



دکتر اکبر اسحاقی، نویسنده‌ی
اول مقاله، دانشگاه صنعتی مالک
اشتر

ساخت شیشه آبگریز

اکبر اسحاقی*، عباسعلی آقائی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

چکیده: در این تحقیق سطح شیشه فلوت با استفاده از فرایند اچ شیمیایی آب‌دوست شده و سپس فرایند اصلاح‌سازی سطح شیشه فلوت اچ شده به منظور ایجاد خاصیت آب‌گریزی انجام شد. تاثیر فرایند اچ شیمیایی و اصلاح‌سازی سطح روی میزان عبور و بازتاب، مورفولوژی و زاویه ترشوندگی سطح شیشه به ترتیب توسط آنالیزهای طیف‌سنجی نوری مرئی-فرابنفش، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب با سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج طیف‌سنجی نوری مشخص نمود که متوسط میزان عبور شیشه اچ شده نسبت به شیشه خام در محدوده طول‌موجی nm ۷۶۰-۳۸۰، ۱/۷ درصد افزایش می‌یابد. همچنین نتایج طیف‌سنجی نوری اثبات نمود که میزان بازتاب آینه‌ای شیشه اچ شده و شیشه اچ/اصلاح‌سازی شده در مقایسه با شیشه خام به طور متوسط در محدوده طول‌موجی nm ۷۶۰-۳۸۰ به ترتیب ۵/۲ درصد و ۶/۴ درصد کاهش می‌یابد. نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که اعمال فرایند اچ شیمیایی روی سطح شیشه باعث ایجاد زبری نانومقیاس می‌شود. همچنین نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب، ایجاد خاصیت آب‌دوستی و آب‌گریزی را به ترتیب بعد از فرایند اچ شیمیایی و اصلاح‌سازی سطحی نشان داد.

کلمات کلیدی: شیشه فلوت، خاصیت آب‌دوستی، خاصیت آب‌گریزی، اچ شیمیایی.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، ترشوندگی سطوح جامد به دلیل اهمیت تجاری و صنعتی به طور قابل توجهی توسط محققین مورد ارزیابی قرار گرفته است. تغییر میزان ترشوندگی سطح موجب ایجاد خواص آب‌دوستی و یا آب‌گریزی روی سطوح می‌گردد [۱]. سطوح آب‌دوست در مواردی مثل خودتمیزشوندگی، تصفیه هوا، تصفیه آب، پوشش‌های ضدباکتری، حسگرهای گازی و سلول‌های خورشیدی کاربرد دارد [۲-۸]. در حالی که سطوح آب‌گریز کاربردهایی مثل خودتمیزشوندگی، ضدخوردگی، استفاده در پیل سوختی، صنایع کاشی‌سازی و کاربردهای پزشکی را ایجاد می‌نماید [۹-۱۱]. دو رویکرد مختلف مرسوم برای ساخت سطوح فوق‌آبدوست مصنوعی وجود دارد که شامل ایجاد سطوح فوق‌آبدوست ناشی از تابش نور که به وسیله مواد حساس به نور ایجاد می‌شوند و ایجاد سطوح فوق‌آبدوست ناشی از بافت سطحی می‌شود [۱۲]. مکانیزم در سطوح فوق‌آبدوست ناشی از تابش نور به این صورت است که نور فرابنفش به سطوح برخی از نیمه هادی‌ها از جمله دی‌اکسید تیتانیوم تابش نموده و جفت الکترون-حفره تشکیل می‌شود که در اثر واکنش با سطح خاصیت فوق‌آبدوستی را ایجاد می‌کند. وانگ و همکاران در سال ۱۹۹۷ برای اولین بار گزارش کردند که زاویه تماس در سطح دی‌اکسید تیتانیوم بعد از قرارگیری در معرض تابش نور فرابنفش به صفر کاهش می‌یابد [۱۳ و ۱۴]. اگرچه موادی با این خاصیت برای ایجاد سطوح فوق‌آبدوست قابل اعتماد می‌باشند اما باید اشاره کرد که توانایی فوق‌آبدوستی این سطوح با قرار گرفتن در مکان‌های تاریک برای مدت زمان مشخص، از بین خواهد رفت و اینکه موادی با این خاصیت محدود می‌باشند [۱۲ و ۱۳]. اصلاح مورفولوژی سطح یکی دیگر از راه‌هایی است که توجه به پیشنهاد ونزل، ترشوندگی سطح‌هایی که دارای زاویه تماس تعادلی کمتر از ۹۰ درجه می‌باشند می‌تواند از طریق اصلاح بافت سطحی که شامل افزایش زبری و ایجاد تخلخل می‌باشد،

افزایش یابد [۱۴]. ایجاد زبری و ایجاد تخلخل در سطح موجب افزایش انرژی ویژه سطحی از طریق افزایش مساحت سطح ویژه می‌گردد. افزایش مساحت سطح ویژه در یک سطح ذاتاً آب‌دوست و سپس اصلاح‌سازی آن با ماده‌ای با انرژی سطحی کم می‌تواند موجب تشکیل سطحی آب‌گریز شود. یکی از روش‌های افزایش مساحت سطح ویژه اعمال پوششی زبر روی سطح مورد نظر می‌باشد [۱۵ و ۱۶]. اسحاقی و همکاران در سال ۲۰۱۹ با اعمال پوششی کامپوزیتی حاوی ذرات نانو و میکرو توانستند زبری سطح را افزایش داده و سپس با اصلاح‌سازی سطح به خاصیت آب‌گریزی دست یابند [۱۷]. یکی دیگر از روش‌های افزایش مساحت سطح ویژه اعمال فرایند اچ شیمیایی در سطح می‌باشد. فوجیما و همکاران در تحقیقی با اعمال فرایند اچ شیمیایی توانستند ساختار سلسه مراتبی نانومتخلخل روی سطح شیشه اعمال نموده و خاصی فوق‌آب‌دوستی را در سطح شیشه دریافت نمایند [۱۸]. در این تحقیق سطح شیشه فلوت توسط فرایند اچ شیمیایی زبر شد و سپس فرایند اصلاح‌سازی سطح با اعمال محلول PFTS به روش سل‌ژل غوطه‌وری با هدف دستیابی به خاصیت آب‌گریزی صورت گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

سدیم بی‌کربنات (شرکت مرک) و آب مقطر فوق دیونیزه (شرکت کوثر) به منظور تهیه محلول اچ خریداری شدند. شیشه فلوت (شرکت کاوه) به منظور استفاده به عنوان نمونه با ابعاد $10 \times 4 \times 3 \text{ cm}^3$ برش داده شد. از پرفلئوراکتیل تری کلرو سیلان با خلوص ۹۷ درصد (شرکت سیگما-آلدریج) و تلون با خلوص بیش از ۹۹/۹ درصد (شرکت مرک) برای ساخت محلول اصلاح‌ساز استفاده شد.

۲-۲- فرایند آماده‌سازی سطح و اچ شیمیایی

از محلول یک مولار جوش شیرین (سدیم بی‌کربنات) در آب مقطر به عنوان محلول اچ استفاده شد. لذا مقدار ۲۱ گرم سدیم بی‌کربنات در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر (درون یک بشر ۲۵۰ سی‌سی) تحت همزدن شدید به مدت ۱۵ دقیقه حل شد. در ابتدا شستشوی نمونه‌های برش خورده شیشه فلوت با آب مقطر و مایع شستشو به صورت دستی انجام شد. سپس نمونه‌های شیشه فلوت برای مدت ۲۴ درون محلول اچ در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با آب مقطر تمیز شده و سپس در آب مقطر قرار داده شده و به مدت ۱۰ دقیقه آلتراسونیک شدند. در ادامه شستشوی مجدد با آب مقطر صورت گرفته و با خشک کن خشک شدند. ۱۰ دقیقه در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

۲-۳- فرایند اصلاح‌سازی

برای ساخت محلول ۰/۲ درصد حجمی PFTS در تلون، ابتدا مقدار ۰/۲ میلی‌لیتر از PFTS را به صورت قطره قطره به ۱۰۰ میلی‌لیتر تلون در حال هم خوردن اضافه شد. سپس اجازه داده شد که به مدت نیم ساعت همزده شود. پس از ساخت محلول اصلاح‌سازی سطح با غوطه‌وری نمونه در محلول به کمک دستگاه سل-ژل غوطه‌وری صورت گرفت. شرایط غوطه‌وری از جمله سرعت ورود نمونه در محلول، سرعت خروج نمونه از محلول و زمان توقف به ترتیب برابر با ۳ mm/s، ۳ mm/s و ۳۰ s تنظیم شد. پس از اعمال اصلاح‌ساز نمونه‌ها درون آون با دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت یک ساعت قرار گرفتند. نرخ افزایش دما ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تنظیم شده و پس از حرارت‌دهی نمونه‌ها درون آون سرد شدند.

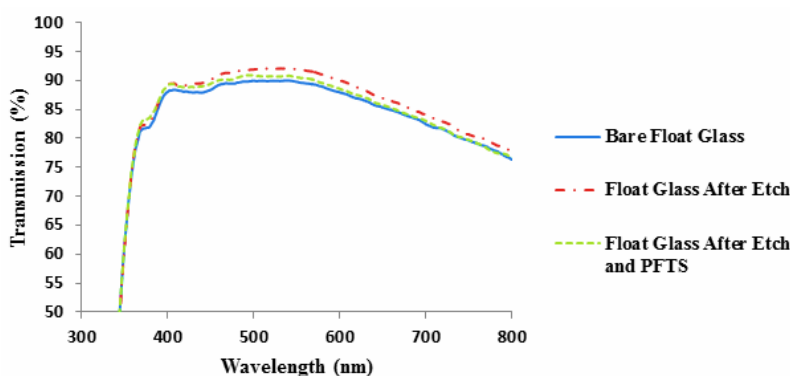
۲-۴- روش مشخصه‌یابی

بررسی مورفولوژی سطح با استفاده از تصویر برداری از سطح و سطح مقطع نمونه اچ شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ۱۰ (FE-SEM, Hitachi S4160, cold field emission, voltage 15 kV) صورت گرفت. طیف عبور و بازتاب شیشه فلوت خام، شیشه فلوت اچ شده و شیشه فلوت اچ و اصلاح شده به وسیله طیف‌سنج مادون قرمز-مرئی-فرابنفش (Shimadzu UV-3100) به دست آمد. طیف‌سنجی عبور در محدوده طول موجی ۸۰۰-۳۰۰ nm و طیف‌سنجی بازتاب در محدوده طول موجی ۸۰۰-۲۰۰ nm صورت گرفت. با هدف اندازه‌گیری زاویه تماس، ابتدا قطره آبی با حجم ۲۰ میکرولیتر توسط سرنگ بر

سطح نمونه قرار گرفت و سپس تصویربرداری به کمک دوربین دیجیتالی Dino-lite AD-413ZT ساخت کشور تایوان با بزرگنمایی حداکثر ۵۰ برابر انجام شد و در نهایت با استفاده از نرم افزار Dino Capture زاویه تماس اندازه گیری شد. اندازه گیری زاویه تماس قطره آب از سه نقطه مختلف صورت گرفت و متوسط آن گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

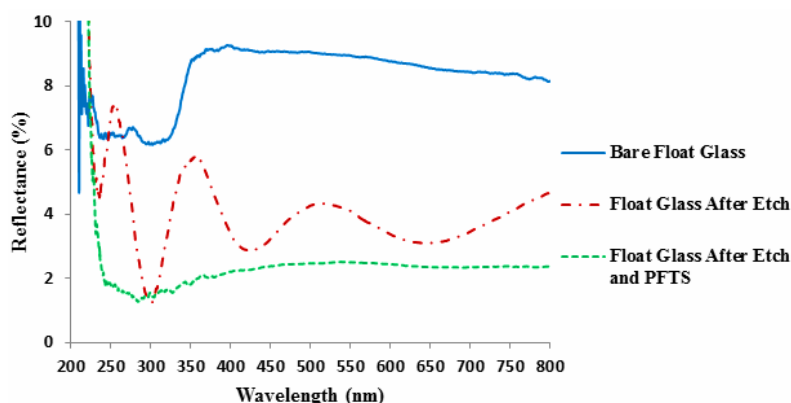
طیف عبور شیشه فلوت خام، شیشه فلوت اچ شده و شیشه فلوت اچ/اصلاح سازی شده در محدوده طول موجی ۳۰۰-۸۰۰ nm در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱- میزان عبور شیشه فلوت خام، شیشه فلوت اچ شده و شیشه فلوت اچ/اصلاح سازی شده در محدوده طول موجی ۳۰۰-۸۰۰ nm. نتایج طیفسنجی مرئی-فرابنفش نشان داد که عبور شیشه فلوت در ناحیه مرئی (۳۸۰-۷۶۰ nm) بعد از اچ به طور متوسط از مقدار ۸۶/۲ درصد به مقدار ۸۷/۹ درصد افزایش یافته است. این درحالی است که افزایش متوسط عبور در ناحیه مرئی برای شیشه فلوت اچ /اصلاح سازی شده نسبت به شیشه فلوت خام ناچیز بوده و از مقدار ۸۶/۲ درصد به مقدار ۸۶/۸ درصد می باشد. میزان عبور برای شیشه فلوت خام، شیشه فلوت اچ شده و شیشه فلوت اچ/اصلاح سازی شده در طول موج ۵۵۰ nm (مرکز ناحیه مرئی) به ترتیب برابر با ۸۹/۸، ۹۱/۹ و ۹۰/۶ درصد به دست آمده است. نتایج نشان داد که فرایند اچ شیمیایی می تواند میزان عبور شیشه فلوت خام را در ناحیه مرئی افزایش دهد که علت آن را می توان به تشکیل برآمدگی های نانومتری تا میکرومتری موجود در سطح قطعه نسبت داد که باعث به وجود آمدن عبور پراکنده شده است. طیف بازتاب شیشه فلوت خام، شیشه فلوت اچ شده و شیشه فلوت اچ/اصلاح سازی شده در محدوده طول موجی ۳۰۰-۸۰۰ nm در شکل ۱ آمده است.

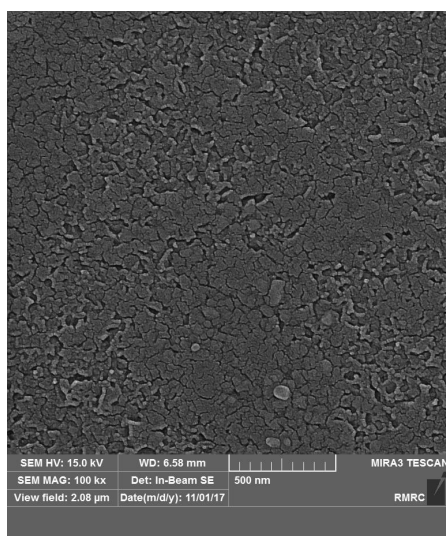
همان طور که در شکل ۲ می توان مشاهده نمود میزان بازتاب شیشه اچ شده و شیشه اچ/اصلاح سازی شده نسبت به شیشه فلوت خام کاهش یافته است. این کاهش برای شیشه فلوت خام در مقایسه با شیشه اچ شده به طور متوسط در محدوده طول موجی ۳۸۰-۷۶۰ nm (محدوده مرئی) از مقدار ۸/۸ درصد به مقدار ۳/۶ درصد محاسبه شد. همچنین این کاهش برای شیشه فلوت خام نسبت به شیشه اچ/اصلاح سازی شده به طور متوسط در محدوده طول موجی ۳۸۰-۷۶۰ nm (محدوده مرئی) از مقدار ۸/۸ درصد به مقدار ۲/۴ درصد می باشد. کاهش میزان بازتاب را می توان به علت تشکیل برآمدگی های نانومتری تا میکرومتری در سطح قطعه و لذا تبدیل بخشی از بازتاب آینه ای مربوط به شیشه فلوت به بازتاب پراکنده نسبت داد. در حقیقت افزایش زبری در سطح موجب افزایش پراکنده گوی نور شده است.

تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی به صورت مایل از سطح شیشه اچ شده در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی به صورت مایل از سطح شیشه اچ شده وجود برآمدگی هایی با پراکنده گوی مناسب و توزیع اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر تا حدود ۵۰۰ نانومتر را نشان می دهد. در حقیقت با اعمال فرایند اچ شیمیایی برآمدگی ها ایجاد شده است. این نکته قابل توجه است که تعداد و اندازه برآمدگی ها با تغییر دمای اچ، زمان اچ و غلظت محلول تغییر خواهد کرد. اندازه برآمدگی ها و تعداد آن ها پارامتری است که روی مورفولوژی سطح، مساحت سطح ویژه و لذا انرژی سطحی موثر بوده و می تواند تاثیر مستقیمی بر میزان عبور، بازتاب و زاویه ترشوندگی بگذارد.

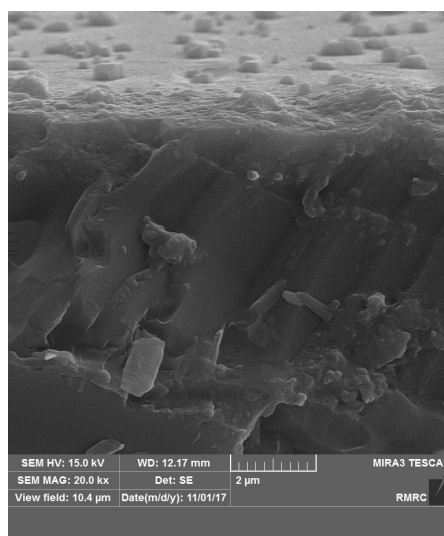


شکل ۲- میزان بازتاب شیشه فلوت خام، شیشه فلوت اچ شده و شیشه فلوت اچ/اصلاح‌سازی شده در محدوده طول موجی ۲۰۰-۸۰۰ nm.

افزایش دمای اچ، زمان اچ و غلظت محلول اچ می‌تواند افزایش تعداد و اندازه برآمدگی‌ها را به همراه داشته باشد تا جایی که این برآمدگی‌ها به هم پیوسته و یک مورفولوژی کرم مانند را ایجاد نمایند. در حالت شدیدتر این برآمدگی‌ها به هم پیوسته تخلخل‌های سطحی را به وجود می‌آورد. لذا اندازه و عمق تخلخل‌ها نیز به دمای اچ، زمان اچ و غلظت محلول اچ مرتبط می‌شود. در شکل ۴ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسل میدانی از سطح شیشه اچ شده نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، در مکان‌هایی مورفولوژی کرم مانند و در نقاطی حتی تخلخل ایجاد شده است. اندازه برآمدگی‌ها از جمله پارامترهای موثر بر میزان عبور و بازتاب نمونه می‌باشند. در حقیقت تشکیل پستی و بلندی‌های بزرگتر از طول موج نور تابیده می‌تواند سطح را در اصطلاح از حالت صاف اپتیکی خارج کرده و در عمل پراکنش نور را افزایش دهد.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسل میدانی از سطح شیشه اچ شده.

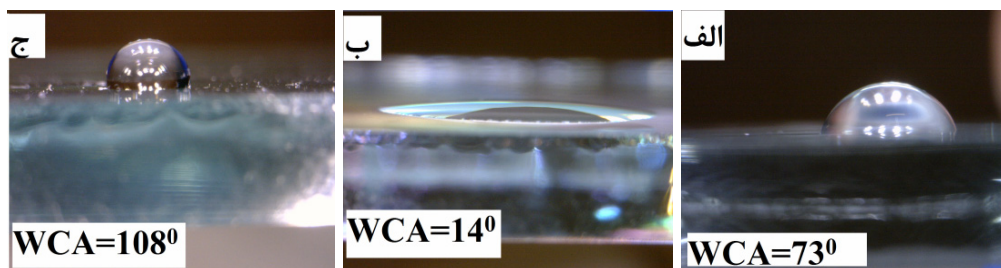


شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسل میدانی به صورت مایل از سطح شیشه اچ شده.

زاویه تماس قطره آب روی شیشه فلوت خام، شیشه فلوت اچ شده و شیشه فلوت اچ/اصلاح‌سازی شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، زاویه تماس قطره آب برای شیشه فلوت خام برابر ۷۳ درجه به دست آمد. فرایند اچ شیمیایی توانست زاویه تماس قطره آب روی سطح شیشه فلوت را تا میزان ۱۴ درجه کاهش دهد و خاصیت آبدوستی در سطح ایجاد نماید. دستیابی به این خاصیت از طریق اصلاح مورفولوژی سطح حاصل شد. مطابق با معادله ونزل، افزایش زبری سطحی میکرو مقیاس در یک سطح ذاتاً آب‌دوست موجب افزایش خاصیت آبدوستی می‌گردد که علت آن افزایش مساحت سطح ذاتی می‌باشد [۲۰].

نویسندگان معتقد می‌باشند در شرایط بهبود پارامترهای اچ شیمیایی از جمله افزایش دمای اچ می‌توان به مورفولوژی سطحی

ایدهال دست یافت و سطحی با زاویه تماس قطره آب کمتر از ۵ درجه یعنی سطحی فوق‌آب‌دوست ایجاد نمود. همچنین در شکل ۵ مشخص است که زاویه تماس قطره آب برای سطح شیشه فلوت اچ/ اصلاح‌سازی شده تا میزان ۱۰۸ درجه افزایش یافته و لذا سطحی آب‌گریز بوجود آمده است. این آب‌گریزی ناشی از اصلاح سطح با محلول PFTS می‌باشد که می‌تواند گروه‌های CF را در سطح تشکیل دهد. این گروه‌ها به دلیل انرژی سطحی پایین طبق بیان ونزل می‌توانند پس از جایگزینی با گروه‌های OH باعث گذار سطح از حالت آب‌دوستی به حالت آب‌گریزی گردند [۱۹]. در صورتی که در مرحله اچ شیمیایی به سطح فوق‌آب‌دوست دست یافته شود می‌توان انتظار داشت که با اصلاح‌سازی سطح به فوق‌آب‌گریزی نیز دست یافت.



شکل ۵- زاویه تماس قطره آب روی الف) شیشه فلوت، ب) شیشه اچ شده و ج) شیشه اچ/اصلاح‌سازی شده.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق روشی آسان و موثر برای رسیدن به سطوحی آب‌دوست و آب‌گریز ارائه شد. نتایج طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نشان داد که عبور شیشه فلوت در ناحیه مرئی (۳۸۰-۷۶۰ nm) بعد از اچ و بعد از اچ شیمیایی/اصلاح‌سازی به ترتیب به طور متوسط ۱/۷ درصد و ۰/۶ درصد افزایش یافته است. نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که فرایند اچ شیمیایی می‌تواند برآمدگی‌هایی با ابعاد نانومتری تا میکرومتری با توزیع نسبتاً یکنواخت در سطح شیشه فلوت ایجاد نماید. فرایند اچ شیمیایی سطحی آب‌دوست با زاویه تماس قطره آب ۱۴ درجه و فرایند اچ شیمیایی/اصلاح‌سازی با PFTS سطحی آب‌گریز با زاویه تماس قطره آب برابر با ۱۰۸ درجه حاصل نمود.

مراجع

- [1] W. C. Xu, J. Z. Shi, D. L. Li, G. R. Cao, M. K. Feng & K. T. Wang, Application of surface modification in hydrophobic and oleophobic materials research, *Materials Research Innovations*, 19(2015) 207-210.
- [2] A. H. Amar, Development of a simple dip coating method for immobilization of TiO₂ onto solid supports using direct TiO₂ powder, Ph.D Thesis, Universiti Sains Malaysia, Malaysia, 2007.
- [3] D. Jiang, Studies of photocatalytic processes at nanoporous TiO₂ film electrodes by photoelectrochemical techniques and development of a novel methodology for rapid determination of chemical oxygen demand, Ph.D Thesis, School of environmental and applied sciences, Griffith University, Australia, 2004.
- [4] J. Chen and C.S. Poon, Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications, *Building and Environment* 44 (2009) 1899-1906.
- [5] N. Thillai Sivakumar, Application of semiconductor nanomaterials in catalysis and medical sciences, A scientific document submitted to national center for catalysis research Indian institute of technology, India, 2009.
- [6] S. Gelover, L. A. Gomez, K. Reyes and M. Teresa Leal, A Practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight, *Water Research* 40(2006)3274-3280.
- [7] M. H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J. S. Huh, N. Yamazoe and K. Shimano, Detection of organic gases using TiO₂ nonotube-based gas sensors, *Procedia Chemistry* 1(2009)192-195.
- [8] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology* 1 (2000) 1-21.
- [9] Y. Yin and C. Wang: 'Water-repellent functional coatings through hybrid SiO₂/HTEOS/CPTS sol on the surfaces of cellulose fibers', *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, 2013, 417, 120-125.
- [10] H. J. Lee and S. Michielsen: 'Llotu-effect: superhydrophobicity', *J. Text. Inst.*, 2006, 97, 455-462.
- [11] R. A. Hayn, J. R. Owens, S. A. Boyer, R. S. McDonald and H. J. Lee: 'Preparation of highly hydrophobic and oleophobic textile surfaces using microwave-promoted silane coupling', *J. Mater. Sci.*, 46(2011)2503-2509.

- [12] J. Zhang and S. J. Severtson, Fabrication and use of artificial superhydrophilic surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology* 28(2014)751-768.
- [13] L. Zhang, N. Zhao and J. Xu, Fabrication and application of superhydrophilic surfaces: a review, *Journal of Adhesion Science and Technology* 28(2014)769-790.
- [14] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surface, *Advanced Materials*, 10(1998)135-138.
- [15] A. V. Rao, S. S. Lathe, D. Y. Nadargi, H. Hirashima, V. Ganesan, Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method, *J. Col. Int. Sci.* 332(2009)484-490.
- [16] T. Fei, H. Chen, J. Lin, Transparent superhydrophobic films possessing high thermal stability and improved moisture resistance from the deposition of MTMS-based aerogels, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 443(2014)255-264.
- [17] Akbar Eshaghi, Abbas Ali Aghaei, Transparent hydrophobic micro-nano silica-silica nano-composite thin film with environmental durability, *Materials Chemistry and Physics* (2019), doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.029.
- [18] T. Fujima, E. Futakuchi, T. Tomita, Y. Orai, and T. Sunaoshi, Hierarchical Nanoporous Glass with Antireflectivity and Superhydrophilicity by One-Pot Etching, *Langmuir*, 30(2014)14494-14497.
- [۱۹] منیعی م، اسحاقی، ا. آقائی، ع. لایه‌نشانی و ارزیابی خواص آنتی‌بایو و آبگریزی لایه نازک نانوکامپوزیتی MgF_2-SiO_2 ، مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۸.
- [20] Wenzel, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem.*, 26(1936)988-994.