

乙二醇和丙三醇水溶液冻结特性的研究*

高 才 周国燕 胥 义 华泽钊

(上海理工大学低温医学与食品冷冻研究所, 上海 200093)

摘要 利用差示扫描量热仪 (Pyris-Diamond DSC), 研究了乙二醇 (甘醇) 和丙三醇 (甘油) 水溶液的过冷行为、水合性质和它们的玻璃化转变温度及反玻璃化温度, 分析了它们与分子中羟基个数的关系. 进行了 12 组共 24 种不同浓度 (质量分数) 的溶液的差示扫描量热实验. 过冷度的实验结果表明, 在浓度相等的情况下, 两种低温保护剂水溶液冻结的过冷度有相同的变化规律. 水合实验的结果表明, 浓度相同时, 二者结合水的能力大体相当. 玻璃化转变的实验表明, 二者玻璃化转变温度与反玻璃化温度存在明显差异.

关键词: 乙二醇, 丙三醇, 差示扫描量热法, 过冷度, 结合水, 玻璃化与反玻璃化

中图分类号: O645

在已知的低温保护剂中, 除了含羟基化合物外, 还有含甲基化合物和既含羟基又含甲基的化合物^[1]. 文献 [2-3] 认为, 甲基低温保护效果要好于羟基, 因为甲基与甲基之间没有相互作用, 只与水键合, 而羟基除了与水键合外, 自身也有键合, 从而会弱化对冰晶的抑制效果. 乙二醇和丙三醇都是饱和烷烃的衍生物, 在二者浓度 (质量分数) 相等的情况下, 刚好使溶液中的“羟基浓度”相等, 但质量摩尔浓度前者约是后者的 1.5 倍. 既然二者的分子结构具有类似之处, 对降温 and 复温过程中二者水溶液的冻结行为进行定量的比较, 显得很有意义.

目前从低温保护剂的角度研究这两种多元醇溶液的文献很多, 但大多是研究浓溶液的情形. 例如, Bronshteyn 等^[4]利用 DSC 和低温显微镜研究了乙二醇浓溶液反玻璃化过程中冰晶的成核与生长动力学; Vigier 等^[5]利用内摩擦法、小角度 X 射线散射、X 射线衍射三种方法联用研究了丙三醇浓溶液中结晶与玻璃化过程. 目前尚未见到对这两种多元醇水溶液的冻结特性进行定量比较的文献. 本文的工作是针对这两种多元醇不同浓度的水溶液, 利用差示扫描量热仪, 研究冻结过程的过冷度、水合性质、玻璃化转变温度与反玻璃化温度等特性, 以验证它们是否与分子中的羟基个数存在某种定量关系. 用 DSC 测量过冷度方面, Wilson 等^[6]做

过一些工作. Rasmussen 等^[7]也曾利用 DSC 研究 L-脯氨酸 (常用于植物细胞低温保存的保护剂) 及氯化钠水溶液冻结温度和可冻水的含量. 本文采用的方法与 Rasmussen 等^[7]采用的方法有类似之处.

1 材料与方法

1.1 试剂

实验中用到的乙二醇和丙三醇 (威尔昆化学试剂有限公司) 为分析纯试剂, 纯度 > 99.5%. 标定用的环戊烷 (上海生化试剂公司) 为色谱标准试剂, 标定用水和溶液配制用水均为本实验室生产的二次蒸馏水. 乙二醇和丙三醇在使用前用 CaH₂ 处理并经减压蒸馏. 二次蒸馏水使用前用 0.2 μm 微孔的滤纸过滤.

1.2 差示扫描量热仪

实验采用的差示扫描量热仪是 DSC-Pyris Diamond (美国 Perkin-Elmer 公司). 温度标定采用环戊烷的晶-晶转变点 (外推起始温度为 -135.06 °C) 和纯水 (二次蒸馏) 的熔点 (外推起始温度为 0 °C) 进行两点标定; 热焓标定采用纯水 (二次蒸馏) 的融化潜热 (333.88 J·g⁻¹) 进行单点标定. 标定速率 5 °C·min⁻¹. 冷却方式为液氮冷却, 样品冲洗气体为高纯度氦气 (纯度 > 99.999%), 流量 25 mL·min⁻¹, 并保持不变. 为避免炉块结霜, 加样时用高纯度氮

气冲洗炉块。

1.3 实验方法

所有的溶液均以质量分数(%)配制(文中不加说明,浓度均指质量分数),并现配现用。样品皿为标准液体铝皿,用液固通用压机(美国 Perkin-Elmer 公司)压制。样品皿使用前用无水乙醇浸泡以除去表面可能存在的污物,然后用纯水清洗并烘干后备用。样品质量取 5.0~8.0 mg,精确到 0.1 mg。在参比侧放置与样品皿相同的空皿。每种样品做三个平行样,每个样重复三次。为了消除试样的热历史,加样后首先将试样以 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 快速升温到所需温度区间的上限,然后以 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 快速降温到所需温度区间的下限。如此重复 2~3 次,然后调至实验起始温度,恒温 3~5 min,待热流稳定后即可采集数据。对于过冷度和水合性质的研究,实验中采用的线性扫描速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。为实现玻璃化而采用的骤冷速率为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,接下来的线性升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4 数据分析

转变温度与转变焓的读取采用热分析软件 Pyris Software(美国 Perkin-Elmer 公司, 5.0 版本)。在相变前后比热变化不大时,用标准基线;变化较大时使用“S”形基线。实验结果表明,温度的波动范围为 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。热焓的波动范围与热焓值有关,例如纯水的热焓 ($333.88\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) 误差在 $\pm 4\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 以内;而 40% 乙二醇水溶液冻结焓(9 次实验的平均值 $-57.81\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) 的误差限在 $\pm 0.6\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 以内。为方便起见,在取实验结果时,将每个浓度的 9 组数据中的最大值和最小值去掉,取剩下 7 个数据的平均值

作为分析的依据,并在必要时注明数据的波动范围。

2 结果与讨论

2.1 降温 and 复温过程相观察

对于两种多元醇水溶液,在文中所选的浓度范围内,降温和复温过程中,相同浓度的溶液具有非常类似的相行为。对低浓度区(0~5%)溶液,降温时,溶液要先过冷到某一温度才开始冻结。由于浓度很低,溶质与水的相互作用并不强,因此冰核形成后立即快速生长,如图 1 所示。经验证,结晶放热尖峰的下沿对应的温度即是成核温度。Devireddy^[8]曾利用此法将溶液预置冰核后进行结晶动力学研究。同结晶过程相比,溶液的熔融过程是在较宽的温度范围内完成的(见图 1 中曲线 2)。在浓度 5%~25% 范围内,乙二醇和丙三醇两种溶液都出现了图 2 中的现象,即在降温过程中先有一个小的结晶尖峰(I),然后才是溶液中水的结晶峰(II);而升温过程先是冰熔融的大峰(III),然后是一个小的熔融峰(IV)。从焓值分析,峰 II 和峰 III 焓值经折算后相当,分别对应于水的结晶过程和冰的熔融过程。峰 I 和峰 IV 的焓值也相当,但其焓值不足大峰焓值的 2%。实验中发现,对于同一个样品,在进行重复扫描时,两个小峰的温度变化不大,但峰面积会发生较明显的变化(随着扫描次数的增加而减小),表明这两个热效应的出现与样品的热历史有密切的关系。仅用 DSC 技术还无法确定小峰的归属,采用低温显微技术和 DSC 技术相结合有望解决这一问题。

在较高浓度范围(25%~45%),呈现出单一的结晶峰和熔融峰,如图 3 所示。同较低浓度相比,高

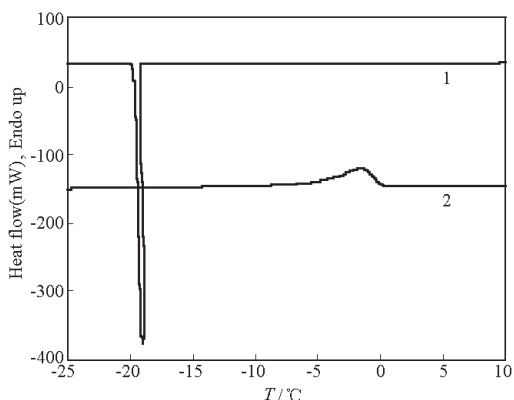


图 1 5% 乙二醇水溶液降温和升温过程 DSC 热流曲线

Fig. 1 DSC heating and cooling thermograms of 5% EG aqueous solution

1)cooling trace, 2)heating trace; EG: ethylene glycol

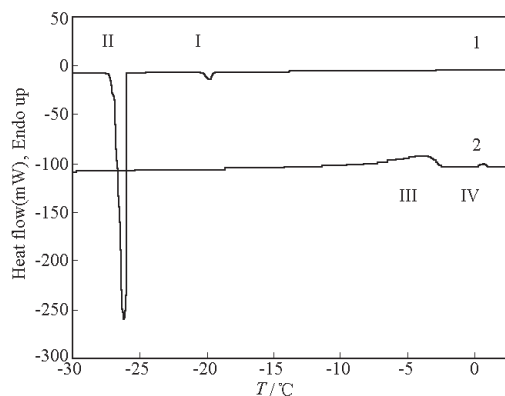


图 2 15% 丙三醇水溶液降温和升温过程 DSC 热流曲线

Fig. 2 DSC heating and cooling thermograms of 15% glycerol aqueous solution

1)cooling trace, 2)heating trace

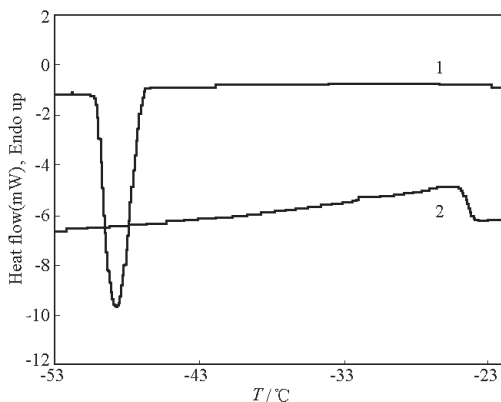


图3 40%乙二醇水溶液降温 and 升温过程 DSC 热流曲线

Fig. 3 DSC heating and cooling thermograms of 40% EG aqueous solution

1) cooling trace, 2) heating trace

浓度的结晶峰明显变宽, 峰高变小 (由 5% 时的 410 mW 骤减到 40% 时的 9 mW), 表明冰晶生长速率明显变慢. 而熔融过程的温度跨度更大 (图 3 中约有 30 °C 的温度跨度), 除了熔融的峰温具有可读性外, 外推起始温度和熔融焓的读取都因熔程太宽而不很准确.

对于 50% 的水溶液, 降温过程中的结晶过程已经相当缓慢, 焓值也很小. 如图 4 所示. 在约 -130 °C 处的台阶状 (高温侧有较小的吸热峰) 的部分为玻璃态转变为橡胶态或液态的过程, 对应的温度即为玻璃化转变温度. 玻璃化转变处较小的吸热峰, 是由热焓松弛过程引起的, 称为热焓松弛峰或退火峰, 该峰的峰形和面积会随着退火温度 (T_g 以下) 和退火时间而发生变化. -80 °C 左右向下的尖峰为反玻璃化 (冷结晶) 过程. 快速降温过程中形成但未来得及长大的晶核, 或在升温过程中形成的晶核, 将在反玻璃化过程中开始成长. -40 °C 左右向上的峰为熔融峰.

2.2 过冷度与成核机制

不同浓度的溶液其平衡冻结点是不同的. 降温时, 溶液只有先过冷到其平衡冻结点以下的某个温度, 溶液中的水才开始冻结. 溶液的平衡冻结点与成核温度之差称为溶液冻结的过冷度^[9]. 尽管有文献^[10]指出过冷度的测量要在大量实验的基础上以统计的方法获得, 一般要重复数百次. 但在我们的实验条件下, 过冷度有较好的重复性. 对于水的匀相成核温度, 一般认为是 -39 °C^[11, 11]. 实现匀相成核的条件是非常苛刻的. 除非极特殊的情形, 在绝大多数场合, 讨论匀相成核并无实际意义. 我们

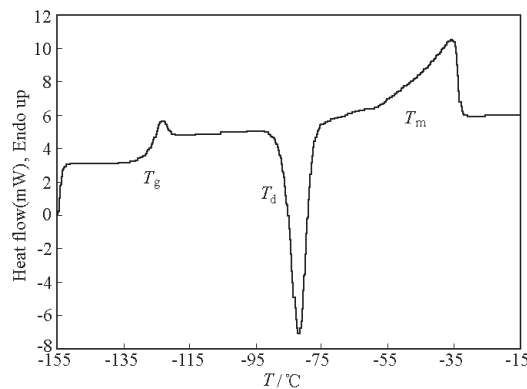


图4 50%乙二醇水溶液升温过程 DSC 热流曲线

Fig. 4 DSC heating thermograms of 50% EG aqueous solution

Cooling from 10 °C to -155 °C at 150 °C · min⁻¹ and then heating at 5 °C · min⁻¹ to record heat flow data. Glass transition, devitrification and melting were denoted by T_g , T_d and T_m .

用前面叙述的实验方法, 使用标准液体铝皿, 样品量 5.0 ~ 8.0 mg, 以 5 °C · min⁻¹ 的速率降温, 得到的二次蒸馏水的过冷度的大致范围是 18 ~ 22 °C, 这与文献 [6] 中用 DSC 测得的 21 ~ 25 °C 比较接近, 与文献 [12] 的测量结果相当. 显然, 这与匀相成核的过冷度 39 °C 相差甚远.

图 5 给出了两种多元醇水溶液中水的过冷度与浓度之间关系. 从图 5 的实验结果可以看出, 在实验涉及的浓度范围内, 两种溶液中水的过冷度随溶液浓度的变化有非常类似的变化趋势.

低浓度 (0 ~ 5%) 时, 过冷度随着浓度的增加先降低后升高. 我们的解释是, 在溶液浓度很低时, 溶质 - 溶剂之间的相互作用尚不足以对溶液的冻结过程产生明显的影响. 随着浓度的增加, 溶剂 - 溶质之间的相互作用开始对过冷度产生明显的影响. 这种影响主要表现在大大降低了溶液冻结的随机性. 在实验中, 我们发现纯水的过冷度变化较大, 其值在 18 ~ 22 °C 之间波动, 即波动幅度达 4 °C; 而当溶液浓度增加到 2% 后, 这种随机性开始明显减少. 以 2% 乙二醇为例, 其过冷度为 10.24 °C, 在 9 次实验中, 波动范围仅仅为 ±0.5 °C. 当浓度变化到 5% 时, 溶液的过冷度比 2% 时的有明显增加. 在中等浓度 (5% ~ 25%) 区域, 两种溶液的过冷度都表现出不规则变化, 这和图 2 中 DSC 曲线的行为相对应. 在降温过程中首先形成一个很小的放热尖峰, 然后才是水的冻结峰. 可以推断, 一个未知小尖峰的出现对水的异相成核过程产生了影

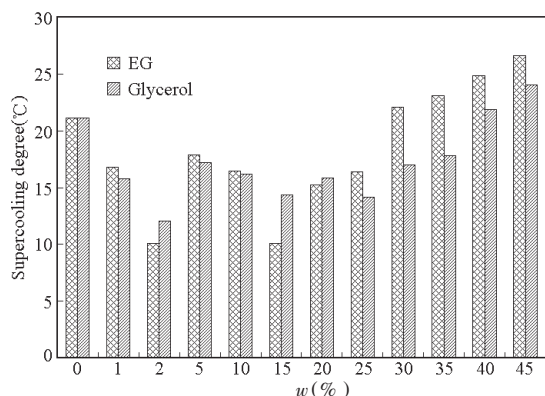


图5 乙二醇和丙三醇水溶液的过冷度与浓度的关系

Fig. 5 Concentration (w) dependence of supercooling degree of EG and glycerol aqueous solutions

Supercooling degrees were calculated by subtracting heterogeneous nucleating temperature from equilibrium freezing temperature^[1].

响,使得过冷度产生不规则变化.在高浓度区(25%以上),过冷度随着溶液浓度的增加呈单调递增之势.

图5还给出另外一个重要信息:在低浓度区域和中等浓度区域(0~25%),两种多元醇水溶液的过冷度并没有明显的差异(15%时除外);而在高浓度时(30%~45%),却表现出明显的差异.我们认为,在较低浓度时,溶液中的“羟基浓度”(质量分数)对冻结的过冷度起到支配作用;而在高浓度时,溶液的过冷行为受溶液质量摩尔浓度制约,而且可以进一步推测起到支配作用的临界质量摩尔浓度大约在25%~30%之间.这也表明,对于这两种多元醇水溶液而言,溶液的冻结行为与溶液浓度之间的关系不是简单的依赖关系.

2.3 水合性质

在诸多的低温保护剂中,有相当多的是多羟基化合物,一般认为是这些化合物中的官能团(羟基)与水之间以氢键的形式键合,使得溶液变得粘稠,从而使水溶液中受扩散制约的冰晶生长过程变缓,玻璃化形成趋势增强.低温保护剂对结晶过程的抑制表现为水溶液结晶焓的降低.与纯水相比,低温保护剂溶液冻结焓的降低有两方面的因素:一是低温保护剂(溶质)占据了本该参与相变的纯水的份额,二是有一部分水与低温保护剂之间以氢键的形式相联系,成为不冻水.既然多羟基化合物低温保护剂的低温保护效应与其官能团羟基有关,因此,比较乙二醇(分子中有两个羟基)和丙三醇(分子中有三个羟基)的水合性质显得很有意义.

用DSC研究水合性质是通过测量溶液中可冻

水的结晶焓和熔融焓实现的.样品中可冻水的含量可以从降温冻结过程或从升温熔融过程中读取.由于在溶液浓度较高(30%以上)时熔程较宽,读取焓值时基线很难确定.因此,本文采用降温过程读取焓值的方法.由于在没有预置冰核的情况下降温冻结总是伴随着过冷现象的发生,而在不同的温度下水的冻结焓是不同的,因此在计算冻结焓时,要考虑焓值随温度的变化.通过对文献[1]中相关数据的分析整理,我们得出水在不同温度下冻结焓的经验公式:

$$\Delta H = -334 - 2.05 \times (T_f - 273) \text{ (J} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (1)$$

式中 T_f (K)为冻结温度.我们利用DSC测定了两种多元醇水溶液降温过程中的结晶焓和熔融焓.它们的结晶焓和熔融焓与浓度之间的关系都遵循相似的非线性变化规律(不同于L-脯氨酸水溶液的线性关系^[7]).

我们给出溶液中结合水含量的计算公式如下:

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H(T_f)_{\text{DSC}}}{\Delta H(T_f)} \cdot (1 - w) \quad (2)$$

式中 α 表示溶液中未冻水的含量(g/g水), $\Delta H(T_f)_{\text{DSC}}$ 是DSC测得的溶液在温度 T_f 下的冻结焓(J·g⁻¹), $\Delta H(T_f)$ 是由方程(1)确定的纯水在温度 T_f 下的冻结焓(J·g⁻¹), w 表示溶液的浓度.

根据实验数据,结合方程(2)整理得出的降温过程中乙二醇和丙三醇水溶液的水合性质的实验结果列于表1中.其中温度取结晶峰的onset温度.未冻水的含量通过结晶焓计算而得,用每克纯水中的不冻水的克数表示.在中等浓度区域,两种水溶液都出现类似图2中的现象.但相比较而言,峰I(IV)的焓值同峰II(III)的焓值相比微不足道(小峰的焓不足大峰的焓的2%),故在读取焓值时将小峰的焓忽略.可以看出,在两者浓度(质量分数)相等的情况下(溶液中“羟基浓度”近似相等),乙二醇的未冻水要略多于丙三醇,两者的比率大体在1.04~1.15之间.而如果二者的质量摩尔浓度相等,则这一比率一般在0.7左右.这表明,尽管两种多元醇水溶液中存在着复杂的溶剂-溶剂、溶剂-溶质、溶质-溶质之间的相互作用,但溶质的束缚水的能力的确与溶质分子中的羟基个数有定量的关系,即在溶液中“羟基浓度”相等时,其结合水的能力也大体相当.

2.4 玻璃化转变与反玻璃化

一般来讲,乙二醇实现完全玻璃化所需要的最小浓度为18 m(m 是质量摩尔浓度,表示1 kg溶剂

表 1 用 DSC 测得的乙二醇和丙三醇水溶液冻结温度和结晶焓

| w (%) | Freezing temperature ($^{\circ}\text{C}$) | | Freezing heat ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$) | | Unfreezable water ($\text{g}/\text{g H}_2\text{O}$) | |
|---------|---|----------|--|----------|---|----------|
| | EG | Glycerol | EG | Glycerol | EG | Glycerol |
| 0 | -21.13 | -21.13 | -294.22 | -294.22 | 0.000 | 0.000 |
| 1 | -16.86 | -16.22 | -279.56 | -283.74 | 0.076 | 0.066 |
| 2 | -10.86 | -11.90 | -292.25 | -292.92 | 0.081 | 0.073 |
| 5 | -19.41 | -18.01 | -255.99 | -265.64 | 0.173 | 0.150 |
| 10 | -19.83 | -17.86 | -202.00 | -225.26 | 0.380 | 0.318 |
| 15 | -15.15 | -16.62 | -159.19 | -176.01 | 0.554 | 0.500 |
| 20 | -22.46 | -20.85 | -126.37 | -151.63 | 0.649 | 0.582 |
| 25 | -25.18 | -19.77 | -107.22 | -126.49 | 0.715 | 0.676 |
| 30 | -34.94 | -25.96 | -89.83 | -112.74 | 0.760 | 0.718 |
| 35 | -38.99 | -28.99 | -76.03 | -100.57 | 0.805 | 0.761 |
| 40 | -43.94 | -35.82 | -57.81 | -84.29 | 0.858 | 0.805 |
| 45 | -50.80 | -40.54 | -49.89 | -70.79 | 0.880 | 0.844 |

表 2 乙二醇和丙三醇水溶液玻璃化转变温度、反玻璃化温度和熔融温度

| Solution | $-T_g/^{\circ}\text{C} (\pm 1^{\circ}\text{C})$ | $-T_d/^{\circ}\text{C} (\pm 1^{\circ}\text{C})$ | $-T_m/^{\circ}\text{C} (\pm 1^{\circ}\text{C})$ | Heating rate ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) | Reference |
|--------------|---|---|---|---|-----------|
| 45% EG | 129(onset) | 97(peak) | 30(peak) | 5 | This work |
| | 131(unknown) | 110(unknown) | 30(unknown) | 5 | [13] |
| 50% EG | 128(onset) | 82(peak) | 36(peak) | 5 | This work |
| | 129(unknown) | 87(unknown) | 38(unknown) | 5 | [13] |
| 45% Glycerol | 117(onset) | 101(peak) | 21(peak) | 5 | This work |
| | 118(onset) | 106(onset) | 20.5(peak) | 10 | [14] |
| | 116(POI) | 106(peak) | 19(peak) | 10 | [15] |
| 50% Glycerol | 116(onset) | 97(peak) | 24(peak) | 5 | This work |
| | 117(onset) | 98(onset) | 24(peak) | 10 | [14] |
| | 115(POI) | 94(peak) | 23(peak) | 10 | [15] |

中含溶质的摩尔数), 丙三醇实现完全玻璃化所需要的最小浓度约为 $15 m^{[1-2]}$. 实验发现, 乙二醇水溶液从 40% 开始出现明显的玻璃化转变以及反玻璃化结晶峰. 对丙三醇, 在浓度 45% 时开始出现明显的玻璃化转变及反玻璃化. 为了便于比较, 我们选取二者浓度为 45% 和 50% 时的情形. 实验结果以及与文献的对照列于表 2 中. 小括号内标明转变温度的读取方法, “peak”表示峰温, “onset”表示外推起始温度, “POI”表示拐点温度(即玻璃化转变过程中热流曲线中二阶导数为零的点). 引文中未给出读取方法的用 “unknown” 标出. 从表 2 中可以看出, 对于乙二醇和丙三醇水溶液, 浓度从 45% 变化到 50%, 玻璃化转变温度均略有升高, 但差别不明显. 相同浓度下, 乙二醇水溶液的熔点要明显低于丙三醇水溶液的熔点. 乙二醇的玻璃化转变温度 (-129°C 左右) 明显低于丙三醇的玻璃化转变温度 (-116°C 左右). 但乙二醇的反玻璃化温度要高于丙三醇的反玻璃化温度. 这表明, 在玻璃化转变和反玻璃化方面, 在浓度相同的情况下, 两种多元醇的水溶液有明显的差异, 不能简单地用浓度预测这两种多元醇水溶液的玻璃化转变和反玻璃化行为.

3 结 论

对于浓度相同的乙二醇和丙三醇水溶液, 在降温 and 复温过程中表现出一系列相类似的特性. 溶液冻结的过冷度方面, 两种溶液遵循相同的变化规律, 即在浓度较低 ($0 \sim 5\%$) 时, 过冷度先随浓度的增加而降低, 然后随浓度的升高而升高. 因为在溶质浓度很低时, 溶质-溶剂之间的相互作用对整个溶液的影响还很弱, 溶液还较多地表现出纯水的性质. 随着浓度的升高, 溶质-溶剂的相互作用开始加强并开始对过冷度产生明显的影响. 在中等浓度区 ($5\% \sim 25\%$) 时, 两种溶液的过冷度都出现不规则变化. 在浓度低于 25% 时, 两者过冷度之间差异不明显. 在高浓度区 ($25\% \sim 45\%$), 两种溶液的过冷度都随浓度的增加而单调增加, 而且表现出明显的差异. 可以认为, 在浓度低于 25% 时, 溶液中的“羟基浓度”决定过冷行为; 浓度高于 25%, 则溶液的质量摩尔浓度起支配作用.

水合性质方面, 两种多元醇水溶液结晶焓和熔融焓与浓度(质量分数)的关系都呈非线性关系. 在浓度相等的情况下, 两种多元醇水溶液中结合水的比率在 1.04~1.15 之间. 可以认为溶质的结合水的能力的确与溶质分子中的羟基个数有定量的关系, 即在溶液中“羟基浓度”相等时, 其结合水的能力也大体相当.

玻璃化转变与反玻璃化的结果表明, 尽管二者的浓度相同, 但玻璃化转变和反玻璃化温度却存在着明显的差异, 不能简单地用浓度预测这两种多元醇水溶液的玻璃化与反玻璃化行为.

References

- Hua, Z. Z.; Ren, H. S. *Cryobiology and cryomedicine technology*. Beijing: Science Press, 1994: 78, 83, 104, 105, 120, 360 [华泽钊, 任禾盛. 低温生物医学技术. 北京: 科学出版社, 1994: 78, 83, 104, 105, 120, 360]
- Fahy, G. M.; Levy, D. I.; Ali, S. E. *Cryobiology*, **1987**, **24**: 196
- Macfarlane, D. R.; Forsyth, M. *Cryobiology*, **1990**, **27**: 345
- Bronshsteyn, L. V.; Steponkus, P. L. *Cryobiology*, **1995**, **32**: 1
- Vigier, G.; Vassoille, R. *Cryobiology*, **1987**, **24**: 345
- Wilson, P. W.; Arthur, J. W.; Haymet, A. D. J. *Biophys. J.*, **1999**, **77**: 2850
- Rasmussen, P. H.; Jorgensen, B.; Nielsen, J. *Thermochim. Acta*, **1997**, **303**: 23
- Devireddy, R. V.; Leo, P. H.; Lowengrub, J. S.; Bischof, J. C. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2002**, **45**: 1915
- Kristiansen, E.; Pedersen, S.; Ramlov, H.; Zachariassen, K. E. *J. Comp. Physiol.* **1999**, **B 169**: 5
- Wilson, P. W.; Arthur, J. W.; Haymet, A. D. J. *Cryobiology*, **2003**, **46**: 88
- Franks, F.; Darlington, J.; Chenz, T.; Mathias, S. F. *Nature*, **1987**, **325**: 146
- Okawa, S.; Saito, A.; Minami, R. *Int. J. Refrig.*, **2001**, **24**: 108
- Wowk, B.; Darwin, M.; Harris, S. B.; Russell, S. R.; Ranch, C. M. *Cryobiology*, **1999**, **39**: 215
- Hey, M. J.; Macfarlane, D. R. *Cryobiology*, **1996**, **33**: 205
- Angell, C. A.; Senapati, H. Crystallization and vitrification in cryoprotected aqueous system. In: *The biophysics of organ cryopreservation*. Pegg, D. E.; Karow, A. M. ed. New York: Plenum, 1987: 79

Freezing Properties of EG and Glycerol Aqueous Solutions Studied by DSC*

Gao Cai Zhou Guo-Yan Xu Yi Hua Ze-Zhao

(*Institute of Cryomedicine and Food Freezing, Shanghai University for Science and Technology, Shanghai 200093*)

Abstract In order to examine possible relationship between freezing properties and the number of hydroxyl group in solute molecules, a differential scanning calorimeter(Pyris-Diamond DSC) was employed to study the thermal behaviors(supercooling degree of heterogeneous nucleating temperature, hydration properties, glass transition and devitrification) of ethylene glycol and glycerol aqueous solutions. Experiments were conducted on 12 groups (24 in total) aqueous solutions with different concentrations. At the same concentrations(mass fraction, w), the supercooling behaviors of these two polyols aqueous solutions followed similar rules of change. At concentration of 0 ~ 5% (w), supercooling degrees decreased first and then increased with increasing concentration. But at concentration of 5% ~ 25% (w), experimental results showed that supercooling behaviors became disorder. At concentrations > 25%, supercooling degrees enhanced monotonically with the increasing solutes contents. Hydration experiments showed that the unfreezable water content in aqueous solutions of these two polyols solutions had no significant difference(ratios of unfreezable water contents are 1.04 ~ 1.15) with the same mass percentage. However, the temperature of glass transition and devitrification exhibited distinct difference. It can be concluded that "hydroxyl-group concentration" of this two polyols aqueous solutions could predict supercooling behaviors and hydration capabilities. Neither mass percentage nor molality of these two polyols solutions could characterize glass transition and devitrification temperature.

Keywords: Ethylene glycol(EG), Glycerol, Differential scanning calorimetry(DSC), Supercooling degree, Hydration, Glass transition and devitrification

Received: June 18, 2003; Revised: September 15, 2003. Correspondent: Hua Ze-Zhao(E-mail: tchua@sh163.net; Tel: 021-65685291).

*The Project Supported by the Major Programs of NSFC(59836240), Young Foundation of NSFC(50206013) and Key Specialty Foundation of Shanghai Municipal Education Commission