

# 甘油三酯同质多晶现象的观测及超疏水表面的制备

叶青杨 龚浩然 李正韬 孙成浩

**摘要:** 本实验使用多种方法测定三棕榈酸甘油酯 (PPP) 的固-固相变动力学, 了解了超疏水表面的结构性性质并用水接触角测量仪进行了观测, 加深了对固-固相变历程的理解, 观测了甘油三酯不同晶型之间的转换, 并熟悉了 DSC、SEM、XRD 等仪器的使用。

**关键词:** 甘油三酯; 同质多晶; 超疏水; 固-固相变

## 1 引言 [1]

### 1.1 甘油三酯同质多晶现象

同质多晶现象是指同一物质在不同条件下 (例如温度、pH 值、压强等) 形成不同晶态的现象, 由于结构方式的多样性。特别地, 甘油三酯展现了三种主要的亚晶胞形态:  $\alpha$ 、 $\beta'$  和  $\beta$  态。 $\alpha$  晶型呈现正六方晶系结构, 而  $\beta'$  晶型为正交晶系,  $\beta$  晶型则为三斜晶系。尽管  $\beta$  晶型的对称程度最低, 但它在通常条件下表现出最高的稳定性。这种稳定性归因于甘油三酯中的亚乙基单元, 它们在  $\beta$  晶型中呈现一致的取向, 而在  $\beta'$  和  $\alpha$  晶型中, 这种取向呈部分一致和不一致状态, 分别导致了相对较低的稳定性。

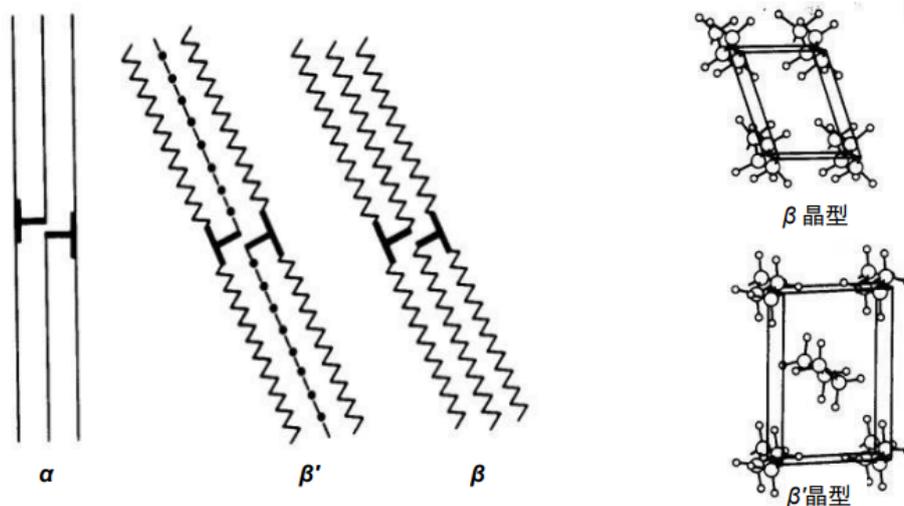


图 1 甘油三酯的不同晶型

Fig.1 Different crystal forms of triglycerides

在本次实验中, 采用的 PPP 甘油三酯经过融化和骤冷处理后形成  $\alpha$  晶型, 随后在  $40^{\circ}\text{C}$  以上条件下经历  $\beta'$  晶型转变为更稳定的  $\beta$  晶型。

### 1.2 差示扫描量热法

由于相变过程通常伴随热量的变化, 本实验采用差示扫描量热法 (DSC) 以观测该过程。DSC 测量基于程序控温条件下, 试样与参比物之间的功率差 (热流差)。通过分析热流随温

度或时间的变化关系，可识别吸热或放热峰，从而确定相变的时间或温度。在本实验控制的条件下，可以观测到，甘油三酯从  $\alpha$  态到  $\beta$  态的固-固相变，以及随后的  $\beta$  态冷结晶过程，均在 DSC 曲线中表现为明显的热效应峰。

## 1.2 Kissinger 方法

热流对应的是反应进程的剧烈程度，即反应进程对时间的一阶导。当热流达到顶点时，即反应进程的剧烈程度对时间的一阶导为 0，即反应进程对时间的二阶导为 0。通过基本的晶态转变过程

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

求微分后得到

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{d\alpha}{dt} \left( \frac{dT}{dt} \frac{E}{RT^2} + A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \right)$$

在峰值点  $\frac{d^2\alpha_p}{dt^2} = 0$ ，特别的，当升温速率  $\frac{dT}{dt} = \beta$  为一个恒定值时，有

$$-f'(\alpha_p) = \left( \frac{\beta E}{ART_p^2} \right) \exp\left(\frac{E}{RT_p}\right)$$

取对数后得到

$$\ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln(-f'(\alpha_p)) - \frac{E}{RT_p} = \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$$

特别对  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ ，有

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C$$

然而，在实际研究中， $E/R > 20$  时，对于大多数反应  $\alpha_p$  的值变化很小。即可以忽略不同温度下的  $\ln(-f'(\alpha_p))$  的变化。我们只需要在不同升温速率，使  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $-1/T_p$  作图，求出斜率即可求出反应的活化能。

峰形指数为拐点处切线斜率之比。

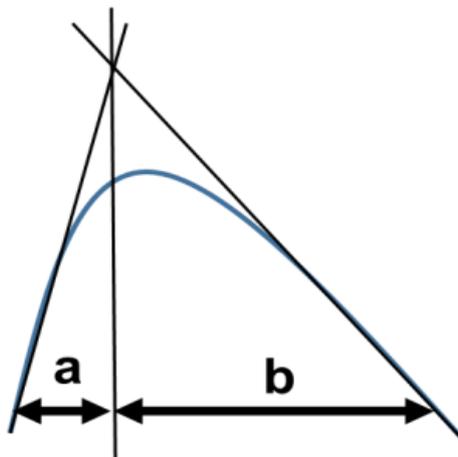


图 2 峰形图

Fig.2 Peak shape diagram

其中

$$S = \left| \frac{a}{b} \right|$$

可以进一步求出反应级数

$$n = 1.26S^{\frac{1}{2}}$$

由于使用仪器的时间限制，本次实验未进行不同温度下的等温 DSC 实验，故不研究 Avrami 指数以及晶体成核方式的研究。

主要仪器设备本实验使用的主要设备包括差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射仪、水接触角测量仪等。实验所需的试剂包括三棕榈酸甘油酯、丙酮和超纯水，以确保实验的准确性和可靠性。

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂

三棕榈酸甘油酯（上海阿拉丁生化科技股份有限公司，98%，使用前需重结晶提纯）、丙酮（国药集团化学试剂有限公司、分析纯）、超纯水。

### 2.2 主要仪器

差示扫描量热仪（TGA/DSC3+，METTLER-TOLEDO 国际有限公司，恒温时，温度变化  $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）、扫描电子显微镜（JSM-IT200，日本电子株式会社）、X 射线粉末衍射仪（Bruker D8 Advance，布鲁克科技有限公司）、水接触角测量仪（SC-CAMB1，上海轩准仪器有限公司）、电热鼓风干燥箱（中仪国科（北京）科技有限公司）、显微镜、精密恒温加热台（X-4H500，苏州景通仪器有限公司）。

### 2.3 操作方法和实验步骤

#### 2.3.1 甘油三酯的提纯（重结晶）

本次实验我们小组未进行。使用了其他小组（金晋慷等）重结晶的样品。

#### 2.3.2 甘油三酯 $\alpha$ 晶型的制备

取 0.2 g 提纯后的 PPP 试样，置于洁净的塑料基板上，将该基板置于烘箱加热，温度设置为  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使样品完全熔化，保温 5 min。将基板迅速转移至冰水浴（ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）上冷却，使 PPP 试样在基板上快速凝固，用刮刀把样品刮下，收集至试剂瓶。注意冷却过程样品不能与水接触。

#### 2.3.3 水接触角测量仪

取  $\alpha$  晶型 PPP 晶体，铺于塑料板上，于烘箱加热融化后取出，快速将其展平，之后放入冰水浴中骤冷，得到表面平整的  $\alpha$  晶型 PPP，置于水接触角测量仪上测量其接触角，之后将其置于  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  足够久，使其完全转变为  $\beta$  晶型，再次测量其水接触角并对比。另取  $\alpha$  晶型 PPP 晶体，重复实验后将其分别放于  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $47.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  中孵化，隔一定时间间隔取出，冷却后测量其接触角，观察发生相变的过程和时间。

### 2.3.4 变温 DSC 法研究固-固相变动力学

称取待检样品 5.00-10.00 mg 于 100  $\mu$ L 坩埚内，平铺在坩埚底部，用冲压磨具轻轻压紧，转移至样品池中，同时放入参比坩埚。输入样品对应的质量，即可启动仪器，开始测量，密切观察热流率曲线的变化情况，记录放热峰的峰温数值。待温度降回室温后，更换另一个样品，进行下一组测量，分别测量升温速率为 1、2、3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的三组实验。

### 2.3.5 等温 DSC 法研究固-固相变动力学

选择温度为 45  $^{\circ}\text{C}$ ，按上述相同方法制取样品，转移至样品池中，输入样品对应的质量，启动仪器，记录热流率随时间变化的数据。

### 2.3.5 XRD 法和 SEM 法观察相变过程

分别取一定的  $\alpha$  晶型 PPP 晶体和  $\beta$  晶型 PPP 晶体，另取一定的  $\alpha$  晶型在 45  $^{\circ}\text{C}$  下放置 3、6、9、12 min，进行等温孵化，取各个时间段的样品进行 XRD 和 SEM 的测量，并观察结果，得到大致的相变发生时间。

## 3 实验数据处理及结果分析

### 3.1 水接触角测量仪相关结果

表 1 水接触角测量仪相关数据记录

Table.1 Water contact angle measurement data record

编号	孵化温度/ $^{\circ}\text{C}$	孵化时间 <sup>1</sup> /min	接触角/ $^{\circ}$
1( $\alpha$ 晶型)	/	/	108.216
2	47.5	5	137.677
3	47.5	10	137.507
4	45	2	112.865
5	45	2+2	116.262-130.464
6	45	5	126.135-145.271
7	45	2+2+3+5	129.276-143.111
8( $\beta$ 晶型)	45	120	137.652

<sup>1</sup> 孵化时间中“+”表示先进行一段时间加热后冷却，再进行后一段时间的加热。  
接触角中“-”表示在同一份样品的测量中，发现的最小接触角与最大接触角。

本次实验选择了两个不同的孵化温度，可以观察到在 47.5  $^{\circ}\text{C}$  的孵化温度下，5 分钟已经完成了从  $\alpha$  晶型到  $\beta$  晶型的转变，所以我们选择降低了温度至 45  $^{\circ}\text{C}$ ，也减短了测量的时间间隔，而发现了很有趣的现象：同一块样品的表面，水接触角可能随着位置的不同发生急剧的变化，越靠近样品的边缘，水接触角就越大，甚至超过了  $\beta$  晶型的 137.652 $^{\circ}$ 。可以认为原因是受热不均匀或是传热不均匀导致的部分相变，产生了不同晶型（包括可能存在的  $\beta'$ ）的混合物，而随着加热时间的一直增长，同一块样品上接触角的范围也逐渐变窄，最后完全成为  $\beta$  晶型时稳定于 137.6 $^{\circ}$  附近。

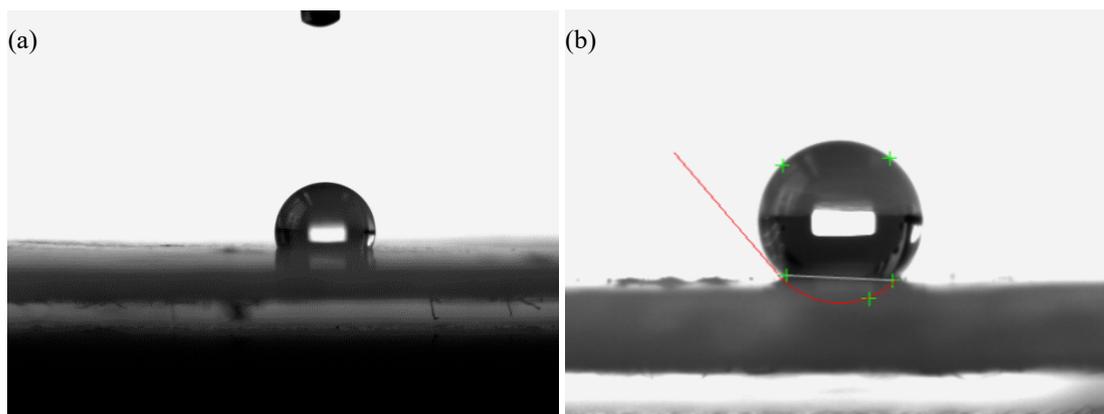


图3 不同的接触角图片展示  
Fig.3 Different contact angle images display

### 3.2 DSC 相关结果

本次进行的 DSC 总共包括两类，分为等温和变温，等温 DSC 进行了一组实验（45 °C，2 次），变温 DSC 进行了三组实验（1、2、3 °C/min），得到的数据如下。

#### 3.2.1 等温 DSC

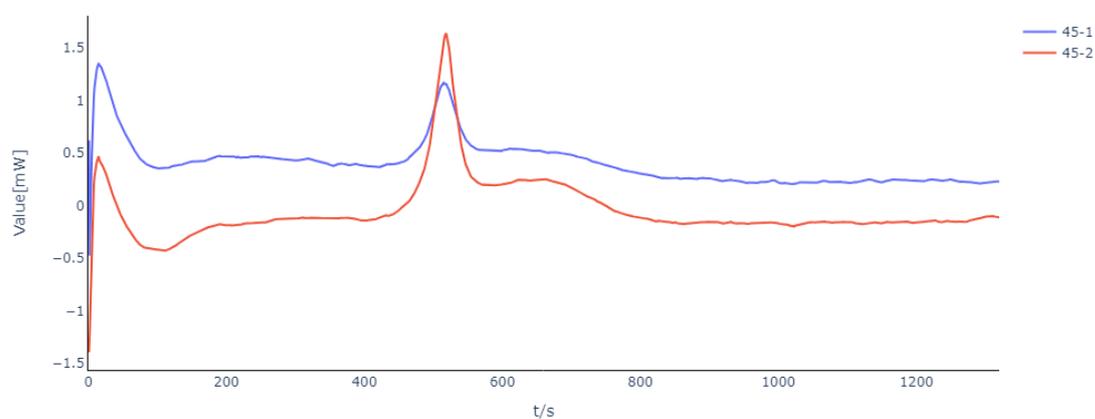


图4 45°C 等温 DSC 的时间-温差图形（10°C/min 25°C-45°C）  
Fig.4 Time-temperature difference plot of isothermal DSC in 45°C(10°C/min 25°C-45°C)

可以观察到两次的峰最高点的时间是几乎一致的（ $t=517\text{ s}$ ），减去加热的两分钟可以得到相变的时间  $t=397\text{ s}=6.6\text{ min}$ ，为我们后续的实验分组确立了基础。此外，在 9-10 min 时再发生相变，近乎完全转变为  $\beta$  晶型。

#### 3.2.2 变温 DSC

变温 DSC 的结果图如下所示：

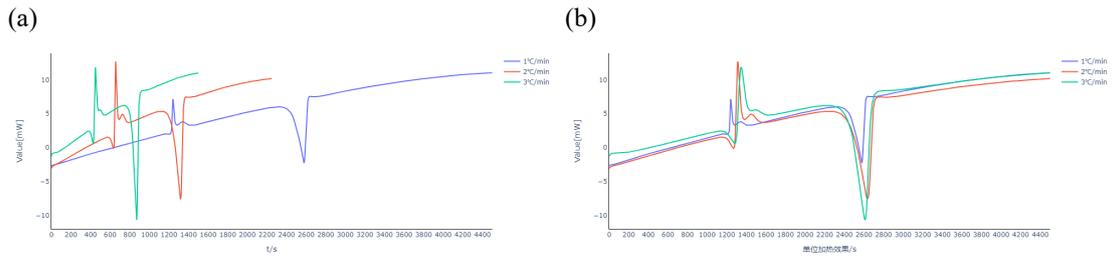


图5 原始的变温 DSC 的时间-温差图形

Fig.5 Original Time-Temperature Differential Graph of Variable Temperature DSC

(a) 变温 DSC 的时间-温差图形 (未缩放) (b) 变温 DSC 的时间-温差图形 (进行坐标缩放以方便比较)

不难发现, 未经过修正的 DSC 曲线难以对峰进行合适的辨别, 为了后续的计算方便, 我们可以使用各组的数据均统一减去一个整条曲线拟合出的一次函数的值, 得到一个水平化的 DSC 曲线 (近似的)。由于样品质量归一化不影响后续的动力学参数计算, 故略去相关绘图。

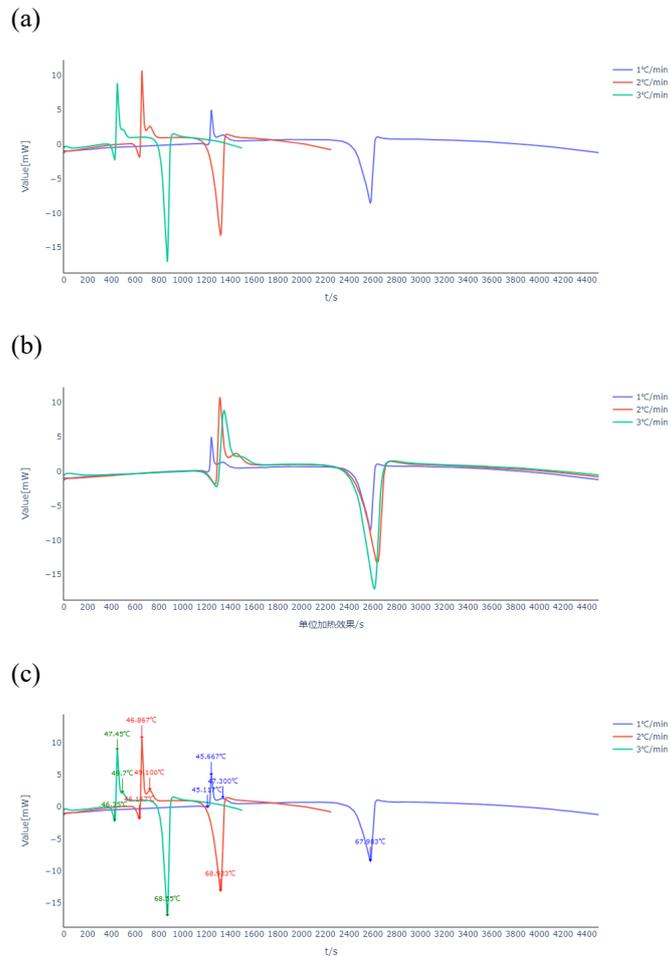


图6 经过修正的变温 DSC 的时间-温差图形

Fig.6 Modified Time-Temperature Differential Graph of Variable Temperature DSC

(a) 修正的变温 DSC 的时间-温差图形 (未缩放) (b) 修正的变温 DSC 的时间-温差图形 (进行坐标缩放以方便比较) (c) 修正的变温 DSC 的时间-温差图形 (在图中标注出各点的温度)

### 3.2.3 Kissinger 法求动力学参数

使  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $-1/T_p$  作图

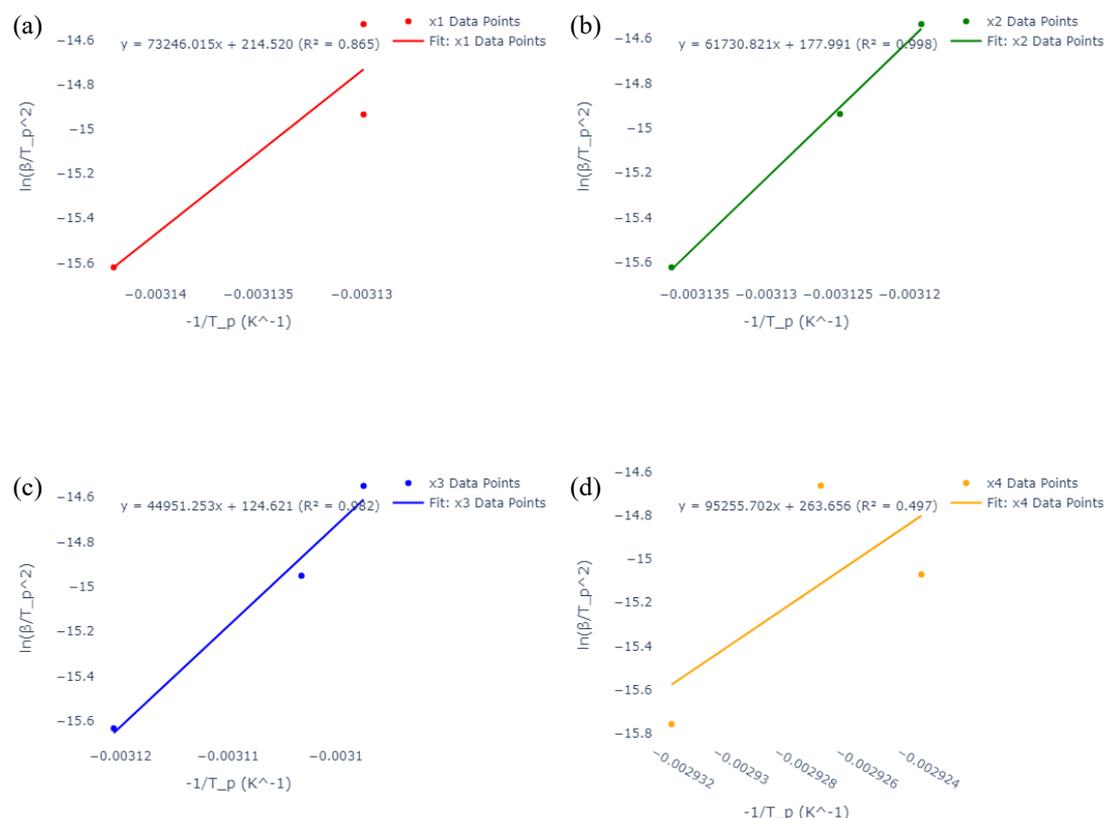


图 7 对每个过程进行拟合求  $E_a$

Fig.7 Fitting each process to determine the activation energy  $E_a$

(a)  $\alpha$  熔点 (b)  $\alpha - \beta'/\beta$  (c)  $\beta' - \beta$  (d)  $\beta$  熔点

得到四个峰值点的拟合方程分别为

$$\ln(\beta/T_p^2) = 73246 \times \left(-\frac{1}{T_p}\right) + 214.52, R^2 = 0.865, E_a = 608.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(\beta/T_p^2) = 61731 \times \left(-\frac{1}{T_p}\right) + 177.99, R^2 = 0.998, E_a = 513.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(\beta/T_p^2) = 44951 \times \left(-\frac{1}{T_p}\right) + 124.62, R^2 = 0.982, E_a = 373.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(\beta/T_p^2) = 95256 \times \left(-\frac{1}{T_p}\right) + 263.66, R^2 = 0.497, E_a = 791.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

非常令人困惑的是各组均拟合出了相当大的  $E_a$ , 不过考虑到固相反应的特殊性, 较大的  $E_a$  也可能是合理的。由于数据点较少, 且本身数据误差结果波动大, 得到的拟合度不高, 误差较大。

对各组的每个峰进行斜率拟合得到了以下数据 (省略过程):

表 2 Kissinger 法计算出的反应级数

Table.2 Reaction order calculated by the Kissinger method

组别	1°C/min	2°C/min	3°C/min
$\alpha$ 转变峰	0.144	0.326	0.354
$\alpha - \beta'/\beta$ 峰	1.698	1.023	1.580
$\beta' - \beta$ 峰	1.016	1.152	无法计算 <sup>1</sup>
$\beta$ 熔化峰	0.714	0.744	0.75

<sup>1</sup> 和上一个峰相隔过近导致第二个峰过于平缓，无法计算反应级数

### 3.3 SEM 相关结果

#### 3.3.1 实验概述

本次实验进行了 12 组的 SEM 观察，分别为： $\alpha$  晶型、 $\beta$  晶型、45 °C 孵化 3 min、45 °C 孵化 6 min、45 °C 孵化 9 min、45 °C 孵化 12 min 的 PPP 晶体，每种都测量了其正面与反面（样品置于微型培养皿中，正面为与空气接触的面，反面为与培养皿底部接触的面），在孵化不同时间的样品中发现了  $\alpha$  晶型与  $\beta$  晶型完美混合的状态，与等温 DSC 对应后，发现正好处于相变的临界点附近（6 min），所以该状态可能即为中间态  $\beta'$  与  $\alpha$  态、 $\beta$  态的共存点，图像如下所示。

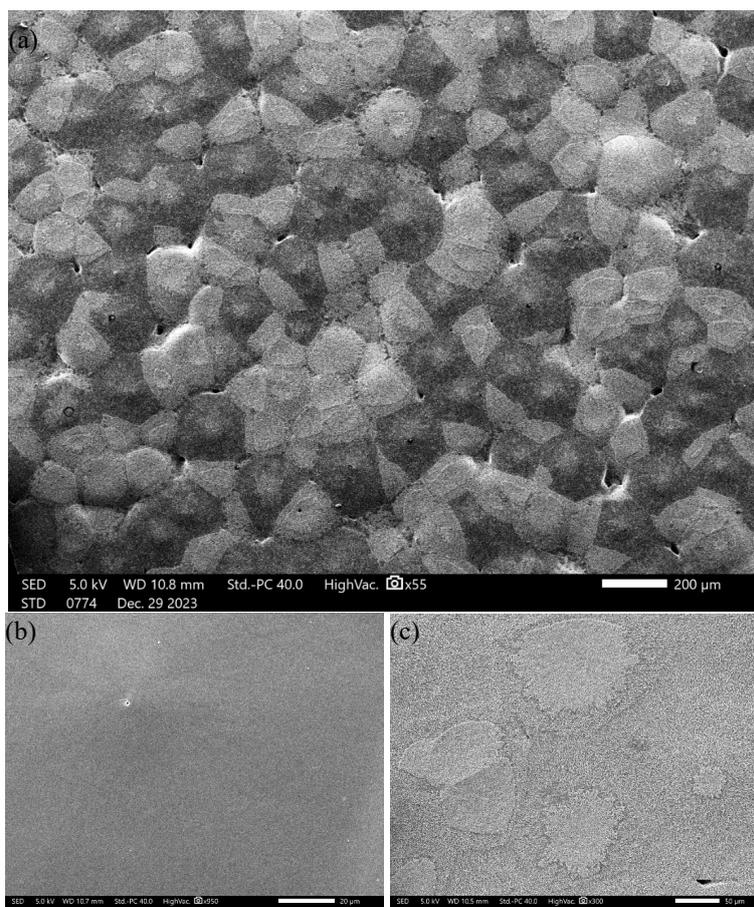


图 8 SEM 图案 (6 min)

Fig.8 SEM pattern(6 min)

(a) 正面，图中暗色部分为  $\alpha$  晶型，亮色部分为  $\beta$  晶型 (b) 正面， $\alpha$  晶型部分 (c) 正面， $\beta$  晶型部分

### 3.3.2 $\alpha$ 晶型与 $\beta$ 晶型对比

$\beta$  晶型的疏水性来自于微观结构下的短程有序与片状结构，水滴在浸润这样的表面时，液滴表面能将格外增大，这样的表面结构与植物绒毛的疏水层相似，即超疏水表面。

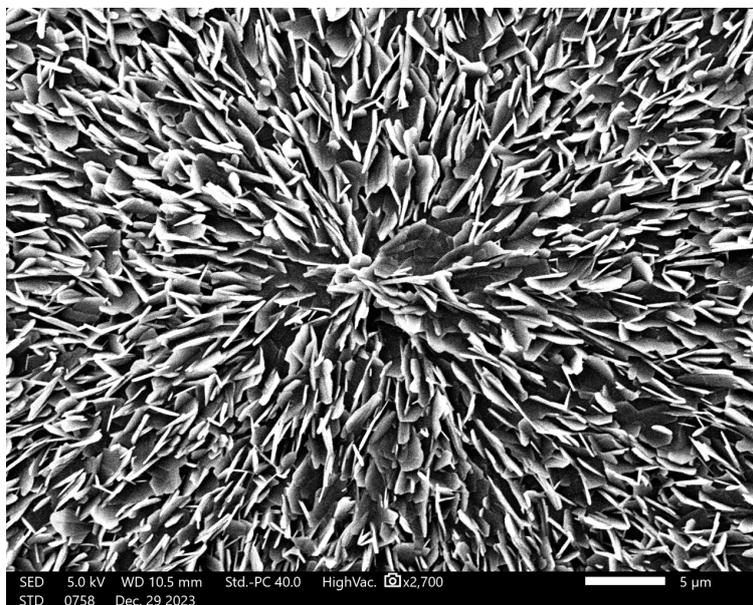


图 9 SEM 图案 ( $\beta$  晶型，正面)  
Fig.9 SEM pattern( $\beta$ -crystal form, front)

而对应的  $\alpha$  晶型则没有上述性质，可以看到在此时的  $\alpha$  晶型相对更为致密，在此同等的比例尺下更为短程无序，所以疏水性没有  $\beta$  晶型强。

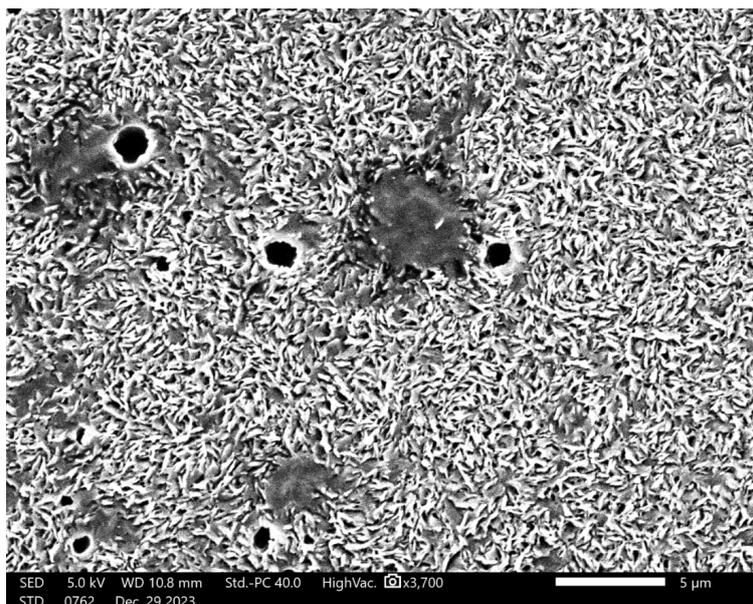


图 10 SEM 图案 ( $\alpha$  晶型，正面)  
Fig.10 SEM pattern( $\alpha$ -crystal form, front)

而在 6 min 的组中，我们观察  $\alpha$  与  $\beta$  的交接区域可以明显的观察到这一特征，虽然  $\beta$  区的特征尚不明显，即  $\beta$  拥有更长程的有序性和相对波动较大而稀疏的起伏，相对更加粗糙。然而，6 min 组中这样的初生的  $\beta$  区也可能是正在转变过程中的  $\beta'$  区，由于缺乏进一步的证据，尚不能定论。

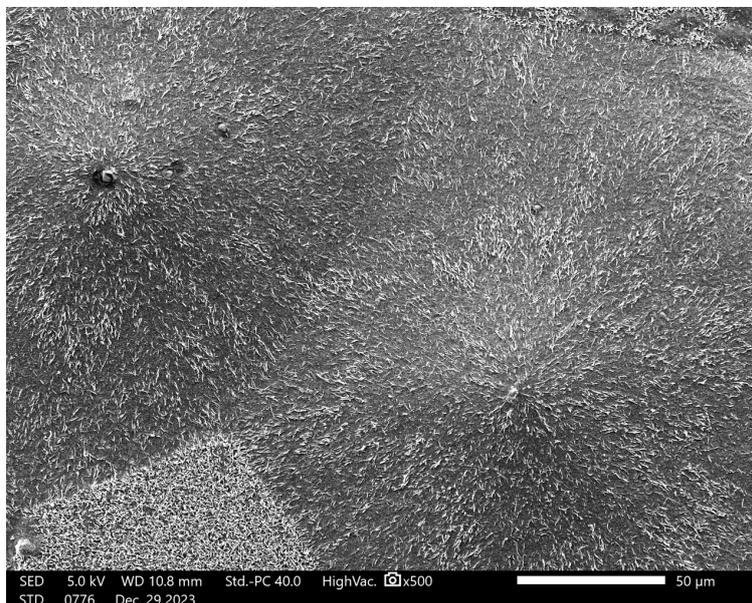


图 11 SEM 图案 (6 min, 正)

Fig.11 SEM pattern(6 min, front)

暗色区域为  $\beta$  转变区，亮色区域为  $\alpha$  转变区

### 3.3.3 各种晶型的反面特征

各种晶型的正面和反面相差都较大，反面会出现挤压的痕迹，可能是由于冰水浴时培养皿底部受冷收缩，形成了具有明显方向性的压痕，而到  $\beta$  晶型时则相对不明显，可以说明  $\beta$  晶型是  $\alpha$  晶型经历了类似“熔化-凝固”的过程产生的。

从  $\alpha$  逐渐到  $\beta$ ，可以明显看出，小压痕褶皱的逐渐消失以及条状结构的出现和逐渐长程化。 $\alpha$  晶型保留的液体中的长程无序性在加热转变为更稳定的  $\beta$  晶型时逐渐转变为长程有序性——这和我们稳定的固态晶体的认识是相符的。

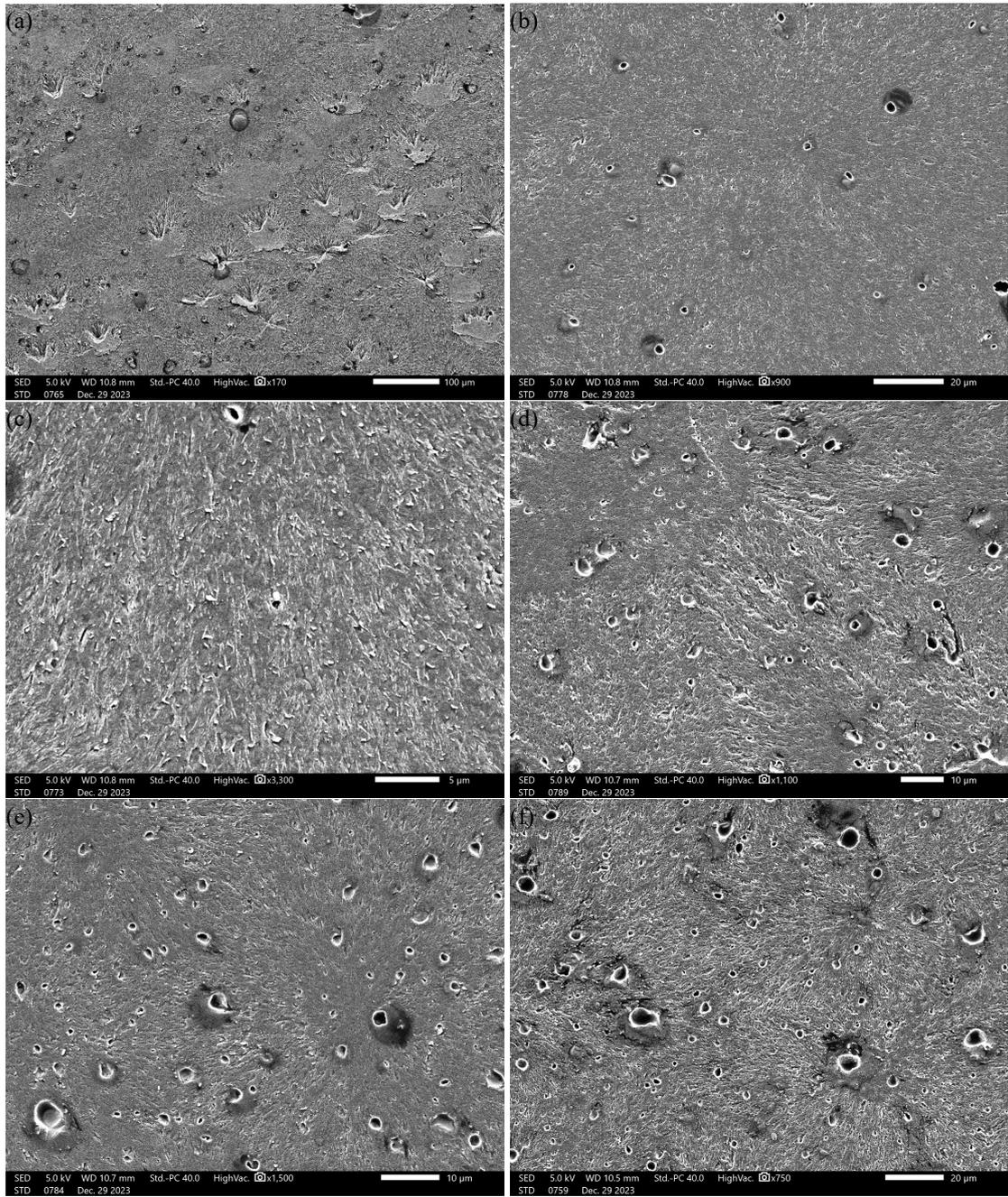


图 12 SEM 图案 (反面)

Fig.12 SEM pattern(back)

(a) $\alpha$  晶型 (b) 3 min (c) 6 min (d) 9 min (e) 12 min (f)  $\beta$  晶型

### 3.3.4 对“岛区”的分析

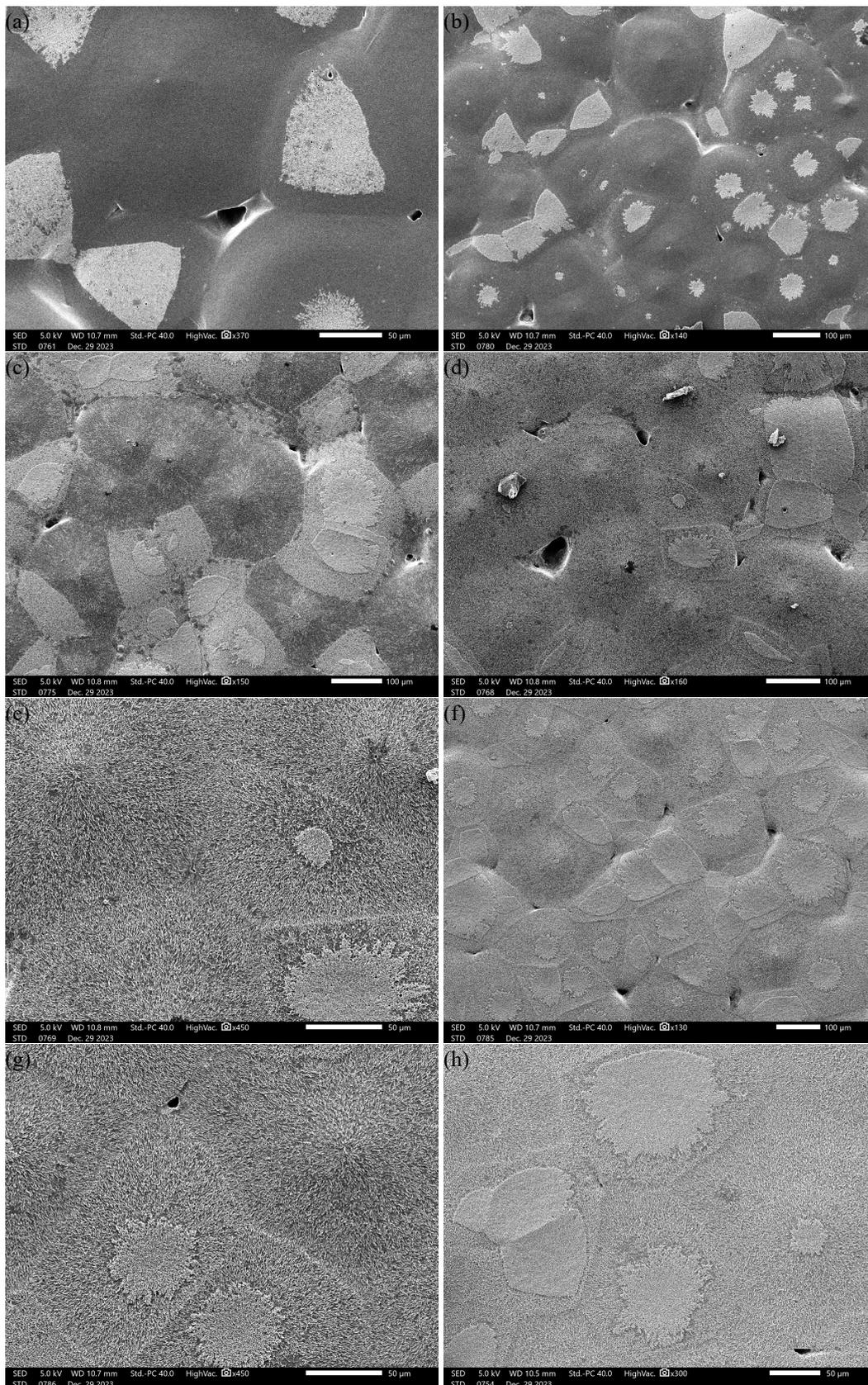


图 13 SEM 图案 (正面)  
Fig.13 SEM pattern (back)

(a)  $\alpha$  晶型 (b) 3 min (c) 6 min (d) 9 min - 1 (e) 9 min - 2 (f) 12 min - 1 (g) 12 min - 2 (h)  $\beta$  晶型

“岛区”是样品正面的突起部分，“岛区”从 $\alpha$ 晶型到 $\beta$ 晶型的过程中一直存在，并可以在电镜下持续观察到，说明了这种次结构的稳定性。与其同时形成的 $\alpha$ 晶型有所不同，其长程无序性没有随着加热时间的升高而消失，其向 $\beta$ 晶型的转变没有空间上较低的 $\alpha$ 晶型容易，我们怀疑与形成 $\beta$ 晶型的成核机制有关， $\alpha$ 晶型需要经过附近的 $\beta$ 晶型的各项异性的长程有序的“牵引”作用才能转变，也就是说，相对有序的 $\beta$ 晶型的生长是连续的，是以原点发散的，当遇到“岛区”附近时，其生长往往受到抑制。在后几幅图中可以明显观察到，“岛区”所在的位置，往往不会形成完整的火山形发散的 $\beta$ 晶型，而是在“岛区”附近碎裂成相对独立和不规则的块状结构，而“岛区”自身保持了其较为致密的类 $\alpha$ 晶型。

### 3.4 XRD 相关结果

与 3.3 类似的，本次实验进行了 6 组 XRD 的测量，与 SEM 的测量组一一对应，得到了相关图谱。

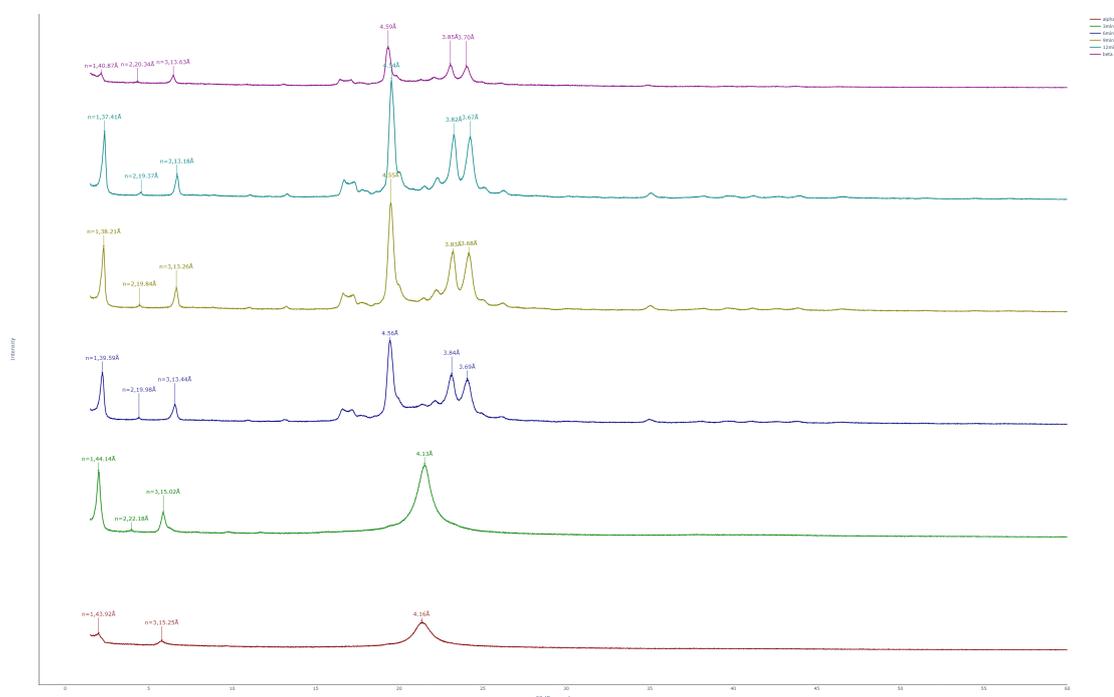


图 14 XRD 结果  
Fig.14 XRD result

文献 [2] 中给出了其测定的 PPP 的  $\beta$  型的 xrd 信息

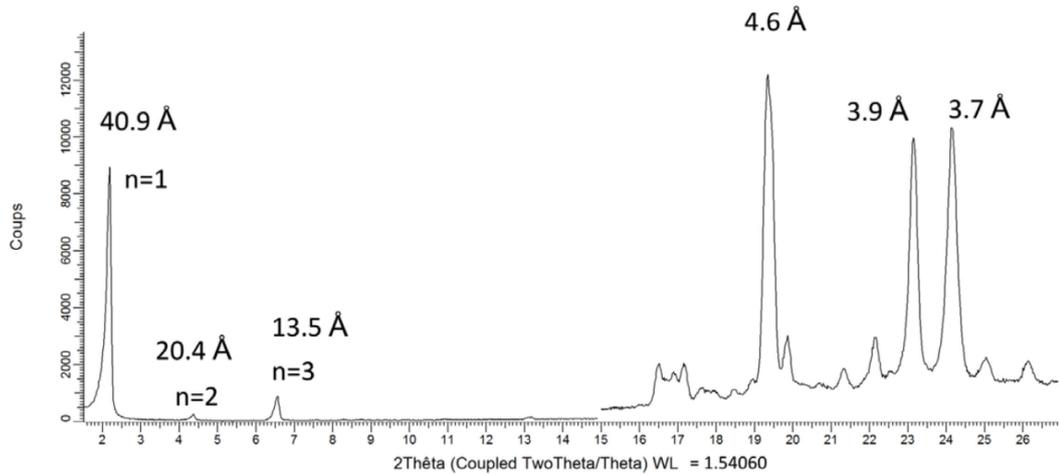


图 15 来自文献的  $\beta$  晶型的 XRD 结果 [2]

Fig.15 XRD results of  $\beta$  crystal form from literature [2]

不难发现，在孵化时间在 3min-6min 时，体系发生了显著的变化，应当考虑在此时间范围内划分更细的时间。由于实验时间的限制，尚未完成此部分。然而，仍有一点值得注意，即体系从 6min-12min 峰均单调向右移动，这和晶格参数的变化是密切相关的，即晶胞的长度参数等逐渐下降。但是， $\beta$  的晶格参数甚至比 6min 时的体系还要高，这说明了在 6min 之后，晶体的结构依然发生着变化，逐渐趋于一个该温度下的稳定的紧密的晶格。

### 3.5 其他材料表面的疏水性能

以莲叶为例 [3]，莲叶表面布满 5-15 微米的突起表皮细胞，上面覆盖直径约 100 纳米，由蜡组成的结晶，及约 100-200 纳米的纤毛。由扫描电子显微镜观察，接触角小于 100 度的植物，表面较为平坦；而接触角大于 130 度的植物叶片，上面除了有大的突起，也有一些类似纤毛的结构，约为 100 至 200 纳米左右。

我们测量了一部分植物叶片，发现影响疏水性能的主要因素有两点，一是蜡质层，二是绒毛层。我们测定的多种叶片的背面疏水性普遍比正面略优秀，其叶片背面形成的绒毛层具有一定的超疏水材料的性质。其中，水接触角最大的为玉兰的叶片背面，取多块区域测量平均水接触角达到 140°，使用了单面胶粘取绒毛制作绒毛层，得到了基本相同的接近 140° 的结果。对应的，玉兰的正面属于一般的蜡质层，其测量出的水接触角在 120°-130°。

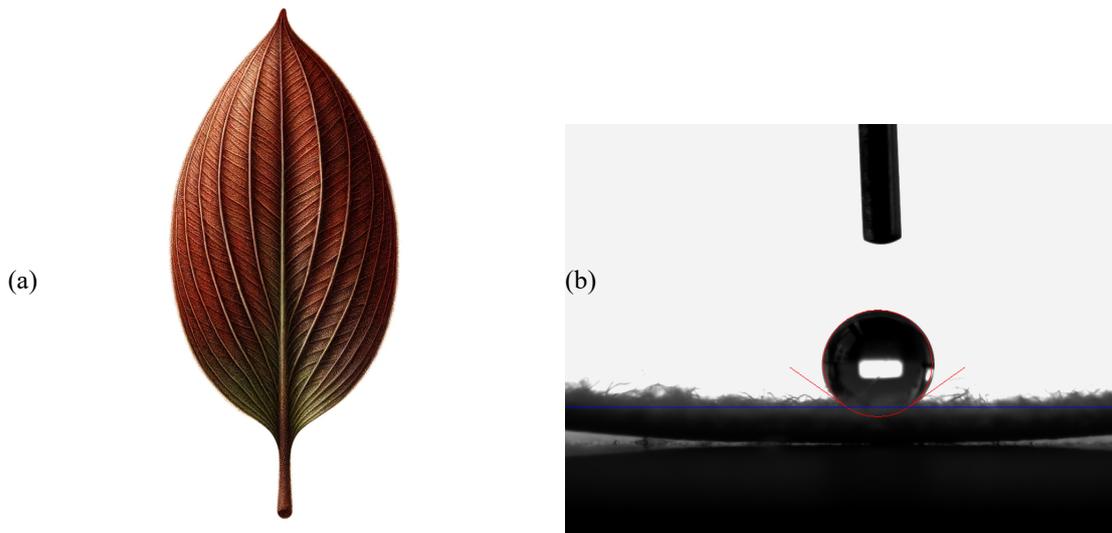


图 16 玉兰及其超疏水现象

Fig.16 *Yulania denudata* and Its Superhydrophobic Phenomenon

(a) 使用 DALL-E 3 绘制, prompt 为 “A highly detailed and realistic colored sketch of the backside of a *Yulania denudata* leaf, emphasizing its elongated and narrow shape. The leaf should be depicted in a deep reddish-brown color, with the velvety texture and fine hairs on the underside in a distinct brownish hue. There should be no green tones in the illustration. The focus is on accurately capturing the unique elongated form and the specific brownish-red coloration of the *Yulania denudata* leaf's backside.” (b) 玉兰背面的超疏水现象

除此之外,我们还测量了一些普通材料(如不锈钢,培养皿等)的水接触角,发现一般的接触角都在  $80\text{--}110^\circ$  之间,与日常的生活经验相符合。

## 4 结果与讨论

我们综合使用多种方法探究了 PPP(三棕榈酸甘油酯)的  $\alpha$  晶型到  $\beta'$  晶型,到  $\beta'$  晶型的过程,计算出了反应的能垒参数以及对 XRD 图像进行了分析以得出其固固相变的机制,我们试图对形成  $\beta'$  晶型的最佳控制参数进行探究,遗憾的是由于实验时间不足,其探究尚未全部完成,尽管如此,在上面的分析中,我们依然得到了许多有研究价值的结论。本实验的所有数据处理使用 Python,绘图使用了基于 Python 的 Plotly<sup>[4]</sup> 等包,具有可交互可重复可适用于大批量数据处理等优点。

## References

- (1) 何桂金等. 《甘油三酯同质多晶现象与固-固相变动力学》. [未发表讲义]. 2023.
- (2) Gibon, V.; Danthine, S. Systematic Investigation of Co-Crystallization Properties in Binary and Ternary Mixtures of Triacylglycerols Containing Palmitic and Oleic Acids in Relation with Palm Oil Dry Fractionation. *Foods* 2020, 9, 1891. <https://doi.org/10.3390/foods9121891>.
- (3) Chang,Ching-Wen 等. "荷叶效应". 维基百科, 维基媒体基金会, 2024 年 1 月 2 日访问. 网址: <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%8D%B7%E8%91%89%E6%95%88%E6%87%89>.
- (4) Plotly Technologies Inc. "Collaborative data science". Plotly Python Graphing Library, Version 5.5.0. <https://plotly.com/python/>.