.

Большое количество исследований волокон натуральной шерсти было проведено для установления связи между тонкой текстурой матрицы микрофибрилл и макроскопическими свойствами волокна. Был описан молекулярный механизм деформации микрофибрилл как постепенный переход от α -спиральных клубков к β -слоистым структурам [7]. С использованием этого механизма в качестве основного были предприняты попытки объяснить упругий отклик кератиновых волокон с точки зрения двух его структурных субкомпонентов [8]. Величина модуля упругости волоса (модуль Юнга) может варьироваться от 2 до 8 ГПа в зависимости от этнической принадлежности, пола и возраста человека. Предел прочности при растяжении составляет от 200 до 300 МПа, что эквивалентно прочности свинца, меди или платины и сравнимо с прочностью стали [4, 9].

В настоящее время для получения структурной информации различных материалов широко используется метод сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [10], включающей несколько методических подходов: туннельную зондовую микроскопию, позволяющую получать информацию о топографии и электрических характеристиках электропроводящих материалов [11–14], и атомно-силовую микроскопию (АСМ) [15].

Последняя позволила расширить область применения метода СЗМ на широкий спектр мате-

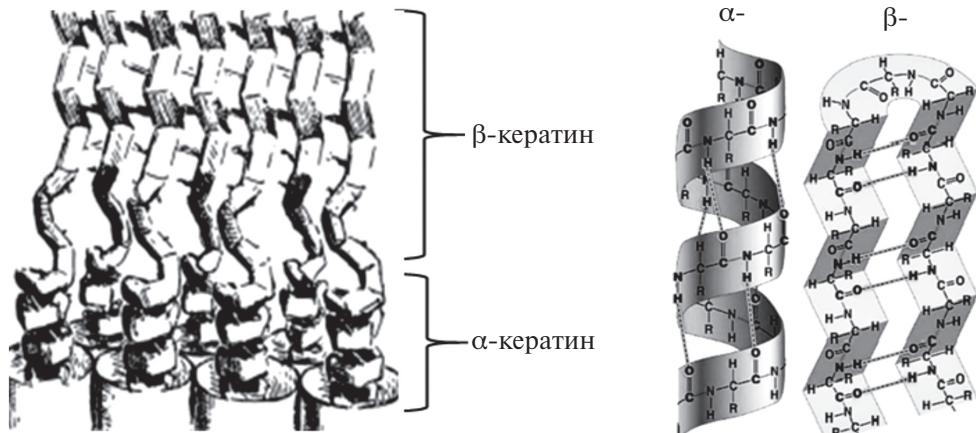


Рис. 2. Иллюстрация упаковки спиралевидных ансамблей α -кератина, которые при растяжении превращаются в складчатые пластины β -кератина.

риалов за счет регистрации различных сил межатомного взаимодействия зонда с поверхностью образца. Основной принцип АСМ заключается в регистрации различных сил взаимодействия (притяжения или отталкивания) между зондом, находящимся на конце упругой микроконсоли (кантилевера), и поверхностью исследуемого образца [16]. В отличие от широко используемых электронной и трансмиссионной электронной микроскопий, где требуется специальные приемы подготовки поверхности и контрастирования компонентов образца, АСМ не является инвазивной методологией. Кроме того, АСМ позволяет с высоким пространственным разрешением одновременно исследовать топографию, структурные особенности и зондировать локальные физико-механические свойства (упругость, адгезию, электромагнитные характеристики) многих материалов [17].

Ключевым шагом в развитии применений метода АСМ была разработка колебательного режима, или прерывистого контакта (TappingMode™) [18]. В этом режиме зонд взаимодействует с поверхностью образца в течение очень короткого промежутка времени, что минимизирует влияние латеральных сил трения во время сканирования и позволяет исследовать очень мягкие образцы без повреждения их поверхности. В начале процедуры упругая балка (кантилевер) с зондом на конце с помощью пьезоэлемента приводится в свободное колебание в вертикальном направлении на своей резонансной частоте и соответствующей амплитуде. Демпфирование амплитуды из-за возникающих сил притяжения между зондом и образцом является механизмом

для генерации топографии поверхности. Одновременно картируется так называемое фазовое изображение, изменение контраста на котором обусловлено сдвигом фазового угла колебаний при взаимодействии зонда с областями материала, обладающими различными механическими свойствами. Как правило, более яркий контраст на фазовом изображении соответствует наиболее жестким и менее диссипативным областям материала. Однако по фазовому контрасту нельзя количественно определить какую-либо конкретную механическую характеристику материала, так как сдвиг фазы колебаний кантилевера обусловлен конволюцией эластичного, адгезионного и диссипативного вкладов в момент контакта зонда с образцом [19].

Для количественного определения локальных физико-механических свойств материалов теоретически и экспериментально подтвержденным методом стала индентация [20], в том числе с применением АСМ-методологии (далее – АСМ-индентация [21]). Этот метод испытания материалов основан на вдавливании индентора в образец и регистрации так называемых силовых кривых (СК), представляющих зависимость глубины вдавливания (H) от приложенной нагрузки (F) – см. рис. 3.

Кривая нагружения отражает работу, затраченную на преодоление сопротивления материала, определяемого его жесткостью (твердостью) при вдавливании индентора. Обратный процесс разгрузки есть работа, затрачиваемая на восстановление материала. Во многих случаях деформирование происходит с развитием пластичности,

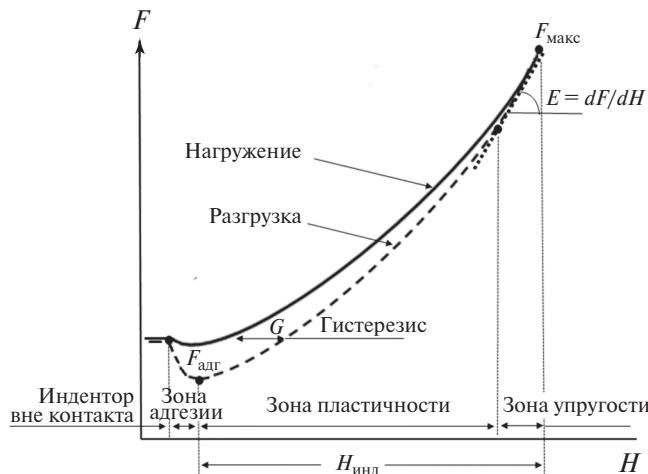


Рис. 3. Условная силовая кривая, полученная методом наноиндентации.

когда восстановление проходит не упруго, а с запаздыванием из-за наличия в материале различных по вязкости структурных элементов. Это приводит к потере (диссипации) энергии в течение цикла разгружения и выражается на СК как разница между кривыми нагрузления и разгружения, или гистерезис. Поэтому для расчета модуля упругости (E) анализируют только верхний прямолинейный участок разгрузочной кривой по тангенсу его наклона, где материал упруго откликается в ответ на приложенную силу (F_{\max}), а влияние сил адгезии минимально и гистерезис еще не проявляется.

При этом для адекватной интерпретации данных АСМ и их последующего использования для характеристики локальных механических свойств материалов требуется хорошее понимание эффектов взаимодействия зонда и образца. Существует множество контактных моделей для определения твердости и упругости материалов при индентировании. Один из популярных подходов в этой области основан на решении Снеддона, связывающим нагрузку с деформацией и формируемой контактной площадью для определения коэффициентов формы различных осесимметричных инденторов (цилиндра, конуса, шара и параболоида вращения) [22].

С помощью АСМ-индейтации были проведены исследования относительно структуры и зондирования эластических и пластических свойств волоса, однако в основном на качественном уровне [23–26]. Однако для количественной экстракции механических характеристик материала необходимо провести точную калибровку параметров АСМ-

системы, определить жесткость кантилевера и рационально выбрать и оцифровать форму зонда.

Цель данного исследования – демонстрация возможностей АСМ в исследовании топографии, микроструктуры и измерении количественных локальных упругих свойств (модуля Юнга) человеческого волоса в поперечном и продольном направлениях при точной калибровке АСМ-системы. Многообразие механических воздействий со стороны зонда дает широкий выбор для реализации аппаратных средств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед исследованием образец волоса человека европеоидной расы (<https://haircenters.ru>) был тщательно промыт в деионизированной воде и высушен при комнатной температуре. После этого фрагменты волоса были импрегнированы в эпоксидную смолу и после ее застыивания препарированы в поперечном и продольном направлениях алмазным ножом при комнатной температуре с помощью микротома “MicroStar 01” производства компании Microstar Technology (USA).

Исследования методом АСМ проводили при комнатной температуре с помощью атомно-силового микроскопа MultiModeTM и контроллера Nanoscope IIIATM производства фирмы “Bruker NanoSurface Inc.” (USA). Перед процедурой АСМ-индейтования с целью выбора наиболее морфологически информативного участка были проведены структурные исследования образцов в режиме прерывистого контакта (Tapping ModeTM).

Для зондирования локальных упругих свойств материала методом АСМ-индейтации генерировали силовые кривые с целью регистрации сил притяжения и отталкивания между индентером и поверхностью исследуемого образца (рис. 3). Модуль упругости (локальный модуль Юнга) $E_{\text{лок}}$ определяли по тангенсу угла наклона касательной к начальному линейному участку разгрузочной кривой.

Для измерения $E_{\text{лок}}$ на количественном уровне была проведена полная калибровка системы. Жесткость кантилеверов определяли через процедуру теплового возбуждения свободных колебаний с помощью системы от фирмы “PolyTec” (Germany), встроенной в АСМ-контроллер. Полученные величины жесткости находились в интервале от 50–53 Н/м. В работе использовали

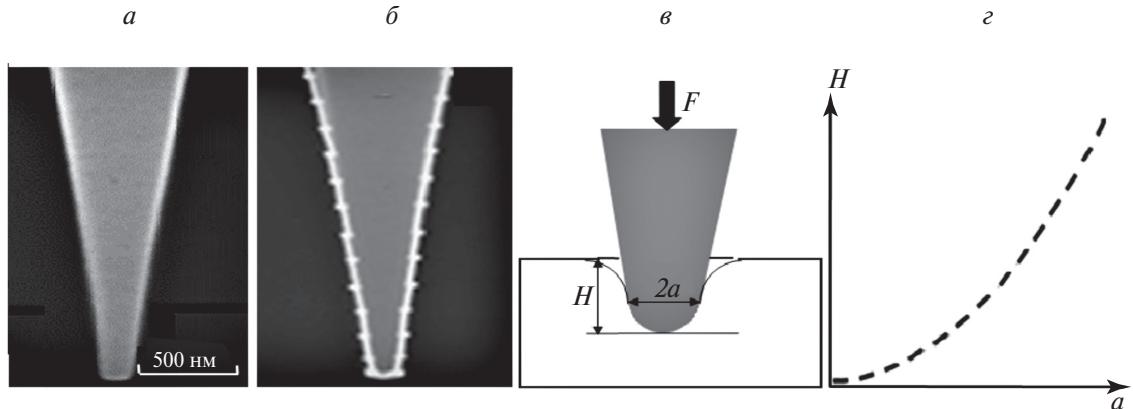


Рис. 4. Оценка геометрических размеров зонда с помощью метода кусочно-линейной интерполяции: *а* – СЭМ-микрофотография параболического зонда; *б* – профиль зонда, представленный через набор прямолинейных сегментов; *в* – схема вдавливания зонда в поверхность образца; *г* – график функции $H(a)$, определяющей радиус контакта зонда с гипотетическим образцом при любой текущей глубине индентирования.

кантилеверы с зондами симметричной параболической формы с радиусом кривизны 30–50 и с износостойким покрытием из карбида кремния производства компании “TeamNanotec GmbH” (Germany). Выбор таких зондов был обусловлен возможностью более точной характеристизации геометрических размеров их апекса. Оценку геометрических размеров зондов проводили с помощью микрофотографий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), с последующей процедурой кусочно-линейной интерполяции (рис. 4).

Значения $E_{\text{лок}}$ рассчитывали с помощью программы LabVIEW в рамках контактной механической модели Снеддона [22]:

$$H(a) = \int_0^1 \frac{f'(x)dx}{(1-x^2)^{1/2}},$$

$$kD(a, E) = \frac{2Ea}{(1-\nu^2)} \int_0^1 \frac{x^2 f'(x)dx}{(1-x^2)^{1/2}},$$

где H – глубина индентирования, a – радиус контакта зонда с образцом, E – модуль упругости образца, ν – коэффициент Пуассона образца, k – жесткость кантилевера, $D(a, E)$ – изгиб кантилевера при индентировании, $f'(x) = w(ax)$; w – коэффициент, описывающий геометрию апекса зонда и равный 1.5 для параболоида вращения. Детали оценки геометрических размеров зонда и расчета $E_{\text{лок}}$ с применением адаптированной модели Снеддона за вычетом вклада гистерезиса представлены в работе [27].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Поперечное сечение

3.1.1. Структура

На рис. 5*а* представлена оптическая фотография микротомированного в поперечном направлении волоса, импрегнированного в эпоксидную смолу. Топографическое АСМ-изображение поперечного сечения, включающего внешнюю кутикулярную зону и часть прилегающей справа зоны кортекса, показано на рис. 5*б*. Кутикула представляет собой ансамбль параллельно ориентированных подслоев, детальное изображение которых представлено на рис. 5*в*, *г*. Каждый подслой (ширина 450–600 нм) плотно соединен с соседним, образуя так называемый мембранный комплекс. Как отмечалось выше, основными структурными элементами каждой мембраны являются так называемый А-слой, экзокутикула и эндокутикула. По данным [9] внешний А-слой представляет собой компонент с высоким содержанием цистеина (>30%). Он сильно сшит и плотно связывает соседние протеиновые слои с помощью дисульфидных связей, что обеспечивает значительную механическую прочность, химическую устойчивость и низкое набухание волос в воде. Экзокутикула, непосредственно примыкающая к А-слою, содержит ~15% цистеина, а эндокутилярный слой только ~3% цистеина [28]. Топографическое изображение на рис. 5*в* показывает, что экзокутилярные клетки шириной 150–200 нм углублены, а клетки эндослоя находятся выше на ~13 нм, а их ширина составляет 300–400 нм. В работе [29] установлено, что эндо-

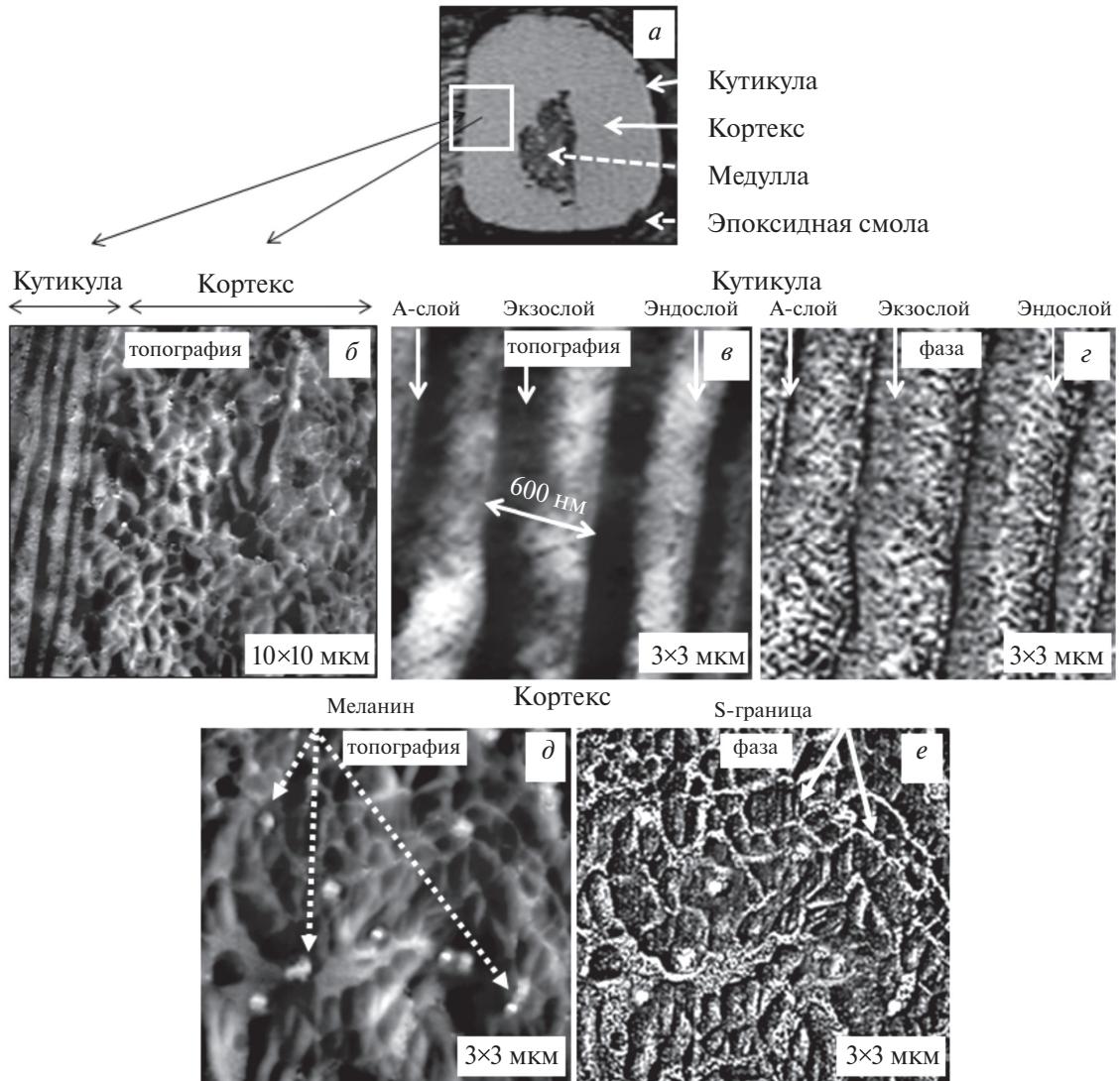


Рис. 5. Особенности внутренней структуры волоса в перпендикулярном сечении: *а* – оптическое изображение мицротомированного волоса, импрегнированного в эпоксидную смолу; *б* – топографическое изображение внешней кутикулярной зоны (слева) и части зоны кортекса (справа); *в* и *г* – детальные топографическое и фазовое изображения кутикулы; *д* и *е* – детальные топографическое и фазовое изображения кортекса.

кутикулярные клетки из-за меньшего содержания сшивающей серы являются более рыхлыми. Это заключение подтверждается фазовым изображением на рис. 5*г*, где визуализируется менее плотная (пористая) упаковка материала.

Самая объемная часть – кортекс структурно представляет собой домены нерегулярной формы с поперечным размером от 0.2 до 2.0 мкм (рис. 5*д*, *е*). Именно в кортексе, в отличие от кутикулы, видны инклюзии округлой формы диаметром ~100 нм, которые, по-видимому, являются частичками меланинового пигмента, определяющего цвет волоса (рис. 5*д*,*е*). Кроме того, на детальном фазовом изображении (рис. 5*е*) четко видно, что единичный субдомен кортекса окружен светлой по

контрасту цепочечной границей. Вероятно, последняя является так называемой S-границей, образованной поперечными дисульфидными сшивками, обеспечивающими высокие показатели механической прочности и эластичности волоса.

3.1.2. ACM-индентация

На рис. 6*а* представлено топографическое изображение кутикулярной зоны волоса со следами, оставшимися после процедуры ACM-индентирования. Видно, что инденты в возвышенных экзо-кутикулярных зонах отчетливо визуализируются и имеют гораздо больший диаметр, чем инденты в эндокутикулярных слоях. Этот факт соотносится с вышеизложенным утверждением о более плотной

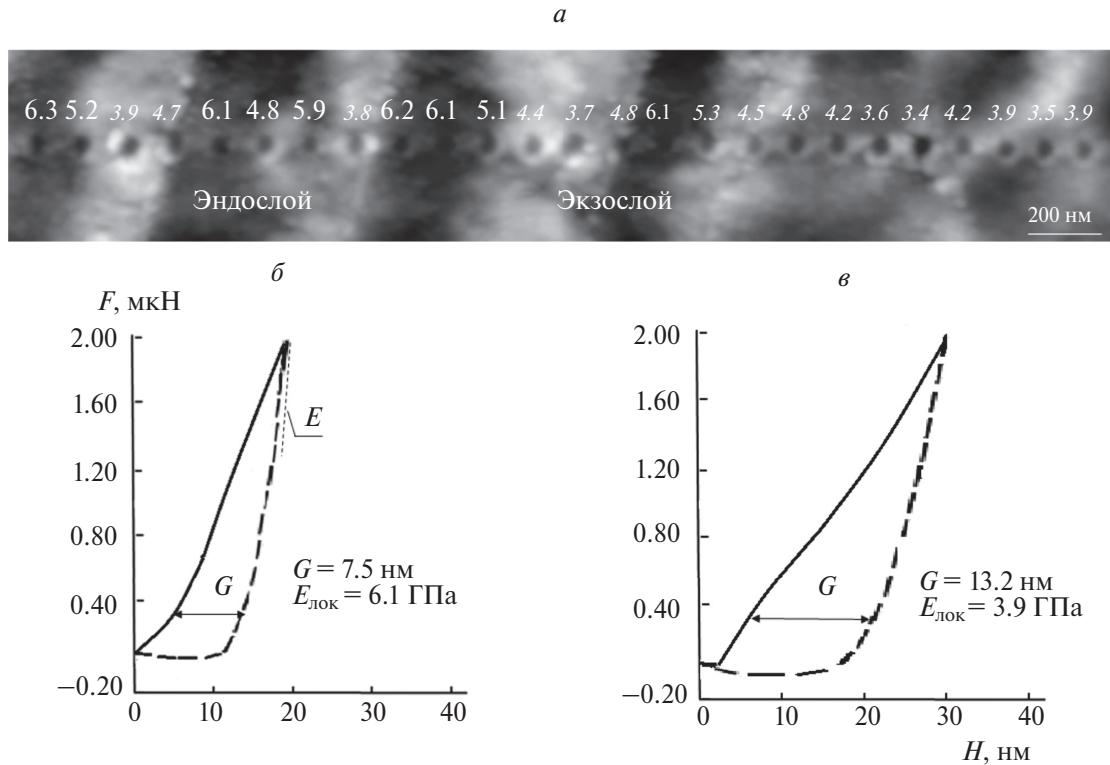


Рис. 6. *a* – Топографическое изображение кутикулы, показывающее следы индентов и показатели значений локального модуля Юнга для эндо- и экзослоя; *б, в* – характерные силовые кривые для эндо- (*б*) и экзослоя (*в*).

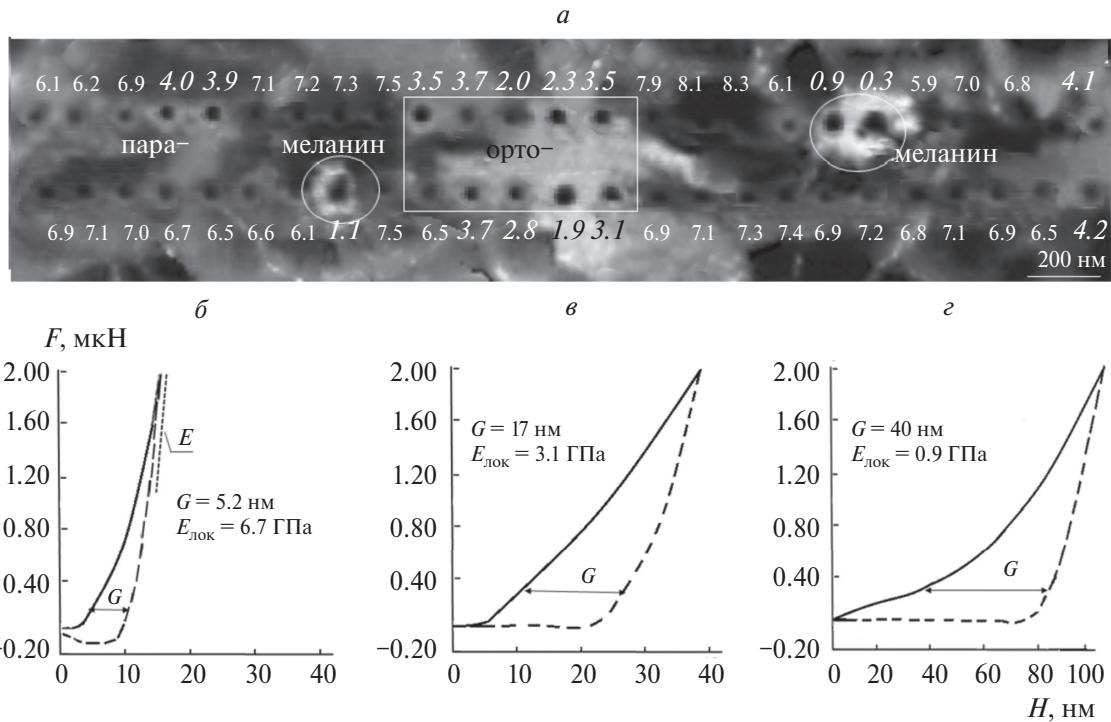


Рис. 7. *a* – Топографическое изображение кортекса со следами индентов и показателями значений локального модуля Юнга; *б–г* – характерные силовые кривые в различных зонах кортекса: *б* – паракортикальная область, *в* – ортокортикальная область, *г* – меланин.

степени сшивки последних и соответствует данным работы [28]. Кроме того, вокруг индентов в экзослоях видны светлые по контрасту обрамле-

ния, свидетельствующие о более ярко выраженной необратимой пластической деформации (G), развиившейся во время АСМ-индентирования. Дан-

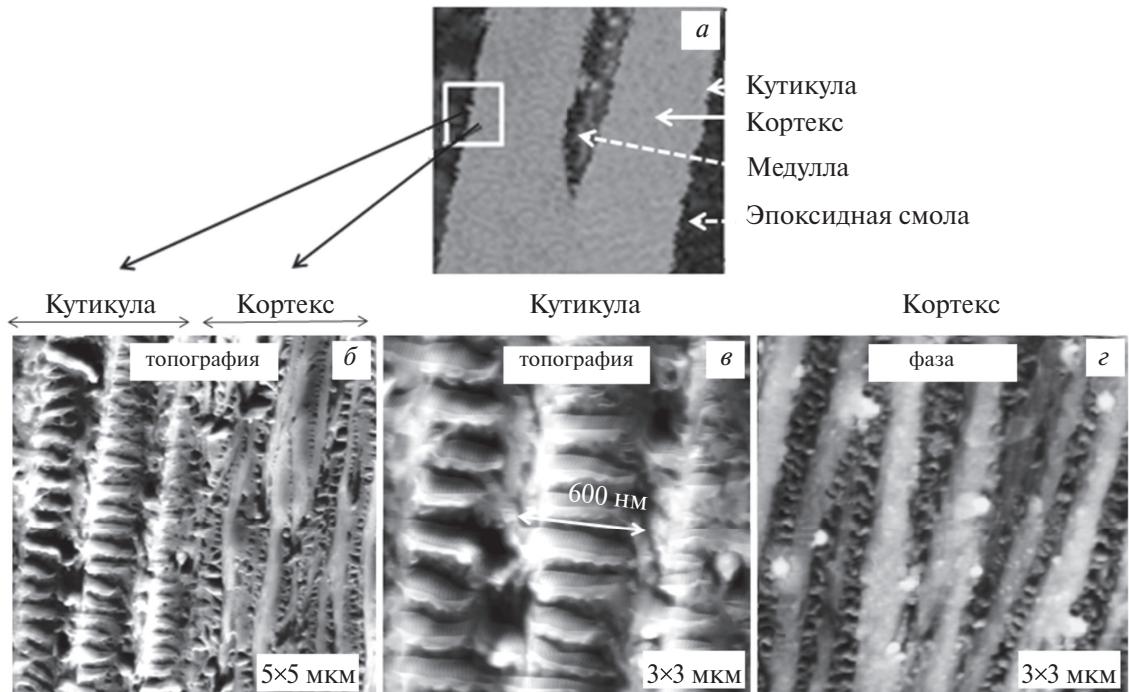


Рис. 8. Особенности внутренней структуры волоса в продольном сечении: *а* – оптическое изображение микротомированного волоса, импрегнированного в эпоксидную смолу; *б* – топографическое АСМ-изображение подструктур в сопряженных участках кутикулы и кортекса; *в, г* – увеличенные топографические изображения областей кутикулы и кортекса соответственно.

ное заключение подтверждают характерные силовые кривые для обеих зон (рис. 6 *б, в*). Видно, что пластическая деформация в более жестких зонах почти в 2 раза меньше, чем в более податливых. Усредненные значения $E_{\text{лок}}$, определенные по тангенсу угла наклона разгрузочной кривой в ее начальной зоне с использованием модифицированного уравнения Снеддона, равняются: (6.1 ± 0.6) ГПа для более жесткого эндослоя и (3.9 ± 0.7) ГПа для экзослоя.

Рисунок 7 иллюстрирует топографическое изображение зоны кортекса в поперечном направлении со следами индентов и СК полученные в характерных структурных областях. Можно выделить три области где диаметр и глубина индентов, а также локальный модуль эластичности заметно различаются (рис. 7 *б–г*). Разброс показателя эластичности в матрице кортекса, вероятно, связан с наличием функционально различных кортикальных клеток (пара- и орто-), различающихся степеньюшивки цистеина и плотностью скрутки фибрill. Прямой волос содержит в основном паракортикальные клетки, а выющийся обогащен ортокортикальными клетками. Проведенный нами эксперимент (рис. 7) показал, что паракортикальные области кортекса в 2,5 раза жестче, чем

ортокортикальные (выделены прямоугольником): $E_{\text{лок, пара}} = (7.8 \pm 0.5)$ ГПа (рис. 7*б*) против $E_{\text{лок, орто}} = (2.8 \pm 0.6)$ ГПа (рис. 7*в*). В местах локализации пигмента меланина (выделены окружностями на рис. 7 *г*) $E_{\text{лок, мел}} = (0.9 \pm 0.4)$ ГПа.

3.2. Продольное сечение

3.2.1. Структура

На рис. 8*а* представлена оптическая фотография микротомированного в продольном направлении волоса, импрегнированного в эпоксидную смолу. Топографическое изображение сопряженных зон кутикулы и кортекса в продольном направлении показано на рис. 8*б, в*. При сравнении особенностей структуры в поперечном и продольном направлениях (рис. 5*а* против рис. 8*а*) наблюдается проявление морфологической анизотропии как в кутикуле, так и в кортикальной области. Следует также отметить, что спиралевидное строение кутикулы волоса, полученное с помощью АСМ, визуально совпадает с изображением α -кератина, предсказанным Полингом и Кори с использованием рентгеновского метода (рис. 2) [5]. Из рис. 8*в* следует, что ширина одиночной закрученной клетки кутикулы составляет около 600 нм.

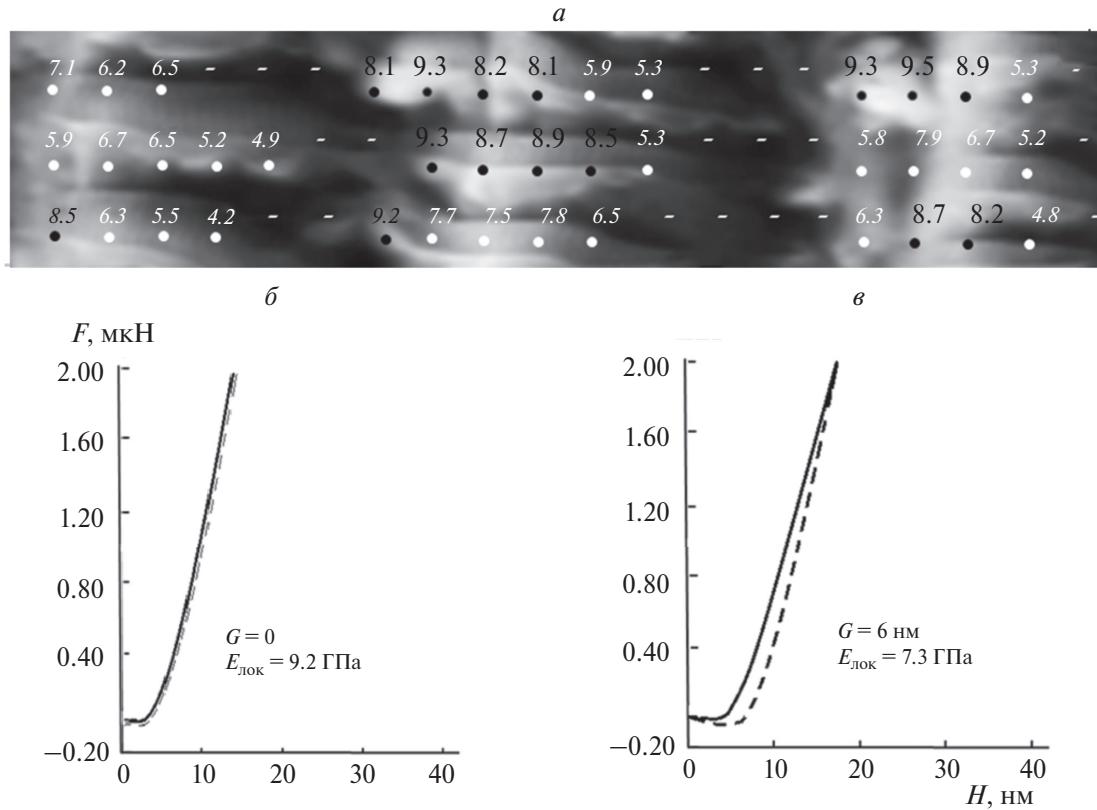


Рис. 9. *a* – Топографическое изображение внутренней структуры кутикулы в продольном направлении с указанием местоположения индентов и показателями значений локального модуля Юнга; *б* и *в* – характеристические силовые кривые в различных зонах кутикулы.

Рисунок 8г иллюстрирует топографию кортекса, на которой видны удлиненные волокна (филаменты) различной ширины – от 70 до 180 нм, расположенные вдоль волоса. Из данных, полученных в работе [30], следует, что организация этих филаментов представляет собой ансамбль иерархически организованных α -спиралей. Небольшие скопления свитых вместе трех протофибрилл затем скручиваются в девять, образуя своеобразный “кабель”, известный как микрофибрilla, который встраивается в аморфный матрикс с высоким содержанием протеина. Затем сотни микрофибрill организуются в волокнистый пучок, называемый полипептидными макрофибрillами.

На топографическом изображении (рис. 8г) также видно, что полипептидные макрофибрillы в перпендикулярном направлении связаны тяжами шириной ~15 нм. Вероятно, эти тяжи являются цистeinовыми мостиками с дисульфидными связями, вовлечеными в механизм эластичного растяжения волоса. Кроме того на рис. 8г визуализируются светлые включения округлой формы соперечным размером 80–100 нм, которые, вероятно, являются включениями меланинового пигмента.

3.2.2. ACM-индентация

Структурная анизотропия проявляется и в различии упругого отклика во взаимно перпендикулярных сечениях волоса. На рис. 9 a представлена топографическая карта кутикулярной зоны в продольном направлении с локализацией мест, где осуществлялось ACM-индентирование.

Видно, что в отличие от предыдущих случаев следов от индентов не наблюдается. Это объясняется тем, что кутикулярная клетка в направлении, перпендикулярном витку спирали, при индентации ведет себя упруго, демонстрируя эффект быстрого восстановления первоначальной формы материала после приложенного нагружения без развития или с малым проявлением гистерезиса (рис. 9 b , v). Усредненный локальный модуль Юнга в этих зонах составляет $E_{лок} = (9.2 \pm 0.7)$ ГПа. Белые точки ($E_{лок} = (7.3 \pm 0.4)$ ГПа) соответствуют местоположению индентов, попавших не в основную плоскость спирального звена. В темных по контрасту зонах, находящихся между соседними витками спирали, СК не воспроизводились из-за большого перепада высот (~100 нм).

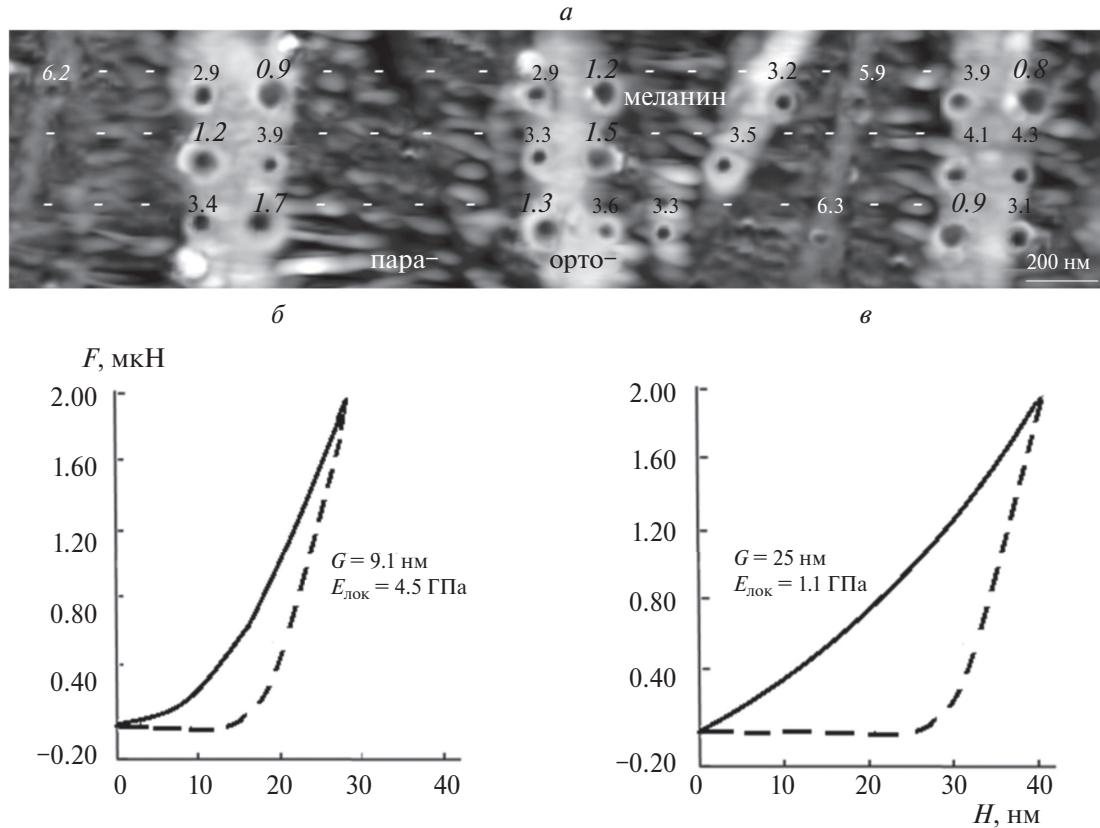


Рис. 10. *a* – Топографическое изображение кортекса в продольном направлении с указанием местоположения индентов и показателями значений локального модуля Юнга; *б* и *в* – характерные силовые кривые в различных зонах кутикулы: *б* – ортокортикальная область, *в* – меланин.

Рисунок 10 a иллюстрирует топографию продольного сечения зоны кортекса со следами индентов и значениями локального модуля Юнга. В этой зоне удалось получить силовые кривые лишь в монолитных кератиновых областях, расположенных вдоль основной оси волоса, где средний локальный модуль Юнга оказался равным $E_{\text{лок}} = (4.2 \pm 0.4) \text{ ГПа}$. Однако в темных по контрасту (низлежащих) областях СК, которые можно было бы принять к рассмотрению, не воспроизведились. Вероятно, это происходило из-за того, что зонд при извлечении из материала зацеплялся за поперечные дисульфидные связывающие тяжи, и начальный наклон разгрузочной кривой достоверно не воссоздавался. Модуль упругости в местах локализации меланина равнялся $E_{\text{лок}, \text{мел}} = (1.0 \pm 0.3) \text{ ГПа}$.

Следует также отметить, что на точность результатов измерения модуля влияют как перепады высот между различными морфологическими элементами на карте топографии, так и соотношение между геометрическими размерами структурных единиц и острия зонда. В случае, когда

линейный размер структурного элемента меньше, чем размер контактирующего зонда, проявляется так называемый эффект конволюции – перекрывания зондом измеряемой структуры. В таких ситуациях измеряемые значения будут отличаться от истинных, что сказывается на величине статистического разброса.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода АСМ подробно охарактеризованы особенности внутреннего строения основных функциональных зон (кутикулы и кортекса) нативного волоса человека, микротомированного в поперечном и продольном направлениях. Именно эти морфологически сложноподобранные области определяют прочность, эластичность и цвет волос. Продемонстрировано, что микроструктура волоса характеризуется выраженной структурной анизотропией в обеих морфологических зонах.

Кроме того, с помощью АСМ-индентирования количественно измерен локальный модуль Юнга в каждом структурном элементе. Для количествен-

ного измерения локального модуля Юнга была проведена предварительная процедура полной калибровки ACM-системы. Калибровка включала в себя стадии измерения чувствительности системы, определения жесткости кантилевера и оценки геометрических размеров апекса зонда с помощью трансмиссионной электронной микроскопии с последующей процедурой кусочно-линейной интерполяции. Для расчета модуля Юнга использовалась адаптированная модель Снеддона с применением статического анализа.

С помощью метода ACM-индентации проведена количественная оценка локального модуля эластичности во всех структурно различающихся областях образца, что невозможно осуществить при макроскопических исследованиях, когда собирается обобщенная интегральная информация по всему объему исследуемого материала. Эксперимент по ACM-индентации показал, что именно кутикула с плотно упакованными спиралевидными пучками α -кератина, несмотря на ее меньшую объемную долю по сравнению с зоной кортекса, определяет упругие свойства волоса.

На следующей стадии исследования с помощью аналогичных приемов предполагается изучить структуру и измерить локальные эластические свойства волоса из той же партии после процедур химической обработки.

Автор выражает благодарность фирме “Bruker NanoSurface Inc.” (USA) за предоставленную возможность работы на ACM-микроскопе Multi-ModeTM.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbins C.R. Chemical and Physical Behavior of Human Hair. N.Y.: Springer, 1988.
2. Fernandes C., Medronho B., Alves L., Rasteiro M. // Polymers. 2023. V. 15. №3. P. 603.
<https://doi.org/10.3390/polym15030608>
3. Chen N., Bhushan B. // J. Microscopy. 2005. V. 220. P. 96.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2005.01517.x>
4. Araujo R., Fernandes M., Cavaco-Paulo A., Gomes A. // Adv. Biochem. Eng./Biotechnol. 2010. V. 125.
https://doi.org/10.1007/10_2010_88
5. Pauling L., Corey R.B., Branson H.R. // Proc. Nat. Acad. Sci. 1951. V. 37. № 4.
<https://doi.org/10.1073/pnas.37.4.205>
6. Brill R. // Anal. Chim. 1923. V. 434. P. 204.
7. Feughelman, M. // Text. Res. J. 1959. P. 223.
8. Bendit E. G. // Ibid. 1960. V. 30. P. 547.
9. Mkentane K. PhD Thesis. Department of Medicine (Trichology & Cosmetic Science). University of Cape Town, 2016.
10. Binnig G., Rohrer H., Berber C. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. № 2. P. 178.
11. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 63.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067>
12. Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В., Гришин М.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 10.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060042>
13. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. Физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060048>
14. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010053>
15. Binnig G., Quate C.F., Gerber. Ch. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. № 9. P. 930.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
16. Magonov S.N. Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers. In Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. Meyers R.M.. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2003>
17. Pittenger B., Erina N.A., Su C. Nanomechanical Analysis of High Performance Materials. Dordrecht: Springer, 2014.
https://doi.org/10.1007/978-94-007-6919-9_2.
18. Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V. // Surf. Sci. Lett. 1993. V. 290. №7. P. 1688.
19. Sahin O., Magonov S., Su C., Quate C.F., Solgaard O. // Nature Nanotechnol. 2007. V. 2. № 8. P. 507.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.226>
20. Weisenhorn A.L., Hansma P.K., Albrecht T.R., Quate C.F. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 2651.
<https://doi.org/10.1063/1.101024>
21. VanLandingham M.R., McKnight S.H. et al. // J. Adhesion. 1997. V. 64. P. 31.
22. Sneddon I.N. // Int. J. Eng. Sci. 1965. 3. P. 47.
[https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4)
23. Smith J.R. Swift J.A. // Micron. 2005. V. 36. P. 261.
<https://doi.org/10.10116.j.micron.2004.11.004>
24. Smith J. R., Tsibouklis J., Nevel T. G., Breakspeare S. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 285. Pt. B. P. 638.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.104>
25. Rogers G. // Cosmet. Sci. 2013. V. 6. № 2. P. 32 <https://doi.org/10.3390/cosmetics6020032>
26. McMullen R. L., Zhang G. // J. Cosmet. Sci. 2020. V. 71. P. 117.
27. Belikov S., Erina N., Huang L. et al. // J. Vac. Sci. Tech. B. 2009. V. 27. P. 984.
<https://doi.org/10.1017/S1431927616002622>
28. Parbhoo A., Bryson W., Lal R. // Biochemistry. 1999. V. 38. P. 11755.
<https://doi.org/10.1021/bi990746d>
29. Aebi U., Fowler W.E., Rew P., Sun T-T. // J. Cell Biology. 1983. V. 97. P. 1131.
<https://doi.org/10.1083/JCB.97.4.1131>
30. Ezawa Y., Nagase S., Mamada A. et al. // Cosmetics. 2019. V. 6. P. 24.
<https://doi.org/10.3390/cosmetics6020024>

INVESTIGATION OF INTERNAL STRUCTURE AND LOCAL ELASTIC PROPERTIES OF HUMAN HAIR WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPY

N. A. Erina*

*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

**E-mail: natalia.erina@mail.ru*

The detailed microstructure of human hair in the transverse and longitudinal directions was studied using of scanning force microscopy (SPM) in the mode of intermittent probe oscillation (known as TappingModeTM). In addition, operating in SPM-based nanoindentation local elastic properties (Young modulus, E_{loc}) were determined in various zones of the hair. For quantitative analysis of E_{loc} precise calibration of the SPM system and assessment of the tip apex geometry were carried out. To calculate the numbers of E_{loc} the adapted Sneddon contact mechanical model was used.

Keywords: human hair, atomic force microscopy, nanoindentation, keratin, internal structure of hair in longitudinal and transversal sections, local Young modulus in longitudinal and transversal sections.

REFERENCES

1. Robbins C.R. Chemical and Physical Behavior of Human Hair. Springer. N.Y.: Springer, 1988.
2. Fernandes C., Medronho B., Alves L., Rasteiro M. Polymers. **15**(3), 603 (2023).
<https://doi.org/10.3390/polym15030608>
3. Chen N., Bhushan B.J. Microscopy. **220**, 96 (2005).
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2005.01517.x>
4. Araujo R., Fernandes M., Cavaco-Paulo A., Gomes A. Adv. Biochem. Eng./Biotechnol. 125 (2010).
https://doi.org/10.1007/10_2010_88
5. Pauling L., Corey R.B., Branson H.R. Proc. Nat. Acad. Sci. **37**(4). (1951).
<https://doi.org/10.1073/pnas.37.4.205>
6. Brill R. Anal. Chim. **434**, 204 (1923).
7. Feughelman M. Text. Res. J. **223** (1959).
8. Bendit E. G. Ibid. **30**, 547 (1960).
9. Mkentane K. PhD Thesis. Department of Medicine (Trichology & Cosmetic Science). University of Cape Town, 2016.
10. Binnig G., Rohrer H., Berber C. Appl. Phys. Lett. **40**(2), 178 (1981).
11. Grishin M.V., Gatin A.K., Sarvadii S.Yu. et al. Russ. J. Phys. Chem. B. **14**(4), 697 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040065>
12. Gatin A.K., Sarvadii S.Yu., Dokhlikova N.V., Grishin M.V. Russ. J. Phys. Chem. B. **15**(3), 367 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030209>
13. Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G. et al. Russ. J. Phys. Chem. B. **16**(3), 211 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030150>
14. Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G. et al. Russ. J. Phys. Chem. B. **17**(1), 49 (2023).
<https://doi.org/10.1134/s1990793123010050>
15. Binnig G., Quate C.F., Gerber. Ch. Phys. Rev. Lett. **56**(9), 930 (1986).
<https://doi.org/10.1017/S1431927616002622>
16. Magonov S.N. Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers. In Encyclopedia Of Analytical Chemistry / Ed. Meyers R.M. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2003>
17. Pittenger B., Erina N.A., Su C. Nanomechanical Analysis of High Performance Materials. Dordrecht: Springer, 2014.
https://doi.org/10.1007/978-94-007-6919-9_2
18. Zhong Q., Innis D., Kjoller K. Elings V. Surf. Sci. Lett. **290**(7), 1688 (1993).
19. Sahin O., Magonov S., Su C., Quate C.F., Solgard O. Nature Nanotechnol. **2**(8), 507 (2007).
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.226>
20. Weisenhorn A.L., Hansma P.K., Albrecht T.R., Quate C.F. Appl. Phys. Lett. **54**, 2651 (1989).
<https://doi.org/10.1063/1.101024>
21. VanLandingham M.R, McKnight S.H, Palmese G.R., Elings J.R., Huang X., Bogetti T.A., Eduljee R., Gillespie J.W. J. Adhesion. **64**, 31 (1997).
22. Sneddon I.N. Int. J. Eng. Sci. **3**, 47 (1965).
[https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4)
23. Smith J.R., Swift J.A. Micron. **36**, 261 (2005).
<https://doi.org/10.10116.j.micron.2004.11.004>
24. Smith J. R., Tsibouklis J., Nevel T. G., Breakspear S. Appl. Surf. Sci. Pt. B. **285**, 638 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.104>
25. Rogers G. Cosmet. Sci. **6**(2), 32 (2013).
<https://doi.org/10.3390/cosmetics6020032>
26. McMullen R.L., Zhang G.J. Cosmet. Sci. **71**, 117 (2020).
27. Belikov S., Erina N., Huang L., Su C., et al. Vac. Sci. Tech. B. 27, 984 (2009).
<https://doi.org/10.1017/S1431927616002622>

28. Parbhoo A., Bryson W., Lal R. Biochemistry. 38, 11755
(1999). <https://doi.org/10.1021/bi990746d> <https://doi.org/10.1083/JCB.97.4.1131>
29. Aebi U., Fowler W.E., Rew P., Sun T. J. of Cell Biology.
97, 1131 (1983).
30. Ezawa Y., Nagase S., Mamada A., Inoue S., Koike K.,
Itou T. Cosmetics. **6**, 24 (2019).
<https://doi.org/10.3390/cosmetics6020024>