

알칼리 규산염 내화 피복제의 개발

A Development of Fire Protective Coating Based on Soluble Alkali Silicate

이 내 우* · 김 종 래** · 김 정 훈***

Nae-Woo Lee · Jong-Rae Kim · Joung-Hun Kim

ABSTRACT

To increase fire proofing characteristics of protective coating based on soluble alkali silicate, silicate coatings were studied on thermal properties, IR spectroscopy, solubility and intumescence.

Intumescence and solubility of the samples were dependent on the strength of cationic cross-links between polysilicate particles. The degree of intumescence and solubility decrease K-silicate > Na-silicate > Li-silicate in the order. Especially $Si_2O_5^{-2}$ crystalline regions were found to exist in Potassium silicate sample.

Mixture of two kinds of silicate, for example, Lithium silicate when added to sodium silicate or potassium silicate was found to significantly reduce efflorescence and increase water resistance. This appears to be a result of stronger crosslinking between polysilicate particles by the small lithium cation.

1. 서 론

구조물이 화염에 노출될 경우 열전달을 차단하는 방법으로 유기질, 무기질 및 금속질 단열 피복제등이 사용되고 있으나, 용해성 규산염과 같은 무기질의 경우에는 화염에 대해 독성물질의 방출이 적을 뿐만 아니라 공급면에서도 풍부하다. 이러한 용해

성 규산염에 기초한 방화(防火)피복제들이 불에 노출되어 포비(泡沸)하거나 팽창하는 것¹⁾에 대한 기본적인 연구가 진행되고 있다. 또한 용해성 규산염에 기초한 피복제의 내화도에 미치는 영향들은 첨가하는 알칼리 금속산화물의 양과 종류에 의존한다.

본 연구에서는 이러한 알칼리 규산염의 특성을 조사하고 이들을 이용한 방화 피복제들의 내화도를

* 부산공업대학교 산업안전공학과

** 부산공업대학교 화학공학과

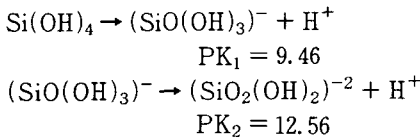
*** 부산공업대학교 대학원

향상시키기 위하여 Lithium, Sodium, Potassium 규산염 피복제들의 몰비율의 변화와 혼합조성에 따른 열특성, 용해도, 결정구조 및 포비도 등이 내화 피복제의 물리적 특성과 화학적 성질에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 이 론

용해성 규산염은 용액중에 여러가지의 이온형태를 형성하며 이것은 Fig. 1의 용해도 곡선²⁾에 의해 도시되어있다.

낮은 농도영역의 단핵 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 은 25°C에서 아래와 같은 해리상수를 갖는 $(\text{SiO}(\text{OH})_3)^-$ 와 $(\text{SiO}_2(\text{OH})_2)^{-2}$ 로 평형되어 있고, 강알칼리 영역에서는 $(\text{SiO}_3(\text{OH}))^{-3}$ 이온도 있다.



고농도 영역에서 용액의 평형은 단핵 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와 그의 이온종들이 만드는 Siloxane(-Si-O-Si)들로서 극히 복잡하다. Iler³⁾에 의하면 규산($\text{Si}(\text{OH})_4$)은 중합단위로 되려는 경향을 가지고 있으며 여기에는 Silioxane결합과 최소의 비축합된 -SiOH가 있다. 따라서 중합이 진행됨에 따라 축합은 다분자와 다른 환형단위들의 첨가에 의해 큰 3차원 구조^{4),5)}로 된다. 이들은 바깥쪽에 남아있는 -Si(OH)와 SiO^- 군(群)에 의해 가장 치밀한 상태로 되고 이런 중합체들의 단위는 직경이 1-2nm 크기⁶⁾이다. Siloxane생성과 결합으로 된 중합은 가역공정이다. 이온화와 중합을 촉진시킨 OH^- 이온은 역시 가수분해와 중합의 해리를 촉진한다. 따라서 단핵 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 은 다핵단위와 평형상태에 있다. 다핵단위의 크기와 농도는 Silica의 농도와 금속산화물에 대한 Silica의 비율에 의존된다. 몰비율의 증가는 고도의 중합도를 가져온다.

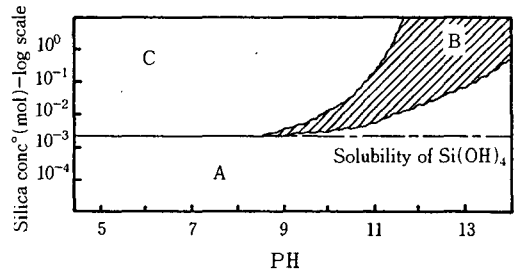


Fig. 1 Summary of silicates in solution

- A. Mononuclear
- B. Polysilicate solution
- C. Unstable solution respect to amorphous silica

3. 실 험

3.1 알칼리 규산염용액의 조제

3.1.1 몰비율의 효과를 알기 위한 용액의 조제

이 연구에서 조제된 표준 규산염은 K-규산염이고, 그 이유는 높은 포비도 때문이다. 사용된 Silica Sol은 수용액 중에 SiO_2 가 20.05 wt. % 함유된 Nissan Chemical Industry CO.의 SNOWTEX-N으로 그 사양은 Table 1에 나타내었다.

규산염 피복제에 함유된 금속산화물인 K_2O 의 영향을 알기위해서 SNOWTEX-N에 KOH를 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 의 몰비율이 각각 2.50, 2.75, 3.00, 3.30, 3.50, 4.00, 4.30, 4.60이 되도록 첨가하여 교반해 조제된 용액을 3-4시간 동안 밀폐된 용기에서 방치하였다.

3.1.2 양이온의 혼합효과를 알기 위한 2 성분계의 조제

규산염 피복제에 첨가된 알칼리금속의 종류별 영향을 검토하기 위해 서로 다른 3가지 양이온 형태 Li^- , Na^- , K^- 규산염이 사용되었다. Li^- 규산염용액은 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 의 몰비율이 3.30이 되도록

Table 1 The Characteristics of SNOWTEX-N

SiO_2	Na_2O	pH	Particle size	Viscosity (at 25°C)	Sp gr (at 20°C)	Apperance	Freezing point	stability
20~21%	0.04% or less	9.0~10.0	10~20 μm	8c.p or less	1.12~1.14	Transparent milky white sol	0°C	Semi permanent

Nissan Chemical Industry 제품

SNOWTEX-N에 LiOH·H₂O를 첨가해 조제하였다. Na-, K-규산염용액도 역시 SiO₂/M₂O의 몰비율이 3.30이 되도록 SNOWTEX-N에 NaOH와 KOH를 각각 첨가하여 조제하고, 위의 3가지 알칼리 규산염용액을 Li/K, Na/K의 2성분 혼합계로 하기 위해 각각의 단일 알칼리 규산염용액의 무게비를 100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 0 : 100으로 혼합해 하루밤동안 방치한다.

3.2 열분석 실험

각각의 시료를 1주일동안 실온 건조해 만든 피막들은 시험할 때 까지 비닐 용기에 봉입되었다. 이 시료들은 TG-DTA기(MAC Science CO. 2020)를 이용하여 열분석하였다.

이러한 실험에서 몰비율의 영향을 알기 위한 시료들이 20-700°C 사이에서 10°C/mm의 가열비율로 행하여졌고, 양이온의 영향을 알기 위해서는 20-600°C 사이에서 10°C/mm의 비율로 가열되어 행하여졌다.

3.3 용해도 실험

이 실험에서는 조제된 용액 약 10g을 직경 6cm의 시계접시에 담아 1주일 동안 실온 건조한 시료들이 사용된다. 용해도는 22°C에서 500ml 증류수가 담긴 각각의 용기내에 각 규산염혼합물을 담은 시계접시 시료들을 1시간동안 침적시킴으로서 행하여졌다. 이 물은 5분마다 유리봉으로 교반하고 1시간 후에 그 시료들을 꺼내어 무게손실을 알기 위해 무게를 달기전에 하루밤동안 건조되게 놓아둔다.

3.4 적외선 분광분석

적외선 분광분석은 규산염 피복제의 함유수에 대한 성질과 구조에 대한 정보를 얻기 위하여 행하였고 이 실험은 FT-IR기(JASCO Co. 5300)로 파장 1600-500cm⁻¹(6.25-20 μm)영역에서 행하였다.

1주일동안 실온 건조해 비닐 용기에 밀폐보관한 2.50, 2.75, 3.00, 3.30, 3.50, 4.00, 4.30 및 4.60 몰비율의 K-규산염이 사용되며, 각각의 시료들은 2분동안 500°C로 전기로에서 가열 팽창되었다. 팽창된 시료는 미세분말로 갈아서 KBr과 1 : 10으로 혼합압축해 적외선을 투과시킨다. 다른 연속적인 실험

에서는 몰비율 3.30의 K-규산염시료를 일주일 동안 실온건조하고 여러가지 온도조건에서 5분동안 팽창시켰다.

3.5 포비도 실험

포비도 실험은 Fig. 2에 나타난 장치를 사용한다. 프로판용 분젠 버너는 피복된 알루미늄 시료들을 포비시키기 위한 화염을 공급한다. 프로판 용기에 압력 조정기와 마이크로미터가 부착되어 각 실험에서 열의 흐름을 일정하게 하고 ASTM E119⁷⁾에 따른 시간대 온도 곡선을 줄수 있도록 고정한다.

이 시편들은 제조된 용액을 75×75×1.5mm의 알루미늄 합금판 1050에 약 0.5-1mm로 피복해 일주일동안 실온 건조시켰고 약 5분동안 화염에 의한 포비도실험을 하였다. 포비도는 포비된 두께를 초기의 두께로 나눈 것으로 이들 각 두께는 화염시험 전후에 측정되어진다.

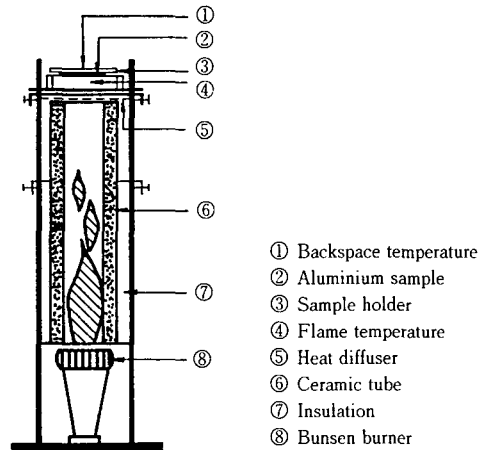


Fig. 2 Laboratory fire testing unit

4. 결과 및 분석

4.1 열분석

4.1.1 몰비율 변화에 대한 효과

Potassium 규산염을 이용하여 여러가지 몰비율에서 실시한 열분석 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 TGA(thermogravimetry analysis) 결과에서 20-90°C 사이의 완만한 무게감

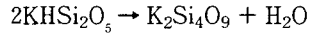
소는 자유수와 Silanol기에 수소결합한 물리적인 흡착수의 증발에 해당하고 급격한 무게감소는 약 90-200°C 영역 사이에서 일어난다. 이것은 Fig. 4에 도시한 DTA(Differential Thermal Analysis)곡선상의 흡열 피크와 일치하며 규산염 시료중에 존재하는 여러가지 종류의 음이온 수산화물에 기인된다. 각각의 수화물 종류에 대하여 약간 다른 강도로 결합된 물은 K⁺ 이온의 크기⁸⁾, 전하, 쌍극자, 수분 특히 음이온 규산염 종류의 존재에 의해 결정된 정전기적 평형에 의존된다.

90-200°C 영역 중에 수증기의 빠른 방출은 시료의 초기팽창의 결과로 나타난다. 이 영역에서 방출된 물은 물비율의 감소에 따라 증가되는 것으로 관찰되었다. 초기의 빠른 수증기의 방출 후 점차적인 무게감소가 TGA곡선상 400°C에 이르게 된다. 이 온도 영역이 분말형 Silica^{9),10)}에 기인함이 분명함으로 이것은 Siloxane에 대한 다중규산염 Silanol기의 물이 방출됨으로써 탈수되는 것으로 믿어진다.

두번째의 무게감소는 약 400-460°C 영역에서 일어난다. 이것은 Fig. 4에서 나타낸 400-460°C 온도 영역의 흡열피크와 일치한다. 이 높은 온도의 흡열은 강력하게 결합된 물의 손실에 의한 것이다. 유사한 경향이 90-200°C 사이에서는 이온적으로 수화된 물을 잃고, 400-600°C 범위에서는 구조수를 잃

는 규산염 광석에서 관찰^{11),12)}되었다.

구조수의 방출은 높은 온도의 흡열을 하는 메카니즘과 같다. KHSi₂O₅가 규산염 기질내에서 중요한 성분이라는 것과 높은 온도에서 다음과 같은 반응으로 구조수가 방출될 것으로 예측된다.



다중 Silanol기의 탈수는 -Si(OH)₂기의 탈수 메카니즘과 같이 불규칙한 다중규산염 이온의 Silanol기가 전 온도 영역에서 서서히 반응하는 반면에 TG와 DT분석에서 분명해진 구조수의 손실은 정상적인 배열에서 Silanol기의 반응결과로 좁은 온도 영역에서 일어난다.

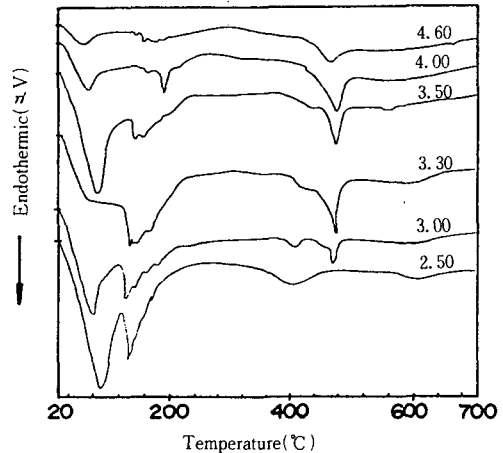


Fig. 4 DTA results for various molar ratios(SiO₂/K₂O)

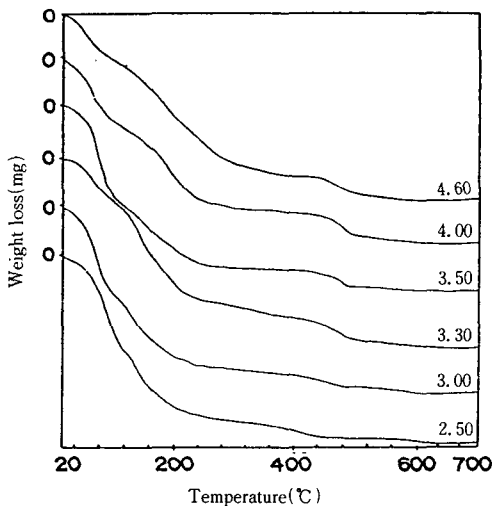


Fig. 3 TGA results for various molar ratios(SiO₂/K₂O)

4. 1. 2 2 성분계 용액에서의 양이온의 혼합효과

Lithium-/Potassium-규산염계의 열분석 결과는 Fig. 5와 6에 나타내었다. 100%, 75%와 25%의 Li-규산염을 포함한 시료에서는 많은 자유수의 증발과 이에 따른 흡열이 나타나는데 100% K-규산염에서보다도 낮은 온도에서 일어나며 이것은 Li-규산염 수화물에 의한 영향으로 보인다.

90-200°C 사이의 흡열은 순수한 Li-규산염에서는 볼 수 없으므로 이는 K-규산염 수화물에 기인하는 것으로 보이며 Fig. 5의 무게손실 역시 K-규산염의 함유량의 증가에 따라 증가하는 것으로 보인다.

460°C 근처의 흡열과 무게손실은 100% K-규산염에서만 나타나므로 이것은 KHSi₂O₅내의 구조수의 방출로 보이며 Li-규산염이 혼합되면 이 결정질은

깨어지는 것으로 추측된다.

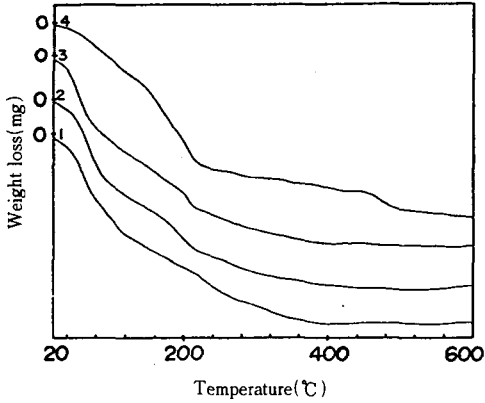


Fig. 5 TGA results for lithium/potassium silicate system
 1) 100% Li-silicate
 2) 75% Li-/25% K-silicate
 3) 25% Li-/75% K-silicate
 4) 100%K-silicate

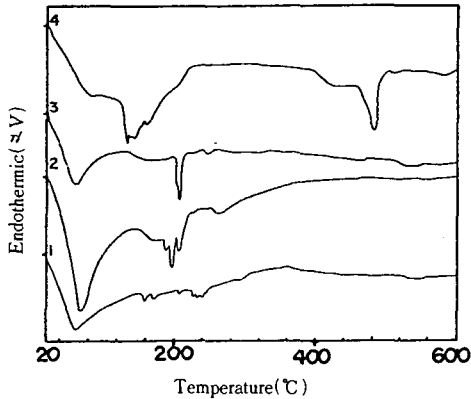


Fig. 6 DTA results for lithium/potassium silicate system
 1) 100%Li-silicate
 2) 75%Li-/25%K-silicate
 3) 25%Li-/75%K-silicate
 4) 100%K-silicate

Sodium-/Potassium-규산염계의 열분석 결과는 Fig. 7과 8에 나타나 있다. 100%와 50%의 Na-규산염을 포함한 시료에서는 자유수의 증발과 이에 따른 흡열이 나타나고 낮은 온도영역은 100% K-규산염과 비슷한 경향을 나타내고 있으나, 200°C 이

상의 구간에서는 전체적으로 점진적이고 완만한 무게감소를 나타내며 이것은 Na-규산염의 경향으로 보여진다.

460°C내의 구조수의 방출로 인한 흡열과 무게손실은 Fig. 6과 같이 100% K-규산염에서만 나타난다. 이는 K⁺ 이온의 결합력이 Li⁺ 이온과 Na²⁺ 이온보다 상대적으로 작기 때문인 것으로 보인다.

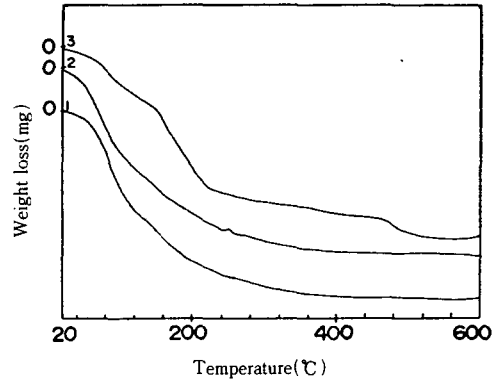


Fig. 7 TGA results for sodium/potassium silicate system
 1) 100% Na-silicate
 2) 50% Na-/50%K-silicate
 3) 100% K-silicate

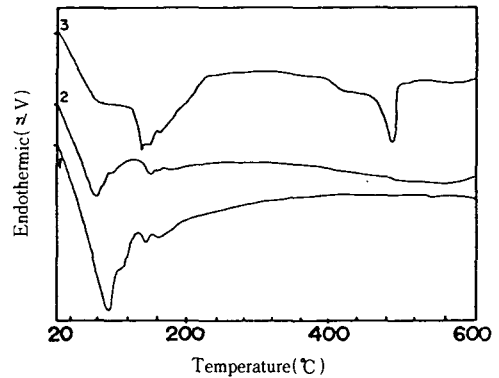


Fig. 8 DTA results for sodium/potassium silicate system
 1) 100% Na-silicate
 2) 50% Na-/50%K-silicate
 3) 100% Na-silicate

4.2. 용해도 실험

Fig. 9에 나타난 가장 중요한 용해도 실험결과는

시료의 몰비율이 높아짐에 따라 무게손실이 눈에 띄게 줄어든다는 점이다. 이는 몰비율의 증가가 다중규산염의 입자크기의 증가, 양이온의 수에 따른 표준전하밀도 감소, 규산염막의 수화와 용해의 추진력 감소 및 입자들 사이의 Si-O-Si 결합확률의 증가를 초래하기 때문인 것으로 보인다.

또한 Fig. 10의 결과는 건조된 알칼리규산염 시료에 Lithium이 첨가되면 용해도를 감소시킬 수 있다는 사실을 알려준다. 이는 Lithium의 강한 이온 결합력에 의한 것으로 보이며, 75%의 K-규산염에 25%의 Li-규산염을 혼합한 시료의 가장 낮은 용해도는 피복제의 내수성에 있어서 상당한 기여를 할

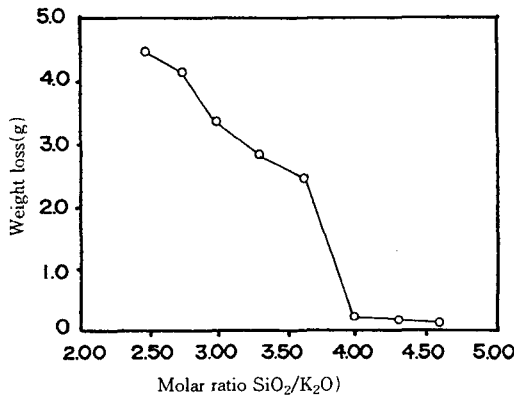


Fig. 9 Solubility plotted against molar ratios(SiO₂/K₂O)

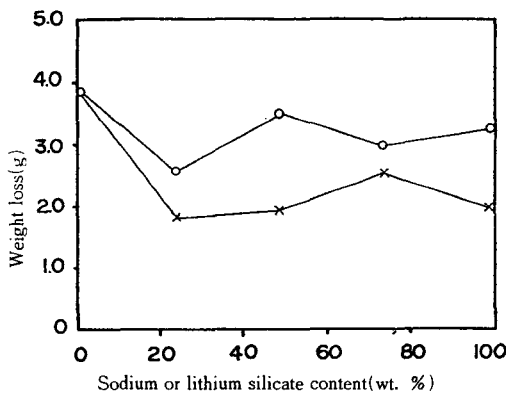


Fig. 10 Solubility versus % cation(Na⁺ or Li⁺) in sodium/potassium silicate or lithium/potassium silicate system
o; Sodium/potassium silicate system
x; Lithium/potassium silicate system

것으로 보인다.

4.3 적외선 분광분석

Fig. 11에서는 5 가지 몰비율의 Potassium-규산염 시료(2.75, 3.00, 3.30, 3.50 및 4.60)들을 500°C로 유지하는 전기로에서 2분동안 포비시켰고, 분석은 파장 1600-500cm⁻¹ 범위에서 한방향으로 적외선을 통과시킴으로서 행하여졌다.

Fig. 11과 12에서 보여주는 바와 같이 모든 시료들은 1100-1000cm⁻¹영역에서 가장 강력하고 넓은 밴드를 나타냈다. 이 밴드는 Si-O-Si의 신축진동에 의한 것이다. 이러한 밴드의 폭은 용해성 규산염 기질속에서 예측되는 불규칙적인 구조를 나타내며 모든 시료들에서 비가교적인 SiO₄기의 진동에 해당하는 밴드인 967cm⁻¹와 연결된다. 규산염구조중에 중합도가 증가함에 따라 SiO₄기의 숫자는 감소하고 SiO₂/K₂O의 몰비율은 증가하며 밴드는 감소하는 유형이 관찰되었다.

몰비율이 2.75, 3.00과 3.30인 시료는 약 620cm⁻¹영역에서도 피크를 나타내었는데 이것은 SiO⁻굽힘 형태¹³⁾에 의한 것이다. 이 피크는 SiO₂/K₂O의 몰비율이 증가함에 따라 약하게 되고 낮은 파장으로 이동한다. 이러한 이동은 몰비율이 4.60인 시료에서 관찰되어지며 이 피크가 600cm⁻¹이하인 범위를 벗어날 때이다. 파장 800cm⁻¹에서 5 가지 시료에 대한 O-Si-O결합의 차이는 없었다.

몰비율이 2.75, 3.00, 3.30과 3.50인 시료에 대한 파장 1440cm⁻¹밴드는 알칼리 규산염 유리¹⁴⁾에서 측정되는 밴드와는 전혀 다르다. 이것은 Sodium ortho-규산염(Na₄SiO₄)¹⁵⁾내에 존재하는 규산염이온(SiO₄⁻²)으로서 날카로운 밴드를 나타낸다. 이 밴드는 몰비율이 2.75인 시료에서 가장 날카롭다.

Fig. 12의 결과는 몰비율이 3.30인 K-규산염 피복에 의한다. 파장 1600-500cm⁻¹ 범위에서는 600과 800°C사이에서 큰 변화를 나타낸다. KHSi₂O₅의 용점은 515°C¹⁶⁾이고 이 온도 이상에서는 포비된 구조에 커다란 수축이 일어난다. 이러한 변화는 시료를 보다 유리같은 상태로 변화시킬 수 있고, 이것은 파장 800cm⁻¹ 밴드의 결정형 규산염에 대해서는 가장 강하며 유리와 같은 Silica에서는 가장 약하게 측정되어진 현상과 일치한다.

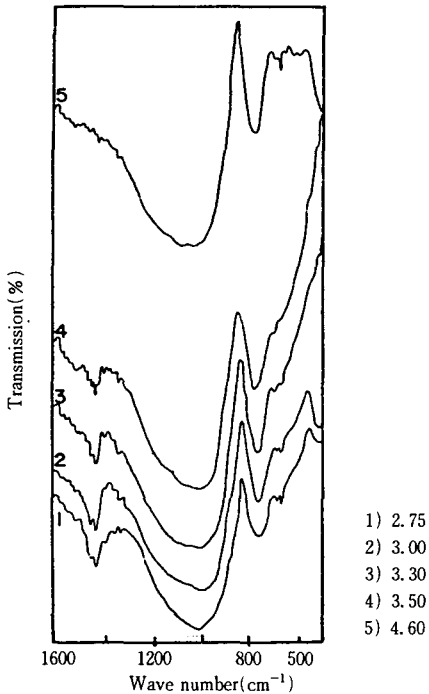


Fig. 11 IR spectroscopy results for various molar ratios($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$) at 500°C for 2 min

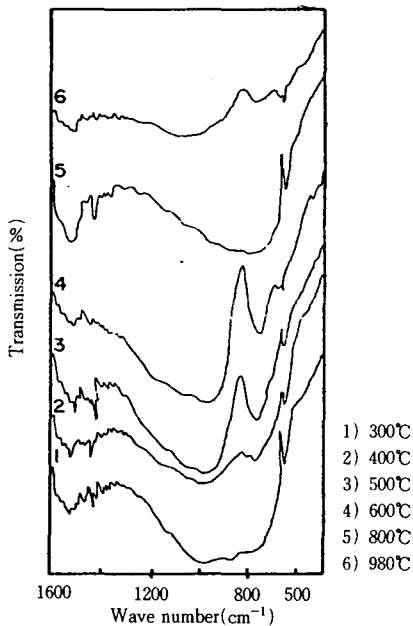


Fig. 12 IR spectroscopy results for 3.30 molar ratios($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$) intumesced at various temperatures for 5 min

4.4 포비도 실험

방호시간은 코팅된 표면 정면이 연소시험장치내에서 화염에 노출될 때 300°C 에 도달한 aluminum 기질의 비노출부분에 대한 시간으로서 정의되며, 피복 두께에 따른 방호시간의 기준에 대한 결과가 Fig. 13에 도시되어 있다. 방호시간은 min/mm(코팅의 두께)로 표준화되어 있다. 포비도는 최종 팽창된 두께를 초기의 코팅두께로 나눈 것이다.

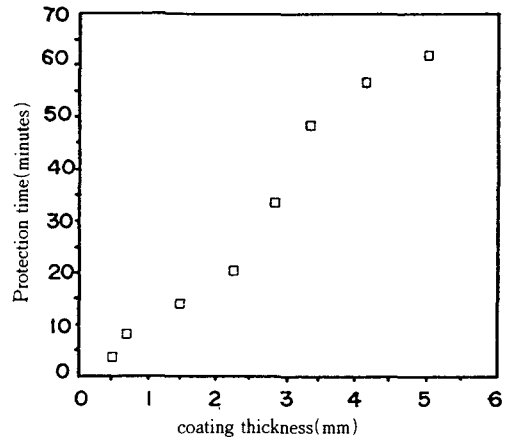


Fig. 13 Coating thickness versus protection times

포비도 실험결과는 Fig. 14에 나타나 있는 것처럼 몰비가 3.30일때 가장 높고, 몰비가 증가함에 따라 줄어든다. 이는 기질내에 이온적으로 결합된 물의 양이 감소하기 때문에 팽창의 추진력인 수증기의 방출이 감소되는 것에도 기인된다. 3.00이하의 몰비에서는 적절한 팽창구조를 만들기에는 sili-

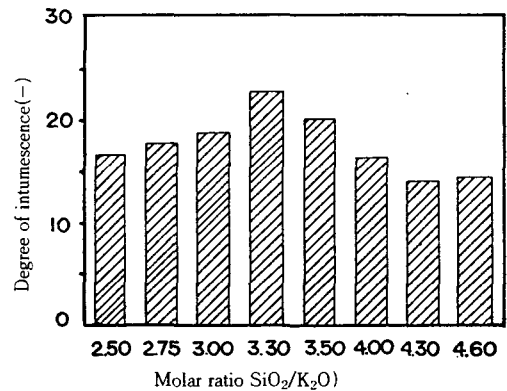


Fig. 14 Degree of intumescence plotted against molar ratios($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$)

ca의 함량이 부족하기 때문으로 분석된다.

Fig. 15과 16은 규산염에 첨가된 알칼리 양이온의 종류에 따른 영향을 나타낸 것으로 lithium이 첨가되면 포비도가 줄어드는 경향을 나타낸다. 이것은 lithium의 강한 결합력에 의한 것으로 다른 모든 실험결과와 동일하다. 그러나 sodium의 함량이 포비에 미치는 영향은 결합력의 강도순과는 거리가 있는 것으로 보인다.

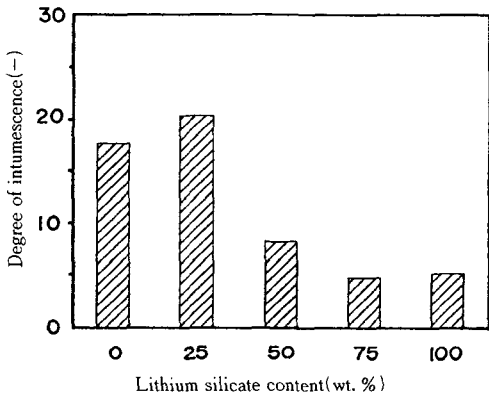


Fig. 15 Degree of intumescence versus % Li⁺ in lithium/potassium silicate system

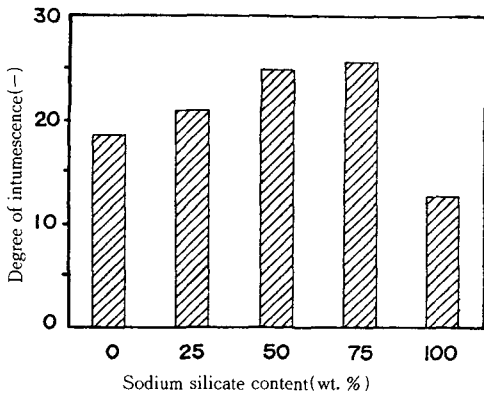


Fig. 16 Degree of intumescence versus % Na⁺ in sodium/potassium silicate system

5. 결 론

알칼리규산염 피복제들의 내화도를 향상시키기 위하여 Lithium-, Sodium-, Potassium-규산염들의 몰비율 변화에 따른 영향과 혼합조성에 대한 열

분석, 용해도, 결정구조 및 포비도 등에 관한 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 높은 몰비율의 K-규산염 시료는 팽창에 대한 저항으로 작용하는 반면에 낮은 몰비율의 시료들은 자유롭게 팽창한다. 이것은 시료중에 포함된 수분의 양과 구조물의 강도가 포비도에 큰 영향을 미치기 때문이다.
- 2) 알칼리 규산염에 Li-규산염이 첨가되면 용해도는 감소하며 이것은 lithium의 강한 이온 결합력에 기인한다.
- 3) 포비도는 K-silicate > Na-silicate > Li-silicate 순에 따르고 양이온의 반경이 작을수록 포비도는 작다. 그리고 이러한 규산염이 단독으로 사용될 때보다 두종류를 혼합했을 때 높은 포비도를 나타낸다. 특히 Sodium/Potassium계에서 Sodium 75%일 때가 가장 높은 포비도를 나타내었다.

본 연구는 1992년도 산학협동재단의 학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) E.M. Bulewicz, A. Pelc, R. Kozlowski and A. Miciukiewicz, Fire Mater., Vol.9, p.171, 1985.
- 2) D. Barby, J.A.R. Griffiths and D. Pawson, The modern inorganic chemicals industry, edited by R. Thompson, chemical society, p.320, 1977.
- 3) R. Iler, The chemistry of silica, John Wiley & Sons, Inc., 1977.
- 4) 素木洋一, 釉薬과 그 재료, 김 박운 역, 대광서림, pp.137~147, 1980.
- 5) Harold Rawson, 유리물성과 응용, 김 철영 역, 대광문화사, pp.16~39, 1991.
- 6) R.K. Harris, C.T.G. Knight and W. Hull, Nature of species present in an aqueous solution of potassium silicate, J. Amer. Chem. Soc., Vol. 103, pp.1577~1578, 1981.
- 7) ASTM(American Society for Testing and Materials) E119-83, pp.349~375, 1983.

- 8) A. E. Vanarkel, *Molecules and crystals in inorganic chemistry*, Butterworths, 1949.
 - 9) G. J. Young and T. P. Bursh, Immersion calorimetry studies of the interaction of water with silica surfaces, *J. Coll. Sci.*, Vol. 15, pp. 361~369, 1960.
 - 10) R. S. McDonald, Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, Vol. 62, pp. 1168~1178, 1958.
 - 11) A. Blazek, *Thermal analysis*, Van Nostrand Reinhold, p. 200, 1973.
 - 12) C. Duval, *Inorganic thermogravimetric analysis*, 2nd edn., Elsevier, p. 262, 1963.
 - 13) I. Simon, *Modern aspects of the vitreous state*, Butterworths, p. 120, 1960.
 - 14) R. Hanna and G. J. Su, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 47, p. 597, 1964.
 - 15) G. Su, N. F. Borrelli and A. R. Miller, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 3, p. 167, 1962.
 - 16) *CRC Handbook of chemistry and physics*, 68th edn., CRC Boca, Raton, Florida, 1987.
-