

Термомеханический анализ кластерной кристаллизации водных растворов полиэтиленгликоля с м. м. 1500

С.С. Севастьянов, А.И. Осецкий, Т.М. Гурина
Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков

Thermomechanical Analysis of Cluster Crystallization of PEG-1500 Aqueous Solutions

S.S. Sevastianov, A.I. Osetsky, T.M. Gurina
Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

Согласно представлениям о природе кластерной кристаллизации криопротекторных растворов [Осецкий А.И., 2011, 2014] наиболее интенсивное образование частиц кластерной фазы протекает в интервале температур ($T_g; T_g + \Delta T$), где T_g – температура расстеклования аморфной фракции, а величина ΔT зависит от вида криопротекторного вещества и находится в пределах 5–30 градусов. Именно в этом интервале температур кинетику кластерной кристаллизации исследовать классическими методами – дифференциальным термическим анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией, сканирующей объемной dilatометрией – наиболее сложно. Поэтому полученные результаты имеют неоднозначную трактовку.

В связи с этим в настоящей работе при исследовании данного интервала температур был использован метод термомеханического анализа. Основные преимущества метода основаны на том факте, что при концентрациях криопротекторного вещества C_B больше некоторого значения C_{B^*} скорость пластического течения $\dot{\epsilon}$ исследуемых образцов при постоянной внешней нагрузке r при $T > T_g$ подчиняется закону течения ньютоновской жидкости:

$$\dot{\epsilon} = \frac{r \cdot \sigma}{\eta} = \sigma \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{k \cdot T}\right),$$

где η – динамическая вязкость аморфной фракции; Q – энергия активации вязкости; k – постоянная Больцмана; r, A – коэффициенты, зависящие от физико-химических свойств образцов и условий проведения эксперимента.

Согласно формуле, даже незначительные изменения температуры расстеклования аморфной фракции, возникающие при образовании или плавлении частиц кластерной фазы, влияют на скорость пластического течения и, как следствие, на вид термопластических кривых.

Данный факт был использован при изучении кластерной кристаллизации водных растворов полиэтиленгликоля с м. м. 1500. Впервые показано, что частицы кластерной фазы образуются сразу после расстеклования аморфной фракции. При этом они могут образовываться как на основе микрокристаллов льда (при $C_B < C_{g_0}$), так и микрокристаллов криопротекторного вещества (при $C_B > C_{g_0}$). Полученные экспериментальные данные позволяют построить полную диаграмму состояний водных растворов полиэтиленгликоля с м. м. 1500 и установить концентрационные и температурные интервалы протекания фазовых превращений при их охлаждении-нагреве. Определение данных интервалов необходимо для установления требуемых скоростей охлаждения-нагрева биообъектов в процессе оптимизации многоэтапных режимов их криоконсервирования.

According to the notions about the nature of cluster crystallization of cryoprotective solutions [Osetsky A.I., 2011, 2014] the most intensive formation of the cluster phase particles occurs within the temperature range ($T_g; T_g + \Delta T$), where T_g – devitrification temperature of the amorphous fraction, and the value ΔT depends on the type of cryoprotective agent and is within the range of 5–30 degrees. Nevertheless, this temperature range is very challenging to explore the kinetics of cluster crystallization using only traditional methods: DTA, DSC, volumetric scanning dilatometry. As a result the interpretation of the results meets certain ambiguity.

In this regard, the present work applied the thermomechanical analysis when studying the above-mentioned temperature range. The main advantages of the method are based on the fact that at concentrations of cryoprotective agents C_B exceeding a certain value C_{B^*} the plastic flow velocity $\dot{\epsilon}$ of the samples follows the law of Newtonian fluid flow under a constant external load r at $T > T_g$:

$$\dot{\epsilon} = \frac{r \cdot \sigma}{\eta} = \sigma \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{k \cdot T}\right),$$

where η – dynamic viscosity of the amorphous fraction; Q – viscosity activation energy; k – Boltzmann constant; r, A – coefficients depending on the physico-chemical properties of the samples and experimental conditions.

According to the formula, even slight changes of devitrification temperature of the amorphous fraction, appearing during the formation or melting of cluster phase particles, influence the plastic flow velocity and, as a consequence, the appearance of thermoplastic curves.

This fact was used when investigating the cluster crystallization of PEO-1500 aqueous solutions. For the first time it has been shown that the cluster phase particles start to form immediately after the devitrification of the amorphous fraction. Herewith they may be formed both on the basis of the ice microcrystals (at $C_B < C_{g_0}$) as well as on the basis of cryoprotective agents microcrystals (at $C_B > C_{g_0}$). The obtained experimental data allow to build a complete state diagram of aqueous solutions of PEO-1500 and to establish the concentration and temperature intervals of phase transformations during their cooling/heating. The determination of these intervals is necessary to establish the required rate of cooling/heating of biological objects and optimize the process of multi-step cryopreservation.

