

Polyvinylalcohol-graft-poly (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) Copolymer의 합성과 표면 특성에 관한 연구

蔡熙珠* · 李錫俊 · 高錫元†

연세대학교 문리대학 화학과

†서울대학교 공과대학 섬유공학과

(1991. 7. 29 접수)

Characterization of Surface of Polyvinylalcohol-graft-poly (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) Copolymer

Hee Ju Chae*, Lee Seok Joon, and Sohk Won Ko†

Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju 222-701, Korea

†Department of Textile Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received July 29, 1991)

요 약. Ce^{4+} ion을 개시제로 사용하여 폴리비닐알코올에 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate를 그래프트 중합 반응시켜 새로운 PVA/perfluoroalkylmethacrylate 그래프트 공중합체들을 합성하였다. 수소 결합능이 큰 폴리비닐알코올에 여러 가지 그래프트율을 갖는 공중합체의 표면 자유에너지를 이 고체 표면들과 여러 가지 액체와의 접촉각을 측정하여 구하였다. Perfluoroalkyl group의 그래프팅이 커짐에 따라 고체의 표면 자유에너지는 감소하며, 이 고체들은 극성 부분에 의해 기여되는 힘이 크므로 극성 고체의 분자 특성을 고려한 식으로부터 γ_{sl} 을 구하여 임계 표면 에너지 γ_c 를 계산하였다.

ABSTRACT. New graft copolymers were synthesized by grafting 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate on polyvinylalcohol in aqueous solution with Ce^{4+} ions as initiator. Surface free energies of copolymers having various grafting percentages were studied by measurements of contact angles for various liquids. As the grafting of perfluoroalkyl group increases, surface free energy of solid decreases. Estimation of critical surface free energy should be accounted for molecular properties because the polar force components of these solids are relatively great. γ_c was calculated from the plot of γ_{sl} vs Φ_d .

서 론

폴리머의 점착성은 매우 중요한 성질로서 폴리머의 이용도의 척도가 되어진다. 점착성에 의한 고체 표면에서의 젖음은, 때로는 점착 기구를 전개함에 있어 분자 접촉 설정이 불충분한 경우가 있음에도 불구하고 오랜 동안 중요한 성질로 인정되어 오고 있다. 실험적으로 고체-액체의 평형에서 고체의 표면 자유에너지를 구하는 방법이 합리적인 방법으로 받아들여져 오고 있으므로 고체의 표면 특성 연구에는 표면장력 측정이 반드시 수반되어 진다.

표면층에서의 장력은 분자들 사이에 존재하는 모든 인력을 나타내는 것이며, 이 인력을 구성하는

가장 보편적인 힘은 van der waals 힘으로 나타낼 수 있다. 즉 (a) London dispersion forces¹로 분자 내부의 전자의 움직임에 의하여 순간적인 dipole moment에는 무관한 힘과 (b) Keesom polar forces²로 dipole moment를 가지고 있는 분자로부터 생기는 힘과 (c) Debye forces³로 polarization에 의해 이웃한 분자의 dipole 변화를 일으키는 분자에 의한 힘으로 나타낼 수 있다. 표면장력에 관여하는 또 다른 힘으로는 수소결합이 있다.

열역학적 젖음은 고체위에 액체 방울이 평형을 이룰 때 정량적으로 규명되어질 수 있으며, Young equation⁴으로 나타낼 수 있다.

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_s \quad (1)$$

γ_l : 포화된 증기에 대한 액체의 자유에너지, γ_{sv} : 포화된 증기에 대한 고체의 자유에너지, γ_s : 고체와 액체의 접촉면에 대한 자유에너지.

이 중 실험을 통해서 직접 얻을 수 있는 값은 γ_l 과 접촉각 θ 뿐이므로 표면 장력을 예측하기 위해서는 γ_{sv} 와 γ_s 를 알아야만 한다.

γ_{sv} , γ_s 과 γ_c 값을 예측하는 많은 연구 중에서 Zisman⁵의 방법이 일반적으로 받아들여져 오고 있지만, 이 방법은 $\cos \theta$ vs γ_l plot의 기울기가 액체의 종류나 고체 성질에 크게 좌우될 뿐 아니라 이 방법은 실험하는데 많은 수고와 시간을 요한다.

Wu⁶는 중합체의 몰 부피(molar volume)와 몰 인력 상수(molar attraction constant)를 이용하여 중합체의 임계 표면에너지, γ_c 를 계산하는 식을 유도하여 실험값에 상당히 근사한 접근을 했고, Davis⁷는 Fowler equation을 이용하여 polymeric materials의 표면 자유에너지를 계산하는 방법을 발전시켰다.

일반적으로 접촉각으로 부터의 $\cos \theta$ vs γ_l plot은 낮은 표면에너지를 갖는 비극성 고체 표면과 탄화 수소계 액체 사이에서만 직선성을 보이므로, 극성 액체와 극성 고체에 대해서는 고체와 액체 사이에 작용하는 인력에 대한 이론적인 보완이 필요하다.

Adam⁸은 폴리에틸렌과 파라핀과 같은 순수 비극성 고체에서조차도 극성 인력이 관여함을 알았다.

Fowkes⁹는 고체의 표면 자유에너지 γ_s 는 표면에서 서로 다른 형태로 기여하는 힘들의 총 자유에너지로 나타내질 수 있다고 제안하였으며, Schultz 등¹⁰이 이 표면 자유에너지를 두 부분으로 즉 분산 성분(dispersion component)과 극성 성분(polar component)으로 나누어 표시하였다.

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (2)$$

여기서 γ_l^d 는 분산력을 γ_l^p 는 극성에 의해 나타나는 힘을 말한다. 또한 Good¹¹은 고체와 액체 사이의 interaction parameter, Φ 를 도입하여 경계간의 계면 자유에너지(interfacial free energy)를 다음 식으로 나타내었다.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi_{sl}(\gamma_s \gamma_l)^{1/2} \quad (3)$$

$\gamma_s = \sigma_m + \pi_c$ 로서 진공에서의 고체 표면 자유에너지로 γ_s 보다 얼마간 클 수 있겠으나, 에너지가 낮은 균일한 고체 표면의 경우 거의 모든 액체에 대해 π_c 를 무시할 수 있으므로, γ_{sv} 는 γ_s 로 간주할 수 있다¹².

Φ_{sl} 은 두 분자 성질로부터 계산되어질 수 있는^{13,14} 각 액체-고체계의 특성 상수이다.

식 (1)과 식 (3)을 결합하면

$$\cos \theta = -1 + 2\Phi_{sl}(\gamma_s/\gamma_l)^{1/2} \quad (4)$$

식 (4)가 되는데 이는 $\cos \theta$ vs $1/(\gamma_l)^{1/2}$ 의 plot이 직선이 될 수 있음을 보여주어, γ_c 에 대해 plotting한 $\cos \theta$ 의 값을 외연장하여 γ_c 값을 결정하는 Fox와 Zisman의 방법이 액체의 종류에 따라 달라지는 이유를 설명해준다^{15,16}.

또한 식 (4)는

$$\gamma_s = \frac{\gamma_l(1 + \cos \theta)^2}{4\Phi_{sl}^2} \quad (5)$$

식 (5)가 되어 $\theta=0$ 으로 놓으면 임계 표면 자유에너지 γ_c 는 Fox와 Zisman에 의해 아래의 식이 된다.

$$\gamma_c = \Phi_{sl}^2 \gamma_l \quad (6)$$

한편 Owens와 Wendt¹⁷는 분산력과 극성력이 작용하는 식으로 표현하여

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (7)$$

으로 나타내었으며,

식 (7)을 식 (1)에 대입하여 interfacial force energy γ_{sl} 항을 제거하여

$$1 + \cos \theta = \frac{2(\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_l} + \frac{2(\gamma_s^p)^{1/2}(\gamma_l^p)^{1/2}}{\gamma_l} \quad (8)$$

식 (8)을 구했다.

결국, 고체 표면에서의 두 액체의 접촉각을 측정하면 식 (8)의 연립방정식으로부터 γ_s^d , γ_s^p 와 이 두 힘의 합인 γ_s 의 값을 구할 수 있다.

Kaelble과 Uy¹⁸는 임계 표면 자유에너지 γ_c 는 γ_c 뿐 아니라 고체-액체 bonding efficiency의 성질에도 좌우됨을 지적하여 bonding efficiency parameter, Φ_b 를

$$\Phi_s = (d,d_s)^{1/2} + (p,p_s)^{1/2} \quad (9)$$

식 (9)로 표현하였다. 여기서 d 와 p 는 각 고체-액체에서의 분산력과 극성력에 의해 나타내어지는 부분이 된다.

식 (4)와 식 (9)로부터 식 (10)이 유도된다.

$$1 + \cos\theta = 2(\gamma_s/\gamma_l)^{1/2} [(d,d_s)^{1/2} + (p,p_s)^{1/2}] \quad (10)$$

식 (10)에서 설명되어지는 것처럼 두 힘의 성분의 크기와 변화량이 이 방정식에서 기울기 인자가 됨을 알 수 있다.

접촉각 측정으로부터 분산 부분과 극성 부분을 갖는 고체의 표면 자유에너지 및 임계 표면 자유 에너지를 가장 근사한 값으로 결정해 내는 방법을 고찰하여 새로운 그래프트(또는 블록) 공중합체인 polyvinylalcohol(PVA)/2,2,2-trifluoroethyl methacrylate(3FEMA)의 표면 자유에너지를 구하였다.

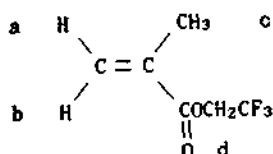
실 험

PVA/3FEMA 그래프팅 공중합체의 합성. PVA는 100% hydrolyzed된 M_w 86,000(Aldrich)을 사용하였다. 먼저 thionyl chloride(0.6 mol)을 넣고 methacrylic acid(0.5 mol)를 30~40분에 걸쳐 부가한 후 물중탕 온도를 30~40°C로 하여 2시간 반응시킨다. p-quinone을 소량 가하여 95~96°C에서 중류하여 methacryloyl chloride를 합성한다.

반응전 재중류한 methacryloyl chloride를 ice bath에 넣고 2,2,2-trifluoroethanol을 천천히 부가한 후 0°C에서 2시간 동안 교반하여 HCl 기체가 발생하지 않을 때까지 반응시킨다. 반응이 끝나면 반응물을 물과 sodium bicarbonate액으로 씻은 후 유기층을 분리해내어 sodium sulfate에 부어 방치한 후 감압 중류한다(59~60°C/114 torr). 수득률은 67%이다.

IR(neat) ; 1730, 1637, 1400~1000(s, ν_{C-F})

NMR(CDCl₃) ; a : 5.66 ppm, b : 6.18 ppm, c : 1.94 ppm, d : 4.55 ppm



PVA를 물에 녹여, 개시제 Ce^{4+} 의 농도, 반응시간, 반응온도, 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate의 양을 변화시키면서 각 경우의 monomer conversion¹⁹과 그래프트율을 구하여 그래프트율이 서로 다른 6개의 공중합체를 합성했다.

Film 제조. 각 시료를 formic acid를 용매로 하여 녹인 용액을, 알루미늄 판에 casting하여 80°C 진공 오븐에서 3일간 건조한 후 떼어내어 0.1~0.2 mm 두께의 film을 얻는다. 이 film을 아세톤으로 씻어 건조시킨 후 습도 50%, 25°C, 항온 항습실에서 접촉각을 측정한다.

접촉각 측정²⁰. 접촉각 측정은 WeT-Teck Tm-Dynamic Contact Angle Balance를 사용하여 측정하였다. 면적과 두께를 알고 있는 시료 film을 용매에 담가 balance로부터 무게 변화를 측정하여 다음 식으로부터 환산하여 접촉각 θ 를 구했다.

$$1 - \cos\theta = mg/p\gamma$$

m : 막에 가해진 힘, g : 중력상수 (gravitational constant), 979.3 dyn/g, p : 시료의 둘레 ($2 \times$ 너비 + $2 \times$ 두께), γ : 순수 용매의 표면장력.

결과 및 고찰

PVA/3FEMA 공중합체의 합성. PVA에 산화환원 개시제를 사용하여 비교적 낮은 온도에서 용액 중합으로 비닐 단량체를 라디칼 중합반응시킨 연구는 보고된 바가 많다²¹⁻²³. 특히 Ce^{4+} 이온은 실온에서 쉽게 PVA를 산화시켜 free radical을 생성시키므로써 다른 단량체의 중합을 유도하게 되는데 ceric 이온의 반응성이 isolated secondary alcoholic group에서 보다 1,2-diol unit에 대해서가 훨씬 큰 것으로 보고되어 졌다²⁴. 따라서 이 경우 얻어진 공중합체는 PVA가 0.014 mole fraction의 1,2-glycol 구조인 것을 감안하면 거의 블록 공중합체일 것으로 사료된다.

각 시료의 그래프트율은 무게비를 환산하여 구한 값을 Table 1에 적었고 이는 IR Spectrum으로도 확인이 가능했다. 즉 미반응 PVA에 존재하지 않는 carbonyl 특성 peak가 그래프트 공중합체의 경우 강하게 나타나며 OH peak가 줄어드는 비가 그래프트율과 일치함을 알 수 있다(Table 2).

Table 1. The reaction conversion and grafting percentage of PVA/3FEMA copolymer

Sample	Amount of PVA (g)	Amount of monomer (g)	Weight of copolymer (g)	Conversion (%)	Grafting percentage (%)	3FEMA mole %
1	1.56	1.03	2.21	63.1	29.4	10.3
2	2.00	0.82	2.56	68.3	21.9	6.88
3	2.00	0.70	2.44	62.9	18.0	6.25
4	2.00	0.50	2.28	56.0	12.3	4.26
5	1.50	0.20	1.60	50.0	6.3	2.86
6	2.00	0.25	2.10	40.0	4.8	2.17

Table 2. The relative absorption ratio, A_{CO}/A_{OH} of PVA/3FEMA copolymer in IR spectrum

Sample	OH peak		CO peak		A_{OH}	A_{CO}	A_{CO}/A_{OH}
	P	P_c	P	P_c	$\ln(P_c/P)$	$\ln(P_c/P)$	
1	11.76	48.82	23.3	80	1.42	1.23	0.86
2	21.17	55.88	46.64	69.29	0.97	0.39	0.402
3	10.58	48.52	37.06	63.41	1.52	0.54	0.35
4	2.47	42.94	27.05	64.11	2.88	0.863	0.299
5	9.41	47.17	56.48	66.76	1.61	0.16	0.10
6	1.83	49.23	51.91	65.34	3.29	0.23	0.07

Table 3. Measurements of contact angles of PVA/3FEMA copolymers for various liquids by wilhelmy plate technique

Surface sample number	Contact angle for each liquid (θ)			
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	O-xylene	heptane
1	87.7	66.4	38.7	32.9
2	85.4	80.8	55.2	23.1
3	79.6	60.0	27.1	23.1
4	76.7	53.8	23.1	-
5	74.3	51.7	23.1	-
6	72.5	46.4	23.0	-

그라프트에 따른 공중합체의 표면 자유에너지. PVA/3FEMA 그라프팅 공중합체는 극성 부분에 의한 표면 자유에너지의 기여가 큰 극성 고체인 것으로 예측된다²⁵. 따라서 공중합체내의 3FEMA 몰비에 대한 표면 에너지의 조사는 CF₃의 분산효과 및 polar character를 고려하지 않으면 안된다. 시료 6 가지에 대한 접촉각 측정 실험값으로부터 구해진 θ 값을 Table 3에 적었다. 이 θ 값을 분산력과 극성력을 고려한 극성 고체의 표면 에너지를 구하는 식 (8)에 대입하여 γ_s^d , γ_s^p 및 고체의 표면 자유에너지 γ_s 를 구하였다.

Table 4. Surface free energies obtained by various methods for solids

Solid	Values from eq. (8) erg/cm ² /erg/cm ² erg/cm ²				
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	$^*\gamma_s$	γ_s from eq. (6)
1	21.2	5.24	26.4	21.8	25.9
2	22.0	5.95	28.0	25.0	27.1
3	24.8	7.62	32.4	26.6	30.9
4	26.7	8.35	35.1	27.0	33.4
5	27.6	9.24	36.8	30.2	34.1
6	30.3	9.18	39.4	34.8	36.5

a: Values obtained from improved Zisman method.

임계 표면 자유에너지, γ_c 는 각 액체에 대한 접촉각 θ 를 이용하여 $\cos\theta$ versus $1/\gamma_l^{1/2}$ plotting한 직선을 외연장하여 $\cos\theta=1$ 에서의 γ_l 값을 구한 값과 interaction coefficient, Φ_{sl} 값을 구하여 식 (6)으로부터 계산된 값을 Table 4에 실었다. 이 Φ_{sl} 값은 각 액체-고체에 대한 특정 상수로 각각을 식 (9)에 의해 구하였고 앞의 식 (3)과 식 (4)에서 설명하듯이 각기 $1/\gamma_l^{1/2}$ 과 γ_{sl} 에 대해 직선방정식이 되므로 각 액체에 대한 γ_{sl} vs Φ_{sl} 의 직선식에 대해 $\gamma_{sl}=0$ 인 점의 절편²⁶으로부터 임계 상태에서의 correction factor Φ_c 를 구할 수 있다. 이 때 고체-액체 계면 에너지,

Table 5. γ_s and Φ_s values of various liquids and solids

Solid	γ_s from eq. (7) erg/cm ²		Φ_s from eq. (9)			ϕ_c
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	H ₂ O	CH ₂ I ₂	TCP	
1	24.1	6.69	0.854	0.960	0.963	0.990
2	22.6	6.63	0.864	0.955	0.958	0.984
3	19.8	6.14	0.877	0.948	0.958	0.977
4	18.9	5.90	0.878	0.946	0.955	0.975
5	17.7	6.14	0.886	0.941	0.952	0.963
6	18.2	5.31	0.876	0.948	0.952	0.963

TCP; tricresyl phosphate.

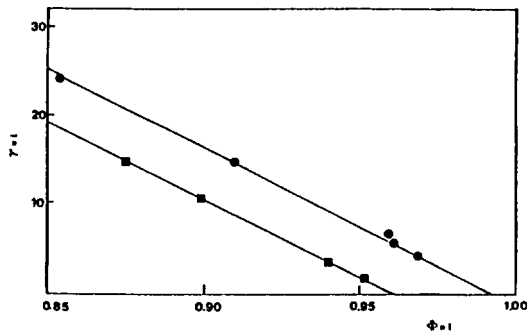


Fig. 1. γ_s vs Φ_s for liquids on surface 1 and 5: ○; solid 1(mole% 10.3), ■; solid 5(mole% 2.86).

γ_s 은 식 (7)에서 구하였다. 이렇게 구한 각 고체-액체에 대한 γ_s , Φ_s 과 그로부터 얻어낸 Φ_c 값을 Table 5에 실었다. 또한 γ_s vs Φ_s 의 직선으로부터 Φ_c 를 구하는 방법을 Fig. 1에 도시했다. Φ_c 를 구해 얻은 γ_c 의 값은 γ_s 보다 작으며, 실험값으로부터 Zisman 방법으로 $\cos\theta$ vs $1/\gamma_l^{1/2}$ plotting으로부터 얻은 값에 많이 접근해 있음을 볼 수 있다.

플루오르 단량체의 그래프팅 정도에 따른 이 PVA/3FEMA 공중합체 표면에 작용하는 분산력과 극성력의 관계를 Fig. 2에 도시하였다. 이 경우 2성분 이상의 고체 표면의 자유에너지를 구한 식 γ_c (공중합체 또는 mixture of isomers) $\approx \sum Ni \gamma_{ci}$ 의 식²⁷에서 알 수 있는 것처럼 공중합체의 표면 자유에너지는 각 단량체의 몰분율에 따르는 γ_c 의 합으로 나타내어지므로, 그래프트올보다는 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate의 몰%로 나타냈다.

PVA만의 단일 중합체 막은 물과의 강한 수소 결합에 의해 팽윤 현상으로 접촉각이 불안정하여

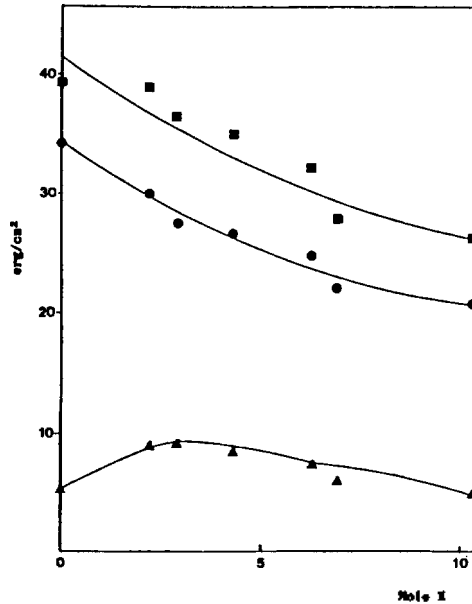


Fig. 2. γ_s^d , γ_s^p and γ_s vs mole% of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate monomer for solids: ▲; γ_s^p , ■; γ_s , ●; γ_s^d .

물과의 측정은 합리적이지 못하여 Scholz 등²⁸의 실험값을 이용하여 각 성분 표면 자유에너지 γ_s^d 와 γ_s^p 를 구하였다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 낮은 그래프팅에서 극성력은 증가되지만 다시 감소함을 알 수 있고, 분산력은 그래프트올이 커짐에 따라 크게 감소함으로써 전체 표면 에너지는 그래프트올이 커짐에 따라 감소 추세를 알 수 있다.

즉 낮은 그래프팅에서는 CF₃기에 의해 극성력이 증가하지만 분산력에 의한 효과로 상쇄되어 전체 표면 에너지는 그래프트올 증가에 따라 감소함으로써 표면에 대한 CF₃의 분산 효과가 크게 작용함을 알 수 있다. 또한 그래프트올이 커짐에 따른 표면 에너지의 감소율이 작아지는 것으로부터 고체의 표면층에서의 용적 분자 구조를 정상적으로 예측할 수 있는데 이는 표면 packing에 CF₃기에 의한 영향이 컸을 것으로 사료되어 플루오르 고분자 block이 표면 packing 효과가 큰 것으로 생각된다.

이 연구는 연세대학교 학술연구비에 의해 수행되었음을 밝힙니다.

인 용 문 헌

1. F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8 (1937).

2. W. H. Keesom, *Phys. Z.*, **22**, 129 (1921).
3. P. J. W. Debye, *Phys. Z.*, **21**, 178 (1920).
4. T. Young, *Trans. Roy. Soc.*, **95**, 65 (1805).
5. W. A. Zisman, *Advan. Chem. Ser.*, No. 43, p. 1, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1964.
6. S. Wu, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3332 (1968).
7. B. W. Davis, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**(3), 420 (1977).
8. N. K. Adam, *Advan. Chem. Ser.*, No. 43, p. 52, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1964.
9. F. M. Fowkes, *Ind. Engr. Chem.*, **56**, 40 (1964).
10. J. Schultz, K. Tsutsumi and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 493 (1968).
11. R. J. Good and E. Elbing, *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 54 (1970).
12. R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 308 (1975).
13. R. J. Good, *Advan. Chem. Ser.*, No. 43, p. 74, Amer. Chem. Soc. Washington D.C., 1964.-
14. R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 398 (1977).
15. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
16. M. A. Fortes, *Physicochem. Aspects Polym. Surf.*, (Proc. Int. Symp.) 1981 (pub. 1983) **1**, 107~139.
17. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1740 (1969).
18. D. H. Kaelble and K. C. Uy, *J. Adhesion*, **2**, 50 (1970).
19. S. Gonen and D. H. Kohn, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2215 (1981).
20. D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, 1988.
21. G. Mino, S. Kaizerman and E. Rasmussen, *J. Polym. Sci.*, **39**, 523 (1959).
22. B. Silberman and D. H. Kohn, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **23**, 327 (1985).
23. G. A. Gruber, E. H. Harris and S. H. Fearheller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3465 (1977).
24. *Vogel's Textbook of Practical Org. Chem.*, 498, III, 138.
25. S. Wu, *J. Phys. Chem.*, **74**, 632 (1970).
26. A. W. Neumann, R. J. Good, C. J. Hope, and M. Sejpal, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 291 (1974).
27. L. H. Lee, *J. Polymer Sci., Part A-2*, **5**, 1103 (1967).
28. B. R. Roy, J. R. Anderson and J. J. Scholz, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1220 (1958).