

Низкотемпературные фазовые переходы, стеклование и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах оксиэтилированного глицерина со степенью полимеризации $n = 25$

Е.Н. Животова

Национальный фармацевтический университет, г. Харьков

Low-Temperature Phase Transitions, Glass Transition and Intermolecular Interactions in Aqueous Solutions of Oxyethylated Glycerol with Polymerization Degree of $n = 25$

E.N. ZHIVOTOVA

National Pharmaceutical University, Kharkov

Оксиэтилированный глицерин со степенью полимеризации $n=25$ (ОЭГ _{$n=25$}) – эффективный непроницающий криопротектор для криоконсервирования эритроцитов. Исследование фазовых переходов и физических состояний сред, содержащих криопротекторы, а также межмолекулярных взаимодействий между криопротекторами и водой является важным этапом изучения механизма действия криопротекторов и внедрения их в практику. В данной работе исследованы фазовые переходы и стеклование водных растворов ОЭГ _{$n=25$} при температурах ниже 273 К методами ДСК и световой криомикроскопии, а также с помощью указанных методов оценена степень гидратации молекул ОЭГ _{$n=25$} .

Термограммы водных растворов ОЭГ _{$n=25$} получены при нагреве со скоростью 0,5 К/мин. Средняя скорость охлаждения составляла 200 К/мин. Построена диаграмма физических состояний водных растворов ОЭГ _{$n=25$} в концентрационном (0÷100% масс) и температурном (123÷273 К) диапазонах. Результаты криомикроскопических исследований водных растворов ОЭГ _{$n=25$} фиксировали фотографически при скорости охлаждения 30 К/мин и скорости нагрева 5 К/мин. Показано, что при концентрациях ОЭГ _{$n=25$} ниже 47% система затвердевает в гетерофазном состоянии, т.е. включает кристаллическую (мелкие кристаллы льда) и аморфную (стеклообразные включения концентрированного 70%-го раствора ОЭГ _{$n=25$}) фазы. При концентрациях ОЭГ _{$n=25$} выше 48 % система затвердевает в гомофазном аморфном состоянии. Дальнейший нагрев растворов 48÷65% вызывает кристаллизацию льда в виде дендритов различных порядков и приводит к формированию аморфных включений 65%-го раствора ОЭГ _{$n=25$} . Растворы ОЭГ _{$n=25$} (66÷76%) остаются аморфными. В растворах с диапазоном концентрации ОЭГ _{$n=25$} (77÷100%) отмечается кристаллизация ОЭГ _{$n=25$} с формированием аморфных включений 77%-го раствора ОЭГ _{$n=25$} . По данным криомикроскопии при концентрации 77÷100% наблюдается образование упорядоченной структуры на этапе охлаждения. В целом данные ДСК соответствуют данным криомикроскопии.

На основании анализа диаграммы состояния определено, что одна молекула ОЭГ _{$n=25$} может связать 71-72 молекулы воды, из которых 35-36 прочно связанные. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что с увеличением концентрации воды наблюдается частотный сдвиг максимума полосы поглощения, связанной с колебаниями С–О–С групп, что свидетельствует о взаимодействии воды с атомом кислорода. Максимальный частотный сдвиг достигается при соотношении около 75 молекул воды на молекулу ОЭГ _{$n=25$} . Полученные результаты согласуются с данными метода ДСК.

Oxyethylated glycerol with polymerization index $n=25$ (OEG _{$n=25$}) is quite effective non-penetrating cryoprotectant for cryopreservation of erythrocytes. The studies of phase transitions and physical states of the media containing the cryoprotectants as well as the interactions between molecules of cryoprotectants and water form the main stage of investigating the mechanisms of the effect of cryoprotectants and their introduction into practice. In this research the phase transitions and vitrification of aqueous solutions of OEG _{$n=25$} at temperatures lower than 273 K with the DSC methods and light cryomicroscopy as well as using the mentioned hydration rate of OEG _{$n=25$} molecules were studied.

Thermograms of aqueous solutions of OEG _{$n=25$} were obtained during heating with the rate of 0.5 K/min. An average cooling rate made 200 K/min. The graphing of physical states of OEG _{$n=25$} aqueous solutions within the ranges of 0÷100% w/w concentrations and 123÷273 K temperatures was performed. The results of cryomicroscopic studies of aqueous solutions of OEG _{$n=25$} were photographically fixed at 30 K/min cooling rate and 5 K/min heating one. It has been shown that under OEG _{$n=25$} concentrations below 47% the system solidifies in a heterophase state, i.e. comprises crystalline (small ice crystals) and amorphous (vitreous inclusions of concentrated 70% OEG _{$n=25$} solution) phases. Under OEG _{$n=25$} concentrations above 48% the system solidifies in homophase amorphous state. The following heating of the solutions within the range of 48÷65% results in ice crystallization as dendrites of various orders and leads to the formation of amorphous inclusions of 65% OEG _{$n=25$} solution. The solutions of OEG _{$n=25$} (66÷76%) remain amorphous. In OEG _{$n=25$} solutions with concentration range (77÷100%) there is found a crystallization of OEG _{$n=25$} with the formation of amorphous inclusions of 77% OEG _{$n=25$} solution. According to cryomicroscopy within the concentration of 77÷100% there is observed the formation of an ordered structure at the stage of cooling. In a whole the DSC and cryomicroscopy data are in conformity.

With basing on the analysis of diagram of the state there was found that one molecule of OEG _{$n=25$} may bind 71-72 water molecules among those 35-36 are tightly bound. By means of IR spectroscopy there was found that with a rise in water concentration there is observed a frequency shift of absorption band maximum connected to the deviations of C-O-C groups that testifies to water interaction with oxygen atom. Maximum frequency shift is achieved at the ratio of about 75 water molecules per OEG _{$n=25$} one. The obtained results are confirmed with the data obtained with DSC method.