

# Кластерная кристаллизация водных растворов глицерина

Е.В. ДАВЫДОВА, А.И. ОСЕЦКИЙ

*Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков*

## Cluster Crystallization of Aqueous Glycerol Solutions

E.V. DAVYDOVA, A.I. OSETSKIY

*Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine*

Ранее были рассмотрены термодинамические аспекты кластерной кристаллизации охлаждаемых криопротекторных растворов и возможные модели образующихся кластеров, а также сформулированы принципы учета этого явления при построении соответствующих диаграмм состояния [Осецкий А.И., 2009; Осецкий А.И., 2011]. Принципиальное отличие этих диаграмм от традиционно используемых в криобиологии диаграмм эвтектического типа обусловлено введением новой кластерной фазы  $\beta_c$ , что впервые позволит объяснить эффект понижения линии солидуса охлаждаемых криопротекторных растворов до температуры стеклования и открывать новые возможности для трактовки механизмов повреждения криоконсервируемых биообъектов в зонах витрификации. Однако вопрос о закономерностях кластерной кристаллизации водных растворов различных криопротекторных веществ по-прежнему остается открытым и требует тщательного изучения различными экспериментальными методами.

Цель работы – исследовать возможность кластерной кристаллизации в водных растворах глицерина методом дифференциальной объемной сканирующей тензодилатометрии.

В результате проведенных исследований обнаружена ярко выраженная особенность кинетики кристаллизации растворов в интервалах исходных весовых концентраций глицерина  $C_g$  58...62%. В растворах этих концентраций не образуются кристаллы льда на этапе охлаждения вплоть до температуры стеклования, но происходит интенсивная кристаллизация воды в процессе последующего отогрева в диапазоне температур  $-100...-60^\circ\text{C}$ . При этом масса образующихся при отогреве кристаллов льда определяется только конечной температурой предварительного охлаждения и концентрацией  $C_g$ , резко уменьшаясь при ее отклонении в обе стороны от указанного интервала. В отличие от высказанных ранее предположений [Зинченко А.В. и др., 1982] кинетика кристаллизации при отогреве практически не зависит от соотношения скоростей охлаждения и нагрева в области используемых в криобиологии значений. С точки зрения классических представлений полученные результаты противоречат принципу Ле-Шателье и не находят объяснения в рамках закономерностей эвтектической кристаллизации. В связи с этим проведен анализ данного эффекта с позиций кластерной кристаллизации, так как исследованные интервалы температур и концентраций характерны для жидких микрофаз в криоконсервируемых биообъектах к моменту реализации в них кластерного образования нанокристаллов льда. Показано хорошее совпадение полученных результатов с кластерной моделью кристаллизации, рассмотрены механизмы повреждения криоконсервируемых биообъектов за счет данного явления и сделаны выводы о возможности их ингибирования.

Recently there have been considered thermodynamic aspects of cluster crystallization of cooling cryoprotectant solutions and possible models of forming clusters as well as there were specified the principles of consideration this phenomenon during building-in of corresponding state diagrams [Osetskiy A.I., 2009; Osetskiy A.I., 2011]. Fundamental difference of these diagrams from the traditionally used in cryobiology eutectic diagrams is conditioned by the introduction of a new cluster phase  $\beta_c$ , which for the first time will allow the explanation of the effect of solidus line lowering in cooling cryoprotectant solutions down to vitrification temperature and open new possibilities for interpreting of cryopreserved bioobject damage mechanisms in vitrification zones. However, the task about the regularities of cluster crystallization of aqueous solutions of different cryoprotectant substances has still remained open and demands careful studying with various experimental methods.

The research aim was to investigate the possibility of cluster crystallization in aqueous glycerol solutions by the method of differential volumetric scanning tenzodilatometry.

In the result of carried-out investigations there was detected a strongly marked peculiarity of solution crystallization kinetics within the intervals of initial glycerol weight concentrations  $C_w$  58...62%. In the solutions of these concentrations the ice crystals are not formed at the cooling stage down to the vitrification temperature but intensive water crystallization in the process of following thawing within the temperature range  $-100^\circ\text{C}...-60^\circ\text{C}$  occurs. Moreover, the mass of crystals formed during warming is determined only by final temperature of preliminary cooling and by concentration  $C_w$ , sharply decreasing during its deviation towards both sides from the mentioned interval. In contrast to the previous suggestions [Zinchenko A.V. *et al.*, 1982] kinetics of crystallization during thawing almost does not depend on ratio of the cooling and thawing rates in the range of values used in cryobiology. According to the classical notions the obtained results contradict Le Chatelier principle and do not find the explanation in the regulations of eutectic crystallization. Therefore there was carried-out the analysis of this effect as for the cluster crystallization since the investigated temperature and concentration intervals are characteristic for liquid microphases in cryopreserved bioobjects in the moment of occurrence of the ice nanocrystal cluster formation. It was shown a good matching of the obtained results with cluster model of crystallization, there were considered the mechanism of damaging of bioobjects to be cryopreserved due to this phenomenon and the possibility of their inhibition was concluded.