

УДК 547.426

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИОПРОТЕКТОРНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ – ОТОГРЕВЕ

А.Т. Ходько

Визуальным наблюдением, органолептически при помощи индентора, методом микроскопии процесса отогрева системы вода – диметилсульфоксид в концентрации 1,3,10 об.% в сопоставлении с бидистиллированной водой в тех же условиях показано, что во всех случаях при однократном охлаждении ($-12\text{ }^{\circ}\text{C}$) образуется аморфная гелеобразная система – высококонцентрированная эмульсия. При хранении при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 10 % – ном замороженном растворе ДМСО на изотоническом (0,15 М) растворе NaCl обнаружено увеличение твердости системы, что наиболее вероятно вызывается кристаллизацией.

Ключевые слова: криопротекторы, фазовые превращения (переходы), гелеобразование, кристаллизация, стеклование, дисперсные системы.

Биотехнологии играют все большую роль в производственной деятельности человека, и технологии криоконсервирования интенсивно развиваются в настоящее время. Их уникальность состоит в использовании явления обратимой остановки жизни и возможности создания на этой основе запасов биологического материала с практически не ограниченным сроком хранения.

подавляющее большинство технологических процессов криоконсервирования сегодня осуществляются с применением химических веществ различной природы, присутствие которых в криобиологической системе оказывает защитное действие на биологические объекты, и получивших обобщенное название – криопротекторы.

Первым таким известным веществом стал в результате работы К.Полджа 1948 г. глицерин [1].

После открытия в 1959 г. Д.Лавлоком и Д.Бишопом криопротекторных свойств диметилсульфоксида (ДМСО, Me_2SO) система вода – ДМСО постепенно стала основой для наиболее часто применяемых на практике криозащитных сред [2].

Несмотря на широкое распространение технологий криоконсервирования биообъектов, природа фазовых превращений в криозащитных системах при охлаждении – отогреве является предметом дискуссий. Наиболее распространены представления о вымораживании воды вследствие процесса кристаллизации и концентрировании остаточной части раствора до эвтектической концентрации, т.е. так называемая теория эвтектической кристаллизации [3,4]. На основе данных, полученных методом дифференциальной сканирующей тензодилатометрии, А.И.Осецким выдвинута гипотеза кластерной кристаллизации [5].

Однако известно, что при отсутствии в системе твердых фаз могут происходить процессы жидкостного фазового разделения, т.е. фазовые переходы типа жидкость – жидкость (ФПТЖ-Ж) [6 т. 2, стр.61]. В литературе описаны такие явления при изменении параметров состояния (температура, концентрация) в системах вода – фенол, вода – анилин, вода – триэтиламин, вода – никотин и др. [7]. R. Bohon и W. Conway в 1972 г. [8] высказали предположение о возможности образования в водных растворах глицерина при замораживании двух аморфных фаз, а в [9] B.Wowk указывает на возможность фазового разделения по спиновальному механизму в растворах криопротекторов, но одновременно говорит о том, что такие явления обычно не рассматриваются. В [10] показано, что в водно – глицериновых растворах при охлаждении – отогреве реализуются ФПТЖ-Ж. Г.П.Вишневская и соавторы, параллельно с изучением процесса гидратации иона Gd^{3+} , показали методом электронного парамагнитного резонанса, что 15 %-ный водный раствор глицерина при охлаждении путем прямого погружения его в жидкий азот стеклется по всему объему, а при медленном (6-8 часов) — кристаллизуется. Эти данные авторы считают полезными также и для области криобиологии [11]. D. Rasmussen и A. MacKenzie в 1968 г. опубликовали фазовую диаграмму системы вода – ДМСО и показали, что при охлаждении система распадается на аморфную и кристаллическую составляющую [12]. Данная диаграмма была построена методом дифференциального термического анализа (ДТА).

Диаграммы фазовых равновесий обычно строятся методами физико-химического анализа. (Термическим анализом в различных модификациях, оптическим по точкам помутнения (метод В.Ф.Алексеева), по появлению оптической анизотропии и др.). Все эти методы являются косвенными и непосредственного ответа на вопрос о природе образующихся фаз не дают. Требуется оценить достоинства и недостатки применявшихся методик и выбрать такую, что позволит достоверно судить о фазовом состоянии частей системы, образуемых в результате фазового перехода [13].

Цель данной работы – установить природу фазовых превращений в системе вода – диметилсульфоксид концентрацией 1,3,10 об. % и системы вода – диметилсульфоксид – NaCl при охлаждении – отогреве.

В криобиологических системах объемная концентрация ДМСО обычно не превышает 10 об. %.

Методика

Объектом исследования были приготовленные объемным методом растворы ДМСО (“Макрохим” классификации ЧДА) на бидистиллированной воде концентрацией 1, 3, 10 % и 10 %-ный раствор ДМСО на изотоническом 0,15М (0.9 %) водном растворе NaCl (производства “Лубныфарм”), непосредственно перед проведением исследования (*ex tempore*).

Исследуемый раствор в объеме 5 мл разливался в пенициллиновые флаконы и помещался в морозильную камеру при температуре -12°C . Замороженная система исследовалась визуально на текстуру, цвет, текучесть. Оценку консистенции замороженных образцов проводили при помощи деревянного игольчатого индентора.

Микроскопические исследования процесса отогрева замороженного раствора проводили в капле объемом 25 мкл, наносимой на поверхность чашки Петри, которая при свободном растекании по поверхности стекла имела диаметр 9 – 11 мм, что существенно превышает поле зрения микроскопа при выбранном увеличении. Каждый концентрационный образец охлаждался при помощи жидкого азота один раз, число повторов для каждого образца было не менее трех.

Микроскопическое исследование процесса отогрева 10 %-го раствора ДМСО на изотоническом растворе NaCl дополнительно проводили в пакетах из полиимидно - фторопластовой пленки ПМФ-351 ТУ-6-9-226-89 сквозь прозрачную стенку не нарушая герметичности [10]. Толщина слоя жидкости в пакете составляла 7–9 мм. Охлаждение проводилось погружением в жидкий азот, отогрев на предметном столике микроскопа при комнатной температуре.

Микроскопию в проходящем свете проводили на микроскопе PZO Warszawa (Польша) результаты фиксировали в видео режиме цифровой микроскопической камерой “LEVENHUK C 130” (Китай). Во всех случаях увеличение составляло $\times 80$ [14]. В качестве контрольного объекта была выбрана бидистиллированная вода.

Результаты и обсуждение

Макроскопические исследования. При замораживании во флаконе в морозильной камере при -12°C образцов бидистиллированной воды наблюдалось образование твердого полупрозрачного продукта белого цвета – водного льда. При отогреве данная система образовывала жидкий прозрачный продукт, визуально однородный по всему объему.

В этих же условиях 10 %- ный раствор ДМСО на изотоническом растворе NaCl образовывал непрозрачный, не текучий продукт серовато – белого цвета с выраженной структурированностью дендритного типа.

Деревянный игольчатый индентор легко проникает сквозь продукт до дна флакона, что указывает на его пластичную консистенцию. Продукт легко деформируется, размазывается по стенкам флакона, оставшийся после изъятия индентора кратер не залечивался при -12°C за двухсуточный срок наблюдений. При полном отогреве образовывался прозрачный жидкий двухслойный продукт. Граница раздела фаз проходила примерно на $\frac{3}{4}$ общей высоты столба жидкости. При комнатной температуре двухслойность визуально наблюдалась в течение 4-5 часов.

Замороженный до $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ продукт охлаждался путем прямого погружения до температуры жидкого азота, переходил при этом в твердое (оценивалось индентором) агрегатное состояние. При отогреве образца до $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ пластическое состояние системы возобновлялось.

Водные растворы ДМСО концентрацией 1 %, 3 %, 10 % также образовывали гелеобразное тело при замораживании при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ и двухслойную жидкую систему при отогреве. Дальнейшего исследования временной и термической эволюции этих систем не проводили, т.к. они не применяются в реальных технологиях криоконсервирования.

Полученные данные о поведении системы вода – ДМСО и вода – ДМСО – NaCl в исследованных условиях позволяют рассматривать ее при температуре $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ как гелеподобную. Отсутствие процесса залечивания деформаций (тиксотропии), позволяет предположить, что изучаемая система в этих условиях представляет собой характерную для процессов фазового распада высококонцентрированную эмульсию – гель, которую называют также псевдогель [15, 16]. Отрицательные значения энтальпии и энтропии смешения в системе вода – ДМСО [17] указывают на способность этой системы к жидкостному расслаиванию при понижении температуры за счет энергетически выгодной в этих условиях фазовой сегрегации компонентов раствора, которая получила название - ликвация [18]. При более глубоком и относительно быстром охлаждении (1-2 град. в мин.) такие системы непрерывно увеличивают вязкость, и в конечном счете образуют твердое аморфное тело – двухфазное стекло.

После многократных 3–5 циклов замораживания – оттаивания и хранения при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении нескольких суток системы вода – ДМСО – NaCl в двух образцах из трех произошло отвержение изучаемой системы, усилился ее блеск в отраженном свете, при вдавливании в нее индентора издавался характерный хруст. Достичь индентором дна флакона в этом случае не удавалось.

В случае отогрева затвердевшей системы при комнатной температуре до жидкого состояния, последующем перемешивании и повторном замораживании при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ вновь получался твердый продукт. Если же систему оставляли на 10 – 12 часов при комнатной температуре, то при последующем охлаждении до $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ она снова приобретала пластичную консистенцию.

Такие явления можно объяснить исходя из принципа взаимной независимости фазовых равновесий [13]. При охлаждении бинарного раствора согласно правилу фаз Гиббса возможен как его распад на две аморфные жидкие фазы, так и последующая кристаллизация одной из вновь образовавшихся фаз. В этом случае система будет иметь в равновесии максимально возможное число конденсированных фаз, равное трем. Для реализации обоих видов фазовых превращений необходимо, чтобы в системе появились зародыши критического размера новой фазы. Для появления зародыша аморфной фазы требуется только соответствующая флуктуация по концентрации без вполне определенной трехмерной пространственной организации, необходимой для зародыша кристаллической. В силу этого обстоятельства в системе полимер–растворитель и в ассоциированных жидкостях [19] первым актом фазового превращения будет распад системы на две аморфные фазы и только после этого и не всегда в конечные сроки (длительный индукционный период) кристаллизация одной из новообразованных фаз [13]. Согласно представлениям С.Я.Френкеля, В.А.Каргина, З.Я.Берестневой процесс кристаллизации при образовании новой фазы является вторичным [20].

В случае многократных циклов замораживания – оттаивания и выдержки системы при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ в электрохолодильнике более благоприятными становятся условия для появления трехмерных зародышей и последующей кристаллизации, что вероятней всего и наблюдается в исследуемой системе.

Жидкую фазу после первого плавления следует рассматривать уже как расплав [21, 6]. Отличие его от раствора состоит в возможном наличии метастабильных зародышей кристаллической фазы, сохраняющихся и после фазового перехода. Это может обусловить кристаллизацию при повторном замораживании, но при длительной выдержке выше температуры плавления зародышевые структуры разрушаются.

Разнообразие фазового поведения систем такого типа является скорее правилом, чем исключением и зависит от того равновесным или нет, является фазовый переход, химического состава, наличия метастабильных фаз [13]. Реальные физико–химические процессы чаще всего протекают вдали от равновесия [22].

ДМСО, судя по поведению его водного раствора в изученных условиях и исходя из дифильного строения его молекулы, следует, вероятно, отнести к классу неионогенных ПАВ с короткой углеводородной цепью. Таким веществам свойственно молекулярно-дисперсное состояние в ненасыщенном растворе и разделение на макрофазы при достижении предела растворимости, вследствие их неспособности к мицеллообразованию [16, 23].

Наличие пластического состояния в замороженной системе вода – ДМСО в изученных условиях указывает на ее жидкостную природу, но явления отвердевания при длительном хранении при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ свидетельствуют о возможности последующей кристаллизации гелеподобной структуры.

Микроскопические исследования. Микроскопическая картина замороженной бидистиллированной воды представлена на рисунке 1. Относительно регулярное расположение воздушных пузырей в прозрачном льду объясняется концентрированием растворенного воздуха перед движущимся фронтом кристаллизации [24].

На рисунке 2 представлен микроскопический фрагмент процесса плавления этой же системы. Упорядоченное расположение воздушных пузырей (стрелка b) вдоль границ кристаллитов (стрелка a) обусловлено электростатическим взаимодействием между газовой и кристаллической фазами. Электризация происходит вследствие избирательной адсорбции заряженных ионов на ребрах кристаллитов [25]. В данной системе это могут быть преимущественно продукты ионизации угольной кислоты, появляющиеся вследствие растворения CO_2 из воздуха. В меньшей степени имеются ионы гидроксония и гидроксид — ионы - продукты диссоциации воды и ионы щелочных металлов, которые могут присутствовать из-за процессов выщелачивания стекла. Это явление наглядно иллюстрирует анизотропность т.е. неодинаковость свойств по различным направлениям, характерную для кристаллов.

Картина 1 %-го водного раствора ДМСО представлена на рисунке 3. Система сильно рассеивает свет, что указывает на наличие второй фазы. Степень дисперсности довольно высока и при данном увеличении структура просматривается нечетко. Воздушные пузыри при плавлении в массовом порядке, как в замороженной воде, отсутствуют.

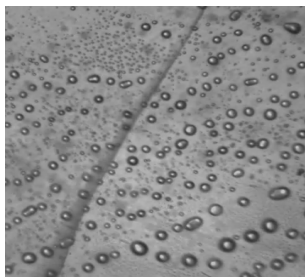


Рис. 1 Замороженная бидистиллированная вода ($\times 80$)

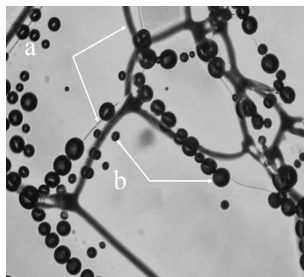


Рис. 2 Плавление водного льда ($\times 80$)

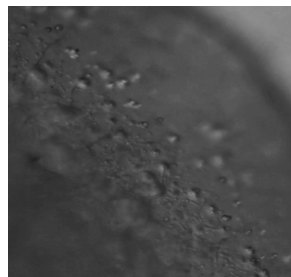


Рис. 3 Замороженный 1% водный раствор ДМСО ($\times 80$)

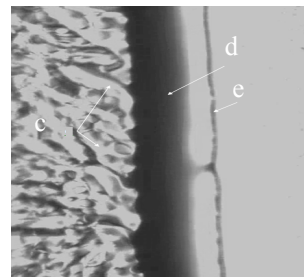


Рис. 4 Замороженный 3% водный раствор ДМСО ($\times 80$)

3%-ный замороженный раствор ДМСО на рисунке 4 также не прозрачен, но имеет меньшую степень дисперсности по сравнению с 1%-ным и поэтому здесь более четко видны частицы дисперсной фазы и фазовые границы (стрелка c). В процессе плавления массового появления воздушных пузырей также не наблюдается. Единичные пузыри располагаются по отношению к частицам дисперсной фазы бессистемно, что указывает на то, что их свойства изотропны, т.е. что эти частицы имеют аморфную природу.

Сохранение жидкого фазового состояния при образовании гелеобразных систем объясняет отсутствие столь выраженного выделения газовой фазы как при кристаллизации.

Наличие темной области (стрелка d) находящаяся между краем капли раствора (стрелка e) и частицами дисперсной фазы, возможно объяснить критическим состоянием, когда происходит окончательное смешение сосуществующих фаз и гомогенизация системы.

Такое состояние сопровождается специфическими эффектами, называемых критическими явлениями, самым заметным из которых является критическая опалесценция. Эти явления обусловлены резким возрастанием в окрестности критической точки флуктуаций параметра порядка (в растворах это концентрация) и усилением на поверхности микрокапель флуктуационных

капиллярных волн, вследствие понижения поверхностного натяжения по мере приближения к критической температуре смешения [26]. В этом состоянии индикатриса (диаграмма направленности) светорассеяния резко вытянута в сторону источника света, что приводит к его почти полному отражению. В данном исследовании регистрация этого явления однозначно указывает на природу фазового превращения как ФПТЖ-Ж, поскольку критическое состояние наблюдается только в случае равновесия изотропных фаз и, следовательно, оно не может быть при фазовом переходе типа кристалл – жидкость, где сосуществующие фазы таковыми не являются [27, 28].

10 %-ный водный раствор ДМСО (рисунок 5) в изученных условиях образовывал выраженную дендритную структуру взаимопроникающих сеток, что является характерным признаком спиноподального механизма фазового распада [29, 20]. Визуально заметных различий в структуре при замораживании 10 %-ного раствора ДМСО на 0,9 % - ном водном растворе NaCl по сравнению с водным обнаружено не было. Критической опалесценции при плавлении этих систем не наблюдается, вероятно, из-за малых различий сосуществующих фаз по концентрации, что характерно для систем, образуемых по спиноподальному механизму.

Процесс отогрева 10 %-ного раствора ДМСО на изотоническом растворе NaCl, производился в пластиковом контейнере и наблюдался сквозь прозрачную стенку. Такая модельная система наиболее близка к реальным криобиологическим процессам.

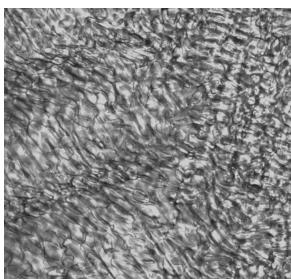


Рис.5 Замороженный 10% водный раствор ДМСО (× 80)

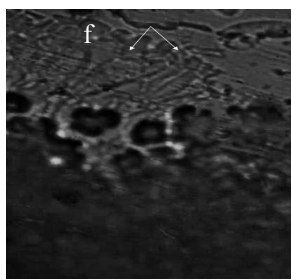


Рис.6 Кадр видеозаписи процесса плавления 10% раствора ДМСО на 0,9% водном растворе NaCl (× 80)

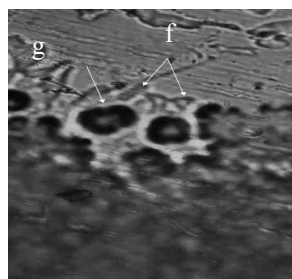


Рис. 7 Кадр видеозаписи процесса плавления этой же системы через 6 с от состояния на рис.6 (× 80)

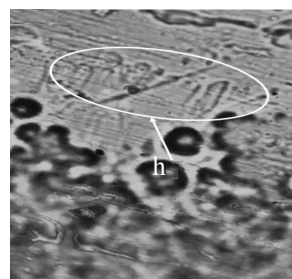


Рис. 8 Кадр видеозаписи процесса плавления этой же системы через 15 с от состояния на рис.7 (× 80)

На рисунке 7 представлен кадр видеозаписи процесса ее отогрева на столике микроскопа. На нем виден процесс уменьшения одной из фаз (стрелка f) в размерах, что ясно видно в сопоставлении с более ранним снимком рис. 6, временной интервал между которыми составлял 6 с.

На рисунке 8 этой же видеозаписи с интервалом в 15 с от состояния изображенного на рисунке 7, наблюдается резкий рост в размерах второй фазы с характерными пальцевидными краями (стрелка h) и исчезновение объекта, помеченного стрелкой g на рисунке 7. При последующем наблюдении эта фаза уменьшается вплоть до полного визуального исчезновения и гомогенизации системы на этом участке за 5 – 6 с.

Наблюдаемое можно объяснить тем, что в системе происходит процесс смешения двух жидкостей, образованных в результате ФПТЖ-Ж. Визуально исчезнувший объект (стрелка g) на рисунке 5 это гелеобразный фрагмент системы, который при нагревании до некоторой температуры становится текучим. Образовавшаяся в результате плавления геля жидкость имеет меньшую плотность, чем продукт смешения и растекается под верхней стенкой контейнера, прижатая к ней архимедовой силой (обратная седиментация) уменьшая толщину фазового слоя и, соответственно, увеличивая его площадь. В микроскопической теории смачивания движение линии смачивания нельзя рассматривать как плавное расширение в пределах всего контура. Более вероятным и энергетически выгодным является флуктуационное образование опережающих менисков в радиальном направлении и последующее тангенциальное течение жидкости под действием возникающего капиллярного давления [30].

Результаты, полученные микроскопией, в особенности наблюдение критической опалесценции, указывающей на наличие ФПТЖ-Ж, находятся в согласии с данными исследования макроскопического препарата, подтверждая жидкостную природу замороженных водных растворов ДМСО.

Выводы

Результаты проведенных различными методами исследований показывают, что для системы вода – диметилсульфоксид в концентрации 1, 3, 10 об.% и системы вода – диметилсульфоксид – NaCl при однократном охлаждении ($-12\text{ }^{\circ}\text{C}$) в исследованных условиях характерен фазовый переход типа жидкость – жидкость, в результате которого в замороженном состоянии система представляет собой аморфную дисперсную систему – высококонцентрированную эмульсию типа вода в масле, а при температуре жидкого азота двухфазное стекло. В случае хранения в течение нескольких суток при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 % –го раствора диметилсульфоксида на изотоническом (0,15 М) растворе NaCl наблюдался переход системы из пластичного в твердое состояние, что наиболее вероятно можно объяснить процессом кристаллизации, имеющим в исследуемой системе длительный индукционный период.

Применение ДМСО в качестве криопротектора изменяет фазовое состояние среды окружающей клетки в процессе криоконсервирования с кристаллической, в случае охлаждения клеточной суспензии в изотоническом растворе NaCl, на аморфное жидкостное.

Литература

1. Смит О. Биологическое действие замораживания и переохлаждения. М., Издательство иностранной литературы, 1963. 503с.
2. Life in the frozen state / edited by Barry J. Fuller, Nick Lane, Erica E. Benson. Boca Raton London New York Washington. – 2004. – 663 p.
3. Белоус А.М. Грищенко В.И. Кробиология. – Киев: Наук. Думка, 1994. – 432 с.
4. Гурина Т.М., Высеканцев И.П., Полякова А.П. Влияние скорости охлаждения в области эвтектической температуры водного раствора криопротектора на жизнеспособность клеток *Saccharomyces cerevisiae* и *Escherichia coli* после оттаивания // Пробл. кробиологии и криомедицины. – 2013. – т.23, №1 – С. 15–251.
5. Osetsky A.I. Thermodynamic aspects of cluster crystallization in cryoprotective solutions // Cryoletters. – 2011. –V.32. –No. 3. – P.216–224.
6. Химическая энциклопедия. – М.: Большая российская энциклопедия, 1995.
7. Стромберг А.Г. Семченко Д.П. Физическая химия – М.: Высшая школа, 1973. – 480с.
8. Bohon R. L., Conway W.T. DTA studies on the glycerol – water system // Termochimica Acta, 4 (1972) P. 321.
9. Wowk B. Thermodynamic aspects of vitrification // Cryobiology – 2010 – V. 60 – P. 11 – 22.
10. Ходько А.Т. Критические явления, фазовые переходы и физические состояния в водно – глицериновых растворах при охлаждении – отогреве // Вісник Харківського національного університету. 2012. № 1026. Хімія. Вип. 21 (44). С. 177 – 184.
11. Вишневская Г.П., Фролова Е. Н., Гатауллин А.М., Гумеров Ф. М., Фахрудинов А.Р. Структурные изменения и фазовые переходы в водных растворах нитрата гадолиния в процессе их замораживания // Физика твердого тела, 2003, том 45, вып. 7. С. 1263 – 1266.
12. Rasmussen D.H., MacKenzie A.F. Fase diagram for the system water – dimethylsulphoxide // Nature. – 1968. – V. 220. – December 28.
13. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
14. Андреев А.А., Садикова Д.Г., Тихомиров А.М., Фирсова А.В. Термомеханическое растрескивание и формирование микрочастиц льда при охлаждении криозащитных сред до температур жидкого азота // Теоретические и практические аспекты современной кробиологии. Материалы международной заочной научно – практической конференции (24 марта 2014 г. Россия – Украина), - Сыктывкар, 2014. – 412 с.
15. Бабак В.Г. Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость // Успехи химии 77 (8) 2008 С. 729 – 756.
16. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 336 с.
17. Наберухин Ю.И., Рогов В.А. Строение водных растворов неэлектролитов // Успехи химии 40 (3) 1971 С. 369 – 384.

18. Андреев И.С. и др. Явления ликвации в стеклах. – Л.: Наука, 1974. – 220с.
19. Мюллер Р.Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования // Стеклообразное состояние. Труды третьего всесоюзного совещания, 1959.
20. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов: Учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1993. – 312с.
21. Растворы и расплавы полимеров // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2009, том 51, №1, С. 21 – 36.
22. Кобеко П.П. Аморфные вещества. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1952. – 432с.
23. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.; Поверхностно – активные вещества и полимеры в водных растворах Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528с.
24. Гегузин Я.Е. Пузыри – М.: Наука. Гл. ред. физ. мат. лит., 1985. – 176 с.
25. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макромолекулярных включений в твердых телах – М.: Издательство “Металлургия”, 1971. – 345с.
26. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света – М.: Наука, 1965. – 512с.
27. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. – М.: Наука, 1976. – 584с.
28. Физическая энциклопедия. Научное издательство. – М.: Большая российская энциклопедия, 1994.
29. Липатов Ю.С., Шилов В.В. Спинодальный распад в полимерных системах // Успехи химии 53 (7) 1984 С. 1197 – 1221.
30. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии – 2000.- Т. 69. – Вып. 11. – С. 995 – 1008.

References

1. Smit O. Biologicheskoe deystvie zamorajivaniya i pereohlajdeniya. M., Izdatel'stvo inostrannoy literatury', 1963. 503s.
2. Life in the frozen state / edited by Barry J. Fuller, Nick Lane, Erica E. Benson. Boca Raton London New York Washington. - 2004. - 663 p.
3. Belous A.M. Grisch'enko V.I. Kriobiologiya. - Kiev: Nauk. Dumka, 1994. - 432 s.
4. Gurina T.M., Vy'sekancev I.P., Polyakova A.P. Vliyanie skorosti ohlajdeniya v oblasti e`vtekticheskoy temperatury' vodnogo rastvora krioprotektora na jiznesposobnost' kletok Saccharomyces cerevisiae i Escherichia coli posle ottaivaniya // Probl. kriobiologii i kriomeditsiny'. - 2013. - t.23, №1 - S. 15-251.
5. Osetsky A.I. Thermodynamic aspects of cluster crystallization in cryoprotective solutions // Cryoletters. - 2011. -V.32. -No. 3. - P.216-224.
6. Himicheskaya e`nciklopediya. - M.: Bol'shaya rossiyskaya e`nciklopediya, 1995.
7. Stromberg A.G. Semchenko D.P. Fizicheskaya himiya - M.: Vy'sshaya shkola, 1973. - 480s.
8. Bohon R. L.,Conway W.T. DTA studies on the glycerol - water system // Termochimica Acta, 4 (1972) P. 321.
9. Wowk B. Thermodynamic aspects of vitrification // Cryobiology -2010 - V. 60 - P. 11 - 22.
10. Hod'ko A.T. Kriticheskie yavleniya, fazovy'e perehody' i fizicheskie sostoyaniya v vodno - glicerinovy'h rastvorah pri ohlajdenii - otogreve // Vi'snik Harki'vs'kogo naci'onaln'ogo uni'versitetu.2012.№ 1026. Hi'mi'ya. Vip. 21 (44). S. 177 - 184.
11. Vishnevskaya G.P., Frolova E. N., Gataullin A.M., Gumerov F. M., Fahrudinov A.R. Strukturny'e izmeneniya i fazovy'e perehody' v vodny'h rastvorah nitrata gadoliniya v processe ih zamorajivaniya // Fizika tverdogo tela, 2003, tom 45, vy'p. 7. S. 1263 - 1266.
12. Rasmussen D.H., MacKenzie A.F. Fase diagram for the system water - dimethylsulphoxide // Nature. - 1968. - V. 220. - December 28.
13. Papkov S.P. Ravnovesie faz v sisteme polimer-rastvoritel'. - M.: Himiya, 1981. - 272s.
14. Andreev A.A., Sadikova D.G., Tihomirov A.M., Firsova A.V. Termomehanicheskoe rastreskivanie i formirovanie mikrochastic l'da pri ohlajdenii kriozasch'itny'h sred do temperatur jidkogo azota // Teoreticheskie i prakticheskie aspekty' sovremennoy kriobiologii. Materialy' mejdunarodnoy zaochnoy nauchno - prakticheskoy konferencii (24 marta 2014 g. Rossiya - Ukraina), - Sy'kty'vkar, 2014. - 412 s.
15. Babak V.G. Vy'sokokoncentrirovanny'e e`mul'sii. Fiziko-himicheskie principy' polucheniya i ustoychivost' // Uspehi himii 77 (8) 2008 S. 729 - 756.
16. Gelf'man M.I., Kovalevich O.V., YUstratov V.P. Kolloidnaya himiya. - SPb.: Izdatel'stvo “Lan”, 2004. - 336 s.

17. Naberuhin YU.I., Rogov V.A. Stroenie vodny'h rastvorov nee'lektrolitov // Uspehi himii 40 (3) 1971 S. 369 - 384.
18. Andreev I.S. i dr. YAvleniya likvacii v steklah. - L.: Nauka, 1974. - 220s.
19. Myuller R.L. Himicheskie osobennosti polimerny'h stekloobrazuyusch'ih vesch'estv i priroda stekloobrazovaniya // Stekloobraznoe sostoyanie. Trudy' tret'ego vsesoyuznogo sovesch'aniya, 1959.
20. Tager A.A. Osnovy' ucheniya o rastvorah nee'lektrolitov: Ucheb. posobie. - Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 1993. - 312s.
21. Rastvory' i rasplavy' polimerov // Vy'sokomolekulyarny'e soedineniya, Seriya A, 2009, tom 51, №1, S. 21 - 36.
22. Kobeko P.P. Amorfny'e vesch'estva. - M.-L.: Izd-vo AN SSSR, 1952. - 432s.
23. Holmberg K., Ye'nsson B., Kronberg B., Lindman B.; Poverhnostno - aktivny'e vesch'estva i polimery' v vodny'h rastvorah Per. s angl. - M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. - 528s.
24. Geguzin YA.E. Puzy'ri - M.: Nauka. Gl. red. fiz. mat. lit., 1985. - 176 s.
25. Geguzin YA.E., Krivoglaz M.A. Dvijenie makroskopicheskikh vklyucheniy v tverdyy'h telah - M.: Izdatel'stvo "Metallurgiya"., 1971. - 345s.
26. Fabelinskiy I.L. Molekulyarnoe rasseyanie sveta - M.: Nauka, 1965. - 512s.
27. Landau L.D. Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika. CHast' 1. - M: Nauka, 1976. - 584s.
28. Fizicheskaya e'nciklopediya. Nauchnoe izdatel'stvo. - M.: Bol'shaya rossiyskaya e'nciklopediya, 1994.
29. Lipatov YU.S., SHilov V.V. Spinodal'ny'y raspad v polimerny'h sistemah // Uspehi himii 53 (7) 1984 S. 1197 - 1221.
30. Summ B.D., Ivanova N.I. Ob'ekty' i metody' kolloidnoy himii v nanohimii // Uspehi himii - 2000.- T. 69. - Vy'p. 11. - S. 995 - 1008.

Поступила в редакцию 25 августа 2014 г.

О.Т. Ходько. Фазові перетворення в кріопротекторній системі вода-діметилсульфоксид при охолодженні-відігріві.

Візуальним спостереженням, органолептично за допомогою індентору, методами мікроскопії процесу відігріву системи вода – діметилсульфоксид та у концентрації 1,3,10 об. % порівняно з бідистильованою водою у тих же самих умовах показано, що завжди при одноразовому охолодженні (– 12 °С) створюється аморфна желеподібна система – висококонцентрована емульсія - гель. При багаторазових циклах заморожування – відігріву та зберігання її при – 12°С у 10% розчині ДМСО на ізотонічному розчині NaCl відмічено значне підвищення твердості, що вірогідно обумовлено кристалізацією в системі.

Ключові слова: кріопротектори, фазові перетворення (переходи), желеутворення, кристалізація, склування, дисперсні системи.

A.T.Khod'ko. Phase transition in cryoprotective system water-dimethyl sulphoxide during cooling-thawing.

By visual observation, organoleptically with indentor, microscopy of thawing process water – dimethyl sulfoxide system in 1,3,10 % volume concentration in comparison with bidistilled water in the same conditions there has been shown, that in all cases by one-time cooling (– 12 °C) the amorphous jelly-like high concentrated emulsion-gel system occurs. By frequent cycles of cooling-thawing and – 12 °C storing in 10-% Me₂SO on isotonic solution NaCl there has been noted the hardness that can be explained by one of crystallization phases in the system.

Key words: cryoprotectors, phase transitions, gel formation, crystallization, glass transition, dispersed system.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).