

## Parafilm 的结构及热稳定性研究

李中秋, 解立斌, 杜林楠, 冯丽新, 赵婷婷, 于宏伟  
(石家庄学院 化工学院, 石家庄 050035)

**摘要:** **目的** 采用红外光谱法研究 Parafilm 的分子结构。**方法** 采用变温傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR) 技术, 分别研究 Parafilm 的一维变温光谱、二阶导数变温光谱、四阶导数变温光谱及去卷积变温光谱。**结果** Parafilm 主要存在着 CH<sub>3</sub> 不对称伸缩振动模式、CH<sub>2</sub> 不对称伸缩振动模式、CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动模式、CH<sub>2</sub> 变角振动模式、CH<sub>3</sub> 不对称变角振动模式、CH<sub>3</sub> 对称变角振动模式、C—C 骨架伸缩振动模式和 CH<sub>2</sub> 面内摇摆振动模式等 8 种红外吸收模式, 最终确定 Parafilm 的主要分子结构为聚异丁烯。采用变温 ATR-FTIR 技术 (293~393 K) 进一步开展 Parafilm 热稳定性研究, 研究发现 Parafilm 的热稳定较差, 而其临界使用温度为 313 K。**结论** 该研究拓展了变温 ATR-FTIR 技术在高分子包装材料的结构及热稳定性方面的研究范围。

**关键词:** 红外光谱; Parafilm; 结构; 热稳定性; 聚异丁烯

**中图分类号:** TB484; O434.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)01-0079-05

## The Structure and Thermal Stability of Parafilm

LI Zhong-qiu, XIE Li-bin, DU Lin-nan, FENG Li-xin, ZHAO Ting-ting, YU Hong-wei  
(School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China)

**ABSTRACT:** The work aims to molecular structure of Parafilm by infrared spectroscopy. The one-dimensional variable temperature infrared spectroscopy, second derivative variable temperature infrared spectroscopy, fourth derivative variable temperature infrared spectroscopy and deconvolution variable temperature infrared spectroscopy of Parafilm were respectively studied by Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR). There were mainly eight infrared absorption modes, including CH<sub>3</sub> asymmetrical stretch vibration, CH<sub>2</sub> asymmetrical stretch vibration, CH<sub>2</sub> symmetrical stretch vibration, CH<sub>2</sub> scissoring vibration, CH<sub>3</sub> asymmetrical scissoring vibration, CH<sub>3</sub> symmetrical scissoring vibration, C—C skeleton stretch vibration and CH<sub>2</sub> in plane rocking vibration in Parafilm. The finalized main molecular structure of Parafilm was polyisobutene. In the temperature range of 293~393 K, the Parafilm thermal stability was further studied by variable temperature ATR-FTIR. The thermal stability of Parafilm was poor and its critical operating temperature was 313 K. The study has expanded the key roles of variable temperature ATR-FTIR in the analysis of structure and thermal stability of the polymer packaging materials.

**KEY WORDS:** infrared spectroscopy; Parafilm; structure; thermal stability; polyisobutene

Parafilm 是一种可自动封口、可模压、韧性好的特制薄膜包装产品, 广泛用于分子生物学、细胞生物学、免疫学等领域。Parafilm 为进口产品 (美国 Bemis Company, Inc 生产), 其价格较贵, 而由于相关技术封锁, 国内没有替代产品。Parafilm 是高分子类化合物,

难溶于有机溶剂, 因此采用常规分析方法很难研究其结构。傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR) 技术不需要对样品进行处理, 就可以方便地研究高分子类物质的结构, 笔者通过 ATR-FTIR 技术, 已经成功开展了聚氯乙烯<sup>[1]</sup>等系列高分子包装薄膜材料的结构研究,

收稿日期: 2017-06-09

基金项目: 石家庄市科学技术研究与发展计划 (141071271A, 171501232A); 河北省高等学校科学研究项目 (Z2014112); 石家庄学院化工工艺科研团队资助项目 (2017)

作者简介: 李中秋 (1980—), 男, 博士, 石家庄学院讲师, 主要研究方向为材料结构。

因此这里拟采用 ATR-FTIR，结合变温技术，开展 Parafilm 的结构及热稳定性研究，以为国内企业开发相关产品提供参考依据。

### 1 实验

#### 1.1 材料与仪器

主要材料：Parafilm 封口膜，PM 996 型号，美国 Bemis Company, Inc。

主要仪器：Spectrum 100 中红外光谱仪，美国 Perkin Elme 公司；单次内反射 ATR-FTIR 变温附件，ATR-FTIR 变温控件，英国 Specac 公司。

#### 1.2 方法

1) 红外光谱仪操作条件。每次实验以空气为背景,对于信号进行 8 次扫描累加;测温范围为 293~393 K, 变温步长为 10 K。

2) 数据获得及处理。采用 Spectrum v 6.3.5 操作软件。

#### 1.3 实验原理

红外光束进入具有高折射指数的晶体后,如果在晶体与样品(具有较低折射指数)的界面入射角大于临界角,则该红外光束完全由此界面反射(全反射),但该红外光束稍穿入反射表面之下才反射回来,见图 1。与晶体接触的样品对辐射有选择吸收时,穿入反射表面下的辐射线束因被样品吸收而减弱,全反式红外光束能量衰减后得到的反射光谱也具有吸收光谱的特点。衰减全反式附件简称为 ATR 附件。现在 ATR

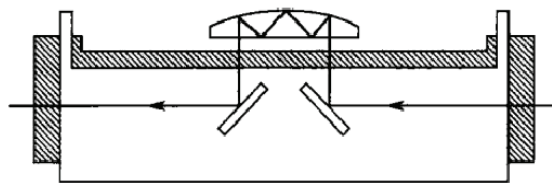


图 1 ATR-FTIR 附件光路  
Fig.1 Optical path of reflection ATR-FTIR

附件主要分为 4 类,即水平 ATR,可变角 ATR,圆形池 ATR 和单次反射 ATR。前 3 类都属于多次内反射 ATR,最后一类属于一次内反射 ATR。

文中实验采用的是单次反射 ATR 附件,其晶体表面通常为球面形。单次反射 ATR 附件可用于测试固体样品,也可测试液体样品。测试固体样品时,红外光在 ATR 晶体内的有效反射只有 1 次,当测试液体样品时,有多次有效反射。使用单次反射 ATR 附件测试时,样品与 ATR 晶体的接触面积很小,通过施加压力,可以使样品与晶体紧密接触。虽然红外光在 ATR 晶体内只有 1 次有效反射,但仍然能得到高质量的红外光谱。ATR 附件特别适用于高分子物质的结构研究<sup>[2-3]</sup>。

### 2 结果与分析

#### 2.1 Parafilm 的结构表征

在 3600~600 cm<sup>-1</sup> 的频率范围内,采用 ATR-FTIR 技术开展了 Parafilm 的红外光谱(包括一维光谱、二阶导数光谱、四阶导数光谱和去卷积光谱)研究,见图 2。实验发现,Parafilm 的红外光谱比较简单,有

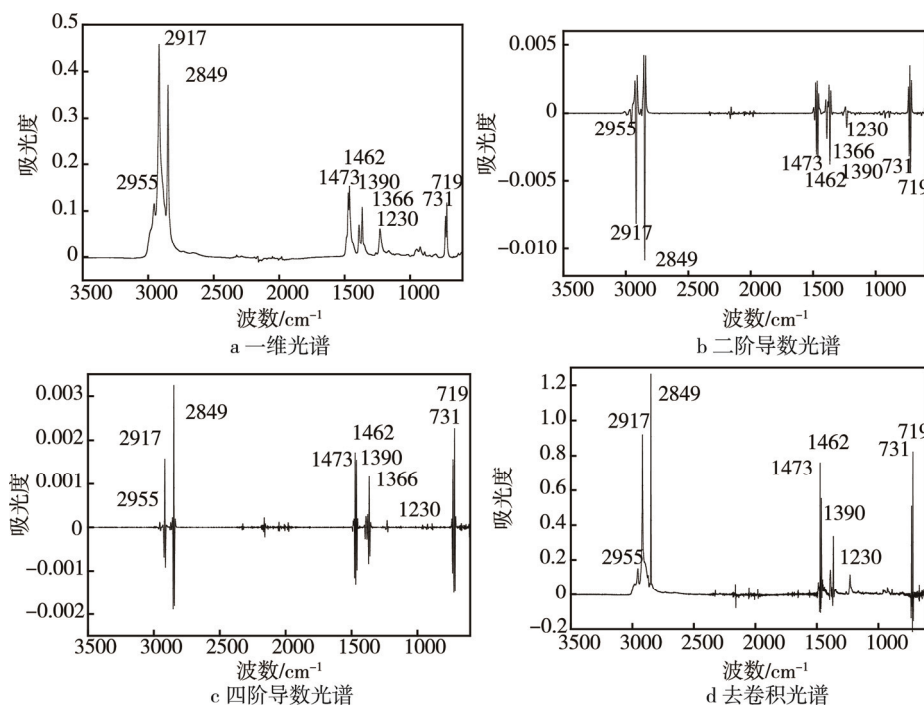
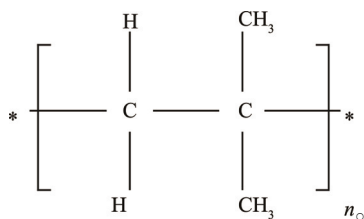


图 2 Parafilm 的红外光谱  
Fig.2 Infrared spectra of Parafilm

3 组红外特征吸收谱带<sup>[3-4]</sup>。2800~3000  $\text{cm}^{-1}$  频率范围内的红外特征吸收谱带为 Parafilm“第一特征谱带”, 其中 2955  $\text{cm}^{-1}$  频率处的红外吸收峰归属于  $\text{CH}_3$  不对称伸缩振动模式, 2917  $\text{cm}^{-1}$  频率处的红外吸收峰归属于  $\text{CH}_2$  不对称伸缩振动模式, 2849  $\text{cm}^{-1}$  频率处的红外吸收峰归属于  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动模式; 1500~1200  $\text{cm}^{-1}$  频率范围内的红外特征吸收谱带为 Parafilm“第二特征谱带”, 其中 1473  $\text{cm}^{-1}$  频率处的红外吸收峰归属于  $\text{CH}_2$  变角振动模式, 而 1462  $\text{cm}^{-1}$  频率处的红外吸收峰归属于  $\text{CH}_3$  不对称变角振动模式, 1390 和 1366  $\text{cm}^{-1}$  频率处的 2 个红外吸收峰归属于双甲基的对称变角振动模式, 而 1230  $\text{cm}^{-1}$  频率处的红外吸收峰归属于 C—C 骨架伸缩振动模式; 750~700  $\text{cm}^{-1}$  频率范围内的红外特征吸收谱带为 Parafilm“第三特征谱带”, 其中 731 和 719  $\text{cm}^{-1}$  频率处的红外吸收峰归属于  $\text{CH}_2$  面内摇摆振动模式。经过以上红外光谱数据并结合文献标准谱图<sup>[1-2]</sup>可以确定, Parafilm 主要成分为聚异丁烯, 其分子结构为:



聚异丁烯是由异丁烯正离子聚合制得的聚合物,

其相对分子质量可从数百至数百万。它是一种典型的饱和线型聚合物<sup>[5-13]</sup>。分子链主体不含双键, 无长支链存在, 其结构单元为  $\text{---}(\text{CH}_2\text{---C}(\text{CH}_3)_2)\text{---}$ , 并且结构单元以首尾有规序列连接。低相对分子质量的聚异丁烯呈柔软胶状, 高相对分子质量的呈韧性和弹性, 因此这里进一步开展了 Parafilm (主要成分为聚异丁烯) 的变温红外光谱研究, 来进一步探索温度变化对于 Parafilm 分子结构的影响。

## 2.2 Parafilm 变温红外光谱研究

### 2.2.1 第一特征谱带

在 3000~2800  $\text{cm}^{-1}$ , 293~393 K (293, 303, 313, 323, 333, 343, 353, 363, 373, 383, 393 K) 区间内开展了 Parafilm“第一特征谱带”的变温一维光谱的研究, 见图 3a。研究发现, 随着测定温度的升高, Parafilm 的  $\text{CH}_3$  不对称伸缩振动模式、 $\text{CH}_2$  不对称伸缩振动模式和  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动模式红外吸收强度降低; 进一步研究了 Parafilm 的变温导数及去卷积光谱 (图 3c—d) 发现, 随着测定温度的升高, Parafilm 的  $\text{CH}_2$  不对称伸缩振动模式和  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动模式对应的红外吸收频率略有增加。这主要是因为随着测定温度的升高, Parafilm 逐渐软化, Parafilm 中的聚异丁烯分子间的作用力进一步减少, 而相应的  $\text{CH}_2$  不对称伸缩振动模式和  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动模式红外吸收频率进一步增加<sup>[14-18]</sup>。

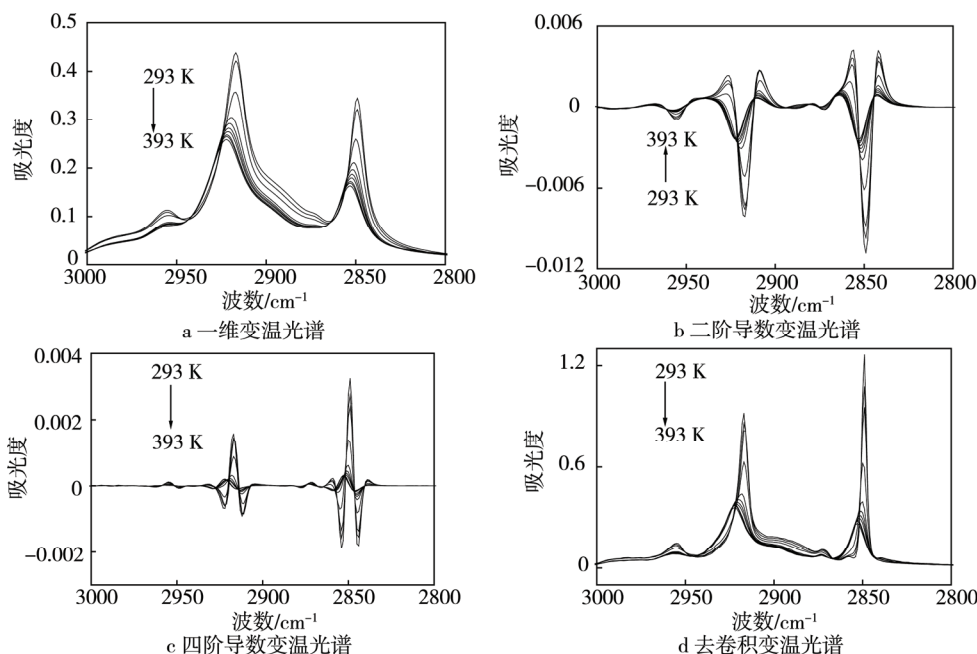


图 3 Parafilm 的变温红外光谱

Fig.3 Variable temperature infrared spectra of Parafilm

### 2.2.2 第二特征谱带

在 1500~1200  $\text{cm}^{-1}$ , 293~393 K (293, 303, 313, 323, 333, 343, 353, 363, 373, 383, 393 K) 区间内

开展了 Parafilm“第二特征谱带”的变温红外光谱研究, 见图 4。研究发现, Parafilm 中的  $\text{CH}_2$  变角振动模式和  $\text{CH}_3$  不对称变角振动模式对于温度变化非常敏感, 其中

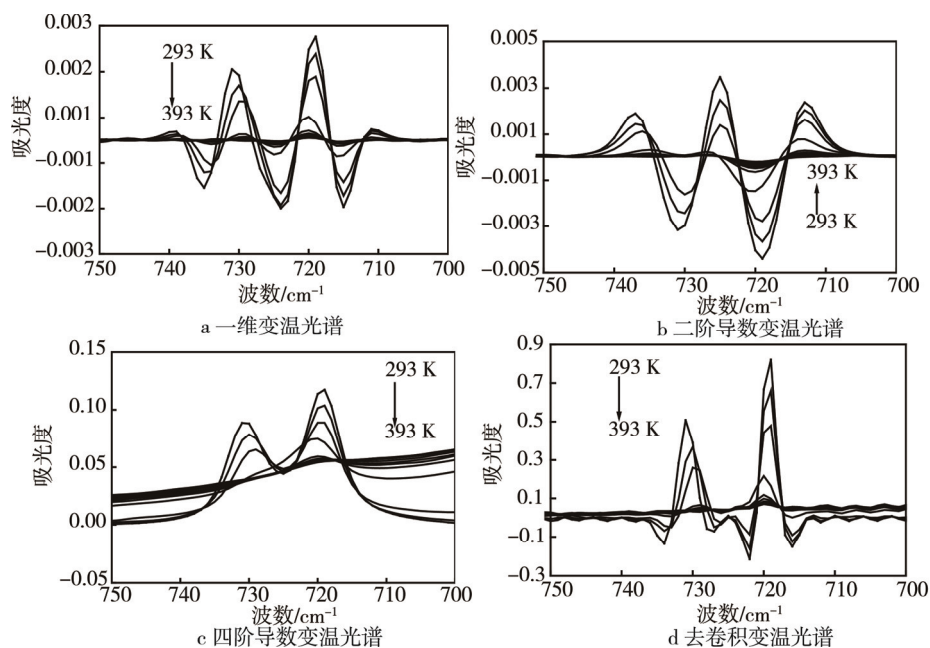


图4 Parafilm 的变温红外光谱

Fig.4 Variable temperature infrared spectra of Parafilm

313 K 是个临界温度, 当测定温度低于 313 K 时, 随着测定温度的升高, CH<sub>2</sub> 变角振动模式和 CH<sub>3</sub> 不对称变角振动模式红外吸收强度不断下降, 但红外吸收峰型保持不变, 当测定温度高于 313 K 的时候, CH<sub>2</sub> 变角振动模式和 CH<sub>3</sub> 不对称变角振动模式对应的红外吸收峰消失, 而仅在 1465 cm<sup>-1</sup> 频率处合并为一个红外吸收峰。这主要是因为当测定温度低于 313 K 时, Parafilm 中的聚异丁烯分子处于晶体态, 而聚异丁烯分子晶体中相邻分子碳氢链上的 CH<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub> 变形频率发生强烈的相互作用, 产生相应的 2 个红外吸收峰<sup>[14-18]</sup>, 而当测定温度高于 313 K 时, Parafilm 中的聚异丁烯分子晶体结构消失,

因此对应的裂分双峰消失。Parafilm 中的 CH<sub>3</sub> 对称变角振动模式的裂分双峰和 C—C 骨架伸缩振动模式对应的红外吸收峰对于温度变化并不敏感, 随着测定温度的升高, 红外吸收峰强度均降低, 但峰型和吸收频率并没有明显的变化。

### 2.2.3 第三特征谱带

在 750~700 cm<sup>-1</sup>, 293~393 K (293, 303, 313, 323, 333, 343, 353, 363, 373, 383, 393 K) 区内分别开展了 Parafilm “第三特征谱带”的变温红外光谱研究, 见图 5。研究发现, Parafilm 中的 CH<sub>2</sub> 面

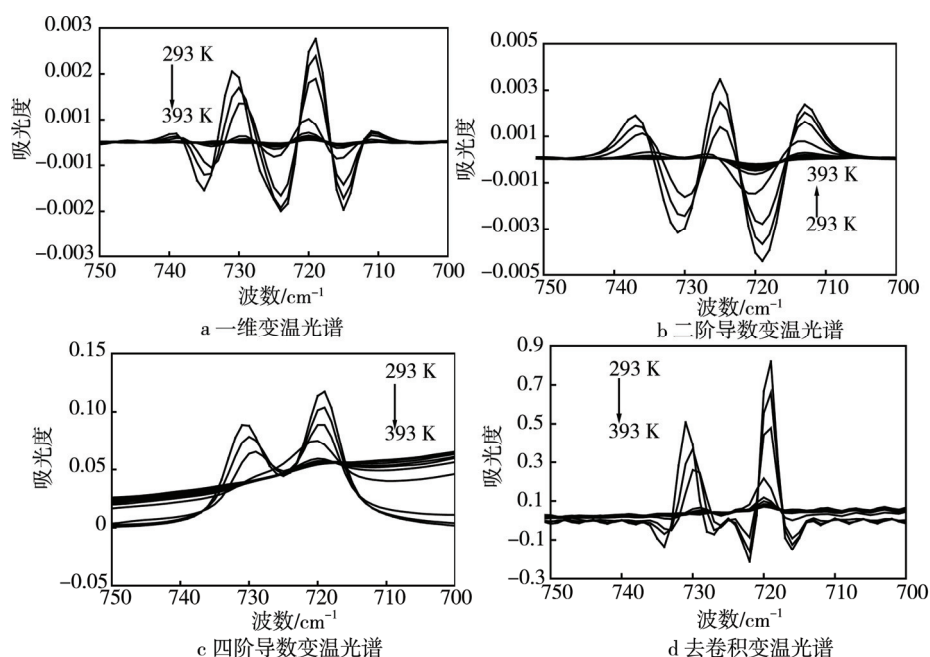


图5 Parafilm 的变温红外光谱

Fig.5 Variable temperature infrared spectra of Parafilm

内摇摆振动模式对于温度变化比较敏感, 313 K 同样也是一个临界温度。当测定温度小于 313 K 时, 随着测定温度的升高, CH<sub>2</sub> 面内摇摆振动模式裂分双峰的红外吸收强度降低, 但吸收峰型和频率没有明显变化。当测定温度高于 313 K 时, 随着测定温度的升高, CH<sub>2</sub> 面内摇摆振动模式裂分双峰会消失, 而相应的吸收强度会进一步降低。这主要是因为 CH<sub>2</sub> 面内摇摆振动模式裂分双峰是结晶相中聚异丁烯相邻分子间的相互作用所致<sup>[14-18]</sup>, 当测定温度升高, 晶体结构被破坏, CH<sub>2</sub> 面内摇摆振动模式的裂分双峰消失。

### 3 结语

采用 ATR-FTIR 技术, 研究了 Parafilm 的红外光谱。实验发现, Parafilm 主要存在 CH<sub>3</sub> 不对称伸缩振动模式, CH<sub>2</sub> 不对称伸缩振动模式、CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动模式、CH<sub>2</sub> 变角振动模式、CH<sub>3</sub> 不对称变角振动模式、CH<sub>3</sub> 对称变角振动模式、C—C 骨架伸缩振动模式和 CH<sub>2</sub> 面内摇摆振动模式这 8 种红外吸收模式, 最终确定 Parafilm 主要成分为聚异丁烯。通过变温 ATR-FTIR 技术进一步研究了 Parafilm 的热稳定性, 研究发现 Parafilm 的热稳定性较差, 而 313 K 是 Parafilm 的使用临界温度。当测试温度超过 313 K, Parafilm 的 3 种红外吸收模式 (CH<sub>2</sub> 变角振动模式、CH<sub>3</sub> 不对称变角振动模式和 CH<sub>2</sub> 面内摇摆振动模式) 对应的裂分双峰消失, 这主要是因为温度的升高, 进一步破坏了 Parafilm 晶体的结构。

### 参考文献:

- [1] 牟微, 顾春雷, 王维勋, 等. 聚氯乙烯亚甲基弯曲振动 ATR 二维红外光谱研究[J]. 塑料科技, 2016, 44(1): 48—54.  
MU Wei, GU Chun-lei, WANG Wei-xun, et al. Two-dimensional Infrared ATR-FTIR Study of Polyvinyl Chloride Methylene Scissoring Bond Vibration[J]. *Plastics Science and Technology*, 2016, 44(1): 48—54.
- [2] 常明, 武玉洁, 张海燕, 等. 硅氧树脂 Si—O 键伸缩振动模式 ATR 红外光谱研究[J]. 材料导报, 2015, 29(16): 67—71.  
CHANG Ming, WU Yu-jie, ZHANG Hai-yan, et al. Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy Study of Polysiloxanes Si—O Stretch Vibration[J]. *Materials Review*, 2015, 29(16): 67—71.
- [3] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.  
WENG Shi-fu. *Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [4] 赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 2004.  
ZHAO Yao-xing, SUN Xiang-yu. *Molecular Structure of Organic Spectral Identification*[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [5] SCHNEIDER C, LOPOUR P. Radiation-induced Chlorination of Polyisobutene[J]. *Polymerization Kinetics and Technology*, 1972, 11: 161—169.
- [6] VACATELLO M, YOON D Y. Conformational Statistics of Polyisobutene by a Monte Carlo Study[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(9): 2502—2508.
- [7] TURNER D T. Influence of Temperature on the Radiation-induced Branching of Polyisobutene Molecules[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(5): 1255—1257.
- [8] PORTER R S, JOHNSON J F. A Study of Several Systems of the Type Laminar Flow Degradation of Polyisobutene[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(2): 202—205.
- [9] BENEDETTI E, PEDONE C, ALLEGRA G. A Model Compound for Polyisobutene the Crystal Structure of 2, 2, 4, 4-Tetramethyladipic Acid[J]. *Macromolecules*, 1970, 3(1): 16—19.
- [10] MYLVAGANAM K, ZHANG L C. Fabrication of Graphene-polymer Nanocomposites through Ionic Polymerization[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(39): 7689—7693.
- [11] RESSOUCHE E, PENSEC S, ISARE B, et al. Two-component Self-assemblies: Investigation of a Synergy between Bis-urea Stickers[J]. *Langmuir*, 2016, 32: 11664—11671.
- [12] HISANO M, TAKEDA K, TAKASHIMA T, et al. Sequence-controlled Radical Copolymerization of N-substituted Maleimides with Olefins and Polyisobutene Macromonomers to Fabricate Thermally Stable and Transparent Maleimide Copolymers with Tunable Glass Transition Temperatures and Viscoelastic Properties[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(19): 7733—7744.
- [13] ESPINOSA E, CHARLEUX B, AGOSTO F D, et al. Di- and Triblock Copolymers Based on Polyethylene and Polyisobutene Blocks, Toward New Thermoplastic Elastomers[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3417—3424.
- [14] HARRELL M L, MALINSKI T J, TORRES-LÓPEZ C, et al. Alternatives for Conventional Alkane Solvents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(44): 14650—14657.
- [15] 于宏伟, 韩卫荣, 王颖, 等. 硬脂酸温度效应的 FT-IR 光谱研究[J]. 化工中间体, 2012(12): 11—17.  
YU Hong-wei, HAN Wei-rong, WANG Ying, et al. Temperature Effect on FT-IR Spectrum of Stearic Acid[J]. *Chemical Intermediates*, 2012(12): 11—17.
- [16] 常明, 武玉洁, 张海燕, 等. 聚乙烯亚甲基面内摇摆振动二维红外光谱研究[J]. 红外技术, 2015, 37(2): 161—165.  
CHANG Ming, WU Yu-jie, ZHANG Hai-yan, et al. Two-dimensional Infrared Spectroscopy Study of Polyethylene CH<sub>2</sub> Rocking Vibration[J]. *Infrared Technology*, 2015, 37(2): 161—165.
- [17] 胡瑞省, 刘会茹, 周冉, 等. 硬脂酸亚甲基变角振动二维红外光谱研究[J]. 红外技术, 2014, 36(9): 757—761.  
HU Rui-sheng, LIU Hui-ru, ZHOU Ran, et al. Two-dimensional Infrared Spectroscopy of Stearic Acid Methylene Scissoring Bond Vibration[J]. *Infrared Technology*, 2014, 36(9): 757—761.
- [18] 韩卫荣, 王欣, 王志刚, 等. 聚丙烯 C—H 弯曲振动二维红外光谱研究[J]. 包装工程, 2016, 37(21): 7—10.  
HAN Wei-rong, WANG Xin, WANG Zhi-gang, et al. Two-dimensional Infrared Spectroscopy Study of Polypropylene C—H Bending Vibration[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(21): 7—10.