

Термопластический анализ в изучении диаграмм состояния криопротекторных растворов в области расстеклования

С.С. Севастьянов, А.И. Осецкий

Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков

Thermoplastic Analysis in Study of State Diagrams of Cryoprotective Solutions in Devitrification Region

S.S. Sevastianov, A.I. Osetsky

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

Область температур $T + \Delta T$ (T_g – температура расстеклования аморфных фракций в замороженных водных растворах криопротекторных веществ, ΔT – интервал температур в пределах 1...50°C) является сложной для экспериментального изучения описывающих ее диаграмм состояния.

Традиционные для таких исследований методы дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии не позволяют четко разделить процессы обычной кристаллизации и кластерной, протекающей вблизи T_g без разрыва водородных связей между молекулами воды и криопротекторного вещества. При значениях меньше некоторой концентрации C_g ($C_g \approx 45$ –65%) такое разделение фиксирует объемная сканирующая тензодилатометрия [А.И. Осецкий и др., 2016]. Этот факт связан с тем, что при концентрациях криопротекторного вещества C_β , удовлетворяющих условию $C_\beta < C_g$, образование кластеров происходит на основе микрокристаллов льда a_s и сопровождается ярко выраженными объемными эффектами. Однако при $C_\beta > C_g$ эффективность этого метода исследований снижается. Таким образом, с точки зрения теории фазовых превращений интервалы температур $T_g + \Delta T$ и концентраций $C_g \pm \Delta C_\beta$, где ΔC_β находятся в пределах 10–20 масс.%, остаются недостаточно изученными.

В связи с этим была разработана новая экспериментальная методика изучения диаграмм состояния на основе термопластического анализа замороженных криопротекторных растворов. Показано, что экспериментально полученные термопластические кривые $\varepsilon(T)$ водных растворов ДМСО, глицерина, ПЭО-1500 позволяют установить природу кластерной кристаллизации в указанных температурных и концентрационных интервалах и определить ее термодинамические параметры. Эти параметры позволяют построить полные диаграммы состояний исследуемых криопротекторных растворов. При этом впервые подтверждено, что при $C_\beta > C_g$ в водных растворах ДМСО и ПЭО-1500 кластеры могут образовываться на основе микрокристаллов криопротекторного вещества.

В результате сформулирован принцип построения полных диаграмм состояния криопротекторных растворов в диапазоне концентраций $C_0 \dots C_1$ и диапазоне температур от T_m (температуры плавления чистых компонентов) до T_g . Также установлено, при используемых в криобиологии режимах замораживания необходимо разделять диаграммы, описывающие этапы охлаждения и последующего отогрева, ввиду их различия. Эти особенности необходимо учитывать при оптимизации технологий криоконсервирования биологических систем.

The temperature range $T + \Delta T$ (T_g is the devitrification temperature of amorphous fractions in frozen aqueous solutions of cryoprotective substances, and ΔT is the temperature range within 1...50°C) is difficult for experimental study of the state diagrams, which describe it.

The methods of differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC), which are traditional for such studies, do not clearly distinguish between ordinary crystallization and cluster crystallization occurring near T_g without breaking the hydrogen bonds between water molecules and those of cryoprotective substance. At the values less than a certain concentration of C_g ($C_g \approx 45$ –65%), such a separation is fixed by the volume scanning tensodilatometry [A.I. Osetsky *et al.*, 2016]. This is due to the fact that at the concentrations of cryoprotective substance C_β , meeting the condition $C_\beta < C_g$, the cluster formation occurs on the basis of a_s ice microcrystals and is accompanied by pronounced volumetric effects. However, when $C_\beta > C_g$, the efficiency of this technique decreases. Thus, in terms of the theory of phase transformations, the temperature ranges $T_g + \Delta T$ and the concentrations $C_g \pm \Delta C_\beta$, where ΔC_β lies within the range of 10–20% by weight, have remained poorly studied.

In this regard, a new experimental technique for studying the state diagrams based on thermoplastic analysis of frozen cryoprotective solutions has been developed. It was shown that the experimentally obtained thermoplastic curves $\varepsilon(T)$ of aqueous solutions of DMSO, glycerin, PEO-1500 allowed to establish the nature of cluster crystallization within the mentioned temperature and concentration ranges and to determine its thermodynamic parameters. These parameters enable building the complete state diagrams of the studied cryoprotective solutions. Moreover, it has been first confirmed that when $C_\beta > C_g$, in DMSO and PEO-1500 water solutions, the clusters may be formed on the basis of microcrystals of cryoprotectant substance.

As a result, the principle of plotting the complete state diagrams of cryoprotective solutions within the range of concentrations $C_0 \dots C_1$ and the range of temperatures from T_m (melting point of components) up to T_g , has been formulated. There has been also established the fact, that with the freezing regimens used in cryobiology, it is necessary to separate the diagrams describing the stages of cooling and subsequent heating because of their difference. These features should be considered when optimizing the cryopreservation technologies for biological systems.

