

퍼플로폴리에테르 유도체의 루이스 산 분해특성

천상욱 · 강호종[†]

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과
(2014년 3월 3일 접수, 2014년 4월 8일 수정, 2014년 4월 17일 채택)

Lewis Acid Degradation Characteristics of Perfluoropolyethers Derivatives

Sang-Wook Chun and Ho-Jong Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-160, Korea

(Received March 3, 2014; Revised April 8, 2014; Accepted April 17, 2014)

초록: 컴퓨터 하드디스크 윤활제로 사용되고 있는 perfluoropolyether(PFPE) 유도체의 분해특성을 살펴보았다. 특히, 이들의 각기 다른 말단기가 분해특성에 미치는 영향을 중점적으로 고찰하였다. 분해 촉매로 사용된 알루미늄 존재 하에서 PFPE 유도체의 분해는 열분해와 함께 알루미늄과의 화학반응에 의하여 발현된 알루미늄 플로라이드가 루이스 산으로 작용하여 진행되는 루이스 산 분해가 일어남을 알 수 있었다. 화학적으로 다른 PFPE 유도체의 말단기는 루이스 산 분해에 각기 다른 영향을 미치며 이는 말단기들의 전자 donating 능력이 다르기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, PFPE 주사슬 내 동일한 반복 단위체를 가지더라도 유도체 말단기의 전자 donating 능력이 강할수록 반복 단위체 내의 아세탈기에 전자밀도가 높아지게 되어 루이스 산에 의한 분자 사슬 절단이 억제됨을 확인하였다.

Abstract: The degradation characteristics of perfluoropolyether (PFPE) derivatives currently being used as computer hard disk lubricants have been investigated. Especially, we considered the effects of end group on degradation behavior of PFPE derivatives. It was found that the degradation of PFPE derivatives in the presence of Al_2O_3 involves two degradation mechanisms such as thermal degradation and Lewis acid disproportionation by AlF_3 which was mainly formed by oxide-to-halide reaction between Al_2O_3 and the degraded PFPE. The end groups were strongly related to Lewis acid disproportionation of PFPE derivatives, and it is due to the difference of electron donating ability in the each end groups. Even if PFPE derivatives have same repeating unit in the main chain, Lewis acid disproportionation was prohibited by higher electron donating ability by the end group which caused the high electron density at the acetal group in the repeating unit.

Keywords: perfluoropolyethers, PFPE derivatives, thermal degradation, Al_2O_3 , Lewis acid disproportionation, electron donating.

서 론

복잡하고 다양해진 정보사회로부터 요구되는 많은 양의 정보를 컴퓨터에 저장하기 위하여 컴퓨터 하드디스크의 고밀도, 고집적화가 요구된다. 한정된 크기의 자기기록 매체 내에 저장 밀도를 극대화시키기 위해서는 데이터를 저장하는 하드디스크의 적층 개수를 늘리거나 self-acting, air bearing 및 pressurized air bearing을 이용하여 디스크와 슬라이더의 간격을 최소화하는 Winchester technology¹ 등이 고려되고 있다. Winchester technology에서 가장 중요한 기술은 하드디스크와

슬라이더의 간격을 최소화시키는 것으로 이는 하드디스크 재료 및 새로운 개념의 슬라이더 개발로 이루어 지고 있다. 하지만, 하드디스크와 슬라이더가 적용되는 저장 매체 시스템에서는 어떠한 경우에도 하드디스크와 슬라이더 사이에서 일어나는 마찰 및 마모 현상을 피할 수 없다.

하드디스크에서 마찰 및 마모 문제를 해결하기 위하여 우수한 내열성과 낮은 반응성을 갖고 있으며 마찰에 의한 온도 상승에 따른 점도 의존성이 낮아 윤활특성이 우수한 perfluoropolyether(PFPE)가 하드디스크와 슬라이더 계면 사이에 적용되는 윤활제로 사용되어 왔다.²⁻⁵ 하지만, 하드디스크와 슬라이더 계면이 초 근접됨에 따라 상대적으로 높은 마찰열에 의한 PFPE의 분해를⁶⁻⁸ 피할 수 없으며 이의 해결 방안으로 PFPE에 포스파젠 화합물을 첨가하는 방법⁹⁻¹¹ 그리고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

PFPE 대신 multiply alkylated cyclopentanes(MAC)를 하드디스크 윤활제로 적용하는 방법¹²⁻¹⁴ 등이 제안되고 있다. 포스파젠 화합물을 사용하는 경우, PFPE와의 상용성 결여에 의한 상 분리 문제점이 있으며 MAC는 우수한 내열 특성을 가지나 윤활 특성이 PFPE에 비하여 현저히 떨어지는 문제점을 갖는다. 최근, 상대적으로 떨어지는 윤활 특성에 의하여 그동안 하드디스크 윤활제로 적용이 배제되었던 PFPE 유도체에¹⁵⁻¹⁷ 대한 관심이 증가되고 있다. 그 이유는 이들 유도체들이 PFPE(Z-DOL)에 비하여 우수한 내열특성을 보이고 있기 때문이다.

지금까지 많은 연구자들이 PFPE의 주사슬 내에 존재하는 반복 단위체의 화학적 구조에 따라 달라지는 PFPE의 내열특성에 대하여 net atomic charge effect, conformation을 근거로 하여 원인 규명을 하였다.¹⁸⁻²¹ 하지만, 동일한 주사슬 구조를 가지고, 양 말단기가 다른 PFPE 유도체의 내열특성에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 동일한 주사슬 구조를 가지며 양 말단기가 다른 PFPE 유도체의 분해특성을 확인하여 말단기가 PFPE의 내열특성에 미치는 영향을 중점적으로 살펴보았다.

실 험

본 연구에서 사용한 하드디스크 윤활제로는 R-[CF₂-CF₂O]_m-[CF₂O]_n-R'의 화학적 구조를 갖는 PFPE 유도체를 사용하였으며 이들의 분자량²² 및 말단기 R과 R'를 Table 1에 나타내었다. 이들은 ethylene oxide와 methylene oxide의 동일한 반복 단위체를 가지고 양말단기로는 F, -CH₂OH, -COOCH₃, -CH₂(OCH₂CH₂)_pOH, CH₂OCH₂C₆H₄O₂의 각기 다른 화학적 구조를 갖고 있다. 말단기의 종류에 따라 PFPE 유도체는 Z-03, Z-DOL, Z-DEAL, Z-DOL TX 그리고 AM-3001로 각각 구분되며 Ausimont사로부터 공급받아 사용하였다. 첨가제로 사용된 포스파젠 화합물은 Figure 1에서 보는 바와 같이 aromatic ring 구조를 가지고 있으며 분자량이 849의 cyclotriphosphazene인 X-1P와 aliphatic 구조를 가지고 분자량이 1519인 X-100을 Dow Chemical사로부터 공급받아 사용하였다. 분해촉매로는 슬라이더의 재질인 Al₂O₃TiC와 유사한 분말형 알루미늄(Al₂O₃)를 Fisher Scientific으로부터 구입

Table 1. PFPE Derivatives

PFPE-derivatives	End group (R and R')	Mw
Z-03	-CF ₃	4000
Z-DOL	-CF ₂ -CH ₂ OH	2000
Z-DEAL	-CF ₂ -COOCH ₃	2000
Z-DOL TX	-OCF ₂ -[OCH ₂ -CH ₂] _p -OH	2200
AM-3001	-OCF ₂ -CF ₂ O-CH ₂ -C ₆ H ₄ O ₂	3200

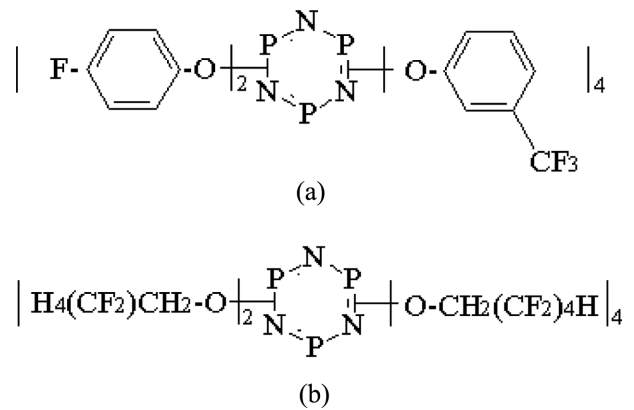


Figure 1. Chemical structure of phosphazene additives: (a) X-1P; (b) X-100.

하여 사용하였다. 윤활제에 Al₂O₃와 X-1P 그리고 X-100을 각각 5 wt% 첨가하기 위하여 Freon 용매 상에서 이를 정량적으로 혼합하여 Freon을 제거한 후 이를 열분석과 NMR 분석 재료로 사용하였다.

순수 PFPE 유도체와 Al₂O₃, X-1P 그리고 X-100이 첨가된 윤활제의 열분석 실험은 Mettler사 TGA-50 thermal gravity analysis(TGA)를 이용하여 질소환경에서 20 °C의 승온 속도로 30에서 700 °C로 가열하면서 분해에 따른 무게의 변화를 측정하여 각 변화된 무게 비에서의 분해온도를 확인하였다. 이때 시료의 무게는 15 mg 이내로 하였다. 분해 정도가 다른 PFPE 유도체 윤활제를 얻기 위하여 윤활제 150 mg을 NMR 튜브에 담고 이를 상대적으로 분해속도가 빠른 PFPE 유도체에 Al₂O₃만 첨가된 경우 5분-20분, 순수 PFPE 유도체와 X-1P 그리고 X-100이 함유된 PFPE 유도체 혼합물의 경우 4-12시간 동안 300 °C에서 각각 열처리하여 NMR용 시료를 제조하였다. 분해된 PFPE 유도체의 분해 메커니즘을 확인하기 위하여 Varian사의 300 MHz ¹⁹F NMR(Zemini 3000)을 사용하였다. Chemical shift의 변화는 중수소화 클로로포름을 기준으로 측정하였으며 이때 각 피크의 특성대는 Ciampelli 등²³ 연구결과를 적용하였다. PFPE 유도체가 중수소화 클로로포름에 용해되지 않음에 따라 이중 NMR 튜브를 제작하여 내측 튜브에 분해된 윤활제를 넣고 밀봉하여 외측 튜브에 삽입한 후 중수소화 클로로포름을 외측 튜브에 충전시켜 시료로 사용하였다. PFPE 주사슬 내 ethylene oxide와 methylene oxide를 가지고 있는 PFPE 유도체의 경우, 분해반응 특징으로 주사슬 내의 acetal group에서만 Lewis acid disproportionation에 의하여 methylene oxide가 methoxy end group으로 분해가 일어난다. PFPE 유도체의 양말단기가 분해에 의해 methylene oxide가 methoxy end group으로 어느 정도 전환되었는지를 예측하기 위하여 전환율을 계산하여 나타내었다. 즉, Figure 2에서 보는 바와 같이 NMR 피크 중 -51.5, -53.5 그리고 -54.8 ppm에 나타나는 methylene oxide 피크 (1)와

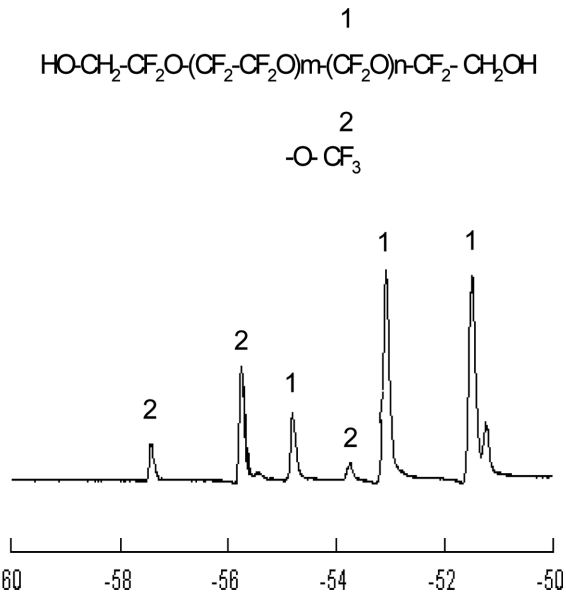


Figure 2. ¹⁹F NMR spectrum of degraded PFPE derivative (Z-DOL).

Lewis acid 분해에 의해 새롭게 발현하는 methoxy end group 피크 (2)의 면적 비 백분율로 전환율을 계산하여 나타내었다.

결과 및 토론

Figure 3에 알루미나 촉매가 없는 상태에서 PFPE 유도체의 열분해 특성을 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 분자량이 2000으로 다른 유도체에 비하여 상대적으로 작으며 말단기 분자량 또한 작은 Z-DOL과 Z-DEAL이 가장 낮은 열분해 안정성을 가지며 말단기의 분자량은 작으나 주사

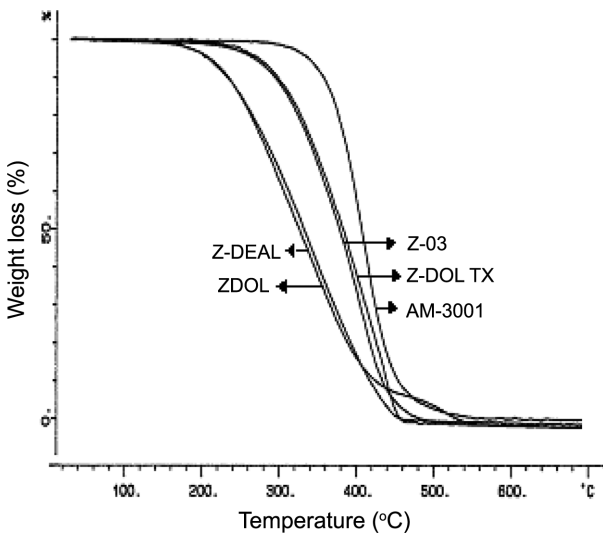


Figure 3. TGA spectrum of PFPE derivatives.

슬의 분자량이 큰 Z-03와 상대적으로 분자량이 큰 -CH₂ (OCH₂CH₂)_pOH 말단기를 갖는 Z-DOL TX 그리고 aromatic 말단기를 갖는 AM-3001이 가장 안정된 열분해 특성을 가짐을 알 수 있다. 따라서 PFPE 유도체의 단순한 열분해는 분자량 및 말단기의 분자량에 의존함을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 PFPE 유도체 유회제 중 최근 Winchester technology에 적절한 디스크 유회제로 열분해 안정성이 우수한 AM-3001이 가장 적절함을 알 수 있으나 이들의 유회 특성 또한 함께 고려되어야 할 것으로 판단된다.

Figure 4에 단순 열분해와 함께 슬라이더와 디스크의 마모에 의하여 하드디스크 유회제에 존재하는 Al₂O₃의 촉매 반응에 의한 열분해 거동을 Figure 4(a)에 나타내었다. Figure 3과 다르게 Z-DOL과 Z-DEAL 그리고 Z-03은 열분해가 시작과 동시에 급격하게 진행하여 300 °C 근방에서 분해가 완료

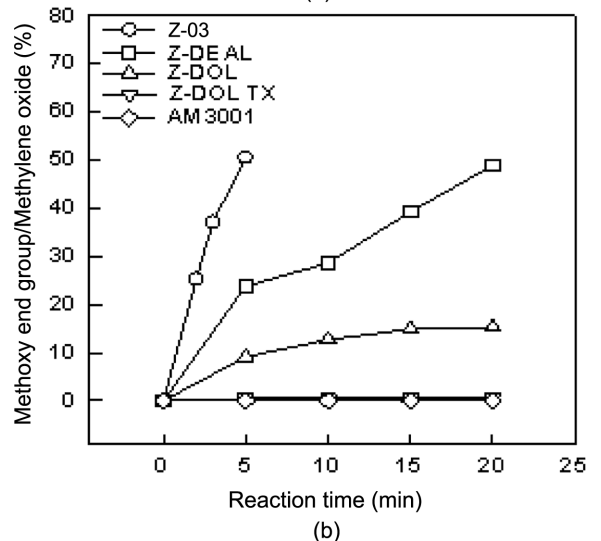
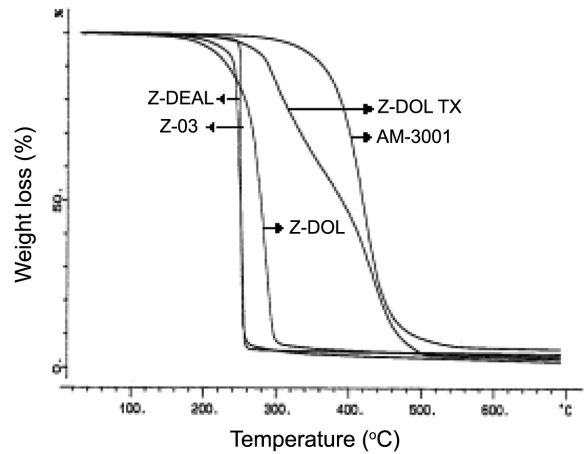


Figure 4. Lewis acid degradation characteristics of Z-derivatives in the presence of Al₂O₃ (5 wt%): (a) dynamic TGA spectrum; (b) conversion ratio of methylene oxide to methoxy end group by Lewis acid degradation at 300 °C.

됨을 알 수 있다. 이는 Kasai의 연구에서^{7,8} 확인된 바와 같이 Lewis acid disproportionation이라고 명명된 알루미늄이 oxide to halide 반응에 의하여 AlF_3 를 형성하고 이들이 촉매로 작용하여 주사슬의 acetal기 내에서 분자 사슬 절단이 일어나 주사슬의 methylene oxide를 methoxy end group으로 변화시켜 분해가 급격히 진행되기 때문이다. 단순 열분해 안정성이 가장 좋지 않았던 Z-DOL은 Z-DEAL과 Z-03에 비하여 촉매 분해 반응이 상대적으로 서서히 일어나는 것을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 열분해 안정성이 우수한 Z-DOL TX와 AM-3001은 촉매 분해반응도 매우 안정함을 보이며 aromatic 말단기를 갖는 AM-3001이 촉매 분해 반응에서 가장 안정성을 보임을 알 수 있다.

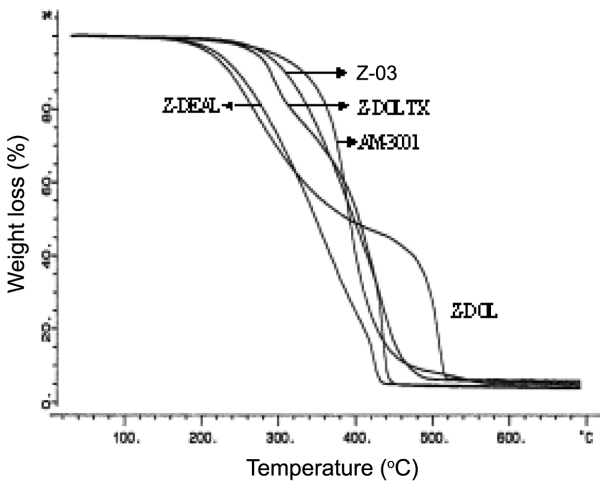
PFPE 유도체의 NMR spectra에 가장 대표적인 F 피크로서 Figure 2에서 보는 바와 같이 -51.5, -53.5, -54.8 ppm에 methylene oxide unit에 기인하는 triplet을 확인할 수 있으며, 이와 함께 -88.5와 -90.1 ppm에서 ethylene oxide unit에 기인하는 doublet 피크를 확인할 수 있다. 촉매에 의한 분해 반응이 일어나면 Lewis acid disproportionation에 의하여 발현된 -55.9와 -57.5 ppm 근방에서의 methoxy end group의 F 피크가 발현됨을 알 수 있다. Figure 4(b)에 ^{19}F NMR을 이용하여 300 °C에서 촉매 분해 반응을 진행시킨 PFPE 유도체의 반응 시간에 따른 분해전의 methylene oxide에서 분해 후 methoxy end group의 전환율을 나타내었다. PFPE 유도체가 모두 주사슬 내 ethylene oxide와 methylene oxide unit의 동일한 반복 단위체를 가졌음에도 불구하고 각기 다른 전환율을 나타냄을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Z-03, Z-DEAL 그리고 Z-DOL 순으로 촉매 반응이 빨리 진행되는 것을 알 수 있으며 Z-DOL TX와 AM-3001은 20분이 경과하여도 methylene oxide가 methoxy end group으로 변화되지 않음을 보아 300 °C에서는 촉매에 의한 분해 반응이 전혀 일어나지 않음을 알 수 있으며 따라서 Figure 4(a)의 질량감소는 순수 열분해에 기인된 결과임을 예측할 수 있다.

Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 PFPE 유도체 중 말단기 반응성이 낮은 중성의 -F기를 갖는 Z-03가 가장 낮은 중량감소 온도를 나타냄을 알 수 있다. 중성의 -F 말단기를 가지는 Z-03에 알루미늄이 첨가될 경우 가장 낮은 중량감소 온도를 나타내는 이유는 말단기인 -F가 전자를 donating하는 능력이 떨어지기 때문이다. 즉, 분자 내 acetal group을 가지고 있는 PFPE의 경우 Lewis acid인 AlF_3 를 접하게 되면 산소원자의 양쪽 옆에 위치하는 탄소원자에서 Lewis acid가 전자를 탈착시켜 이로 인하여 발생하는 순간적이고 부분적인 전하 변화에 의해 불소원자 하나가 옆의 $-CF_2-$ 의 원자로 전이를 하게 되어 결국 C-O 결합이 끊어지게 되는 분자사슬 절단이 일어나는 것이다. 이때 양 말단에 전자를 donating하는 능력이 우수한 말단기가 존재한다면 자신이 가지고 있는 전자를 분자사슬 중간인 acetal group에 전달하게 되어 Lewis acid와

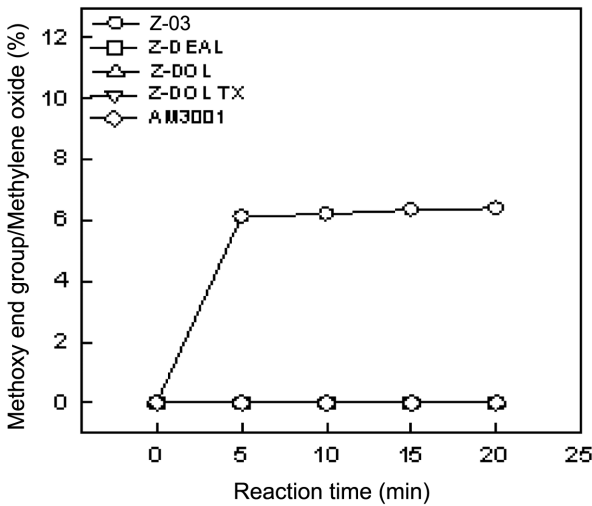
acetal group이 접하게 되더라도 전자 밀도가 높아지기 때문에 전자 탈착에 의한 부분적 전하차이를 최소화시킬 수 있다. 이러한 관점에서 볼 때 중성 전하를 띠고 있어 전자를 donating 하는 능력이 가장 떨어지는 말단기를 가진 Z-03가 가장 낮은 중량감소 온도 즉, 촉매 반응에 가장 취약함을 나타내며, $-CH_2OH$ 말단기를 가지는 Z-DOL, $-COOCH_3$ 말단기를 가지는 Z-DEAL이 중성의 -F 말단기에 비해 보다 높은 전자 donating 능력을 가지고 있기 때문에 다소 우수한 촉매 반응 안정성을 나타내게 된다. 가장 우수한 전자 donating 능력의 말단기를 가지고 있는 $-CF_2(OCH_2CH_2)_pOH$ 의 Z-DOL TX와 $-CF_2OCH_2C_6H_4O_2$ 의 AM-3001이 가장 높은 중량감소 온도를 나타내어 가장 우수한 내열특성을 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 Figure 4(b)의 촉매 반응에 의한 methylene oxide의 methoxy end group 전환율 변화와도 일치함을 알 수 있다.

Figure 5와 Figure 6은 PFPE 유도체에 알루미늄이 존재할 경우 X-1P 혹은 X-100를 Lewis acid에 의한 전자 탈착을 passivation시킬 수 있는 촉매 반응 억제 첨가제로 첨가시킴에 따라 이들 첨가제가 촉매 분해에 의한 methoxy end group으로의 전환율에 어떠한 영향을 미치는지를 반응시간과 중량감소율에 따라 나타내었다. 앞에서 살펴본 바와 같이 말단기의 전자 donating 능력이 떨어지는 Z-DOL, Z-DEAL과 Z-03의 경우, 첨가제의 전자 passivation 능력에 따라 전환율이 변하는 것을 알 수 있으나, Z-DOL TX와 AM-3001은 말단기의 전자 donating 능력이 워낙 뛰어나기 때문에 상대적으로 첨가제에 관계없이 낮은 전환율 값을 가지며, acetal기에서의 분해가 덜 일어남을 알 수 있다. 또한 X-1P를 첨가한 PFPE 유도체가 X-100를 첨가한 PFPE 유도체에 비해 전환율 값이 낮게 나타났는데, 이는 X-1P가 구조적으로 X-100에 비해 aromatic 구조를 가지기 때문에 내열성이 높을 뿐만 아니라 Lewis acid를 passivation하는 능력 또한 우수하기 때문이다. 이러한 결과는 Waltman의 연구논문과²⁴ 잘 일치하는 결과로 첨가제 내의 endocyclic nitrogen 원자와 알루미늄이 결합할 때, 다시 말해 X-1P 혹은 X-100이 AlF_3 와의 결합에너지가 매우 높게 나타나 이들 원자들끼리 만나게 되면 급속히 결합을 하여 매우 안정한 화합물을 만드는 Lewis alkali 역할을 하기 때문이다. 따라서 AlF_3 가 Lewis acid으로 작용하여 PFPEs를 disproportionation 하는 것을 억제하는 것이다.

Figure 5(b)와 Figure 6(b)는 첨가제가 전환율에 미치는 영향을 나타내었다. Figure 4에서 확인된 바와 같이 첨가제를 사용하지 않았을 경우 최대 전환율이 50%까지 증가되는 것에 비하여 두 첨가제의 첨가에 의하여 6-8% 내외로 감소함을 알 수 있다. 이는 앞의 분자량 감소곡선의 변화와 함께 X-1P와 X-100가 Lewis acid에 의한 전자 탈착을 passivation하기 때문이고 그림에서 보는 바와 같이 X-1P가 X-100에 비하여 효과적인 passivation 첨가제임을 알 수 있다.



(a)



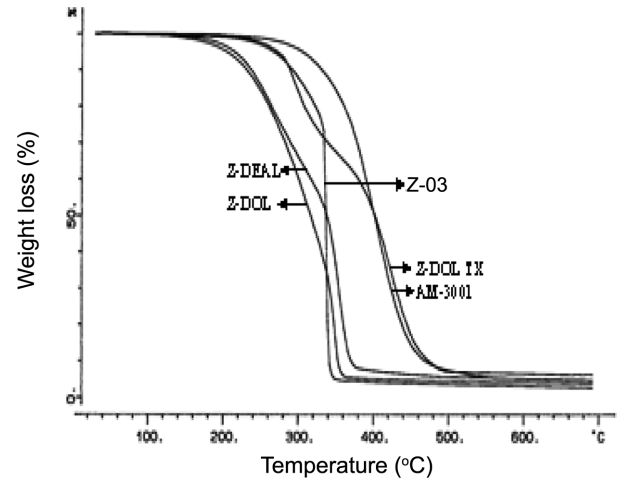
(b)

Figure 5. Lewis acid degradation characteristics of PFPE-derivatives in the presence of Al₂O₃ (5 wt%) and X-1P (5 wt%): (a) dynamic TGA spectrum; (b) conversion ratio of methylene oxide to methoxy end group by Lewis acid degradation at 300 °C.

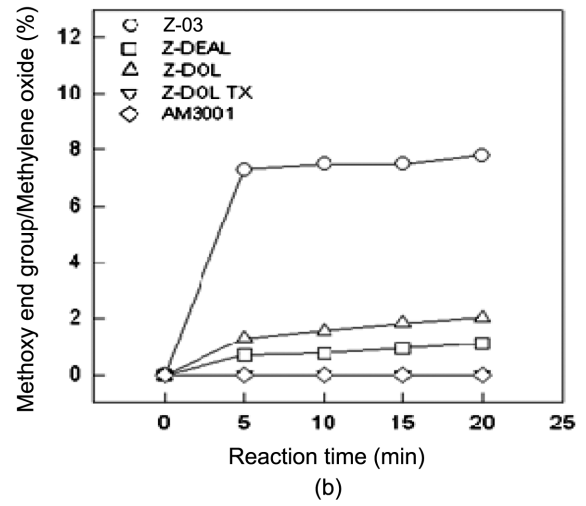
결 론

본 연구에서는 컴퓨터 하드디스크의 윤활제로 사용되고 있는 PFPE 유도체의 말단기가 윤활제 분해에 미치는 영향을 살펴보고 아울러 이를 최소화할 수 있는 passivation 첨가제의 첨가에 의한 분해 거동을 함께 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al₂O₃ 존재 시 PFPE 유도체의 분해 메커니즘은 단순 열분해와 함께, oxide to halide에 의해 전환된 AlF₃가 Lewis acid로 작용하여 Lewis acid disproportionation이 일어나 PFPE 주사슬에서 사슬절단이 일어남을 알 수 있었다.
2. PFPE 유도체의 열분해는 이들의 분자량과 함께 말단기



(a)



(b)

Figure 6. Lewis acid degradation characteristics of PFPE-derivatives in the presence of Al₂O₃ (5 wt%) and X-100 (5 wt%): (a) dynamic TGA spectrum; (b) conversion ratio of methylene oxide to methoxy end group by Lewis acid degradation at 300 °C.

의 크기에 매우 의존적임을 확인할 수 있었다.

3. AlF₃에 의한 Lewis acid disproportionation은 포스파젠 화합물인 X-1P와 X-100을 첨가함으로써 억제됨을 알 수 있었으며, X-1P가 X-100에 비하여 aromatic 구조와 Lewis acid의 passivation 능력이 뛰어나기 때문에 우수한 열 안정성을 나타내었다.

4. 각기 다른 양 말단기를 갖는 PFPE 유도체의 촉매에 의한 열분해는 말단기의 전자 donating 능력에 따라 달라지며 전자 donating 능력이 우수할수록 촉매에 의한 열분해가 최소화됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2012학년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. D. Mee and E. D. Daniel, Editors, "Technology", in *Magnetic Recording*, McGraw-Hill, New York, Vol. 1 (1987).
2. C. Mate, Q. Dai, R. Payne, B. Knigge, and P. Baumgart, *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 626 (2005).
3. J. F. Moulder, J. S. Hannond, and K. L. Smith, *Appl. Surf. Sci.*, **25**, 446 (1986).
4. B. Bhushan, D. Sianesi, A. Pasetti, R. Fontanelli, G. C. Bernardi, and G. Caporiccio, *Chim. Ind.*, **55**, 208 (1973).
5. W. H. Gumprecht, *ASLE Trans.*, **9**, 24 (1966).
6. L. Li, P. Jones, and Y.-T. Hsia, *Tribol. Lett.*, **16**, 21 (2004).
7. P. H. Kasai, W. T. Tang, and P. Wheeler, *Appl. Surf. Sci.*, **51**, 201 (1999).
8. P. H. Kasai, *Macromolecules*, **25**, 6791 (1992).
9. M. Yang, F. E. Talke, D. J. Perettie, T. A. Morgan, K. K. Kar, B. M. Dekoven, and G. E. Potter, *Tribol. Trans.*, **38**, 636 (1995).
10. S. W. Chun, S. Park, W. Kim, and H. J. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 923 (2000).
11. S. H. Park, S. W. Chun, D. J. Perettie, F. E. Talke, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **23**, 73 (1999).
12. S. Gill and R. A. Rowntree, *6th European Spaces Mechanism and Tribology Symp.*, Zurich, 279 (1995).
13. C. G. Venier, E. W. Casserly, and S. Gunsell, *J. Synth. Lubr.*, **9**, 237 (1992).
14. K. H. Hentschel, *J. Synth. Lubr.*, **2**, 143 (1985).
15. H. Kondo, *Adv. Tribol.*, **2012**, 20 (2012).
16. R. L. Fusaro, *Lubr. Eng.*, 182 (1995).
17. P. H. Kasai and V. Raman, *Tribol. Lett.*, **16**, 29 (2004).
18. J. Pacansky, M. Miller, W. Hatton, and B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 329 (1991).
19. H. Burber and G. Pawelke, *Spectrochim. Acta*, **31A**, 1965 (1975).
20. A. H. Lowery, C. George, P. D'Antonia, and J. Karle, *J. Mol. Struct.*, **63**, 243 (1980).
21. J. Pacansky and B. Liu, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1883 (1985).
22. M. S. Jhon and H. J. Choi, *Polymer*, **51**, 1882 (2010).
23. F. Ciampelli, M. T. Venturi, and D. Sianesi, *Org. Magn. Reson.*, **1**, 281 (1969).
24. R. J. Wattman, *Chem. Mater.*, **9**, 2185 (1997).