

탈편광 광도법에 의한 나이론 66의 결정화 속도에 관한 연구

김학길 · 김성철* · 김영하** · 김은영**

동양나이론 중앙기술연구소

*한국과학기술원 화학공학과

**한국과학기술원 화공 · 고분자 연구부

(1982년 4월 8일 접수)

A Study on the Crystallization Kinetics of Nylon 66 by the Depolarized Light Intensity Method

Hak Kil Kim, Sung Chul Kim*, Young Ha Kim**, Un Young Kim**

Central Research Lab., Tongyang Nylon Co., Ltd.

**Chemical Engineering Dept., Korea Advanced Inst. of Sci. & Tech.*

**Chemical Engineering & Polymer Research Div., Korea Advanced
Inst. of Sci. & Tech.*

(Received April 8, 1982)

要約: 탈편광 광도법에 의해 나이론 66의 등온 결정화 속도를 측정하여, 결정화 온도, 분자량, 기핵제 등의 결정화 속도에 미치는 영향을 검토하였다. 헥사메틸렌디아민과 아디프산으로부터 중합된 나이론 66과 Leona 1300S(일본 Asahi사 제품)를 시료로 사용하였으며, 기핵제로는 페닐프스핀산염을 사용하였다. 개미산 용액으로부터 film을 제조하여 이를 결정화 속도 측정에 사용하였다. 얻어진 결과는 Avrami equation을 이용하여 해석하였으며, 그 결과는 다음과 같다. 결정화 온도 범위 232~243°C에서 총괄 결정화 속도 $t_{1/2}^{-1}$ 은 0.0435에서 0.0125의 값을 취하고, Avrami지수 n 은 약 3~4이었다. 수평균 분자량이 16,500에서 15,500으로 감소할 때, 총괄 결정화 속도 $t_{1/2}^{-1}$ 은 0.0164에서 0.0204로 증가하였다. 이 총괄 결정화 속도 값은 상업화된 사출 성형 규격의 나이론 66인 Leona 1300S에 견줄만한 값이었다. 1wt% 페닐프스핀산염이 존재할 때 총괄 결정화 속도는 0.0172에서 0.0278로 증가하였으며 Avrami지수는 11.8에서 3으로 감소하였다.

ABSTRACT: The crystallization kinetics of Nylon 66 were studied by the depolarized light intensity method. The effects of crystallization temperature, molecular weight, and sodium phenylphosphinate (as a nucleating agent) concentration on the rate of crystallization were evaluated. Avrami equation was used for the determination of the overall rate of crystallization, $t_{1/2}^{-1}$. In the temperature range of 232-243°C, the overall rate

탈편광 광도법에 의한 나이론 66의 결정화 속도에 관한 연구

of crystallization, $t_{1/2}^{-1}$ varied from 0.0435 to 0.0125, and Avrami exponent, n were about 3-4. The overall rate of crystallization varied from 0.0164 to 0.0204 as the number average molecular weight decreases from 16,500 to 15,500. This overall rate of crystallization was comparable to a commercial injection molding grade Nylon 66, Leona 1300S. The overall rate of crystallization varied from 0.0172 to 0.0278 in the presence of 1wt% sodium phenylphosphinate as a nucleating agent. The Avrami exponent, n varied from 11.8 to 3 in the presence of 1wt% sodium phenylphosphinate.

1. 서 론

고분자의 morphology는 결정화 조건에 의해 지배되므로, 결정성 고분자 제의 물성 및 거동을 정확히 이해하기 위해서는 상변환 mechanism에 관한 정보를 필요로 하며, 이 정보는 주로 결정화 kinetics의 연구에서 얻어질 수 있다.

총괄 결정화 속도는 실험 data를 결정 성장의 미세 모델에 상관시키는 데 매우 중요하며, 과냉각된 액체의 총괄 결정화 속도는 임계 크기 이상의 nuclei의 형성 속도와 형성된 nuclei의 최종 결정 집합체로의 성장 속도의 두 요인에 의해 결정된다.

결정화 속도를 연구하는 통상의 방법은 고분자 시료를 용융 상태에서부터 측정온도까지 재빨리 냉각시켜 일정 온도에서 결정화도를 측정하는 등온 결정화이다.

결정화가 일어날 때, 구정을 형성하여 편광 현미경 하에서 관찰이 가능할 때 nuclei의 형성 속도와 구정으로의 성장 속도($\mu\text{m}/\text{min}$)를 동시에 측정할 수 있다. 이 측정법은 구정이 성장하면서 곧 서로 이웃한 구정과 접촉하게 되므로 결정화 초기 단계에 국한된다.

기핵과 결정 성장이 독립적으로 연구될 수 없을 때, 무정형 상의 결정 상으로의 총괄 변환을 결정화도를 측정할 수 있는 방법을 이용하여 측정할 수 있으며, 대표적인 것으로 dilatometric method와 depolarized light intensity(DLI) method(탈편광 광도법)가 있고, 특히 Nylon과 같이 결정화 속도가 매우 빠른 경우에는 DLI method가 적합하다.¹⁻¹²

본 연구에서는 편광 투과광을 사용하여 연속 측정이 가능한 탈편광 광도법에 의해 Nylon 66의

결정화 속도를 측정하여, 결정화 온도, 분자량, 기핵제 등의 결정화 속도에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 재 료

본 연구에 사용된 Nylon 66은 Leona 1300S(일본 Asahi사제품)와 한국 과학 기술원 합성 수지 연구실에서 합성된 수지들이었다. Sodium phenylphosphinate는 등 당량의 phenylphosphonous acid (Tokyo kasei사제품)와 sodium hydroxide (Wako pure chemical사제품)로부터 합성되어, NMR에 의해 확인되었으며, 기핵제로 사용되었다.

2-2. 시편의 제조

Nylon 66을 개미산(Hayashi pure chemical 사제품)에 용해시켜 20wt% 용액을 얻었다. 이 용액으로부터 doctor knife(Gardner Instrument)를 이용 유리판위에서 5 mil film을 casting하였다. 이 film을 90~100°C, 30mmHg 진공 하의 진공 오븐(Telco.)에서 건조시켰으며, desiccator에 넣어 보관하였다.

용매(개미산)의 cast film의 상대점도에 대한 영향은 Nylon 66의 상대점도와 Nylon 66 cast film의 상대 점도를 비교할 때 무시할만 하였다. 개미산은 sodium phenylphosphinate와 반응하지 않음을 NMR에 의해 확인하였다.

사용된 시료들은 Table I. 에서 보는 바와 같다. 97% H_2SO_4 에서 1wt%용액의 상대 점도는 25°C에서 JIS K6810에 따라 측정되었으며, Nylon 66의 수평균 분자량의 척도로서 사용되었다. 97% H_2SO_4 에서 1wt%용액의 상대 점도와 수

Table I. Samples used for the crystallization kinetics

Sample No	Polymer	Nucleating Agent	Relative Viscosity*	$\bar{M}_n$
1.	Leona 1300S	—	2.74	16,200
2.	KAIST #1	—	2.77	16,500
3.	KAIST #2	—	2.75	16,300
4.	KAIST #3	—	2.66	15,500
5.	KAIST #2	0.25wt%spp**	2.75	16,300
6.	KAIST #2	0.5 wt%spp	2.75	16,300
7.	KAIST #2	1.0 wt%spp	2.75	16,300

* ; relative viscosity of 1wt% solution in 97% H_2SO_4 at 25°C

** ; sodium phenylphosphinate

평균 분자량의 관계는 문헌¹³ 및 H_2SO_4 의 purity에 따른 상대 점도의 보정 실험으로부터 구하였으며, Fig.1.에서 보는 바와 같다.

2-3. 실험

본 실험에서 사용된 장치는 Teuro et al.¹⁴에 의해 설명된 것과 유사하며, Fig.2.에서 보는바

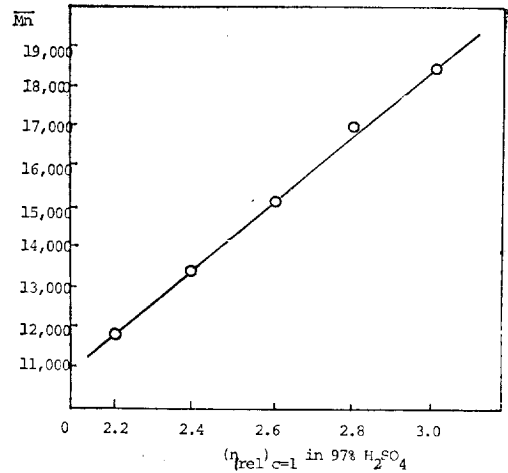


Figure 1. Relation between $(\eta_{rel})_{c=1}$ in 97% H_2SO_4 and the number average molecular weight¹³.

와 같다.

결정화육은 황동으로 제작하였으며, 사용된 열매는 투명한 silicone oil(Shin Estu Chemical Co., KF96, 1000CS)로서, 빛이 결정화육을 직

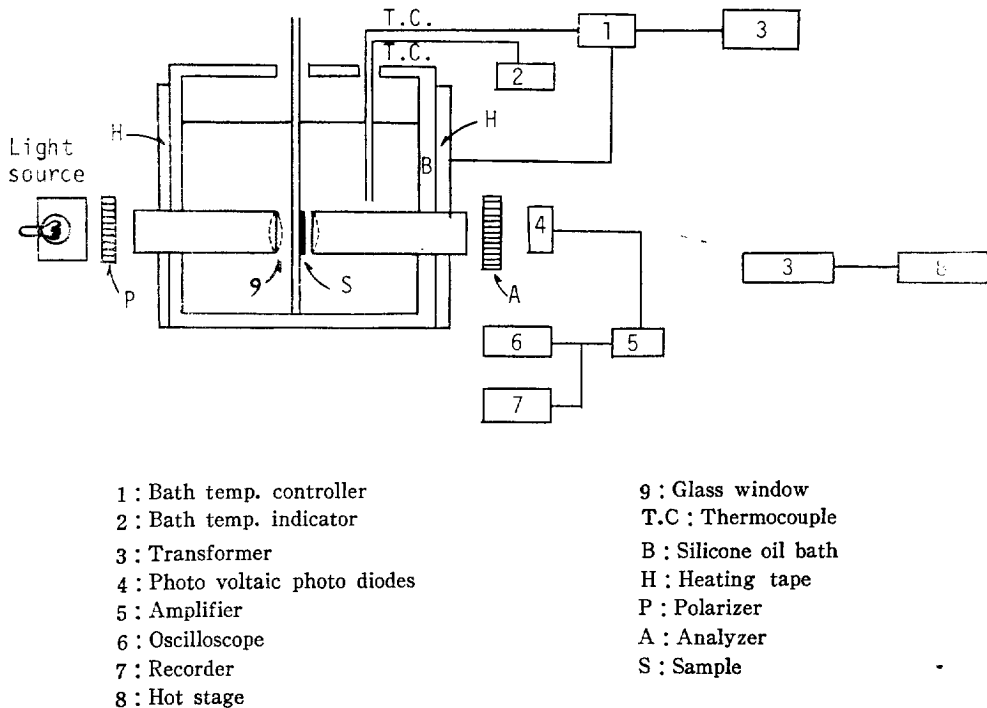


Figure 2. Block diagram of the apparatus.

전의 결과²²와 일치한다. Density-balance method²³에서는 2였으며, 편광 현미경법에서는 2~3이었다. 이러한 Avrami지수의 차이는 결정화 속도를 측정하는 서로 다른 방법들에서, data의 처리의 차이, 예를 들면 열평형 시간과 data의 계산의 차이로 해석된다. 그러나, 결정화가 구정을 형성하는 Nylon 66의 경우 $n=3$ 또는 4가 더 정확하다.

Table III의 총괄 결정화 속도값 $t_{1/2}^{-1}$ 은 성장 mechanism이 음의 온도계수를 갖음을, 즉 성장이 온도 증가에 따라 더 늦어짐을 알 수 있다. 이는 평형 용점 T_m^0 근처에서 온도의 증가에 따라 구정의 방사 성장 속도가 매우 급격히 감소한다는 관찰¹²과 일치한다. 이 음의 온도 계수의 존재는 확산 process 가 평형 용점 T_m^0 근처에서 결정화 process의 속도 결정 단계가 아님을 설명해 준다.

3-3. 분자량의 결정화 속도에 대한 영향

분자량의 결정화 속도에 대한 영향은 Table IV에서 보는 바와 같다.

총괄 결정화 속도, $t_{1/2}^{-1}$ 은 수 평균 분자량이 16,500에서 15,500으로 감소할 때 0.0164에서 0.0204로 증가한다. 이 총괄 결정화 속도 값은 상업화된 사출 성형 규격의 Nylon 66인 Leona 1300S에 견줄만한 값이었다.

분자량 감소에 따라 총괄 결정화 속도가 증가하는 경향이 확인된다. 이는 과냉각된 고분자에서 분자량의 증가에 따라 유동성의 감소로 인하여 구정을 형성하는 단위들이 자라는 구정의 표면에 더 늦은 속도로 도달한다는 사실²⁴과 일

Table III. The values of n and k in Avrami equation for different crystallization temperatures

Crystallization temp. °C	$t_{1/2}^{-1}$, sec ⁻¹	k	n	r	c
232	0.0435	1.04×10^{-4}	2.7	0.952	0.071
235	0.0200	1.40×10^{-8}	4.5	0.974	0.045
240	0.0189	8.52×10^{-8}	4.0	0.978	0.031
243	0.0125	1.26×10^{-8}	4.6	0.964	0.047

(specimen no.1 was used)

치한다.

3-4. 기핵제의 결정화 속도에 대한 영향

기핵제의 정성적인 효과는 다음과 같다.

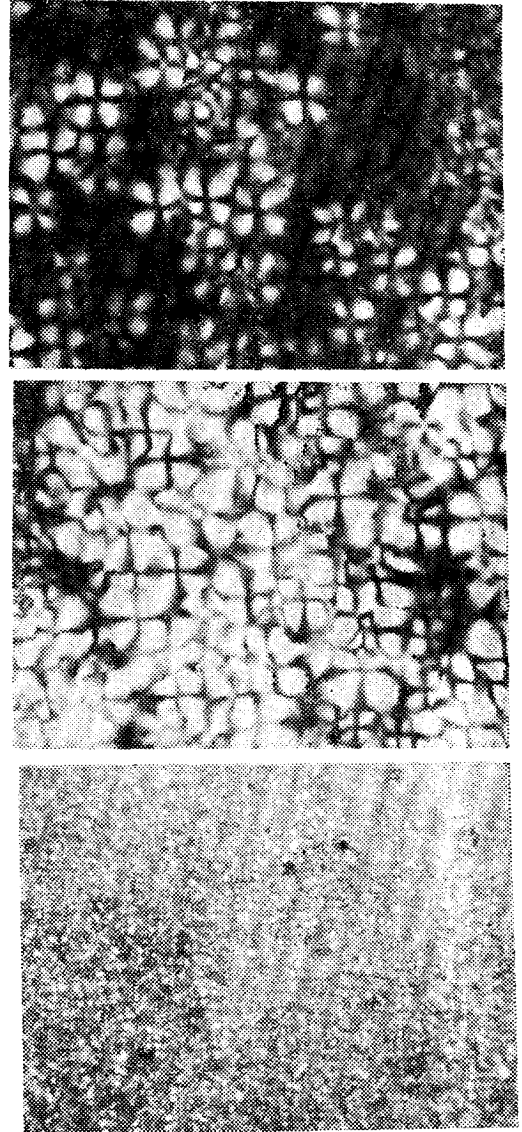


Figure 6. photographs under the polarizing microscope ($\times 500$)

(a) Leona 1300S

(b) pure Nylon 66(KAIST #2)

(c) Nylon 66 with various additive including sodiumphenyl phosphinate (KAIST)

melt conditions : 300°C, 1min

crystallization temp. : room temp.

film thickness : about 10 μ m

식 (1)을 다시 정리하면

$$\log[\log(1-X_c)] = \log(0.4343k) + n \log t \dots \dots (3)$$

로 된다.

주어진 온도에서의 결정화 속도를, 최종 결정화도의 1/2을 얻는데 소요되는 시간의 역수 $t_{1/2}^{-1}$ 로서 정의하는 것이 통례이며, k 의 수치값은 다음 식에 의해 총괄 결정화 속도 $t_{1/2}^{-1}$ 과 직접 관계된다²⁰.

$$k = \ln 2 (t_{1/2}^{-1})^n \dots \dots \dots (4)$$

전형적인 시간에 따른 탈편광의 기록은 Fig. 4에서 보는 바와 같다.

결정화 kinetics는 다음 방법들에 의해 evaluation될 수 있다.

① 결정화 초기 부분에 대해 $\log X_c$ 를 $\log t$ 에 대해 plot하면, 식(1)에 따라 기울기 n 와 절편 $\log k$ 를 갖는 직선을 얻는다.

② $\log [-\log(1-X_c)]$ 를 $\log t$ 에 대해 plot하면 기울기 n 와 절편 $\log 0.4343k$ 를 갖는 직선을 얻는다. (식 (3)참조)

③ 비선형 회귀 분석 프로그램²¹

본 연구에서는 ②의 방법을 이용, 선형 회귀 분석을 사용하여 n 와 k 를 구하였다.

3-1. 열 평형 시간

결정화 실험에서, 고분자 물질은 평형 용점 T_m^0 보다 훨씬 높은 온도 T_1 까지 가열된 후 결정화 온도 T_x 까지 T_m^0 아래로 냉각된다(Fig. 5)

용융된 specimen이 결정화속으로 옮겨질 때, 용융 온도로 부터 결정화 온도로 도달하는 데 요하는 시간, 예를 들면 Fig.5에서 T_1 에서 T_x 로 도

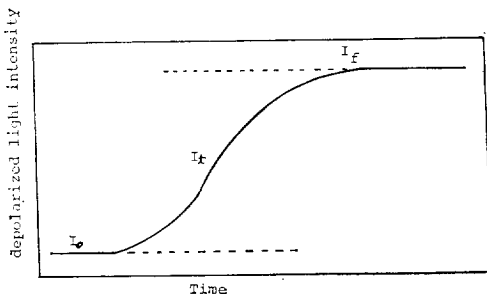


Figure 4. Recording of depolarization versus time.

달하는 데 요하는 시간을 열평형 시간이라 부른다. 본 연구에서는 T. Iwanami et. al.¹⁴의 경우처럼 10초로 가정하였다. 열평형 시간에서는 실측 가능한 nuclei 형성과 결정 성장이 일어나지 않는 것으로 가정한다. 가정된 열평형 시간의 중요성을 조사하기 위하여, 이를 8에서 15초로 변화시켜 보았으며, Table II에서 보는 바와 같이 얻어진 Avrami지수는 ± 0.5 이내의 신뢰성을 갖음을 알 수 있다.

3-2. 결정화 온도의 결정화 속도에 대한 영향

결정화 온도의 결정화 속도에 대한 영향은 Table III에서 보는 바와 같으며, 이 table은 Avrami식에 의한 해석을 보여준다.

얻어진 Avrami지수는 약 3~4이며, 이는 이

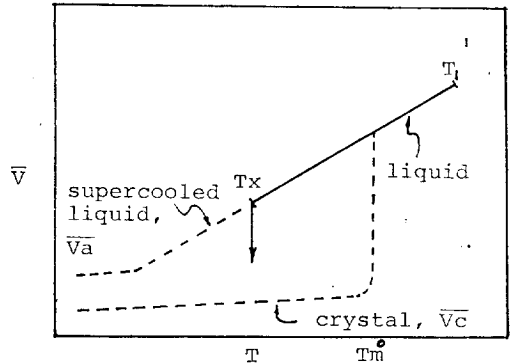


Figure 5. Specific volume-temperature plot showing initial preheating temperature T_1 and isothermal crystallization path (arrow) at T_x .

Table II. The variation of n and k due to the change in the temperature equilibration time

Assumed temperature equilibration time, sec	k	n	r^*	c^{**}
8	5.89×10^{-9}	4.7	0.973	0.043
10	1.40×10^{-8}	4.5	0.974	0.045
12	3.35×10^{-8}	4.3	0.974	0.047
15	1.23×10^{-7}	4.1	0.974	0.050

(The data were chosen from recording of depolarization at $T_x=235^\circ\text{C}$ for specimen no.1)

*: coefficient of correlation in a linear regression analysis

** : covariance in a linear regression analysis

도에 대한 영향은 1wt%의 페닐 포스핀산염이 존재할 때, 총괄 결정화 속도는 0.0172에서 0.0278로 증가하였으며 얻어진 Avrami 지수는 11.8에서 3으로 감소하였다.

5. 인용 문헌

1. J.H. Magill, *Nature*, **187**, 770(1960).
2. C.W.Hock and J.F.Arbogast, *Anal. Chem.*, **33**, 462(1961).
3. E.M.Barall and E.J. Gallegos, *J.Polymer Sci.*, A-2, **5**, 113(1967).
4. J.H. Magill, *Polymer*, **2**, 221 (1961).
5. E.J. Gallegos, *J.Polymer Sci.*, A3, **39** 82 (1965).
6. S. Hoshino et. al., *J.Polymer Sci.*, A3, **30** 41(1965).
7. J.R.Collier and E. Baer, *J.Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1409(1966).
8. J.R.Collier, Ph.D.Thesis, Case Institute of Technology, 1966.
9. L.Maker et. al., *J. Polymer Sci.*, **38**, 33 (1959).
10. L.Mandelkern, "Crystallization of polymer", 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1964.
11. B.Wunderlich, "Macromolecular Physics", vol I & II, 1st ed., Academic Press, New York, 1973.
12. B.B.Burnett and W.F. McDevit, *J.Appl. Phys.*, **28**, 1101(1957).
13. M.Kohan, *Nylon Plastics*, 1st ed., pp108—109, John Wiley and Sons, New York, 1973.
14. Teuro Iwanami et. al., *Kobunshi Kagaku* **29**, 139(1972).
15. M. Avrami, *J.Chem. Phys.*, **7**, 1103(1939) ; **8**, 212(1940) ; **9**, 117(1941).
16. U.R. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 365 (1945).
17. L.Mandelkern, "Crystallization of polymers", 1st ed., Chapter 9, McGraw-Hill, New York, 1964.
18. J.H. Magill, *British J. Appl. Physics.*, **12**, 618(1961).
19. S. Clough et. al., *J. Polymer Sci.*, C18, (1967).
20. Van Krevelen, "Properties of Polymer", 1st ed., p.438, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, 1976.
21. F.L. Binsbergen and B.G.M. DeLange, *Polymer*, **11**, 309(1970).
22. Takai and Kaneko, *Kobunshi Kagaku*, **29**, 336 (1972).
23. P.W.Allen, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1178 (1952).
24. J.V.MaLaren, *Polymer*, **3**, 175 (1962).

Table V. The value of n and K in Avrami equation for various concentrations of sodium phenylphosphinate.

specimen No.	wt% of spp	$t_{1/2}^{-1}$, sec $^{-1}$	k	n	r	c
7	1.00	0.0278	1.46×10^{-6}	3.0	0.961	0.028
6	0.50	0.0217	7.42×10^{-8}	4.1	0.984	0.030
5	0.25	0.0196	7.90×10^{-8}	4.0	0.982	0.048
3	0.00	0.0172	1.01×10^{-11}	11.8	0.995	0.017

(crystallization temperature was 235°C)

Table IV. The values of $t_{1/2}^{-1}$ for different molecular weights

Specimen No.	$\bar{M}_n$	$t_{1/2}^{-1}$, sec $^{-1}$
4	15,500	0.0204
3	16,300	0.0172
2	16,500	0.0164

(Crystallization temperature was 235°C)

① 편광 현미경 하에서 pure polymer에 비하여 구정의 크기의 감소와 수의 증가(Fig.6)
 ② DTA에서 용융물이 정숙 냉각될 때 재결정화 온도의 시작점의 증가
 기핵제의 결정화 속도에 대한 영향은 Table V.에서 보는 바와 같으며, 이 table은 기핵제가 Nylon66의 결정화속도를 가속화시킬 뿐만 아니라 Avrami지수를 감소시킴을 보여준다. 이는 Nylon6의 경우와 일치한다. 이러한 기핵 효과는 결정 embryo의 전체 계면 자유 에너지가 계면의 일부를 형성하게 될 foreign phase에 의해 감소되어, nucleation에 필요한 활성화 에너지의 감소를 초래하게 되고, 따라서 nucleation에 필요한 과냉각의 정도를 감소시키기 때문인 것으로 해석된다.

Table V.는 또한 Avrami지수 n 이 sodium phenylphosphinate의 양이 증가함에 따라 4에서 3으로 변화함을 보여준다. 이는 상변환의 kinetics의 수학적 formulation과 일치한다¹⁷. 이는 더 높은 기핵제 농도에서 점진적으로 더 많은 수의 입자들이 형성되리라 생각되기 보다는 기핵된 specimen에서의 입자들이 더 큰 activity를 갖기 때문인 것으로 해석된다²¹.

총괄 결정화 속도, $t_{1/2}^{-1}$ 은 1wt% sodium phenylphosphinate가 존재할 때 0.0172에서 0.0278

로 변화하였다.

Table V에서 specimen no.3은 매우 큰 Avrami 지수 값을 보이고 있다. 이는 pure Nylon에서 이웃하여 성장하는 구정들의 impingement가 nucleated Nylon66에서보다 더 쉽게 일어날 가능성이 높기 때문인 것으로 해석된다. Fig. 6은 polymer chip을 transformer에 의해 조절되는 Köflier hot stage위에서 micro cover glass사이에 넣고 300°C, 1분간 용융시킨 후 실온으로 냉각시켜 약 10 μ m의 두께를 갖는 melt film을 제조하여, 편광 현미경(Bausch & Lomb)하에서 500배의 배율로 관찰된 구정을 나타낸다. Fig.6의 (b)와 (c)는 위의 해석을 뒷받침해 주고 있다. Pure polymer는 sheaflike morphology를 갖는 것으로 생각된다.

4. 결 론

편광 투과광을 사용하여 연속 측정이 가능한 탈편광 광도법에 의해 Nylon 66의 결정화 속도를 측정하여, 결정화 온도, 분자량, 기핵제 등의 결정화 속도에 미치는 인자들의 영향에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 결정화 온도 범위 232~243°C에서, 총괄 결정화 속도 $t_{1/2}^{-1}$ 은 0.0435에서 0.0125의 값을 취하고, Avrami지수 n 은 약 3~4로서 이는 구정의 형성에 의한 Nylon 66의 결정화와 일치하였다.
- ② 수평균 분자량이 16,500에서 15,500으로 감소할 때, 총괄 결정화 속도 $t_{1/2}^{-1}$ 은 0.0164에서 0.0204로 증가하였다. 이 총괄 결정화 속도 값은 상입화된 사출 성형 규격의 Nylon66인 Leona 1300S에 견줄만 한 값이었다
- ③ 페닐 포스핀산염의 Nylon 66의 결정화 속

polymer was easily separated from homopolymer and graft copolymer by the extraction with 40% aqueous NaI solution at 60°C. From the relation between the amount of added MMA in SA solution and the flow time, it might be assumed that MMA was adsorbed complexed and activated to the SA. The flow time was increased by the flocculation of SA with the amount of MMA added, and then decreased with the successive addition of MMA by the coagulation. The ratio of increase and decrease for the flow time was proportional to the concentration of SA. The hydrophilic polymer SA was the dispersed phase (domain) and the hydrophobic polymer PMMA was the continuous phase (matrix) from the morphological observation. The stable emulsion of water in oil system was formed in this polymerization. And the great stability of PWO emulsion containing SA would be owing to the formation of graft copolymer as emulsifying agent. The emulsion would be named PWO emulsion. The grafting had the maximum values with the concentration of SA and MMA. The overall apparent activation energy for the graft copolymerization at the ratio of acetone to water 16/64 (vol%/vol%) was determined to be 17.8 kcal/mol from the Arrhenius plot.

1. 序 論

高分子材料는 그 要求되는 物性이 多樣하여 相互 다른性質 結晶-非結晶性, glassy-rubbery性 및 水溶-非水溶性등을 갖는 高分子를 複合하여 特定用途에 바라직한 物性을 갖는 高分子 複合材料(polymer composite)를 만드는 시도가 최근 많은 관심을 끌고 있으며 수지, 고무, 도료, 섬유, 목재 및 membrane등에 工業的으로 多樣하게 應用되고 있다¹⁻⁹.

塗料의 分散媒로서 물이 많은 短點을 가지고 있으므로 非水溶液매체 有機媒體를 使用하여 polymer를 分散시킨 油中油(o/o)型的 emulsion塗料가 使用되고 있다. 이 o/o型 emulsion에 대하여는 이미 Molau등에 의해 報告되었다^{10,11}.

물과 高分子 存在 下에서 methyl methacrylate (MMA)의 不均一系 free radical graft重合에 對한 重合機構는 아직 明確히 규명되지 않았지만 몇 가지 그 機構가 提案^{12,13}되고 있으며 많은 研究도 이루어져 있다¹⁴⁻¹⁸. Sodium alginate(SA)는 oxycellulose와는 달리 hydroxyl기를 cis型으로 하며 1價 알칼리염으로 水溶性인 점과 接着力이 매우 양호하다는 점 등이 흥미를 가질 수 있다. 過酸化水素, ascorbic acid 및 glutathione 등에 의해 SA는 分解된다는 것이 밝혀져 있으

며,¹⁹ 이들에 의한 分解反應 mechanism에서 共通되는 점은 과산화물 또는 radical 生成으로 보고 되어 있다²⁰.

여러 天然高分子에 대해 graft重合한 많은 報告가 있으나 SA를 stem polymer로 使用한 경우는 거의 찾아 볼 수 없으며 그 graft重合物은 二親性 合成高分子로서 dialysis membrane 및 coating agent로도 이용 가능성이 充分할 것으로 생각되어 그 基礎 研究로서 親水性 高分子인 SA를 새로운 精製方法으로 精製하여 過酸化水素를 開始劑로 아세톤-물을 分散媒로 하여 MMA를 graft重合시켜 安定한 油中水型的 PWO (polymeric water in oil) emulsion을 얻었으며 그 확인 및 重合조건 影響등을 考察하여 그 結果를 報告하는 바이다.

2. 實 驗

2-1. 試 藥

MMA : 시판 시약급 MMA를 가성소오다 10% 및 NaCl 20%의 水溶液으로 洗滌하고 무수황산소다로 수분제거 후 질소기류하에서 真空증류하여 使用하였다.

Hydrogen peroxide (H₂O₂) : 시판 1급품을 그대로 使用하였고 濃度는 I₂法으로 Na₂S₂O₈溶液으로 測定하여 29.8%의 값을 얻었다.