

## Кластерная кристаллизация водных растворов ПЭО-1500

Е.В. ДАВЫДОВА, А.И. ОСЕЦКИЙ, В.И. РЕЗНИКОВ, С.С. СЕВАСТЬЯНОВ  
Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков

## Cluster Crystallization of PEO-1500 Aqueous Solutions

E.V. DAVYDOVA, A.I. OSETSKY, V.I. REZNIKOV, S.S. SEVASTYANOV  
Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine  
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine

Изучение процессов кристаллизации водных растворов криопротекторных веществ – одно из важнейших направлений современной криобиологии, так как с ними связывают основные механизмы повреждения криоконсервируемых биообъектов [B.J. Fuller и др., 2004]. Однако общие закономерности этих процессов не сформулированы до сих пор. Это наглядно проявляется и при изучении явления кластерной кристаллизации [A.I. Osetsky, 2011].

Введение кластерной фазы позволяет построить полные диаграммы состояний криопротекторных растворов и понять природу экспериментально наблюдаемых при их отогреве от температуры стеклования  $T_g$ , но не находящихся объяснения в рамках модели эвтектической кристаллизации эффектов: дополнительную кристаллизацию и два последующих пика плавления. В то же время все особенности образования новой кластерной фазы требуют дополнительных исследований.

При изучении кластерной кристаллизации водных растворов глицерина высказано предположение, что ей предшествует процесс образования трехмерных ассоциатов из гидратированных молекул криопротекторного вещества [Е.В. Давыдова, А.И. Осецкий, 2011]. Однако анализ показывает, что в силу влияния энтропийного фактора такие ассоциаты в растворах глицерина становятся устойчивыми при температурах  $T > T_g$ , что исключает кластерную кристаллизацию на этапе охлаждения. Исследования проводили с учетом того, что при переходе от глицерина к ПЭО-1500 влияние энтропийного слагаемого в выражении для свободной энергии системы ослабевает и процессы образования устойчивых ассоциатов и кластерной кристаллизации могут наблюдаться при более высоких температурах. В настоящей работе с помощью метода объемной сканирующей тензодилатометрии кластерная кристаллизация впервые зафиксирована на этапе охлаждения раствора в интервале температур  $-50 \dots -70^\circ\text{C}$ , что может служить дополнительным подтверждением как эффекта кластерной кристаллизации, так и гипотезы двухступенчатой природы этого явления.

The study of crystallization processes of cryoprotective substances' aqueous solutions is one of the most important directions of contemporary cryobiology, since the main mechanisms of injury of the biological objects under cryopreservation are related to them [B.J. Fuller et al., 2004]. However, general regularities of these processes have not been specified yet. This is vividly manifested when studying the phenomenon of cluster crystallization [A.I. Osetsky, 2009].

Introduction of cluster phase enables the building of complete diagrams of the states of cryoprotective solutions and understand the nature of experimentally observed at their thawing from vitrification temperature  $T_g$ , but not having the explanation within the frames of the model of eutectic crystallization effects: additional crystallization and two following peaks of melting. At the same time all peculiarities of the formation of new cluster phase require additional studies.

When investigating the cluster crystallization of glycerol aqueous solutions there was supposed that it was preceded by the formation of 3D associates of cryoprotective substance hydrated molecules [E.V. Davydova, A.I. Osetsky, 2011]. However, the analysis shows that due to entropia factor these associates in glycerol solutions become resistant at temperatures  $T > T_g$ , that excludes cluster crystallization at cooling stage. The studies were performed taking into account the fact that during transition from glycerol to PEO-1500 the effect of entropia summand in the expression for the system free energy weakens and the processes of formation of resistant associates and cluster crystallization can be observed at higher temperatures. In this work by means of volumetric scanning tensodilatometry the cluster crystallization was for the first time found at solution cooling stage within temperature interval  $-50 \dots -70^\circ\text{C}$ , which may serve as additional evidence of both the effect of cluster crystallization and the hypothesis of two-step nature of this phenomenon.