(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 3 월 28 일 (28.03.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/063234 A1

(51) 국제특허분류:
G01N 27/48 (2006.01) *G01N 1/38* (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01) *G01N 33/44* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/004687

(22) 국제출원일: 2023 년 4 월 6 일 (06.04.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

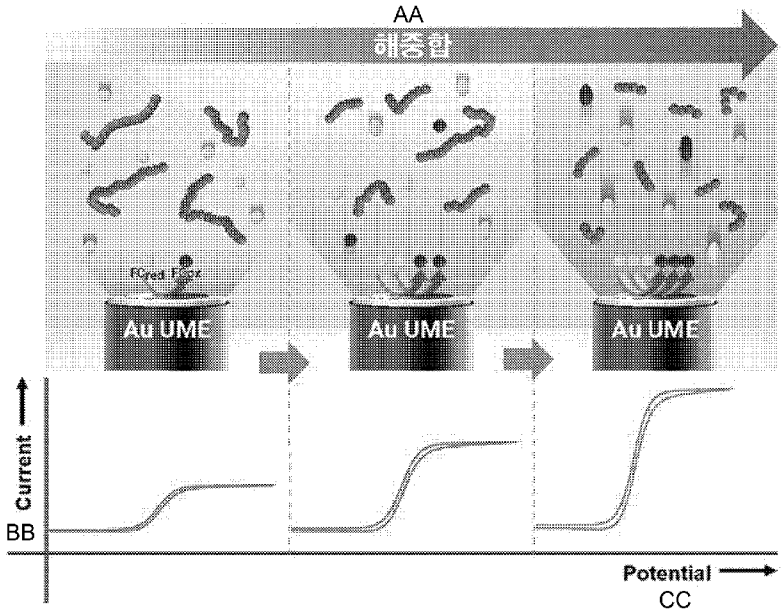
(30) 우선권정보:
10-2022-0119466 2022 년 9 월 21 일 (21.09.2022) KR

(71) 출원인: 이화여자대학교 산학협력단 **(EWHA UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 03760 서울특별시 서대문구 이화여대길 52, Seoul (KR). 한국화학연구원 **(KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 한국과학기술원 **(KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김병권 **(KIM, Byung-Kwon)**; 07217 서울특별시 영등포구 당산로 41길 23, 103동 1504호., Seoul (KR). 김지우 **(KIM, Jee Woo)**; 03759 서울특별시 서대문구 성산로24길 22-9, 302호., Seoul (KR). 이진희 **(LEE, Jin Hee)**; 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김상율 **(KIM, Sang Youl)**; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 김성종 **(KIM, Seong Jong)**; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR MEASURING DEGREE OF DEPOLYMERIZATION OF DECOMPOSABLE POLYMER BY USING ELECTROCHEMISTRY

(54) 발명의 명칭: 전기화학을 이용한 분해성 고분자의 해중합도 측정방법 및 측정장치



AA ... Depolymerization
BB ... Current
CC ... Potential

(57) Abstract: The present invention relates to a method and an apparatus for measuring the degree of depolymerization of a polymer, capable of easily predicting the physical properties of the polymer. The method for measuring the degree of polymer depolymerization, according to one aspect of the present invention, comprises: a mixing step of mixing a redox solution with a decomposable polymer solution; a load step of bringing the resultant product of the mixing step into contact with electrodes of a potentiostat including a reference electrode, a counter electrode, and a working electrode and applying a voltage thereto; and a measurement step of measuring the intensity of a current generated in the load step.

WO 2024/063234 A1

[다음 쪽 계속]

(74) 대리인: 특허법인 천지 (IPCJ PATENT & LAW FIRM); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 고분자의 물성을 용이하게 예측할 수 있는 고분자의 해중합도 측정방법 및 측정장치에 관한 것이다. 본 발명의 일 측면에 따른 고분자 해중합도 측정방법은 레독스(Redox) 용액을 분해성 고분자 용액과 혼합하는 혼합단계와 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 포함하는 전위 가변기의 전극에 상기 혼합단계의 결과물을 접촉하고 전압을 부하하는 부하단계 및 상기 부하단계에서 발생하는 전류의 세기를 측정하는 측정단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 전기화학을 이용한 분해성 고분자의 해중합도 측정방법 및 측정장치

기술분야

[1] 본 발명은 고분자 해중합도 측정방법 및 측정장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고분자 중합체가 단량체 또는 단량체 혼합물로 전환되는 고분자 해중합 과정의 진행 정도를 전기화학적 방법으로 측정할 수 있는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

[2] 다양한 화학 산업, 나노 산업, 융복합 산업 분야에서 사용되고 있는 고분자의 물성은 분자량 및 분자량 분포에 의해 크게 결정된다. 따라서, 고분자의 정확한 분자량 분석은 고분자의 물성을 예측하는 데 있어서 가장 핵심적이고 중요한 분석이다.

[3] 일반적인 고분자 분자량 분석 방법은 겔 투과 크로마토그래피법(gel permeation chromatography, 이하, “GPC”라 함), 정적 광 산란법(Static light scattering), 말단기 정량법(end group analysis), 점도법(viscometry), 등이 있으며, 상기 제시한 고분자의 분자량 분석 방법 중 가장 대표적인 방법이 GPC이다.

[4] GPC는 분자량 및 중량 분포에 대한 정보를 제공하는 고급 분석 방식이지만, 측정 시 오랜 시간이 걸려 실온에서 수분과 열로 인해 쉽게 탈중합되는 고분자일 경우 실시간 분자량 분석 모니터링을 진행하기 어렵다. 또한, 용리액에서 고분자의 전해질 거동이 GPC의 재현성을 저하하는 경우가 빈번하게 발생하기 때문에, 부정확한 결과를 초래할 수 있다. 뿐만 아니라, 이렇듯 민감한 고분자 용액들은 저장 과정 중에도 점도 감소가 일어나 사슬 가수분해 및 형상 재배열과 같은 해중합이 진행되기 쉬우므로, 상기 다른 방법으로도 분자량을 정확하게 측정하기가 어렵다.

[5] 따라서, 고분자 물성 분석 시, 고분자 분자량 측정에 큰 영향을 미치는 해중합의 존재를 확인하고, 그 정도를 빠르고 정확하게 분석할 수 있는 고분자 분석 방법이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출 된 것으로, 빠르고 간편한 전기화학적 고분자 해중합도 측정방법 및 측정장치를 제공한다.

과제 해결 수단

[7] 상기한 과제를 달성하기 위한 본 발명의 제1 측면에 따르면, 레독스(Redox) 용액을 분해성 고분자 용액과 혼합하는 혼합단계; 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 포함하는 전위 가변기의 전극에 상기 혼합단계의 결과물을 접촉하고 전압을

부하하는 부하단계; 및 상기 부하단계에서 발생하는 전류의 세기를 측정하는 측정단계를 포함하는 고분자 해중합도 측정방법이 제공된다.

[8] 본 발명의 제2 측면에 따르면 상기 제1 측면에 있어서, 상기 측정단계에서 측정한 전류의 세기 변화를 통해, 상기 분해성 고분자의 해중합도를 구하는 것일 수 있다.

[9] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서, 상기 측정단계에서 측정한 전류의 세기 변화를 통해, 상기 분해성 고분자의 분자량을 구하여 이루어지는 것일 수 있다.

[10] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 부하단계의 작업전극의 전압은 기준전극 대비 0.5 내지 2.0 V인 것일 수 있다.

[11] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 레독스 용액은 페로센(ferrocene), 안트라센(anthracene), 아조벤젠(azobenzene), 벤조페논(benzophenone), 나프탈렌(naphthalene), 테트라센(tetracene), 페로시안화(ferrocyanide) 이온, 페리시안화(ferricyanide) 이온, 육아민화 루테늄(Ru) 이온, 하이드로퀴논(hydronquinone), 아스코르브산(ascorbic acid), 도파민(dopamine), 페로센메탄올(ferrocenemethanol), 페로센다이메탄올(ferrocenedimethanol), α-메틸페로센메탄올, 페로센카복시산(ferrocenecarboxylic acid), 페로센다이카복시산(ferrocene dicarboxylic acid), 페로센알데하이드(ferrocenealdehyde), 벤즈안트라센(Benzanthracene), 및 9,10-디페닐 안트라센(9,10-diphenylanthracene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[12] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 레독스 용액은 용질로서 산화환원종 1 내지 300 mM과, 전해질 10 내지 1,000 mM 및, 용매로서 다이메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 다이메틸 포름아미드(Dimethyl formamide, DMF), 헥사플루오로 이소프로판올(Hexafluoroisopropanol, HFIP), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofurane, THF), 클로로포름(Chloroform, $CHCl_3$), 다이클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[13] 본 발명의 제7 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 분해성 고분자는 생분해성 및 광분해성 고분자 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[14] 본 발명의 제8 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 분해성 고분자는 폴리카프로락톤(Poly(caprolactone), PCL), 폴리다이옥산온 (Poly(dioxanone), PDO), 폴리락트산(Poly(lactic acid), PLA), 폴리글리콜산(Poly(glycolic acid), PGA), 폴리하이드록시알칸산(Poly(hydroxyalkanoate), PHA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(Polybutylene adipate terephthalate,

PBAT), 폴리부틸렌 숙시네이트(Polybutylene succinate, PBS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, PBT), 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리말릭산(Polymaleic acid, PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA), 폴리설폰(Polysulfone, PSU), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리케톤(Polyketone), 폴리아믹산(Polyamic acid, PAA), 폴리이미드(Polyimide, PI) 및 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[15] 본 발명의 제9 측면에 따르면, 레독스(Redox) 용액 및 분해성 고분자 용액이 포함되는 혼합부; 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 포함하고 상기 혼합부의 용액과 접촉하는 전극부; 및 상기 전극부에 전압이 부하되면, 발생하는 전류의 세기를 측정하는 측정부; 를 포함하는, 고분자 해중합도 측정장치가 제공된다.

[16] 본 발명의 제10 측면에 따르면, 상기 제9 측면에 있어서, 상기 측정부에서 측정한 전류의 세기 변화를 통하여, 상기 분해성 고분자의 해중합도를 구하는 연산부를 더 포함할 수 있다.

[17] 본 발명의 제11 측면에 따르면, 상기 제9 또는 제10 측면에 있어서, 상기 측정부에서 측정한 전류의 세기 변화를 통하여, 상기 분해성 고분자의 분자량을 구하는 연산부를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[18] 본 발명에 따른 고분자 해중합도 측정방법은 고분자 분자량 측정에 큰 영향을 미치는 해중합의 존재를 확인하고, 그의 진행 정도를 정확하고 빠르게 측정할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 통하여 고분자 물성을 용이하게 예측하도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 분해성 고분자의 해중합도를 측정하는 전기화학적 검출방법의 개략도이다.

[20] 도 2는 FC, ANC 및 블랭크 솔루션의 CV곡선을 나타낸 그래프이다.

[21] 도 3a는 초미세전극(UME)를 사용하여 1 mM ODA, 5 mM FC 및 200 mM TBAP의 DMAc 수용액에서의 CV곡선을 나타낸 그래프이고, 도 3b는 ODA가 흡수된 후 전극 표면에 대한 N 1s 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[22] 도 4는 1 mM ODA, 200 mM TBAP 및 (0, 0.5, 1, 2, 5, 10 mM)FC의 DMAc 수용액에서의 CV곡선을 나타낸 그래프이다.

[23] 도 5a는 전기화학적 셀에 PAA 용액을 추가한 후의 CV곡선을 나타낸 그래프이고, 도 5b는 열해중합 공정(Thermal Depolymerization Process;TDP) 시간에 따른 전류값을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[24] 이하, 도면을 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[25] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[26] 본 명세서에서 사용되는 용어 "고분자"는 일반적으로 분자량이 1만 이상인 큰 분자를 말하며, 대개 중합체를 지칭한다. 예를 들어, 합성 고분자와 천연 고분자를 모두 포함하며, 결합 종류에 따라 선형 고분자(Linear polymer), 가지 고분자(Branched polymer) 또는 가교 고분자(망상 고분자, Crosslinked polymer)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[27] 본 명세서에서 사용되는 용어 "점도"는 일반적으로 전기화학적 방법으로 측정하여 얻은 용액의 점도값을 의미하고 레오미터(Rheometer)로 측정한 용액의 "동적 점도"와 구분된다.

[28] 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[29] **고분자 해중합도 측정방법**

[30] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 해중합도 측정방법은 레독스(Redox) 용액을 분해성 고분자 용액과 혼합하는 혼합단계와 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 포함하는 전위 가변기의 전극에 상기 혼합단계의 결과물을 접촉하고 전압을 부하하는 부하단계 및 상기 부하단계에서 발생하는 전류의 세기를 측정하는 측정단계를 포함한다.

[31] 상기 측정방법은 도 1에 도시된 바와 같이 고분자의 중합도가 낮아질수록 고분자 용액 및 레독스 용액 혼합물의 정상상태 전류(i_{ss})가 증가하는 특성을 이용한 것으로, 소량의 시료만으로 신속하게 측정할 수 있어, 종래 겔 투과 크로마토그래피(GPC)와 같이 많은 양의 샘플이 필요하고 측정시간이 오래 걸리는 문제를 효과적으로 개선할 수 있다.

[32] 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스(Redox) 용액은 산화환원종을 포함한 용액으로, 산화환원종은 상기 전위 가변기의 작업전극에서 산화반응을 일으키는 물질을 의미한다.

[33] 상기 산화환원종은 용질로서, 페로센(ferrocene), 안트라센(anthracene), 아조벤젠(azobenzene), 벤조페논(benzophenone), 나프탈렌(naphthalene), 테트라센(tetracene), 페로시안화(ferrocyanide) 이온, 페리시안화(ferricyanide) 이온, 육아민화 루테늄(Ru) 이온, 하이드로퀴논(hydronquinone), 아스코르브산(ascorbic acid), 도파민(dopamine), 페로센메탄올(ferrocenemethanol), 페로센다이메탄올(ferrocenedimethanol), α-메틸페로센메탄올, 페로센카복시산(ferrocenecarboxylic acid), 페로센다이카복시산(ferrocene dicarboxylic acid), 페로센알데하이

드(ferrocenealdehyde), 벤즈안트라센(Benzanthracene), 및 9,10-디페닐 안트라센(9,10-diphenylanthracene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[34] 상기 레독스 용액은 전해질로서, 과염소산 테트라부틸암모늄(TBAP), 황산마그네슘($MgSO_4$), 황산칼슘($CaSO_4$), 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화수소(HCl), 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 질산나트륨($NaNO_3$), 질산칼륨(KNO_3), 인산(H_3PO_4), 테트라부틸 암모늄 헥사플루오로 포스페이트(Tetrabutylammonium hexafluorophosphate), 테트라부틸 암모늄 테트라플루오로보레이트(Tetrabutylammonium tetrafluoroborate) 및 이온성 액체(Ionic liquid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[35] 상기 레독스 용액은 용매로서, 다이메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 다이메틸 포름아미드(Dimethyl formamide, DMF), 헥사플루오로 이소프로판올(Hexafluoroisopropanol, HFIP), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofurane, THF), 클로로포름(Chloroform, $CHCl_3$), 다이클로로메탄(Dichloromethane, DCM), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[36] 바람직하게는 상기 레독스 용액은 용질로서 산화환원종을 1 내지 300 mM과 전해질 10 내지 1,000 mM을 포함할 수 있다.

[37] 상기 산화환원종의 농도가 1 mM 미만인 경우 전류신호가 노이즈와 구별되지 않을 수 있고, 1,000 mM을 초과할 경우 용해도보다 높아 산화환원종이 완전히 용해되지 않을 수 있다.

[38] 상기 전해질의 농도가 10 mM 미만인 경우 상기 산화환원종의 과전압을 낮추는 역할을 충분히 할 수 없을 수 있고, 1,000 mM을 초과할 경우 전해질이 용해되지 않을 수 있다.

[39] 상기 범위에서 더욱 바람직하게는 산화환원종은 페로센(FC)이고 전해질은 과염소산 테트라부틸암모늄(TBAP)일 수 있다.

[40] 본 발명의 분해성 고분자는 열, 빛, 촉매, 미생물 등에 의해 중합체에서 단위체로 분해될 수 있는 고분자로서 생분해성 및 광분해성 고분자 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 일반적으로 분해성 고분자로는 폴리에스터 계열이 많다.

[41] 이러한 폴리에스터 계열 중, 생분해성 폴리에스터로는 폴리카프로락톤(Poly(caprolactone), PCL), 폴리락트산(Poly(lactic acid), PLA), 폴리다이옥산온(Poly(dioxanone), PDO), 폴리글리콜산(Poly(glycolic acid), PGA), 폴리하이드록시알칸산(Poly(hydroxyalkanoate), PHA), 1,4-butanediol, ethylene glycol 등의 diol monomer와 succinic acid, adipic acid 등의 산을 축합 중합한 고분자로서, 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(Polybutylene adipate terephthalate, PBAT), 폴리부틸렌 숙시네이트(Polybutylene succinate, PBS) 등의 지방족 폴리에스터 등이 있

고, 범용 폴리에스터로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, PBT) 등이 있다.

[42] 또한, 분해성 고분자로서, 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리말릭산(Polymaleic acid, PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 등의 라디칼 중합 고분자일 수 있고, 폴리설폰(Polysulfone, PSU), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리케톤(Polyketone) 등의 엔지니어링 플라스틱일 수 있으며, 폴리아믹산(Polyamic acid, PAA), 폴리이미드(Polyimide, PI) 등일 수 있다.

[43] 더욱 구체적으로는 폴리아믹산(PAA), 폴리락트산(PLA), 폴리다이옥산온(PDO) 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 분해성 고분자 용액은 상기 분해성 고분자가 용해 되어있는 용액을 말한다.

[44] 본 발명의 전위 가변기는 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 포함한다.

[45] 상기 작업전극은 전극 반응에 직접 참가하여 반응을 일으키는 전극을 의미하며, 상기 산화환원종 입자가 산화 반응을 일으키는 전극을 의미한다.

[46] 상기 작업전극은 탄소, 탄소 섬유, 인듐 산화주석, 불소 도핑 산화주석, 보론 도핑 다이아몬드, 금, 은, 백금, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[47] 상기 작업전극은 초미세전극(Ultramicroelectrode, UME)으로 이루어질 수 있으며, 상기 작업전극의 표면의 최대 대각선 길이가 10 ㎛ 내지 500 ㎛인 것 일 수 있다.

[48] 상기 기준전극은 전위 측정 시 단극 전위가 일정하여 기준이 될 수 있는 전극을 의미하며, Ag, Au, Pt, Cu 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것 일 수 있고, 바람직하게는 Ag/Ag^+로 이루어질 수 있다.

[49] 상기 상대전극은 작업전극 또는 상기 기준전극과 짝지어 전극반응을 일으키는 전극을 의미할 수 있으며, Pt, Au, IrO_2, Cu, Al, Ag, Ni 및 C로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[50] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 해중합도 측정방법의 혼합단계는 상기 농도의 산화환원종 및 전해질을 포함하는 레독스 용액을 분해성 고분자 용액과 혼합하여, 혼합용액 100 중량% 기준 분해성 고분자 수용액 0.5 내지 20 중량%를 준비하는 것일 수 있다.

[51] 상기 혼합단계 이후 부하단계는 상기 전위 가변기의 기준전극, 상대전극 및 작업전극에 상기 혼합용액을 접촉하고 전압을 부하하는 것일 수 있다.

[52] 상기 부하단계 이후 측정단계는 전압 부하시 작업전극의 표면에 상기 산화환원종이 충돌 또는 흡착 시 발생하는 전류의 세기를 측정하는 것일 수 있다.

[53] 상기 측정되는 전류의 세기는 순환전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV), 폴라로그래피(Polarograghy), 크로노암페로메트리(Chronoamperometry), 스트립핑 볼타메트리(Stripping voltammetry), 리니어 스윕 볼타메트리(Linear sweep voltammetry), 스퀘어웨이브 볼타 메트리(Squarewave voltammetry),

하이드로다이나믹 볼타메트리(Hydrodynamic voltammetry), 스테어케이스 볼타메트리(Staircase voltammetry), 디퍼런셜 펄스 볼타메트리(Differential pulse voltammetry) 및 패스트-스캔 사이클릭 볼타메트리(Fast-scan cyclic voltammetry)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 전압전류법을 이용하여 측정할 수 있으며, 바람직하게는 순환전압 전류법으로 측정할 수 있다.

[54] 상기 전류의 세기를 측정하기 위해서 상기 작업전극에 기준전극 대비 0.5 V 내지 2.0 V의 전압을 부하할 수 있다.

[55] 상기 작업전극에 0.5 V 미만의 전압을 부하하는 경우 산소의 환원 전위가 크게 측정되어 신호를 측정할 수 없고, 이와 반대로 상기 작업전극에 2.0 V를 초과하는 전압을 부하하는 경우 전해질 또는 용매의 산화반응이 발생할 수 있다.

[56] 상기 측정단계에서 측정한 전류의 세기 변화를 통해 분해성 고분자 용액의 해중합도를 구할 수 있다.

[57] 상기 분해성 고분자의 해중합도는 두 지점의 임의의 고분자 분해 시간에서의 상기 고분자 용액의 정상상태 전류값(i_{ss})을 통해 구할 수 있다.

[58] 상기 분해성 고분자의 해중합도는 두 지점의 임의의 고분자 분해 시간에서의 상기 고분자 용액을 핵 자기 공명(Nuclear magnetic resonance, NMR) 분석, 겔 투과 크로마토그래피(Gel permeation chromatography, GPC) 측정, 동적 광 산란법(dynamic light scattering), 말단기 분석법(적정(titrimetric) 또는 pH 측정), 끓는점 상승법(Ebullioscopy), 어는점 내림법(Cryoscopy), 삼투압 측정법(Osmometry), 침강 평형법(Sedimentation Equilibrium), 점도법(Viscometry), MALDI-MS(Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy), DOSY(Diffusion-ordered NMR spectroscopy)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 통해 구한 상기 분해성 고분자의 해중합 정도 값을 나타내는 검정곡선에 대입하여 구할 수 있다.

[59] 상기 측정단계는 측정한 전류의 세기 변화를 통해 분해성 고분자 용액의 분자량을 구하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[60] 상기 분해성 고분자의 분자량은 두 지점의 임의의 고분자 분해 시간에서의 상기 반응 용액의 전류 값을 NMR 분석, GPC 측정, 동적 광 산란법, 말단기 분석법(적정 또는 pH 측정), 끓는점 상승법, 어는점 내림법, 삼투압 측정법, 침강 평형법, 점도법, MALDI-MS, DOSY으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 통해 구한 상기 고분자의 분자량 값을 나타내는 검정곡선에 대입하여 구할 수 있다.

[61] **고분자 해중합도 측정장치**

[62] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 해중합도 측정장치는 레독스(Redox) 용액 및 분해성 고분자 용액이 포함되는 혼합부와 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 포함하고 상기 혼합부의 용액과 접촉하는 전극부 및 상기 전극부에 전압이 부하되면, 발생하는 전류의 세기를 측정하는 측정부를 포함한다.

[63] 상기 혼합부는 상기 레독스 용액에 분해성 고분자 용액이 충분히 혼합되어 용해될 수 있는 셀(Cell)일 수 있고, 상기 전극부는 상기 셀 속에 위치하고 혼합용액과 접촉하여 전압을 부하 할 수 있다.

[64] 상기 측정부는 부하한 전압에 따른 전류의 세기를 측정한다.

[65] 상기 고분자 해중합도 측정장치는 측정된 전류의 세기 변화를 통해 분해성 고분자의 해중합도를 구하는 연산부를 더 포함할 수 있다.

[66] 상기 분해성 고분자의 해중합도는 두 지점의 임의의 고분자 분해 시간에서의 상기 고분자 용액의 정상상태 전류값(i_{ss})을 통해 도출할 수 있다.

[67] 상기 분해성 고분자의 해중합도는 두 지점의 임의의 고분자 분해 시간에서의 상기 고분자 용액을 핵 자기 공명(Nuclear magnetic resonance, NMR) 분석, 겔 투과 크로마토그래피(Gel permeation chromatography, GPC) 측정, 동적 광 산란법(dynamic light scattering), 말단기 분석법(적정(titrimetric) 또는 pH 측정), 끓는점 상승법(Ebullioscopy), 어는점 내림법(Cryoscopy), 삼투압 측정법(Osmometry), 침강 평형법(Sedimentation Equilibrium), 점도법(Viscometry), MALDI-MS(Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy), DOSY(Diffusion-ordered NMR spectroscopy)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 통해 구한 상기 분해성 고분자의 해중합 정도 값을 나타내는 검정곡선에 대입하여 연산할 수 있다.

[68] 상기 고분자 해중합도 측정장치는 측정된 전류의 세기 변화를 통해 분해성 고분자의 분자량을 구하는 연산부를 더 포함할 수 있다.

[69] 상기 분해성 고분자의 분자량은 두 지점의 임의의 고분자 분해 시간에서의 상기 반응 용액의 전류 값을 NMR 분석, GPC 측정, 동적 광 산란법, 말단기 분석법(적정 또는 pH 측정), 끓는점 상승법, 어는점 내림법, 삼투압 측정법, 침강 평형법, 점도법, MALDI-MS, DOSY으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 통해 구한 상기 고분자의 분자량 값을 나타내는 검정곡선에 대입하여 연산할 수 있다.

[70] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[71] **실시예 및 평가**

[72] **(1-1) 화학물질 및 시약**

[73] 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 3,3,4,4-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 페로센(FC, 98%), 안트라센(ANC, 99%), 디메틸 설폭사이드(DMSO) 및 무수 N, N-디메틸아세트아미드(DMAc)는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였고, 과염소산 테트라부틸암모늄(TBAP)는 TCI (Chuo-ku, Tokyo, Japan)에서 구입하였으며, 금선(순도 99.99%, 직경 10㎛)은 Goodfellow(Devon, PA, USA)에서 구

입하였다. 다른 상업적으로 이용 가능한 시약 등급 화학물질은 추가 정제 없이 사용되었다.

[74] **(1-2) 초미세전극(UME)의 준비**

[75] 작업전극을 제조하기 위하여 Au UME를 통상적인 절차에 따라 제조하였다. 보다 구체적으로, 아세톤과 에탄올로 세척한 10㎛ 금선을 모세관에 넣고 용접기로 밀봉하였다. 그런 다음 와이어를 전도성 은 에폭시 접착제(Chemtronics CircuitWorks Ltd., Kennesaw, GA, USA)를 사용하여 전선에 연결하였다. 전도성 접착제가 경화되기를 기다리는 동안 전극을 45℃의 오븐에서 12시간 동안 보관하였고, 전극의 전면을 약 1 mm 절단하여 전선의 표면을 드러냈다. 마지막으로, 경면(mirror finish)과 같은 표면을 얻기 위해 전극을 연마하기 위해 다이아몬드 패드(0.1 ㎛, Allied High Tech Products lnc. Pacifica Pl, Compton, CA, USA)를 사용했다. 전극 표면은 1 mM 페로센메탄올 용액을 사용한 표준 산화환원 전기화학으로 평가되었다. 매 실험 전에 전극을 아세톤, 에탄올, 증류수로 세척하고 0.1 ㎛ 다이아몬드 패드로 연마하였다.

[76] **(1-3) 계측법**

[77] 모든 전기화학적 실험은 패러데이 케이지 내에 3개의 전극이 장착된 CHI 630E 전위차계(CH Instruments, Austin, TX, USA)에서 수행되었다. 상대전극은 백금선을, 기준전극은 질산은/은을 사용하였다. 온도와 관련된 모든 실험은 프로그래밍 가능한 디지털 PID 제어 오븐(LAB HOUSE, 서울, 한국)을 사용하여 수행되었다. 합성된 물질의 1H 핵 자기 공명(NMR) 스펙트럼을 Bruker Fourier Transform AVHD 400 분광계에서 기록했다. 백만분율(ppm)로 표현된 화학적 이동은 잔류 DMSO(1H의 경우 2.49ppm)의 피크를 설명하는 데 사용되었다. X-선 광전자 분광법(XPS) 측정은 Kratos AXIS Supra(Manchester, UK)로 수행되었다.

[78] **(1-4) 폴리아믹산 합성**

[79] 기계적 교반기 및 질소 주입구가 장착된 500 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 ODA(7.613g, 38.02 mmol) 및 BPDA(11.19g, 38.02 mmol)를 채웠다. 무수 DMAc(90 mL)를 용매로 첨가하여 20중량% 용액 농도를 생성하였다. 반응은 상온에서 12시간 동안 진행하였고, 무수 DMAc 90 mL를 첨가하여 최종 용액 농도가 10중량%가 되도록 하였다. 중축합이 진행됨에 따라 반응 혼합물의 점도가 점차 증가하였다. 반응이 끝나면 PAA 용액의 절대 점도를 조사하였다. PAA의 화학 구조는 ^{1}H-NMR 분광법으로 확인했다.

[80] **(2-1) 산화환원종의 결정**

[81] UME를 사용하는 DMAc 용액에서 200 mM TBAP(검은색 선), 5 mM FC + 200 mM TBAP(빨간색 선) 및 5 mM ANC + 200 mM TBAP(파란색 선)을 Ag/Ag^{+} 대, 0.05 V/s 스캔비율로, DMAc에서 전해질로 200 mM TBAP를 사용하여 CV를 진행하여 도 2에 나타내었다.

[82] 제안된 전기화학적 방법에 의한 고분자의 해중합을 결정하기 위해서는 적절한 산화환원종과 전위 범위가 필요한데, 적절한 산화환원종을 선택하기 위해 유기 배지에서 일반적인 산화 환원 후보 중 ANC와 FC를 비교하였다.

[83] 도 2에서 볼 수 있듯이 FC가 산화환원종으로 사용되었을 때, ca. -0.1 V의 개시 전위가 관찰되었고, i_{ss}는 0.15 V 이상에서 잘 조직되었다. ANC의 경우 ca. 0.7 V 이상에서 전기화학적 산화가 관찰되었고, i_{ss}는 0.9 V 보다 컸다. 그러나 FC에 비해 더 큰 개시전위가 관찰되었고, i_{ss}가 불분명했다. 또한 DMAc 용매의 산화 전위가 ANC(~1.2 V)의 산화 전위와 부분적으로 겹치기 때문에 페로센을 산화환원종으로 사용하였다.

[84] **(2-2) 산화전위의 결정**

[85] 용액 내 고분자 말단 및 단량체를 포함하여 해중합 과정에서 발생하는 전기화학적 반응성 아민기가 전기화학적 측정을 방해하는지 확인하기 위해, 즉 PAA 합성에 사용된 화학 물질이 전기화학적으로 반응하는지 확인하기 위해 DMAc에서 100 mM TBAP에서 ODA(1 mM) 및 BPDA(1 mM)를 사용하여 CV 측정을 수행하였다. 그 결과 PAA의 단량체인 ODA가 ca. 0.15 V에서 전기화학적으로 산화가 일어남을 확인하였다.

[86] ODA의 개시전위는 ca. 0.15 V이고, 이 산화 전위가 FC의 산화 전위와 부분적으로 겹치기 때문에 ODA가 있는 상태에서 전기화학적 측정 중에 FC의 산화 전위가 영향을 받는지 여부를 결정할 필요가 있었다. UME를 사용하여 -0.3~1.2 V의 전위 범위에서 DMAc 용액의 5 mM FC 및 200 mM TBAP에서 1 mM ODA의 CV 곡선(vs. Ag/Ag^+, 0.05 V/s 스캔 비율)을 얻었다. 전위 범위가 -0.3~0.4 V일 때 FC와 ODA의 산화 전류가 반복적으로 재현 가능하게 측정되었지만, 산화 전위를 1.2 V로 확장했을 때, 도 3a와 같이 역 스캔 동안 상당한 전류 감소가 관찰되었다. 감소된 전류는 두 번째 CV 스캔에서 회복되지 않았는데, 이는 높은 산화 전위에서 ODA의 전기화학 반응 생성물이 전극 표면에 흡착되어 FC의 산화를 방지하기 때문일 수 있다. 이를 확인하기 위해 XPS를 사용하였는데, ODA의 반응 생성물이 전극 표면에 흡착되면 ODA에 아민 작용기가 포함되어 있기 때문에, 원소 질소를 검출할 수 있다. 도 3b는 전극 표면의 높은 전위에서 ODA가 흡수된 후 얻은 전극 표면에 대한 N 1s 스펙트럼으로, CV 측정 후 전극 표면에서 얻은 질소에 대한 XPS 결과를 보여준다. ODA의 질소 피크는 400 eV에서 분명하며 높은 산화 전위가 이 실험에 적합하지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 CV 측정 중에 ODA의 반응 생성물을 흡착하지 않고 FC를 산화시키기에 충분한 -0.3~0.4 V의 전위를 스캔하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

[87] 낮은 전위범위에서도 ODA의 산화 전위는 FC의 산화 전위와 약간 겹치지만, 0.15 V에서 ODA의 산화 전류는 크게 영향을 주지 않음(도 4, 검은색 선)을 확인할 수 있었으며, 도 4를 보면 동일한 농도의 ODA와 다양한 농도의 FC를 혼합할 때 ODA의 산화가 발생하더라도 0.15 V에서 FC의 i_{ss}는 큰 오차 없이 측정할 수 있

었다. 5 mM 이상의 농도에서 FC를 사용하면 ODA 산화가 발생하더라도 FC의 i_{ss}를 결정할 때 오류가 덜 발생하였다. 따라서 PAA의 해중합을 측정하기 위해 적절한 FC 농도로 5 mM을 선택하였으며, 고분자 용액에 남아있는 ODA의 농도는 상대적으로 적고 ODA의 산화 신호는 관찰되지 않았다.

[88] **실험예. 해중합도의 전기화학적 측정**

[89] 본 발명의 분해성 고분자의 분해에 따른 해중합도를 측정하기 위해 DMAc에서 ODA와 BPDA를 사용하여 10 wt% PAA를 합성하였고, 합성된 PAA의 해중합 속도를 높이기 위해 45℃에서 프로그래밍 가능한 디지털 PID 제어 오븐을 사용하여 열분해(TDP)를 수행하였다. 6, 22, 48시간마다 셀에서 분해성 고분자 용액의 소량을 5 mM의 FC 및 200 mM의 TBAP의 레독스 용액과 혼합부에서 혼합하여 용해하는 혼합단계 후, 전위가변기의 전극부에 상기 혼합물을 접촉하고 전압을 부하하여, 25℃에서 DMAc에서 5 wt% PAA, 5 mM 페로센 및 200 mM TBAP를 사용하여 측정부에서 CV 분석 UME(Ag/Ag^+ 대, 0.05 V/s 스캔 속도)의 측정단계를 통하여 도 5a에 나타내었다.

[90] **평가 1. 해중합도의 전기화학적 측정**

[91] 도 5a에서 TDP의 0시간(즉, TDP를 시작하기 전)에서 PAA를 포함하는 FC 산화 전류는 가장 낮은 전류 수준(~3.91 nA)을 나타냈는데, TDP가 진행됨에 따라 FC 산화 전류는 점차 증가하였고, TDP 48시간 후에 전류가 5.87 nA로 포화되었다(도 5b 참조). 고분자량의 PAA는 열에 의해 분해되어 점차적으로 저분자량의 PAA로 변화하여 용액의 점도를 감소시킴을 확인할 수 있었다.

[92] 정량적 분석을 위해 현재 수준에 대한 포인트를 설정하였다. 두 종류의 포인트가 가능하다.

[93] (1) TDP를 실행하기 전 0h의 현재 수준을 포인트로 사용하는 방법

[94] TDP의 0시간(3.91 nA)의 전류 레벨과 비교하여 TDP(5.86 nA)의 48시간 후에 측정된 i_{ss}는 51% 증가하였고, 해중합 정도는 TDP의 0h를 기준으로 본다면, i_{ss}가 51% 증가하였으므로 고분자의 해중합이 51% 진행되었다고 판단할 수 있다,

[95] (2) PAA합성 전 용액을 포인트로 사용하는 방법

[96] 이 경우 PAA는 없고 단량체 및 기타 화학 물질만 용액에 존재하며, 용액의 점도가 가장 낮은 상태이고, FC의 산화 전류가 가장 높다. 이것을 포인트로 설정하면 PAA 합성 완료 시 현재 48% 감소, TDP 48시간 후 22% 전류의 감소를 알 수 있다. 해중합 전 48% 감소된 전류가 해중합 후 22% 감소된 전류값으로 측정되었으므로 48%에서 22%가 위치하는 백분율 지점을 기준으로 54% 해중합이 진행되었다고 판단할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 레독스(Redox) 용액을 분해성 고분자 용액과 혼합하는 혼합단계;
기준전극, 상대전극 및 작업전극을 포함하는 전위 가변기의 전극에 상기 혼합단계의 결과물을 접촉하고 전압을 부하하는 부하단계; 및
상기 부하단계에서 발생하는 전류의 세기를 측정하는 측정단계를 포함하는 고분자 해중합도 측정방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 측정단계에서 측정한 전류의 세기 변화를 통해, 상기 분해성 고분자의 해중합도를 구하는 것인, 고분자 해중합도 측정방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 측정단계에서 측정한 전류의 세기 변화를 통해, 상기 분해성 고분자의 분자량을 구하여 이루어지는, 고분자 해중합도 측정방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 부하단계의 작업전극의 전압은 기준전극 대비 0.5 내지 2.0 V인, 고분자 해중합도 측정방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 레독스 용액은 페로센(ferrocene), 안트라센(anthracene), 아조벤젠(azobenzene), 벤조페논(benzophenone), 나프탈렌(naphthalene), 테트라센(tetracene), 페로시안화(ferrocyanide) 이온, 페리시안화(ferricyanide) 이온, 육아민화 루테늄(Ru) 이온, 하이드로퀴논(hydronquinone), 아스코르브산(ascorbic acid), 도파민(dopamine), 페로센메탄올(ferrocenemethanol), 페로센다이메탄올(ferrocenedimethanol), α-메틸페로센메탄올, 페로센카복시산(ferrocenecarboxylic acid), 페로센다이카복시산(ferrocene dicarboxylic acid), 페로센알데하이드(ferrocenealdehyde), 벤즈안트라센(Benzanthracene), 및 9,10-디페닐 안트라센(9,10-diphenylanthracene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 고분자 해중합도 측정방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 레독스 용액은 용질로서 산화환원종 1 내지 300 mM과, 전해질 10 내지 1,000 mM 및,
용매로서 다이메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 다이메틸 포름아미드(Dimethyl formamide, DMF), 헥사플루오로 이소프로판올(Hexafluoroisopropanol, HFIP), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofurane, THF), 클로로포름(Chloroform, $CHCl_3$), 다이클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 고분자 해중합도 측정방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 분해성 고분자는 생분해성 및 광분해성 고분자 중 어느 하나 이상을 포함하는, 고분자 해중합도 측정방법.

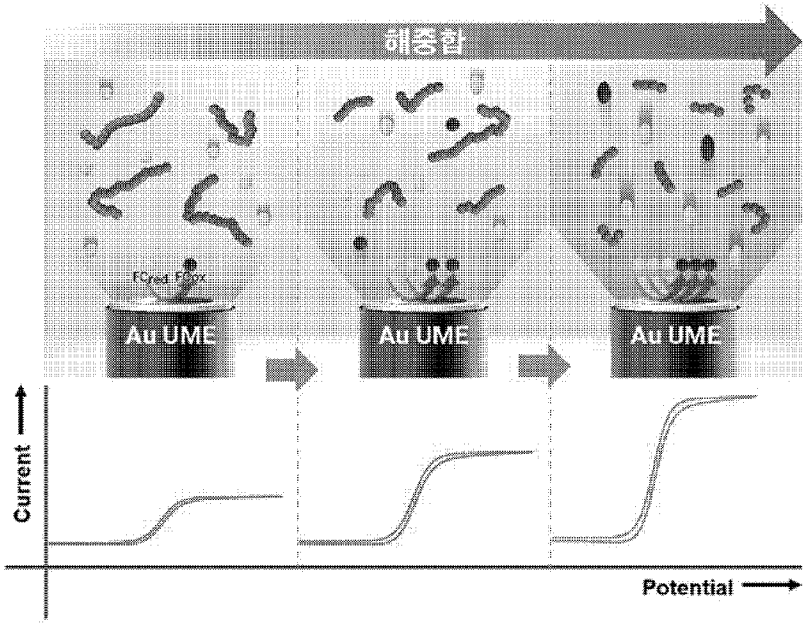
[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 분해성 고분자는 폴리카프로락톤(Poly(caprolactone), PCL), 폴리다이옥산온 (Poly(dioxanone), PDO), 폴리락트산(Poly(lactic acid), PLA), 폴리글리콜산(Poly(glycolic acid), PGA), 폴리하이드록시알칸산(Poly(hydroxyalkanoate), PHA), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(Polybutylene adipate terephthalate, PBAT), 폴리부틸렌 숙시네이트(Polybutylene succinate, PBS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate, PBT), 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리말릭산(Polymaleic acid, PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA), 폴리설폰(Polysulfone, PSU), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리케톤(Polyketone), 폴리아믹산(Polyamic acid, PAA), 폴리이미드(Polyimide, PI) 및 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것인, 고분자 해중합도 측정방법.

[청구항 9] 레독스(Redox) 용액 및 분해성 고분자 용액이 포함되는 혼합부;
기준전극, 상대전극 및 작업전극을 포함하고 상기 혼합부의 용액과 접촉하는 전극부; 및
상기 전극부에 전압이 부하되면, 발생하는 전류의 세기를 측정하는 측정부; 를 포함하는, 고분자 해중합도 측정장치.

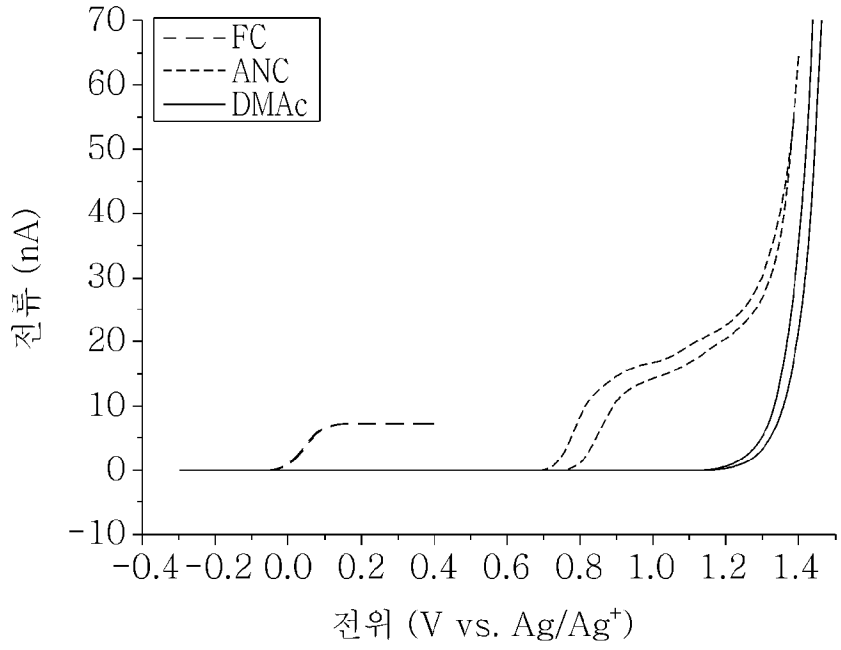
[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 측정부에서 측정한 전류의 세기 변화를 통하여, 상기 분해성 고분자의 해중합도를 구하는 연산부를 더 포함하는, 고분자 해중합도 측정장치.

[청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 측정부에서 측정한 전류의 세기 변화를 통하여, 상기 분해성 고분자의 분자량을 구하는 연산부를 더 포함하는, 고분자 해중합도 측정장치.

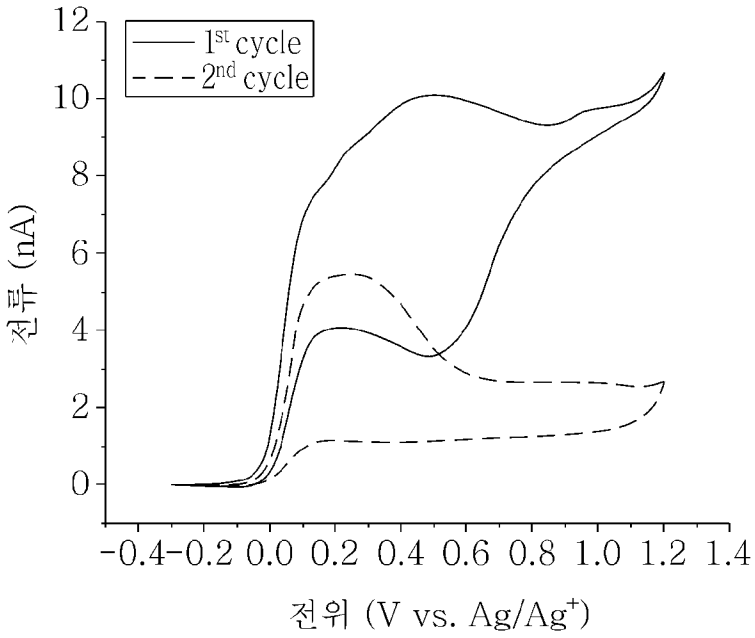
[도1]


해중합
Au UME
Au UME
Au UME
Current
Potential

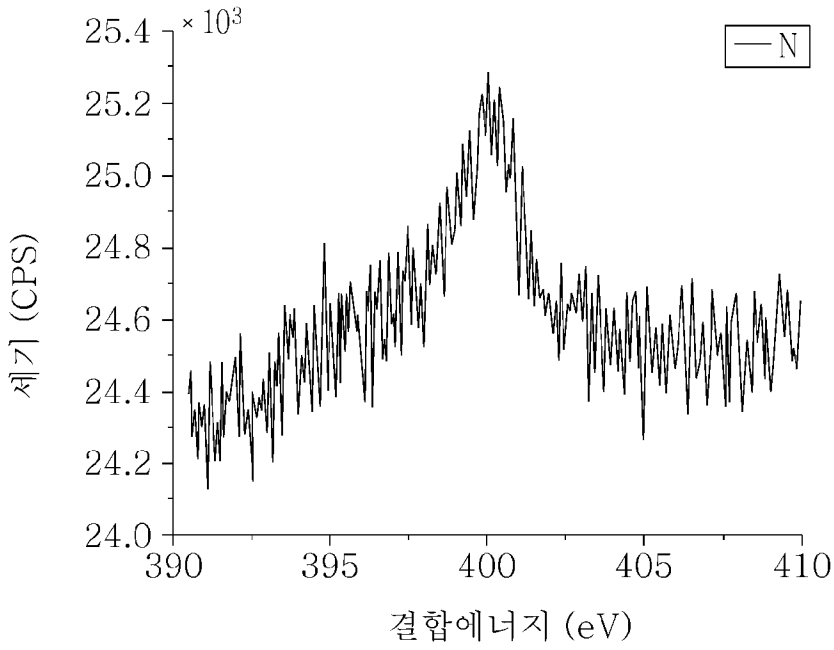
[도2]


FC
ANC
DMAc
전류 (nA)
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4
전위 (V vs. Ag/Ag+)

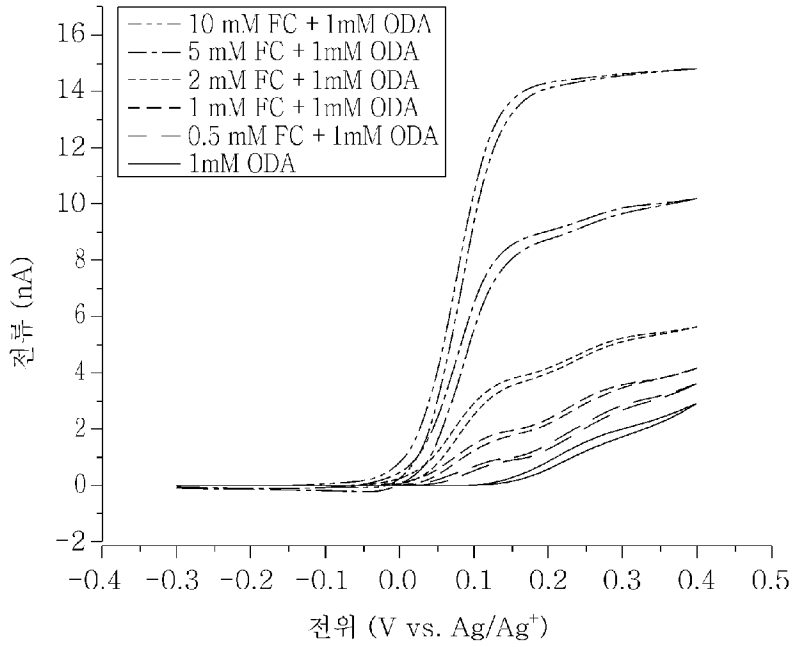
[도3a]


1st cycle
2nd cycle
전류 (nA)
12
10
8
6
4
2
0
-0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4
전위 (V vs. Ag/Ag+)

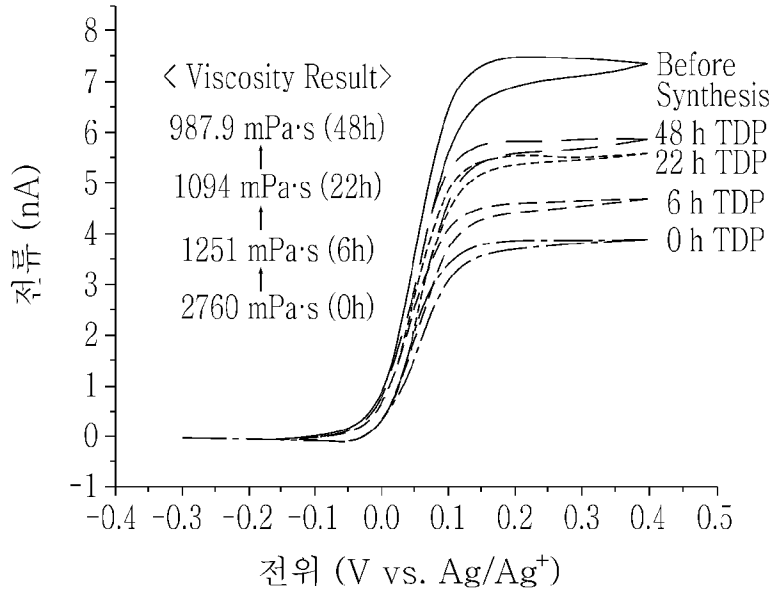
[도3b]


× 10^3
N
체기 (CPS)
25.4
25.2
25.0
24.8
24.6
24.4
24.2
24.0
390
395
400
405
410
결합에너지 (eV)

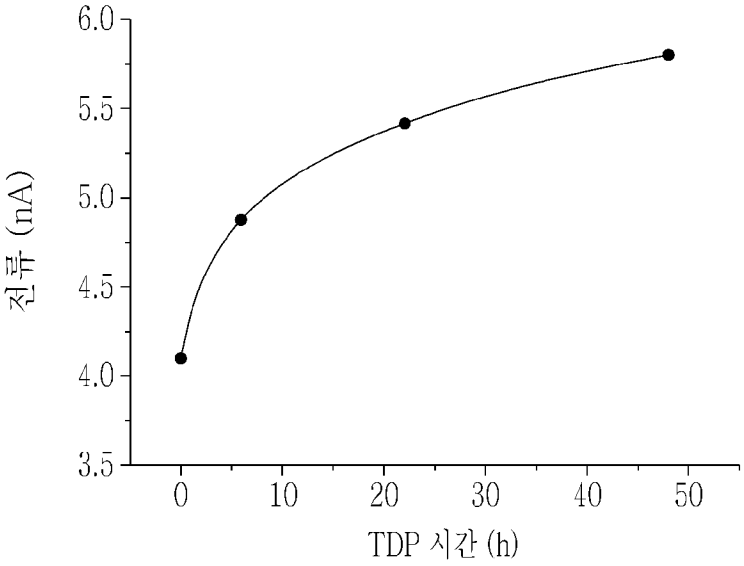
[도4]


10 mM FC + 1mM ODA
5 mM FC + 1mM ODA
2 mM FC + 1mM ODA
1 mM FC + 1mM ODA
0.5 mM FC + 1mM ODA
1mM ODA
전류 (nA)
전위 (V vs. Ag/Ag+)

[도5a]


< Viscosity Result>
987.9 mPa·s (48h)
1094 mPa·s (22h)
1251 mPa·s (6h)
2760 mPa·s (0h)
Before Synthesis
48 h TDP
22 h TDP
6 h TDP
0 h TDP
전류 (nA)
전위 (V vs. Ag/Ag+)

[도5b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/004687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/48(2006.01)i; **G01N 27/30**(2006.01)i; **G01N 1/38**(2006.01)i; **G01N 33/44**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 27/48(2006.01); B01D 15/34(2006.01); C12M 1/00(2006.01); C12Q 1/68(2006.01); G01N 30/72(2006.01); G01N 30/88(2006.01); G01N 33/44(2006.01); G16C 10/00(2019.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 레독스 용액(redox solution), 고분자(polymer), 전류(current), 해중합(depolymerization), 분자량(molecular weight)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2021-0069315 A (SOOKMYUNG WOMEN'S UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 11 June 2021 (2021-06-11) See paragraphs [0050]-[0092], claims 9-14 and figure 1.	1-11
A	KR 10-2017-0014499 A (LG CHEM, LTD.) 08 February 2017 (2017-02-08) See paragraphs [0022]-[0045] and figure 1.	1-11
A	JP 2005-533482 A (INFINEON TECHNOLOGIES AG) 10 November 2005 (2005-11-10) See paragraphs [0038]-[0051].	1-11
A	KR 10-2019-0095077 A (LG CHEM, LTD.) 14 August 2019 (2019-08-14) See claims 1-7.	1-11
A	KR 10-2020-0030481 A (LG CHEM, LTD.) 20 March 2020 (2020-03-20) See paragraphs [0030]-[0057].	1-11

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 July 2023	**28 July 2023**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/004687

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM, Jee Woo et al. Measurement of Depolymerization of Polymer Using Electrochemical Method. 한국전기화학회 (The Korean Electrochemical Society). 07 April 2022. See poster presentation. * This document is a known document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1,9
X	KIM et al. Electrochemical Method for the Polymer Degradation. 129th General Meeting of Korean Chemical Society & Exposition. 14 April 2022. See poster presentation. * This document is a known document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1,9
X	KIM et al. Simple Method to Analyze Degradation of Nonaqueos Polymers. 241st Electrochemical Society Meeting. 02 June 2022. See poster presentation. * This document is a known document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/004687

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0069315 A	11 June 2021	KR 10-2327269 B1	17 November 2021
KR 10-2017-0014499 A	08 February 2017	KR 10-2040458 B1	05 November 2019
JP 2005-533482 A	10 November 2005	DE 10155892 A1	28 May 2003
		EP 1444357 A2	11 August 2004
		EP 1444357 B1	12 January 2011
		JP 3934609 B2	20 June 2007
		US 2005-0136423 A1	23 June 2005
		US 7413859 B2	19 August 2008
		WO 03-046209 A2	05 June 2003
		WO 2003-046209 A3	29 January 2004
KR 10-2019-0095077 A	14 August 2019	None	
KR 10-2020-0030481 A	20 March 2020	CN 111406212 A	10 July 2020
		CN 111406212 B	20 December 2022
		KR 10-2401907 B1	25 May 2022
		US 11371970 B2	28 June 2022
		US 2021-0172914 A1	10 June 2021
		WO 2020-055207 A1	19 March 2020

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/004687

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 27/48(2006.01)i; **G01N 27/30**(2006.01)i; **G01N 1/38**(2006.01)i; **G01N 33/44**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 27/48(2006.01); B01D 15/34(2006.01); C12M 1/00(2006.01); C12Q 1/68(2006.01); G01N 30/72(2006.01); G01N 30/88(2006.01); G01N 33/44(2006.01); G16C 10/00(2019.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 레독스 용액(redox solution), 고분자(polymer), 전류(current), 해중합(depolymerization), 분자량(molecular weight)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2021-0069315 A (숙명여자대학교산학협력단 등) 2021.06.11 단락 [0050]-[0092], 청구항 9-14 및 도면 1	1-11
A	KR 10-2017-0014499 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.08 단락 [0022]-[0045] 및 도면 1	1-11
A	JP 2005-533482 A (INFINEON TECHNOLOGIES AG) 2005.11.10 단락 [0038]-[0051]	1-11
A	KR 10-2019-0095077 A (주식회사 엘지화학) 2019.08.14 청구항 1-7	1-11
A	KR 10-2020-0030481 A (주식회사 엘지화학) 2020.03.20 단락 [0030]-[0057]	1-11

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년07월28일(28.07.2023)	**2023년07월28일(28.07.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**이헌길**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-8525**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/004687

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	김지우 등, Measurement of Depolymerization of Polymer Using Electrochemical Method, 한국전기화학회, 2022.04.07 포스터 발표 * 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1,9
X	KIM 등, Electrochemical Method for the Polymer Degradation, 129th General Meeting of Korean Chemical Society & Exposition, 2022.04.14 포스터 발표 * 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1,9
X	KIM 등, Simple Method to Analyze Degradation of Nonaqueos Polymers, 241st Electrochemical Society Meeting, 2022.06.02 포스터 발표 * 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1,9

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/004687

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0069315 A	2021/06/11	KR 10-2327269 B1	2021/11/17
KR 10-2017-0014499 A	2017/02/08	KR 10-2040458 B1	2019/11/05
JP 2005-533482 A	2005/11/10	DE 10155892 A1	2003/05/28
		EP 1444357 A2	2004/08/11
		EP 1444357 B1	2011/01/12
		JP 3934609 B2	2007/06/20
		US 2005-0136423 A1	2005/06/23
		US 7413859 B2	2008/08/19
		WO 03-046209 A2	2003/06/05
		WO 2003-046209 A3	2004/01/29
KR 10-2019-0095077 A	2019/08/14	없음	
KR 10-2020-0030481 A	2020/03/20	CN 111406212 A	2020/07/10
		CN 111406212 B	2022/12/20
		KR 10-2401907 B1	2022/05/25
		US 11371970 B2	2022/06/28
		US 2021-0172914 A1	2021/06/10
		WO 2020-055207 A1	2020/03/19