

## Polystyrene Latex 제조공정에서 초음파 에너지의 개시효과

이 승 범 · 김 원 일 · 홍 인 권  
단국대학교 공과대학 화학공학과

### Ultrasound Energy Effect as Initiator of Polystyrene Latex Polymerization

Seung Bum Lee, Won Il Kim, and In Kwon Hong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

#### ABSTRACT

Polymer latices, prepared from the emulsion polymerization of vinyl monomer compounds, are widely used for many industrial applications. Included among these are uses in paints, adhesives, flocculants, and heavy-duty plastics as well as their original use in synthetic rubber compounds.

The emulsion polymerization process with chemical initiator has chemical disadvantage such as removal of initiator which was left after polymerization.

In this study, polystyrene latex was prepared by using ultrasonic irradiation which generate the free radical, and then it was analyzed by GPC. Reaction temperature hardly have an effect on average molecular weight. Average molecular weight is increased by increasing amount of surfactant, i.e. SDS, but polydispersity is decreased. After 90 minutes of reaction time, increase and decrease of average molecular weight is repeated.

It is proposed that monodisperse polymer is obtained by controlling ultrasonic irradiation time and surfactant concentration.

#### I. 서 론

현대 산업의 급속한 발전에 따라 고분자의 수요량이 기하급수적으로 증가되어 왔으며 현재 이들의 특성 변화 연구 및 새로운 물질 개발 등 다양한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 현재 여러 분야에 활용되고 있는 고분자 라텍스의 제조에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다.

라텍스 제조 기술은 2차 세계대전 중 천연고무를

대체할 수 있는 인조고무 생산을 위해 상업화에 힘을 기울이면서 시작되었다. 라텍스의 주된 용도는 두 가지로 나눌 수 있는데 첫번째는 종이, 나무, 피혁, 섬유, 접착제, 페인트 등에 사용되어지는 표면 코팅 분야이고, 두번째로는 열가소성 수지로 ABS, HIPS, SAN 등을 들 수 있다. 고분자 라텍스는 연간 수 백 만톤이 생산되고 있으며 그 응용분야는 더욱 넓어질 전망이다.<sup>1)</sup>

라텍스의 제조방법은 계면활성제를 이용한 유화중

합법이 많이 사용되고 있으나, 화학적 개시제의 역작용과 환경문제, 입자크기 조절 등의 물성 향상을 위해 새로운 중합방법이 연구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 초음파 에너지를 개시제로 대체하는 고분자 중합에 관하여 연구하였다. 초음파 에너지를 개시제로 사용할 경우 화학적 개시제를 사용하는 다른 중합방법과는 달리 미반응으로 남아 있는 개시제가 없으므로, 이를 제거하지 않아도 된다는 장점과 중합 속도를 증가시킬 수 있으며, 분자량이 조절된 고분자 라텍스를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

초음파 에너지에 의한 화학반응의 응용은 Richard와 Loomis<sup>2)</sup>에 의해 1920년대에 최초로 이루어졌으며, 그 후 분석화학과 같은 기초화학이나 접합, 세척, 의료진단 등 다양한 분야에의 응용이 활발히 진행되어 왔고, 최근 들어 고분자 합성 분야에도 깊이 있게 이용되고 있다. 고분자 중합에 있어서 초음파의 응용은 1950년대초 vinyl monomer의 중합에 개시제로 사용되면서 시작되었다. 특히 유화중합에서의 초음파 에너지는 공동 효과(cavitation effect)에 의한 개시제로 활용되어 라디칼을 생성시킬 수 있으며, 교반효과뿐만 아니라 산소와 같은 잔존기체 제거효과도 가져올 수 있어 매우 편리하게 이용될 가능성이 있다.

따라서 본 연구에서는 종래에 사용해 왔던 화학적 개시제를 대신하여 초음파 에너지에 의한 개시효과로 polystyrene latex를 중합하고, 분자량과 분자량분포도의 조절가능성을 제시하는데 목적이 있다.

## II. 이론적 배경

### 1. 초음파에 의한 공동화 현상

초음파 에너지란 초음파가 액상의 매질 내로 조사되면 액상의 매질이 기화되어 공동이 형성되고, 이 공동이 조밀한 압축 부분에서 파괴(액화)될 때 발생하는 강력한 충격파(shock wave)로 에너지화되는 것을 말한다.

균일한 액상 매질내에 초음파가 전달되면 매질을 통

과하면서 입자의 변위를 일으키고 분자들은 진동을 하게 된다. 이 진동에 의해 매질 내에는 분자들이 밀집되어 분자사이의 거리가 감소되는 압축주기와 분자들의 평균위치가 희박하게 되어 분자사이의 거리가 증가되는 팽창주기가 반복적으로 생기게 된다. 팽창주기에서 충분히 낮은 압력에 도달하게 되면 액체 분자사이의 거리가 액체상태를 유지할 수 있는 임계 분자간 거리보다 멀어져 공동이 생성되는데 이를 공동화 기포(cavitation bubble)라 한다. 공동은 여러 주기 동안 매질을 통과하면서 한계 크기가 될 때까지 성장한 후 압력이 높은 영역에서 파괴되며, 공동이 파괴 또는 압축될 때 응축열을 발생하게 된다. 이러한 현상을 공동현상(cavitation)<sup>3)</sup>이라 하며, 이 공동현상은 아주 짧은 시간 동안 일어남으로 생성된 열이 주위로 전달되기에 충분한 시간이 되지 못하기 때문에 그 부분에서는 단열과정으로 볼 수 있으므로 공동에 인접한 부분의 국부 온도가 순간적으로 급상승하여 국부적 온도 상승이 생기고 이 부분에서의 온도가 수천 K에 이른다고 보고되어 있다.<sup>4,5)</sup>

이 때의 높은 국부온도로 인하여 주위에 있는 반응물 입자들의 운동에너지를 커지게 하기 때문에 분자의 운동이 활발하게 될 뿐 아니라 반응에 필요한 충분한 활성화 에너지를 얻게 되어 매질의 물리·화학적 변화를 일으키고, 높은 압력은 혼합 효과를 높여주게 되어 반응속도를 빠르게 해 준다. 물 속에서 공동현상을 일으키기 위해 필요한 압력은 이론적인 계산에 의하면 대략 1500atm정도이다. 그러나 실제 공동현상은 액체 내에 표면장력이 낮거나 기체가 존재하는 약점(weak-spots)이 존재하기 때문에 20atm의 낮은 압력에서 일어난다.<sup>6,7)</sup>

### 2. 초음파 에너지를 이용한 유화중합

유화중합은 수용액 상에서 물에는 녹지 않는 단량체와 계면활성제의 혼합으로 평균 반경이 30,000nm의 monomer droplet과 반경 5nm의 미셀을 생성하게 되고, 초음파의 조사에 의한 공동 효과로 자유 라디칼이

생성되어지며 자유 라디칼은 monomer droplet과 미셀 안으로 들어가 중합이 이루어진다. 미셀의 수는 계면활성제의 농도에 따라 증가된다.

유화중합은 개시제의 일부분이 미셀안으로 들어가고, 액상에 있는 monomer droplet으로부터 확산에 의해 공급된 단량체들이 미셀안에서 중합을 일으키게 된다. 이러한 미셀들은 성장하고, 개시되지 않은 미셀의 계면활성제에 의해 안정화되며 미개시된 미셀들은 점점 사라지게 된다. 중합속도는 미셀의 수, 즉 계면활성제의 농도에 비례한다. 유화중합을 다른 중합 반응들과 비교해 보면 다른 중합은 고분자의 분자량과 중합속도가 반비례 관계가 있어서 분자량이 증가하면 중합속도가 감소하는 것과는 달리 유화중합은 높은 분자량과 반응 속도를 동시에 얻을 수 있다는 장점이 있어 상업적으로 가장 많이 이용되고 있다.

초음파가 조사되면 공동현상에 의해 수천 K의 에너지를 순간적으로 발생하므로 분자의 화학결합이 깨지고 자유 라디칼이 생성된다. 이 때 생성된 자유 라디칼은 수용액상에 존재하다가 미셀안으로 들어가 미셀안에서 중합이 개시된다. 개시제를 사용하는 유화중합의 경우 monomer droplet의 크기가 최종 입자의 크기보다 작은 것에 비해 초음파를 사용할 경우 초음파의 영향에 의해 생성된 라텍스입자의 크기는 항상 monomer droplet의 크기보다 작다. 이러한 성질을 이용하여 균일한 입자크기를 가진 라텍스를 제조할 수 있고 초음파의 조사로 인한 반응속도의 증가효과를 기대할 수 있다.

### III. 실험

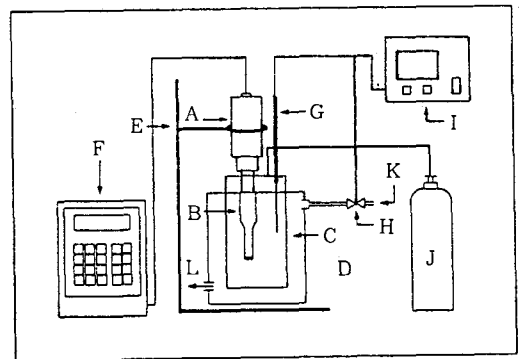
#### 1. 시약 및 초음파 조사장치

실험에 사용된 styrene 단량체는 분자량이 104.15인 Junsei사의 일급시약을 사용하였다. 계면활성제로 쓰인 sodium dodecyl sulfate(SDS)는 Junsei사의 일급시약을 사용하였으며, 초음파 조사장치는 주파수가 20kHz인 probe 형태의 장치를 사용하였다. 본 실험에

서 사용된 초음파 조사장치의 실질적인 power를 구하기 위하여 Zarzycki<sup>8)</sup> 등이 제시한 실험 방법에 따라 초순수 200ml가 채워진 반응기를 단열시킨 후 초음파를 조사시키면서 시간에 따른 온도의 변화를 측정하였다.

#### 2. 중합장치 및 중합실험

Fig. 1은 초음파 조사장치를 이용한 polystyrene latex 제조 실험의 개략적인 장치도이다. 중합이 시작되면 공동현상에 의해 용액의 온도가 상승하므로 반응기의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 냉각 재킷을 설치하였다. 또 반응하는 동안 반응기 내부의 온도의 측정을 위해 열전대를 설치하였으며 solenoid valve와 온도 제어기를 설치하여 반응온도를 일정하게 유지시켰다. 유화중합은 자유 라디칼의 생성을 증가시키기 위하여 보통 반응온도를 323.15~363.15K로 유지하는데, 초음파는 전달되는 매질의 온도가 낮을수록 그 세기가 잘 전달된다는 성질 때문에 반응온도를 303.15~323.15K로 유지하면서 중합하였다. 그리고 산소 제거와 부반응을 막기 위하여 질소 기체를 흘려주었다.



- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| A. Ultrasound Transducer | G. Thermocouple           |
| B. Ultrasound Horn       | H. Solenoid Valve         |
| C. Reactor               | I. Temperature Controller |
| D. Cooling Jacket        | J. Nitrogen Cylinder      |
| E. Supporter             | K. Water In               |
| F. Generator             | L. Water Out              |

Fig. 1. Experimental apparatus.

증류 장치에 의해 정제된 순수한 styrene 단량체 20g과 초순수 제조 장치(Millipore S. A. 67120)에 의해 제조된 초순수 170g을 반응기 안에서 유화시킨다. 200ml의 styrene 단량체를 10% NaOH 수용액과 증류수로 세척한 후 silicagel blue를 사용하여 단량체내의 물분자를 제거한 후 감압 증류를 사용하여 styrene 단량체를 증류시킨 다음 질소 분위기 하에서 낮은 온도로 보관하였다. 반응기 내의 반응온도를 일정하게 유지시키고 0.5~2.0% SDS용액을 첨가하여 유화시킨다.

중합하기 전에 30초 정도 초음파를 조사시켜서 잘 유화시킨다. 중합시간은 30분에서 3시간까지 30분 간격으로 실험하였다. 제조된 polystyrene latex의 분자량, 분산도(polydispersity), 분자량 분포를 측정하기 위하여 GPC(gel permeation chromatography, Waters 410)를 사용하였으며 이동상으로는 테트라히드로퓨란(THF)을 사용하였다.

#### IV. 결과 및 고찰

##### 1. 반응기내 초음파 에너지 밀도

반응기내에 조사되는 초음파 에너지의 실질적인 값을 계산하기 위해 Fig. 2와 같은 반응기내 온도변화를 측정하였다. 그림에 나타난 값들을 최소자승법을 이용하여 선형화시켜 기울기를 아래의 식에 대입하여 본 실험에서 사용된 초음파 장치의 실질적인 power( $P_a$ )를 구하였다.

$$P_a = \text{Energy/Time} \quad (1)$$

조사시간이 600초일 때의  $P_a$ 는 20.46J/s이다. 따라서 실제 실험적으로 구한 system내에 전달된 초음파 장치의  $P_a$ 를 상수로 놓고 반응물의 초음파 조사시간과 반응물 부피의 함수로 에너지 밀도( $U_a$ )를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

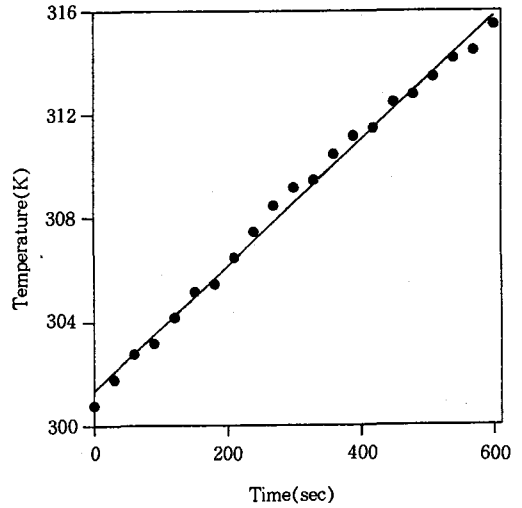


Fig. 2. Change of temperature of water with ultrasonic irradiation time.

$$U_a = P_a \cdot t_a \quad (t_a = t/V) \quad (2)$$

본 실험에서는 반응물의 부피를 고정시키고 초음파 조사시간을 변화시켜 구한  $U_a$ 를 실험치로 사용하였다. 여기서  $t$ 는 실제 초음파가 조사된 시간이고,  $V$ 는 반응물의 부피이다. 위에서 구한  $P_a$ 를 가지고 에너지 밀도를 계산하면 반응시간동안의 에너지밀도는 1104.92J/s이다.

##### 2. 평균 분자량

제조된 polystyrene latex의 평균 분자량의 변화를 Table 1에 나타내었고 평균 분자량의 변화에 대한 계면활성제의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 첨가된 계면활성제의 양이 증가함에 따라 평균 분자량은 증가하는 경향을 나타내었고, 계면활성제의 농도가 1%일 때 가장 높은 평균 분자량을 나타내었다. 계면활성제의 영향에 대한 분산도의 변화를 Fig. 4에 나타내었으며 계면활성제의 양이 2%일 때 분산도가 가장 작았으며 이는 계면활성제의 양이 증가할수록 생성되는 미셀의 수가 많아지기 때문인 것으로 사료된다.

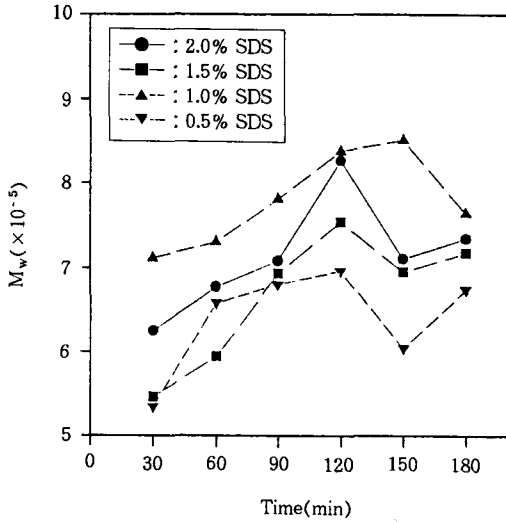


Fig. 3. Variations of  $\bar{M}_w$  with ultrasonic irradiation time at 303.15K.

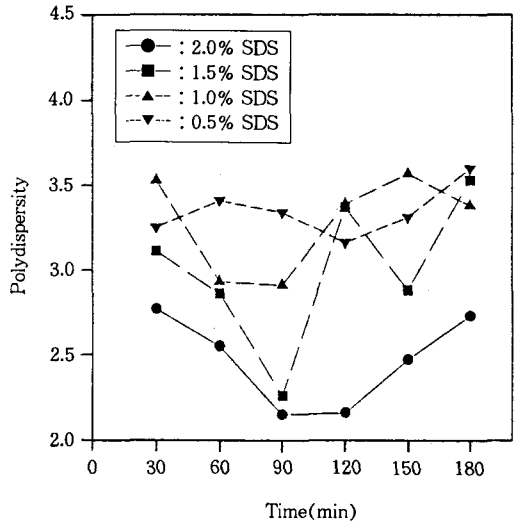


Fig. 4. Variations of polydispersity with ultrasonic irradiation time at 303.15K.

Table 1. Variations of  $\bar{M}_w$  and polydispersity with ultrasound irradiation time, temperature, and surfactant concentration change

SDS Conc.	Rxn. Time(min) Rxn. Temp.(K)	$\bar{M}_w (\times 10^{-5})$						Polydispersity					
		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
0.5%	303.15	5.34	6.58	6.80	6.96	6.04	6.74	3.25	3.41	3.34	3.16	3.31	3.60
	313.15	5.87	6.03	6.78	5.96	6.84	7.70	3.49	2.84	3.72	3.05	3.02	3.51
	323.15	5.68	6.53	6.92	6.42	7.51	6.81	3.10	3.15	3.17	3.39	3.75	3.82
1.0%	303.15	7.11	7.30	7.81	8.38	8.51	7.64	3.53	2.93	2.91	3.39	3.57	3.38
	313.15	7.14	7.32	8.51	8.24	7.20	7.90	3.62	3.48	3.43	3.36	2.84	3.62
	323.15	6.84	7.62	7.80	8.06	7.41	7.67	3.27	2.93	2.71	3.61	2.68	3.60
1.5%	303.15	5.46	5.94	6.93	7.54	6.95	7.17	3.11	2.86	2.26	3.37	2.88	3.53
	313.15	7.04	7.79	8.12	6.25	7.49	7.03	3.47	3.10	2.36	3.07	3.21	2.97
	323.15	5.85	6.72	7.45	8.53	8.30	7.57	3.79	3.60	3.12	2.92	2.45	3.59
2.0%	303.15	6.25	6.77	7.08	8.27	7.10	7.34	3.77	2.55	2.15	2.16	2.47	2.73
	313.15	6.85	7.01	7.87	8.50	7.34	7.63	2.99	2.22	1.61	3.20	2.61	3.69
	323.15	4.98	5.53	6.31	6.16	5.93	7.75	2.74	2.46	2.41	2.65	2.79	3.16

Fig. 5~7은 초음파의 조사시간에 따른 변화를 나타낸 그림이다. 초음파의 조사시간이 증가함에 따라 평균 분자량은 증가하였으나 조사시간이 90분 이상일 경우에는 평균 분자량은 증가와 감소를 반복하였다. 이는 초음파 조사 초기에는 공동현상에 의해 생성되는 라디칼에 의해 중합이 개시되고 이로 인해 미셀안에서

는 중합이 이루어져 평균 분자량은 계속 증가하나 초음파 파장에 의한 유체의 흐름과 조사에 의해 나타나는 공동현상에 의해 고분자 사슬이 깨어지는 현상이 나타나 반응시간이 증가하면서 평균 분자량이 증가하는 경향과 공동현상에 의한 사슬의 분해가 동시에 발생하므로써 평균 분자량은 불규칙한 증가와 감소를 나

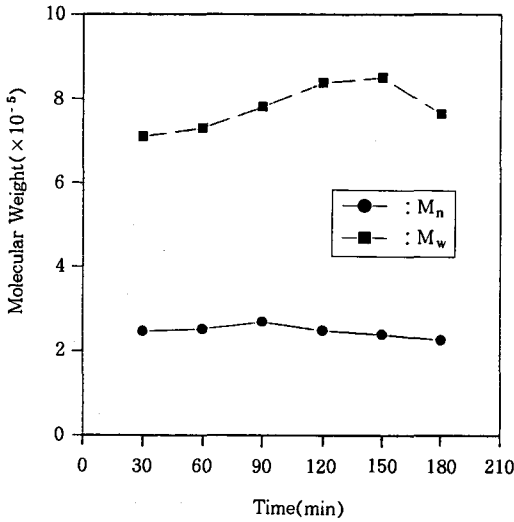


Fig. 5. Variations of  $\bar{M}_n$  and  $\bar{M}_w$  with ultrasonic irradiation time at 303.15K (Concentration of SDS=1%).

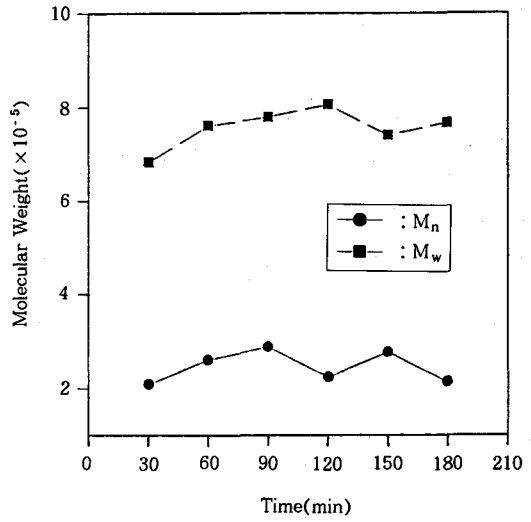


Fig. 7. Variations of  $\bar{M}_n$  and  $\bar{M}_w$  with ultrasonic irradiation time at 323.15K (Concentration of SDS=1%).

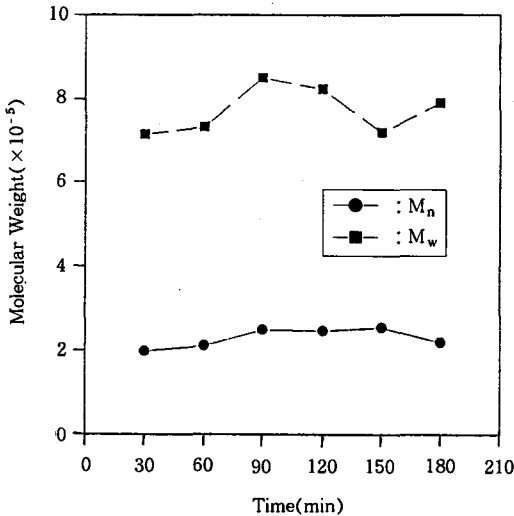


Fig. 6. Variations of  $\bar{M}_n$  and  $\bar{M}_w$  with ultrasonic irradiation time at 313.15K (Concentration of SDS=1%).

타낸다.<sup>9~11)</sup> 이것으로 초음파 에너지는 중합을 개시시키는 역할도 하지만 어느 정도 중합이 일어난 후에는 중합된 고분자 사슬을 분해시키는 이중적인 역할을 함을 알 수 있다.

그리고 반응온도에 의한 영향은 초음파와 중합 온도와의 영향에 의해 일정하지 않다는 것을 알 수 있다. 이는 유화중합은 자유라디칼의 생성을 증가시키기 위하여 보통 반응온도를 323.15~363.15K로 유지하는데 반해 초음파는 전달되는 매질의 온도가 낮을수록 그 세기가 잘 전달된다는 성질이 상반되면서 나타나는 결과라고 사료된다.

본 연구에서 라디칼이 계속해서 증가할수록 미셀이나 작은 monomer droplet에 의한 효율이 높아지므로 형성되는 전체 입자의 수는 매우 많을 것이라고 기대된다. 또한 초음파 조사로 인해 계면활성제의 양을 감소시킬 수 있으며, 높은 표면적을 가지고 라디칼을 배출할 수 있는 작은 monomer droplet과 미셀을 계속적으로 형성시킬 수 있고, 화학적 개시제를 사용할 때 나타나는 역작용을 방지할 수 있다.

### 3. 분자량 분포와 분산도 측정

제조된 고분자의 분자량 분포와 분산도를 측정하였으며 분자량 분포를 Lansing과 Kraemer<sup>12)</sup>가 제시한 log-normal 함수를 사용하여 구하였다. log-normal

함수는 다음과 같이 정의되어진다.

$$W(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0}\right) \quad (3)$$

여기서 분자량 분포,  $W(M)$ 은 평균 분자량의 함수이고  $M_0$ 와  $\beta$ 는 보정인자이다. 보정인자로 사용되는  $M_0$ 와  $\beta$ 는 다음의 식 (4)~(6) 중에서 연립하여 계산할 수 있으며, 본 실험에서는 식 (4)와 (5)를 연립하여  $\beta$ 를 계산하였다.

$$M_n = M_0 \exp(-\beta^2/4) \quad (4)$$

$$M_w = M_0 \exp(\beta^2/4) \quad (5)$$

$$M_z = M_0 \exp(3\beta^2/4) \quad (6)$$

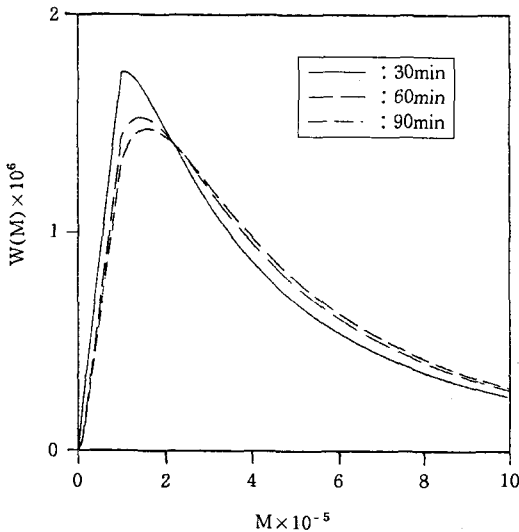
여기서  $M_n$ 은 수 평균 분자량이고  $M_w$ 는 무게 평균

분자량이고  $M_z$ 는 z평균 분자량이다. 또한  $\beta$ 는 분산도를 나타내는 지표로서  $\beta$ 가 작을수록 좁은 분자량 분포를 나타내며 클수록 넓은 분자량 분포를 나타낸다.

Fig. 8~10은 log-normal 함수를 이용하여 반응온도가 303.15~313.15K이고 SDS의 농도가 1%일 때의 분자량 분포를 나타낸 그림이다. 반응 시간이 증가함에 따라 분자량 분포가 좁아짐을 알 수 있고  $\beta$ 역시 감소함을 알 수 있었다. 분산도는 평균 분자량과 마찬가지로 반응 시간이 90분까지는 감소하였고, 그 후에는 증가와 감소를 반복함을 볼 수 있으며 이 역시 공동현상에 의한 영향으로 볼 수 있다.

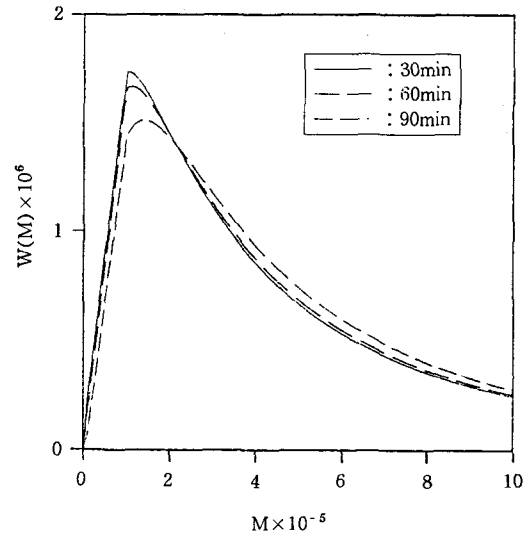
### V. 결 론

화학적 개시제를 대신하여 초음파 에너지를 이용하고, SDS를 분산매로 이용한 유화중합 방법으로 polystyrene latex를 제조한 결과로부터 다음과 같은 결론



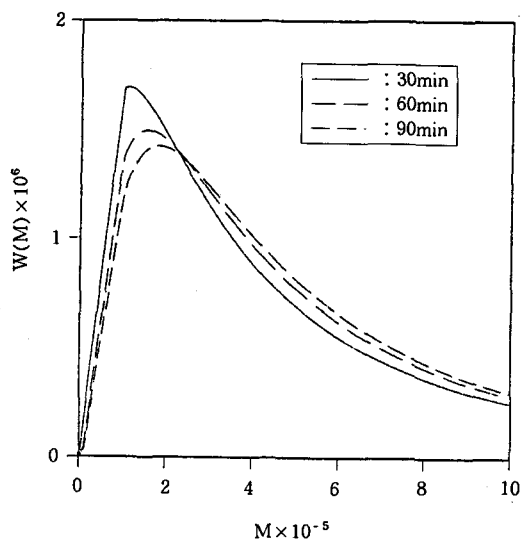
30min :  $\beta = 1.61$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.53$   
 60min :  $\beta = 1.47$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.93$   
 90min :  $\beta = 1.42$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.91$

Fig. 8. Log-normal distribution at constant  $\overline{M}_w$  (Concentration of SDS=1%, Temperature =303.15K).



30min :  $\beta = 1.65$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.62$   
 60min :  $\beta = 1.55$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.48$   
 90min :  $\beta = 1.45$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.13$

Fig. 9. Log-normal distribution at constant  $\overline{M}_w$  (Concentration of SDS=1%, Temperature =313.15K).



30min :  $\beta = 1.59$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3.27$

60min :  $\beta = 1.44$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.93$

90min :  $\beta = 1.37$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.71$

Fig. 10. Log-normal distribution at constant  $\overline{M}_w$   
(Concentration of SDS=1%, Temperature  
=323.15K).

을 얻었다.

초음파 에너지를 개시제로 사용하여 polystyrene latex를 제조할 수 있었으며 화학적 개시제를 대체할 수 있는 초음파 에너지의 사용 가능성을 확인하였다. 계면활성제의 농도가 증가할수록 미셀의 수가 증가되어 polystyrene latex의 평균 분자량은 SDS의 양이 1%일 때 가장 높은 평균 분자량을 나타내었다. 반응 시간이 증가함에 따라 polystyrene latex의 평균 분자량과 분자량 분포가 증가하였으나, 90분 이후에는 불규칙적인 증가와 감소가 일어났다. 이는 초음파의 영향에 의해 고분자 사슬의 분해로 인한 것으로 향후 초음파에 의한 고분자 사슬의 분해에 대한 반응 온도와

중합 시간 등이 더 연구되어야 할 것으로 사료되며, 반응 시간과 농도를 조절함으로써 일정한 분자량 조절과 분획의 가능성을 제시할 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. A. K. Bhowmick, M. M. Hall, H. A. Benarey, "Rubber Products Manufacturing Technology", Marcel Dekker Inc., NY(1994).
2. W. T. Richard, A. L. Loomis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 3086(1927).
3. J. T. Overbeek, "Electrochemistry", **vol. 1**, Massachusetts Institute of Tech. Cambridge, Massachusetts(1981).
4. V. G. Griffing, *J. Chem. Phys.*, **20**, 939(1952).
5. T. J. Mason, "Advances in sonochemistry", **vol. 1**, JAI Press Ltd., NY(1990).
6. T. J. Mason, J. P. Lorimer, "Sonochemistry", John Wiley & Sons, NY(1988).
7. T. J. Mason, "Chemistry with ultrasound", Elsevier, NY(1990).
8. M. Ramirez-del-Solar, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 40(1990).
9. A. Weissler, *J. Appl. Phys.*, **21**, 171(1950).
10. R. O. Prudhomme, *J. Phys. Chem.*, **47**, 795(1950).
11. B. S. William, W. T. Harald, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4613(1968).
12. W. D. Lansing, E. O. Kraemer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1369(1935).