

## 컴퓨터 하드디스크 윤활제로 사용되는 Perfluoropolyether의 분해거동

이지혜 · 천상욱 · 강호종<sup>†</sup>

단국대학교 고분자공학과

(2006년 12월 14일 접수, 2007년 5월 16일 채택)

### Degradation Characteristics of Perfluoropolyether Lubricant for Computer Hard Disk

Jihye Lee, Sang Wook Chun, and Ho-Jong Kang<sup>†</sup>

Department of Polymer Science & Engineering,

Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received December 14, 2006; Accepted May 16, 2007)

**초록 :** 컴퓨터 하드디스크 윤활제로 사용되고 있는 perfluoropolyether(PFPE)의 다양한 분해 거동을 살펴보았다. PFPE의 열분해는 170 °C에서 시작하여 450 °C에서 완전 분해가 일어나며 마모된 하드디스크 슬라이드의 재질인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiC가 윤활제와 접촉하는 경우, Lewis acid 촉매분해에 의하여 주사슬의 methylene oxide (fluoride)의 절단에 의한 급격한 분해반응과 methylene (fluoride)와 hydroxy 말단기의 열분해로 인하여 300 °C에서 분해가 완료됨을 확인하였다. PFPE에 UV가 조사되면 광 분해 영향으로 Lewis acid 촉매분해와는 달리 methylene oxide (fluoride)의 절단 보다는 methylene (fluoride)와 말단기의 절단이 더 촉진되며 이때 생성된 라디칼의 2차 반응에 의한 chain extension에 의하여 PFPE의 분자량이 증가됨을 확인하였다.

**Abstract :** The degradation characteristics of perfluoropolyether(PFPE) for computer hard disk drive have been investigated. Thermal degradation in PFPE started at 170 °C and it was completed at 450 °C. If PFPE was contacted with wear fragment from slider made by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiC, the thermal degradation was accelerated by the catalytic Lewis acid degradation. The Lewis acid degradation mainly took place in methylene oxide (fluoride) chain scission as well as methylene (fluoride) and hydroxy end chain. As a result, the degradation reaction accomplished as early as at 300 °C. The photo oxidation due to UV exposure on PFPE caused the chain scission in methylene (fluoride), and end chain in PFPE without chain scission in methylene oxide (fluoride) and then the molecular weight of PFPE increased by expected secondary reactions between formed radicals in the photo oxidation.

**Keywords :** perfluoropolyether, lubricant, hard disk drive, Lewis acid degradation, UV degradation.

## 서 론

최근 기록 저장 장치의 다양화에 따라 하드디스크 업계의 가장 큰 관심사는 하드디스크의 자기 기록밀도를 증가시키는 기술개발에 있다.<sup>1,2</sup> 컴퓨터 하드 디스크의 자기기록 밀도를 증가시키는 방법으로 가장 많이 사용해 오고 있는 방법은 데이터를 저장하는 디스크와 테이터를 읽고 쓰는 슬라이더의 간격을 최소화 시키는 기술로<sup>3,4</sup> 지난 수년간 지속적인 연구로 이들 계면간의 거리가 60 nm 이하로 감소되어 그 한계치에 달함에 따라 최근 Seagate에서 새로운 개념으로 하드디스크에 레이저를 장착하여 자성체를 순간적으로 큐리어 온도 이상으로 올려 자기기록 밀도를 증가시키는 heat assisted magnetic recording (HAMR) 기술이<sup>5-8</sup> 개발되었으며 이의 상용화

가 예측되어지고 있다.

자기 기록밀도 증가 기술 개발에서 필수적으로 요구되는 사항은 디스크와 슬라이더의 마찰과 마모를 최소화하는 윤활제 층의 도입이다. 하드디스크에 가장 많이 사용되는 윤활제로는 불소계 고분자 소재인 perfluoropolyether (PFPE : Z-DOL)가 디스크 표면에 2 nm 정도 코팅되어 사용되어지고 있다. PFPE는 증기압이 낮고, 온도에 의한 점도의 의존성이 낮으며, 내열성이 강하며, 낮은 반응성을 갖고 있어 일반적으로 컴퓨터 하드디스크의 윤활제로 널리 사용되어져왔다.<sup>9-11</sup> 슬라이드와 디스크의 간격을 최소화하는 경우, 이들 사이의 마찰열 증가에 따른 온도 증가에 의한 윤활제의 열분해 그리고 슬라이더 마모로 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 접촉에 따른 촉매분해반응과<sup>12,13</sup> 같은 문제점이 발생한다. 최근 연구되고 있는 HAMR 기술에서는 이와 함께 순간적으로 가해지는 레이저 발열로 인해 온도가 증가함으로써 발생하는 열분해와 조사되는 UV로 인해 발생하는 광 분해에 의한 윤활제 분해가 필연적으로 예측된다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hjkang@dku.edu

본 연구에서는 하드디스크 윤활제로 사용되는 PFPE의 분해 거동을 열분해, 촉매분해 그리고 UV 분해의 관점에서 확인하여 각 분해과정에서 분해특성과 분해 메커니즘을 비교 확인하여 보았다.

### 실 험

**재료 및 시료제조.** 본 연구에서 하드디스크 윤활제로는 ethylene oxide (fluoride)와 methylene oxide (fluoride)의 동일한 반복 단위체와 양말단기로는  $-CH_2OH$ 를 가지는 분자량 2000의 perfluoropolyether (PFPE)인 Z-DOL을 Solvay-Solexis사로부터 구입하여 사용하였다. 분해 촉매로는 슬라이더의 재질인  $Al_2O_3 \cdot TiC$ 와 유사한 분말형의 알루미늄( $Al_2O_3$ )를 Fisher Scientific으로부터 구입하여 Z-DOL에 5 wt% 첨가하여 사용하였다. UV 조사는 1.5 KW의 파장이 355 nm인 mercury UV lamp를 온도 조절 장치가 부착된 항온조에 넣어 온도를 210 °C로 조절하면서 램프로부터 50 mm 위치에 PFPE 시료를 놓아 UV를 조사하였다. 이때 조사 시간은 0~24시간으로 고정하였으며 시간에 따른 무게 변화를 함께 측정하였다. UV 분해가 일어난 PFPE는 열분석 및 NMR 분석 시료로 사용하였다.

**열분석 실험.** 순수 Z-DOL,  $Al_2O_3$ 가 함유된 Z-DOL 그리고 UV가 조사된 Z-DOL 윤활제의 열분석 실험은 Mettler사 TGA-50 Thermal Gravity Analysis(TGA)를 이용하여 질소 환경에서 20 °C 승온 속도로 30 °C에서 700 °C로 dynamic scanning하였으며 이와 함께 210 °C에서 4~24시간 동안 열처리하여 분해에 따른 무게의 변화를 분해시간에 따라 확인하였다. 이때 시료의 무게는 15 mg 이내로 하였다.

**NMR에 의한 분해거동 확인.** PFPE의 분해거동을 확인하기 위하여 Varian사의 300 MHz  $^{19}F$ -NMR(Zemini 3000)와 200 MHz  $^1H$ -NMR(Zemini 2000)을 사용하였다. Chemical shift의 변화는 중수소화 클로로포름을 기준으로 측정하였으며  $^{19}F$ -NMR과  $^1H$ -NMR의 fluorine moiety와 hydrogen moiety에 해당하는 피크의 위치 및 크기 변화로서 이들의 분해거동을 확인하였다.  $^{19}F$ -NMR의 경우, Z-DOL의 구조,  $CH_2OH-CF_2-(O-CF_2-CF_2)_m-(O-CF_2)_n-OCF_2-CH_2OH$  [m/n=2/3]에서 -51.5, -53.1, -54.8 ppm에서 triplet 피크로 나타나는 methylene oxide (fluoride) ( $-O-CF_2 : P_1$ )와 -88.5, -90.1 ppm에서 나타나는 ethylene oxide (fluoride) ( $O-CF_2-CF_2 : P_2$ ) 그리고 -81, -83 ppm에서 나타나는 methylene (fluorine) ( $CF_2 : P_3$ ) 피크 그리고  $^1H$ -NMR의 경우, 3.7 ppm의 methylene ( $CH_2 : P_4$ ) 피크와 5.2 ppm에 나타나는 hydroxy ( $OH : P_5$ )의 위치 및 크기 변화로서 Z-DOL의 분해거동을 살펴보았다. 이러한 변화를 정량적으로 나타내기 위하여 잔유 피크 비(residue [ $P_n$ ])를 다음과 같이 정의하여 나타내었다.

$$\text{Residue } [P_n] (\%) = \frac{\text{Peak area ratio after degradation}}{\text{Peak area ratio before degradation}} \times 100 \quad (1)$$

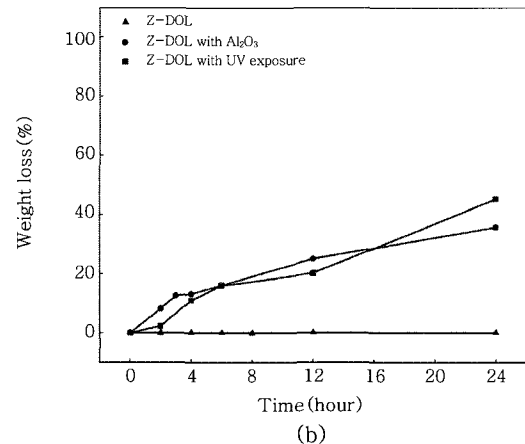
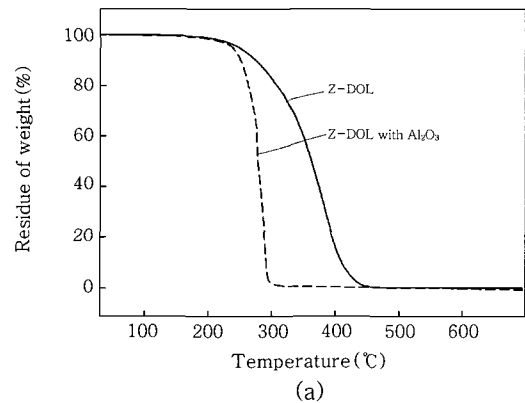
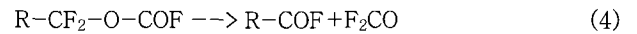
분해 후 변화된 분자량을 확인하기 위하여 아래의 각 피크의 면적비로부터 ethylene oxide (fluoride)와 methylene oxide (fluoride)의 반복 단위의 수를 나타내는 m과 n을 다음과 같이 계산하여 PFPE 구조식에 따라 분자량을 계산하였다.

$$m = \frac{\text{Peak area of ethylene oxide (fluoride)}}{\text{Peak area of methylene (fluoride)}} \quad (2)$$

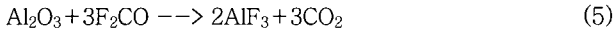
$$n = \frac{\text{Peak area of methylene oxide (fluoride)}}{\text{Peak area of methylene (fluoride)}} \quad (3)$$

### 결과 및 토론

Figure 1에 하드디스크 윤활제로 사용되는 Z-DOL의 열분해 특성을 나타내었다. Figure 1(a)에서 보는 바와 같이 Z-DOL은 170 °C에서 분해가 시작되어 450 °C에서 분해가 완결됨을 알 수 있다. 이러한 열분해는 가해진 열에너지가 Z-DOL의 bonding energy보다 커지면 bonding이 깨어지고 이때 생성된 저분자량 Z-DOL이 기화하면서 발현된다. 이와는 달리 Z-DOL에 알루미늄이 첨가되면 분해 시작온도는 유사하나 분해가 급격하게 일어나 300 °C에서 분해가 완결됨을 확인할 수 있다. 이러한 급격한 분해는 알려진 바와<sup>12,13</sup> 같이 알루미늄에 의한 Lewis acid 촉매반응에 의하여 PFPE의 주사슬이 급격히 절단되기 때문이다. 이러한 과정은 온도가 증가되면 Z-DOL의 열분해에 의하여  $F_2CO$ 가 생성되고 이들이 아래와 같이 알루미늄과 oxide-halide conversion에 의하여 알루미늄 플로라이드( $AlF_3$ )를 형성시킨다.



**Figure 1.** TGA spectrum for Z-DOL (a) dynamic scanning and (b) isothermal scanning at 210 °C for 24 hr ( $Al_2O_3$  content is 5 wt%).



형성된  $\text{AlF}_3$ 의 전기적인 극성에 의하여 아래의 촉매반응을 유발시켜 주사슬의 분해 특히, ethylene oxide(fluoride) 주사슬의 분해가 일어나 methoxy end를 형성하게 된다.<sup>12,13</sup>

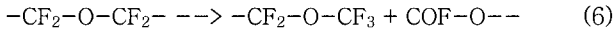


Figure 1 (b)는 Z-DOL의 210 °C에서 등온 TGA 곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 Z-DOL의 경우 210 °C에서는 24시간 동안 거의 분해가 일어나지 않은 반면 알루미늄이 첨가된 경우 24시간 동안 35 wt%의 무게 감소를 초래하여 상대적으로 낮은 분해 온도에서도 분해가 진행됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 알루미늄이 Lewis acid 촉매의 역할을 하여 Z-DOL의 주사슬의 분해가 급격하게 발생함을 의미한다. UV가 조사된 Z-DOL의 경우, 초기 무게 감소는 촉매분해보다 적으나 조사시간이 길어짐에 따라 UV 분해가 진행되어 촉매분해와 유사한 무게 감소가 일어난다. 이러한 결과로부터 알루미늄의 첨가 및 UV 조사에 의하여 Z-DOL의 분해가 촉진됨을 확인할 수 있다.

Lewis acid 촉매에 의한 분해반응을 확인하기 위하여 Figure 2에 분해 후 Z-DOL의  $^{19}\text{F}$ -NMR spectrum을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분해 전 Z-DOL의 경우 -51.5, -53.1, -54.8 ppm에서 methylene oxide(fluoride)에 의한 피크와 -88.5,

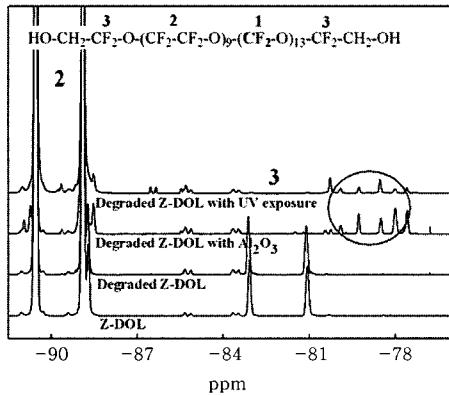
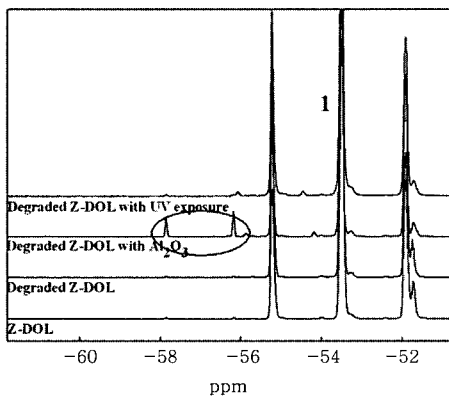


Figure 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR spectrum for degraded Z-DOL at 210 °C for 24 hr.



-90.1 ppm에서 ethylene oxide(fluoride)에 관계되는 피크 그리고 -81과 -83 ppm에서 methylene(fluorine)에 따른 피크를 확인할 수 있다. 210 °C에서 24시간 동안 열분해된  $^{19}\text{F}$ -NMR spectrum의 경우 순수 Z-DOL과 유사한 피크를 보이는 반면 알루미늄에 의한 Lewis acid 촉매반응에 의하여 분해가 일어난 경우 -54.4, -56.0, -56.2 그리고 -57.8 ppm에서 각각  $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2-$ 와  $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 의 methoxy end group에 해당되는 피크가 새로이 형성됨을 알 수 있다. UV가 조사된 Z-DOL 또한 이들 피크가 생성되나 -56.2과 -57.8 ppm의 피크가 없는 것으로 보아 촉매반응에 의한 methoxy end group 형성이 열분해에 비하여 상대적으로 작음을 알 수 있다. 이러한 NMR 결과로부터 Figure 1의 촉매분해의 무게 감소는 알루미늄에 의하여 Lewis acid 촉매반응에 의한 methylene oxide(fluoride)의 분해에 의해 발생했음을 확인할 수 있다. Ethylene oxide(fluoride)의 경우 기 연구된 문헌에서는<sup>12,13</sup> fluoroformate end group과 acylfluoride end group으로 분해되는 것으로 보고되고 있으나 본 연구에서는 이러한 피크를 확인할 수 없었다. 이는 생성된 이들 end group들이 상대적으로 불안정하여 쉽게 다른 형태로 변화되기 때문인 것으로 사료된다.<sup>12,13</sup> Methylene(fluoride)의 경우 촉매분해와 UV 분해 모두 분해가 활발하게 일어나며 UV 분해에서 분해가 더 빨리 진행되는 것을 알 수 있으며 -78과 -81 ppm 사이에서 복잡하고 다양한 NMR 피크를 보여주고 있어 분해된 물질의 화학적 구조를 확인할 수는 없었다. Figure 3에 나타난  $^1\text{H}$ -NMR의 경우 열분해된 Z-DOL의 경우 hydroxy 피크의 shift가 있지만 순수 Z-DOL과 유사하여 methylene과 hydroxy 말단기의 분해에 따른 변화가 상대적으로 작음을 알 수 있다. 하지만 촉매분해반응의 경우 이들 두 피크가 4.5 ppm에서 하나로 보이며 그 크기 또한 확연히 달라지는 것으로 보아 methylene과 hydroxy 말단기의 변화가 있음을 알 수 있다. UV 분해의 경우, 이들 두 피크의 크기가 촉매분해보다 현저히 작아지며 특히 methylene에 기인된 피크가 hydroxy 쪽으로 shift됨을 알 수 있으며 촉매분해에서와는 달리 1-2 ppm사이 그리고 6-8 ppm 사이에 새로운 다양한 피크가 발생하는 것으로 보아 분해된 Z-DOL의 화학적 구조가 촉매반응에서와는 달라짐을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 알루미늄에 의한 촉매반응의 경우  $\text{AlF}_3$ 에 의한 주사슬의 단절에 의하여 methoxy end가 형성되면서 분해

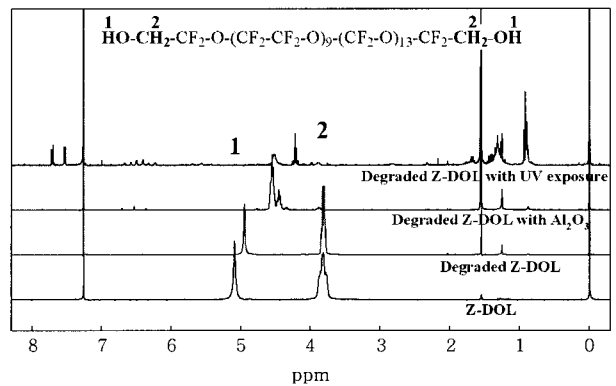
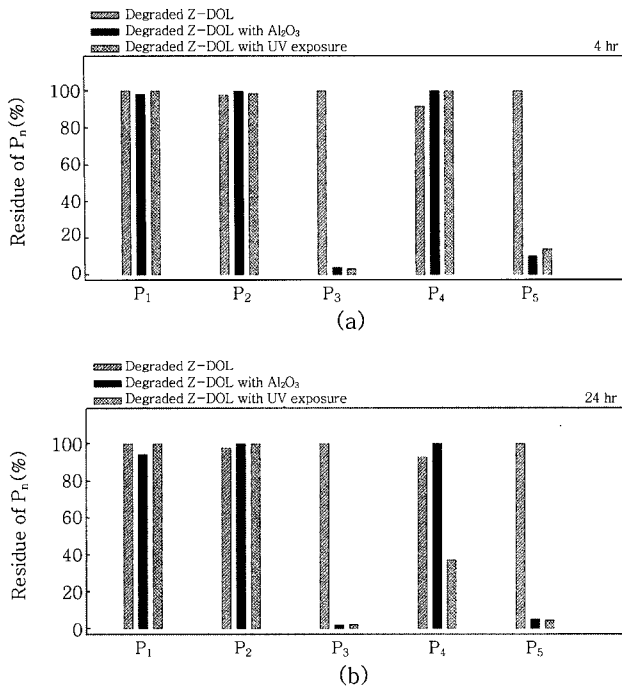


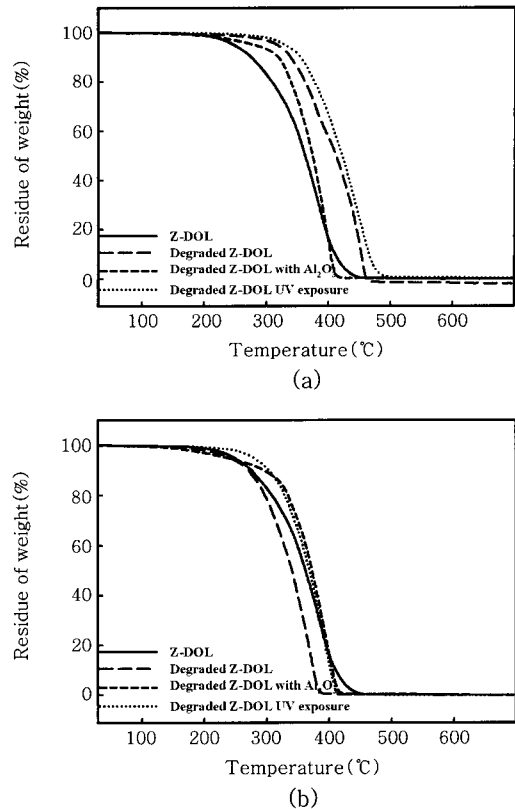
Figure 3.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum for degraded Z-DOL at 210 °C for 24 hr.



**Figure 4.** Residue of NMR peak area for (a) 4 hr and (b) 24 hr UV degradation; P<sub>1</sub> : methylene oxide (fluoride), P<sub>2</sub> : ethylene oxide (fluoride) P<sub>3</sub> : methylene (fluoride), P<sub>4</sub> : methylene, P<sub>5</sub> : hydroxy.

반응이 진행되어 PFPE의 분자량이 감소되는 반면 UV 분해의 경우 말단기 분해에 의하여 TGA의 질량변화를 초래하는 것을 확인할 수 있다. Figure 4에 이들 분해 전과 분해 후의 Z-DOL의 각 구조에 해당되는 NMR 피크의 면적의 비를 나타내었다. 분해시간에 관계없이 단순 열분해의 경우 methylene 피크 크기가 다소 변동이 있는 반면 다른 피크의 크기의 변화가 없는 것으로 보아 열분해에 따른 PFPE의 구조적 변화는 없는 것을 알 수 있다. 이와는 달리 Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 분해시간이 4시간인 초기 분해의 경우 촉매분해와 UV 분해 모두 methylene (fluoride) (P<sub>3</sub>)와 hydroxy (P<sub>5</sub>) 등의 피크가 현저히 감소를 보여 말단기의 분해가 분해를 주도함을 알 수 있다. Figure 4(b)에서 분해시간이 24시간으로 증가됨에 따라 이러한 말단기의 분해가 가속됨과 동시에 촉매분해의 경우 methylene oxide (fluoride) (P<sub>1</sub>)의 주사슬의 분해가 일어나게 되며 UV 분해의 경우 말단기의 methylene 피크 (P<sub>4</sub>)의 분해가 증가됨을 알 수 있다.

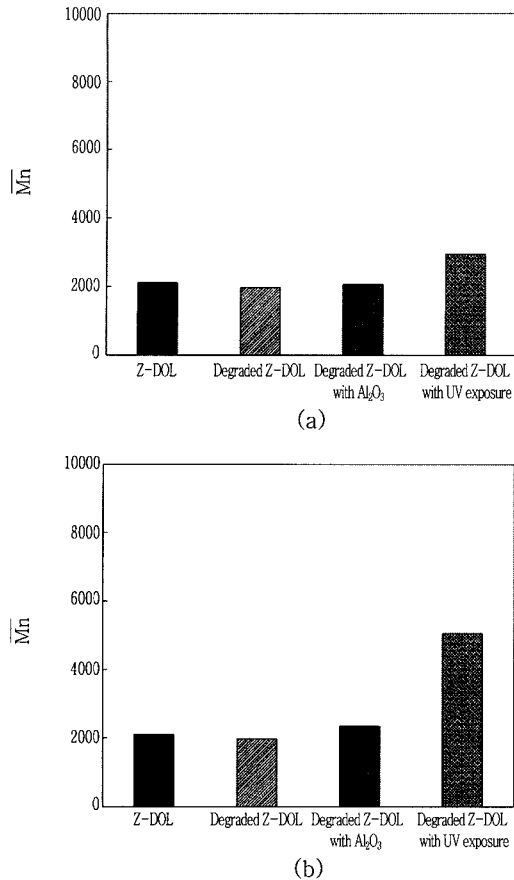
Figure 5에 210 °C에서 4-24시간 동안 열분해, 촉매분해 그리고 UV 분해 후 잔유물의 TGA spectrum으로부터 이들의 열안정성을 확인하였다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 4시간 분해의 경우, 모든 분해 후의 Z-DOL의 열안정성이 순수 Z-DOL보다 우수해짐을 보임을 알 수 있다. 일반적으로 고분자의 경우 열분해가 진행되면 분자량의 감소에 의하여 열안정성이 떨어지게 된다. 상대적으로 낮은 분해온도인 210 °C에서 분자량이 매우 작은 액체인 PFPE가 열분해가 진행되면 분해가 일어나기 전 저분자 PFPE가 먼저 기화된다. Figure 5에서의 순수 열분해 후 잔유물은 이러한 저분자 PFPE가 제거된 상대적으로 분자량이 2000에 근접한 PFPE



**Figure 5.** Thermal stability of degraded Z-DOL at 210 °C for (a) 4 hr and (b) 24 hr.

만 존재하기 때문에 열안정성이 증가되는 것을 알 수 있다. 촉매분해의 경우 초기에는 주사슬 분해가 일어나지 않으며 오히려 함유된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 열안정 필러의 역할을 하여 열안정성이 증가되는 것으로 사료되며 UV 분해의 경우 Saperstein 연구에서<sup>14</sup> 보고된 바와 같이 PFPE에 UV가 조사되면 라디칼이 주사슬에 형성되고 이들의 미약한 가교 현상에 의하여 열안정성이 증가되는 것으로 보인다. Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 분해시간이 길어지는 경우, 열분해의 경우 methylene oxide (fluoride)의 주사슬의 분해에 의하여 열안정성이 감소됨을 확인할 수 있는 반면 UV 분해의 경우 분해시간이 증가되어도 열안정성을 그대로 유지하고 있음을 보인다. 이러한 이유는 Figure 4에서 보는 바와 같이 촉매분해에 비하여 UV 분해에서 hydroxy 말단기가 급격하게 감소하는 것으로 보아 다소간의 methoxy end 형성과 함께 생성된 COF-O-가 이중결합을 형성하지 않고 hydroxy 말단기와 결합하여 chain extension을 형성하여 분자량이 증가하여 열안정성을 증가시키는 요인으로 작용할 가능성이 있는 것으로 사료된다.

UV조사 시 발생될 것으로 예측되는 chain extension을 확인하기 위하여 분해후 얻어진 Z-DOL의 NMR 피크의 면적비로부터 ethylene oxide (fluoride)와 methylene oxide (fluoride)의 반복 단위 수인 m과 n을 구하여 이들의 분자량을 직접 계산하여 Figure 6에 나타내었다. 예상한 바와 같이 순수 열분해와 촉매분해의 경우 분자량의 변화가 크지 않는 반면 UV 분해의 경우 chain extension에 의하여 분자량이 급격히 증가됨을 확인할 수 있으며



**Figure 6.** Molecular weight of degraded Z-DOL at 210 °C for (a) 4 hr and (b) 24 hr.

이러한 분자량의 증가는 Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 UV 분해 시간이 증가되면 가속화됨을 알 수 있다. 따라서 Figure 5의 UV 분해 후의 열안정성의 증가는 광 분해에서 형성된 라디칼의 2차 반응에 의한 chain extension의 결과로 확인할 수 있다.

이상의 결과로부터 Z-DOL이 UV로 조사되는 경우 UV 분해에 의해 PFPE의 분자량이 증가되며 이는 윤활제에서 열안정성을 증가시키거나 윤활제 특성에서 열안정성보다 중요한 윤활제의 점도를 증가시켜 흐름 특성에 영향을 주어 슬라이더와 디스크의 tribological 특성을 감소시키는 요인으로 작용될 것으로 예측된다.

## 결 론

본 연구에서는 하드디스크의 윤활제로 사용되고 있는 perfluoropolyether의 분해를 열분해, 촉매분해 그리고 UV 분해의 관점에서 비교 검토하고 이들의 분해특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 열분해의 경우 분해 후 NMR spectrum의 확인 결과, PFPE 구조의 변화는 없으며 열분해에 의한 무게 감소는 PFPE에 포함된 저분자 PFPE가 분해온도에서의 기화됨에 따른 결과임을 확인할 수 있었다.

2) 알루미늄에 의한 촉매분해의 경우 Lewis acid 촉매반응에 의하여 PFPE의 methylene oxide(fluoride)가 분해되어 methoxy end group을 형성시키는 주사슬의 절단에 의하여 열분해보다 급격한 속도로 분해반응이 진행됨을 알 수 있었으며 이러한 촉매분해는 PFPE의 분자량의 감소를 유발시킴을 알 수 있다.

3) UV 분해의 경우 촉매분해와는 달리 가해진 UV에 전자방출에 의한 에너지에 의하여 주사슬보다는 methylene(fluoride), methylene, hydroxy 말단기의 분해가 주로 일어나며 분해 시 발생되는 라디칼들의 상호간의 2차 반응에 의하여 chain extension이 발생하여 분해 후 잔류 PFPE의 분자량 증가에 의하여 내열 특성이 증가되나 이에 따른 점도의 증가에 의하여 윤활 특성의 감소가 예측된다.

**감사의 글 :** 이 연구는 2005학년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C. D. Mee and E. D. Daniel, *Magnetic Recording Technology*, Vol. 1, McGraw-Hill, 1987.
2. J. M. Harker, D. W. Brede, R. E. Pattison, G. R. Santana, and L. G. Tuft, *IBM J. Res. Dev.*, **25**, 667 (1981).
3. F. E. Talke, *Wear*, **190**, 232(1995).
4. F. E. Talke, *Wear Journal*, **207**, 118 (1997).
5. J. J. M. Ruigrok, R. Coehoorn, S. R. Cumpson, and H. W. Kesteren, *J. Appl. Phys.*, **87**, 5398 (2000).
6. H. Katayama, M. Hamamoto, J. Sato, Y. Murakami, and K. Kojima, *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 195 (2000).
7. M. Alex, A. Tselikov, and T. McDaniel, *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 1244 (2001).
8. J. J. M. Ruigrok, *J. Mag. Soc. Jpn.*, **25**, 313 (2001).
9. J. F. Moulder, J. S. Hannond, and K. L. Smith, *Appl. Surf. Sci.*, **25**, 446 (1986).
10. D. Sianesi, A. Pasetti, R. Fontanelli, G. C. Bernardi, and G. Caporiccio, *Chim. Ind.*, **55**, 208 (1973).
11. W. H. Gumprecht, *ASLE Trans.*, **9**, 24 (1966).
12. P. H. Kasai and P. Wheeler, *Appl. Surf. Sci.*, **52**, 91 (1991).
13. P. H. Kasai, W. T. Tang, and P. Wheeler, *Appl. Surf. Sci.*, **51**, 201 (1991).
14. D. D. Saperstein and L. J. Lin, *Langmuir*, **6**, 1522 (1990).