



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2011-0040902  
(43) 공개일자 2011년04월20일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/>C08G 63/91 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01)<br/>G01N 21/25 (2006.01) G01J 3/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7003131</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월08일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년02월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/058642</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/003972<br/>국제공개일자 2010년01월14일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>08160202.1 2008년07월11일<br/>유럽특허청(EPO)(EP)<br/>61/153,842 2009년02월19일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>아크조 노벨 엔.브이.<br/>네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76</p> <p>(72) 발명자<br/>호호스 안드레아스 헤르만<br/>네델란드 엔엘-7523 에이비 엔체더 올덴잘세스트랏 203<br/>프리즈링크 빌헬름 클라스<br/>네델란드 엔엘-8017 에이취알 즈볼레 브로우웬란 115</p> <p>(74) 대리인<br/>유미특허법인</p> |
|---|--|

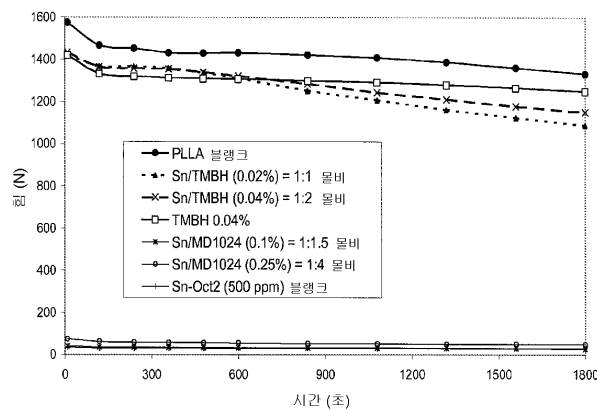
전체 청구항 수 : 총 16 항

**(54) 잔류 촉매를 함유하는 폴리머의 처리 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 또는 Ge(II)-함유 촉매의 잔류물을 함유하는 폴리머를, 케톤 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 과산, 과산화수소, 및 이것들의 혼합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 과산화물로 상기 폴리머의 용점보다 높은 온도에서 상기 폴리머를 처리함으로써 열적으로 안정화시키는 방법에 관한 것으로, 상기 과산화물은 상기 폴리머의 중량 기준으로 0.2중량% 미만의 양으로 사용되고, 금속(M)에 대한 상기 과산화물(p)로부터의 퍼옥시 작용기의 몰비가 1 내지 100 범위이고; 상기 금속(M)은 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 및 Ge(II)로 이루어지는 균으로부터 선택된다. 본 발명은 또한 폴리머의 금속 잔류물 함량을 판정하는 방법에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 또는 Ge(II)-함유 촉매의 잔류물을 함유하는 폴리머를, 케톤 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 과산(peracid), 과산화수소, 및 이것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 과산화물로 상기 폴리머의 용점보다 높은 온도에서 처리함으로써 열적으로 안정화시키는 방법으로서,

상기 과산화물은 상기 폴리머의 중량 기준으로 0.2중량% 미만의 양으로 사용되고, 금속(M)에 대한 상기 과산화물(p)로부터의 퍼옥시 작용기의 몰비가 1 내지 100 범위이고; M은 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 및 Ge(II)로 이루어지는 군으로부터 선택되는,

폴리머의 안정화 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리머는, Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 또는 Ge(II)-함유 촉매를 사용하여 하나 이상의 모노머, 다이머, 및/또는 올리고머를 중합함으로써 얻어지는, 폴리머의 안정화 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리머가 개환 용융 중합에 의해 얻어지는, 폴리머의 안정화 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머가 폴리(하이드록시산)인, 폴리머의 안정화 방법.

### 청구항 5

a) Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 또는 Ge(II)-함유 촉매를 사용하여, 하이드록시산의 하나 이상의 모노머, 다이머, 및/또는 올리고머를 폴리(하이드록시산)으로 변환시키는 단계, 및

b) 케톤 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 과산, 과산화수소, 및 이것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 과산화물로 상기 폴리(하이드록시산)을 그의 용점보다 높은 온도에서 처리하는 단계

를 포함하고,

상기 과산화물은 상기 폴리(하이드록시산)의 중량 기준으로 0.2중량% 미만의 양으로 사용되고, 금속(M)에 대한 상기 과산화물(p)로부터의 퍼옥시 작용기의 몰비가 1 내지 100 범위이고; M은 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 및 Ge(II)로 이루어지는 군으로부터 선택되는,

폴리(하이드록시산)의 제조 방법.

### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 폴리(하이드록시산)이 폴리락타이드인, 폴리(하이드록시산)의 제조 방법.

### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 단계(a)가 개환 용융 중합에 의해 실행되는, 폴리(하이드록시산)의 제조 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 Sn(II)-함유 촉매이고, 상기 금속이 Sn(II)인, 폴리(하이드록시산)의 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 Sn(II)-함유 촉매가 Sn(II) 2-에틸헥사노에이트인, 폴리(하이드록시산)의 제조 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 과산화물이 유기 하이드로퍼옥사이드, 케톤 퍼옥사이드 및 이것들의 혼합물로부터 선택되는, 폴리(하이드록시산)의 제조 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 과산화물이 유기 하이드로퍼옥사이드인, 폴리(하이드록시산)의 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 하이드로퍼옥사이드가 1,1,3,3-테트라메틸부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐밀 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, t-아밀 하이드로퍼옥사이드, 및 1,2-디이소프로필벤젠 모노하이드로퍼옥사이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하이드로퍼옥사이드인, 폴리(하이드록시산)의 제조 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻어지는 폴리락타이드.

**청구항 14**

폴리머 중 금속의 잔류물을 분석하는 방법으로서,

상기 금속이 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 및 Ge(II)로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 방법은,

- (i) 물과 상분리할 수 있는 유기 용매 중에 상기 폴리머를 용해시키는 단계,
- (ii) Fe(III) 수용액을 첨가하는 단계,
- (iii) 얻어지는 혼합물을 진탕시켜 상기 금속을 산화시키고, Fe(III)를 Fe(II)로 환원시키는 단계,
- (iv) 물을 첨가하는 단계,
- (v) 얻어지는 Fe(II)를 착체화제로 착체화하여 착색된 Fe(II)-착체를 얻는 단계,
- (vi) 분광광도법을 이용하여 Fe(II) 함량을 판정하는 단계, 및
- (vii) 상기 Fe(II) 함량으로부터 상기 폴리머의 금속 함량을 추정하는 단계

를 포함하는,

분석 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서,  
상기 금속이 Sn(II)인, 분석 방법.

**청구항 16**

제14항 또는 제15항에 있어서,  
상기 폴리머가 폴리(하이드록시산)이고, 바람직하게는 폴리락타이드인, 분석 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 잔류 촉매를 함유하는 폴리머의 처리 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 생분해성 폴리머는 개발이 지속적으로 진행되는 일군의 물질을 구성한다. 이것들 중에는 카르복시산기와 수산기를 모두 함유하는 모노머로부터 만들어지는 폴리머인 폴리(하이드록시산)이 있다. 그러한 폴리머의 예는, 폴리락트산(poly-lactic acid)(즉, 폴리락타이드, PLA), 폴리(하이드록시부티레이트), 폴리글리콜라이드, 및 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)을 포함한다. 락타이드(즉, 락트산 다이머)로부터 가장 흔히 제조되는 폴리락트산은 현재, 봉합사, 분해성 뼈 손톱 및 서방형 약물과 같은 의학적 용도로 사용된다.

[0003] 현재, 의학적 용도 이외에, 몇 가지만 열거한다면, 위생 제품, 농업용 필름 및 포장 용도와 같은 폴리락트산의 용도에 관심이 증가되고 있다.

[0004] 폴리락트산은 폴리에스테르 제조 공정에서 전형적인 중축합 반응에 의해 직접 제조될 수 있다. 그러나, 가장 높은 물 질량은 락타이드의 개환 중합에 의해 달성된다. 이 개환 중합은 촉매의 사용을 필요로 한다. Sn(II)-함유 촉매, 특히 Sn(II) 2-에틸헥사노에이트(통상 주석(II) 옥토에이트라 지칭됨)은 이러한 목적에서 가장 널리 사용되는 촉매이지만, Sb, Pb 및 Bi-함유 촉매도 적합한 촉매로 알려져 있다.

[0005] PLA의 주된 단점 중 하나는 열 안정성 및 가수분해 안정성이 부족한 점이며, 이에 따라 공정 제어에서 문제가 초래되고, 최종 생성물에 바람직하지 않은 성질이 부여된다. PLA의 용융 분해(melt degradation)가 광범위하게 연구되었는데, 바람직하지 않은 분해에 대한 주된 이유는 촉매의 잔류물이 촉매 작용을 하는 탈중합(depolymerization)인 것으로 생각된다. 특정한 과산화물이 폴리머에서 잔류 주석 촉매를 실패시킬 수 있으며, 그 결과 용융 분해를 억제하는 것으로 밝혀졌다(Sodergard and Nasman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.35, 1996, pp. 732-735).

[0006] 그러나, 이 문헌은 폴리머 중량 기준의 과산화물의 양 및 요구되고 사용되는 과산화물/Sn(II) 비율을 개시하고 있지 않다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 따라서, 열적으로 PLA를 안정화시키는 공정을 최적화할 필요가 있다. 본 발명의 목적은 이러한 최적화이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명자들은 PLA의 열 안정성은 과산화물 농도 및 과산화물/Sn(II) 물비를 조정함으로써 최적화될 수 있음을 발견했다. 보다 구체적으로, 특정한 형태의 과산화물을 사용하고, 수지 및 Sn(II)에 대해 제한된 농도 범위에서 향상된 열 안정성, 즉 최소화된 분해가 얻어지는 것으로 밝혀졌다. 동일한 효과가 Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III) 및 Ge(II)-함유 촉매를 사용해도 얻어진다.

[0009] Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 또는 Ge(II)-함유 촉매도 다른 폴리머의 제조, 특히 개환 중합을 수반하는 것들의 제조에 사용된다. 그러한 다른 폴리머에 대해 본 발명의 방법

을 적용함으로써, 과산화물의 형태와 양의 동일한 긍정적 효과를 얻을 수 있다.

- [0010] 잔류하는 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 및 Ge(II)를 실효시키는 본 발명의 방법에서 과산화물의 사용이 요구되지만, 폴리머 사슬에 대한 변화를 최소화하고 최종 생성물 중 과산화물 분해 산물의 양을 감소하기 위해 사용되는 과산화물의 양은 상대적으로 낮아야 한다. 그러한 분해 산물은 황변을 초래할 수 있고, 냄새 및/또는 맛을 남길 수 있고, 그것의 존재는 식품 접촉용으로 의도된 생성물에 있어서 불필요하다. 특히, 큐밀 하이드로퍼옥사이드와 같은 방향족 과산화물의 분해 산물은 이러한 불필요한 부작용을 제공하는 것으로 알려져 있다.
- [0011] 따라서, 본 발명은 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 또는 Ge(II)-함유 촉매의 잔류물을 함유하는 폴리머를, 케톤 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 과산(peracid), 과산화수소, 및 이것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 과산화물로 폴리머를 그의 용점보다 높은 온도에서 처리함으로써 열적으로 안정화시키는 방법으로서, 상기 과산화물은 폴리머의 중량 기준으로 0.2중량% 미만의 양으로 사용되고, 금속(M)에 대한 상기 과산화물(p)로부터의 퍼옥시 작용기의 몰비 - 즉 p/M - 가 1 내지 100 범위이고; M은 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 및 Ge(II)로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 안정화 방법에 관한 것이다. 가장 바람직하게는, M은 Sn(II)이다. 상기 폴리머의 금속(M) 함량을 결정하는 절차를 아래에 기재한다.
- [0012] 폴리머의 분해를 최소화하기 위해서는, 몰비 p/M이 100 미만, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 20, 가장 바람직하게는 1 내지 10이어야 한다. 잔류 금속-함유 촉매의 효과적인 실효, 폴리머의 향상된(황변이 감소된) 색상 및 향상된 투명도를 갖기 위해서는 몰비 p/M이 1 이상이어야 한다.
- [0013] 퍼옥시 작용기(p)의 수는, 케톤 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 과산, 과산화수소 및 이것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 과산화물에 존재하고 또한 그에 유래하는 -O-O- 작용기의 총수로 정의된다. 따라서, 1몰의 퍼옥시 작용기는 상기 과산화물 1분자당 상기 과산화물의 몰수와 퍼옥시 작용기의 수를 곱한 값을 의미한다. 퍼옥시 작용기의 수는 케톤 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 과산, 과산화수소 및 이것들의 혼합물 이외의 다른 형태의 과산화물로부터 유래되는 퍼옥시 작용기는 전혀 포함하지 않는다.
- [0014] 케톤 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 과산, 과산화수소 및 이것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 과산화물의 상기 방법에서 사용되는 양은 폴리머의 중량 기준으로, 0.2중량% 미만, 바람직하게는 0.15중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1중량% 미만이어야 한다. 상기 방법에서 사용되는 상기 과산화물의 양은 폴리머의 중량 기준으로, 바람직하게는 0.0001중량%보다 많고, 보다 바람직하게는 0.0002중량%보다 많고, 가장 바람직하게는 0.0005중량%보다 많다.
- [0015] 케톤 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 과산, 과산화수소 및 이것들의 혼합물 이외에도, 필요할 경우에는 공정중에 다른 과산화물이 존재할 수 있다. 그러나, 0.2중량% 미만의 과산화물의 양과 M에 대한 퍼옥시 작용기의 몰비를 계산하는 데 있어서, 이 추가적 다른 과산화물은 계산에 넣지 않아야 한다.
- [0016] 본 발명의 방법에서 사용할 과산화물은 케톤 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 과산, 과산화수소 및 이것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 상기 과산화물은 수분 함량이 낮고, 용매, 특히 폴리머의 가수분해 및/또는 에스테르교환을 초래할 수 있는, 프탈레이트와 같은 용매는 혼합되어 있지 않은 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 과산화물은 순수한 형태로 사용된다.
- [0017] 유기 과산화물, 및 보다 구체적으로 케톤 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 이것들의 혼합물이 바람직한 과산화물이다. 가장 바람직하게는, 상기 과산화물은 하이드로퍼옥사이드이다.
- [0018] 적합한 케톤 퍼옥사이드의 예는 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸 이소프로필 케톤 퍼옥사이드, 아세틸 아세톤 퍼옥사이드, 및 시클로헥산은 퍼옥사이드이다.
- [0019] 적합한 하이드로퍼옥사이드의 예로는, 큐밀 하이드로퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 1,2-디이소프로필벤젠 모노하이드로퍼옥사이드, t-아밀 하이드로퍼옥사이드, t-헥실 하이드로퍼옥사이드, 헥실렌글리콜 하이드로퍼옥사이드, 1,2,3,4-테트라하이드로-1-나프틸 하이드로퍼옥사이드, m/p-디이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드, 에틸벤젠 하이드로퍼옥사이드, 1,4-디이소프로필벤젠 디하이드로퍼옥사이드, 1,3-디이소프로필벤젠 디하이드로퍼옥사이드, p-텐탄 하이드로퍼옥사이드, 2,5-디하이드로퍼옥시-2,5-디메틸헥산, 피난 하이드로퍼옥사이드, 및 2-이소프로필 나프틸 하이드로퍼옥사이드가 포함된다.
- [0020] 본 발명의 방법에서 사용하기에 바람직한 과산화물은 1,1,3,3-테트라메틸부틸 하이드로퍼옥사이드인데, 그것은

수분 함량이 낮은 순수한 형태로 안전하게 제조될 수 있는 비-방향족 과산화물이고 폴리머의 가장 양호한 열 안정성을 제공하기 때문이다.

- [0021] 본 발명의 방법에 의해 열적으로 안정화될 수 있는 폴리머로는, Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 및 Ge(II)-함유 촉매의 잔류물을 함유하는 임의의 폴리머가 포함된다. 이것은 특히 개환 용융 중합에 의해 제조된 폴리머에 적용된다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 방법은 PLA, 폴리(하이드록시부티레이트), 폴리글리콜라이드, 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)과 같은 폴리(하이드록시산), 이것들의 코폴리머 및 블렌드를 처리하는 데 사용된다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 방법은 폴리(L-락타이드)(PLLA) 및 폴리(D-락타이드)(PDLA)를 포함하는 폴리락트산을 처리하는 데 사용된다.
- [0022] 본 발명의 방법에 의해 처리될 폴리머는 바람직하게는 20,000~500,000, 보다 바람직하게는 40,000~400,000의 중량평균 분자량( $M_w$ )을 가진다. 수평균 분자량( $M_n$ )은 바람직하게는 10,000~300,000, 보다 바람직하게는 10,000~200,000이다.
- [0023] 상기 폴리머의 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 및 Ge(II)-함량은 일반적으로 1~1,000ppm, 보다 구체적으로는 10~500ppm 범위일 것이다.
- [0024] 이러한 금속 함량은 다음과 같은 절차에 따라 판정될 수 있다: (i) 물을 사용하여 상분리할 수 있는 유기 용매 중에 폴리머를 용해시키는 단계, (ii) Fe(III) 수용액을 첨가하는 단계, (iii) 얻어지는 2-상 시스템을 진탕하여 금속을 산화시키고 Fe(III)를 Fe(II)로 환원시키는 단계, (iv) 물을 첨가하는 단계, (v) 얻어지는 Fe(II)를 착화제(complexing agent)로 수층 중에서 착체화하여 착색된 Fe(II)-착체를 형성하는 단계, (vi) 분광광도법을 이용하여 Fe(II) 함량을 판정하는 단계, 및 (vii) 상기 Fe(II) 함량으로부터 폴리머의 금속 함량을 추정하는 단계.
- [0025] 바람직한 구현예에서, Fe(III)는 산성 용액으로서, 보다 바람직하게는 HCl-함유 용액으로서, 용해된 폴리머에 첨가된다.
- [0026] 적합한 Fe(II)용 착화제의 예는 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진-4,4'-디설포산 모노소듐염 (FerroZine<sup>®</sup>으로도 알려져 있음), 3-(2-피리딜)-5,6-디(2-푸릴)-1,2,4-트리아진-5',5"-디설포산 디소듐염 (Ferene으로도 알려져 있음), 2,4,6-트리피리딜-(2)-1,3,5-트리아진(TPTZ), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(바토페난트롤린으로도 알려져 있음), 1,10-페난트롤린(오르토-페난트롤린으로도 알려져 있음), 및 4,7-디하이드록시-1,10-페난트롤린이다. 바람직한 Fe(II)용 착화제는 pH 4.8 완충된 수성 매체 중의 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진-4,4'-디설포산 모노소듐염(FerroZine<sup>®</sup>)이다. 얻어지는 분홍색 용액의 흡수율은 분광광도법으로  $\lambda=562\text{nm}$ 에서 측정될 수 있다.
- [0027] 적합한 유기 용매의 예는, 디클로로메탄, 클로로포름, 및 톨루엔이다. 상기 유기 용매는 상기 폴리머를 용해시키고 물을 상분리함으로써, 잔류 금속 및 Fe(III)의 산화환원 반응이 물-유기 용매 계면에서 일어날 수 있어야 한다.
- [0028] 상기 방법에 의하면 더 높은 산화 상태의 카운터파트(예를 들면, Sn(IV))의 존재 하에서도 매우 적은 양의 전술한 낮은 산화 상태의 금속(예를 들면, Sn(II))을 판정할 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한, 상기 단계에 따라 폴리머 중의 Sn(II), Sb(III), Pb(II), Bi(III), Fe(II), Ti(II), Ti(III), Mn(II), Mn(III), 또는 Ge(II)-함유 촉매의 잔류물을 분석하는 방법에 관한 것이다. S.J. Bajic 및 B. Jaselskis(Analyst, vol. 116(1999) 1059-1061)에 의해 기술된 방법과는 대조적으로, 본 발명에 따른 방법은 물 이외에도 유기 용매를 사용하지만, 종래의 방법은 온전히 수계 시스템을 이용한다. 그 결과 -종래 기술의 방법과는 대조적으로 - 본 발명에 따른 방법은 수-불용성 폴리머에 존재하는 금속의 판정을 가능하게 한다. 또한, 수-불용성 착체로서 존재하는 금속의 판정을 가능하게 한다.
- [0029] 상기 촉매는 바람직하게는 Sn(II)-함유 촉매, 보다 바람직하게는 유기-주석(II) 화합물, 가장 바람직하게는 주석(II) 2-에틸헥사노에이트이다.
- [0030] 본 발명에 따른 폴리머의 열적 안정화는, 그 폴리머의 용융 온도보다 높은 온도에서 폴리머를 과산화물로 처리함으로써 실행된다. "용융 온도"라 함은 폴리머의 용점 또는 용융 범위 중 적용가능한 어느 하나를 의미한다.
- [0031] 대부분의 폴리머에 있어서, 이 용융 온도는 60°C보다 높고(폴리카프로락톤), 보다 바람직하게는 130°C보다 높고, 가장 바람직하게는 150°C보다 높다. 용융 온도는 폴리머의 분해 온도보다는 낮아야 함을 이해할 것이다. 따라서, 그 온도는 바람직하게는 300°C 미만, 보다 바람직하게는 275°C 미만, 가장 바람직하게는 250°C 미만

다. PLA에 있어서, 그 온도는 바람직하게는 150~250℃, 보다 바람직하게는 160~240℃, 가장 바람직하게는 170~230℃ 범위이다.

[0032] 과산화물은 바람직하게는, 압출 및 펠릿화 이전에 중합 공정의 종료를 향하여, 용융된 폴리머에 첨가된다. 대안적으로, 과산화물은 중합이 완료된 후 중합 반응기에 첨가될 수 있고, 또는 압출시에 폴리머 용융체에 첨가될 수 있다.

[0033] 공정을 수행하는 동안, 의도된 최종 용도에 맞추어 폴리머를 조절하기 위해 다양한 첨가제를 폴리머에 첨가할 수 있다. 그러한 첨가제의 예는 가소제, 안료, 산화방지제, 충전제 및 기타 가공 보조제이다. 적합한 가소제는, 디- 또는 트리카르복시산 에스테르, 에폭사이드 오일 또는 에스테르, 폴리머계 폴리에스테르, 지방족 디에스테르, 알킬에테르 모노- 또는 디에스테르, 글리세린 에스테르, 및 이것들의 블렌드와 같은 일반적으로 입수가능한 상업적 가소제이다. 가소제의 적합한 양은 폴리머의 중량 기준으로 0.5~30중량%이다. 적합한 충전제는, 탄산칼슘, 카올린, 마이카, 탈크, 산화규소, 제올라이트, 나노-충전제, 유리 섬유 또는 구체(sphere), 전분 및 톱밥과 같은 통상적인 무기 또는 유기 충전제이다. 충전제의 적합한 양은 폴리머의 중량 기준으로 0.5~50중량%이다.

**발명의 효과**

[0034] 본 발명에 의하면 잔류 촉매를 함유하는 폴리머의 처리 방법에 있어서, 열적으로 PLA를 안정화시키는 공정을 최적화할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0035] 도 1은 Sn-Oct<sub>2</sub> 500ppm을 사용하여 제조한 PLA 화합물에 있어서 220℃에서 시간에 대한 힘의 PLA 열 안정성 곡선을 나타낸다(표 2 참조). 2회 분석의 평균 곡선이 나타나 있다.

도 2는 Sn-Oct<sub>2</sub> 50ppm을 사용하여 제조한 PLA 화합물에 있어서 220℃에서 시간에 대한 힘의 PLA 열 안정성 곡선을 나타낸다(표 2 참조). 2회 분석의 평균 곡선이 나타나 있다.

도 3은 Sn-Oct<sub>2</sub> 500ppm을 사용하여 제조한 PLA 화합물에 있어서 220℃에서 시간에 대한 상대적 힘의 PLA 열 안정성 곡선을 나타낸다(표 3 참조). 2회 분석의 평균 곡선이 나타나 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0036] 실시예

[0037] 방법

[0038] 멜트 플로우 인덱스

[0039] 멜트 플로우 인덱스(MFI)를 DIN 53735/ASTM 1238(190℃, 21.6N 부하)에 따라 Goettfert® 멜트 인덱서 모델 MP-D를 사용하여 측정했다. MFI는 g/10분을 단위로 하여 표시된다.

[0040] 분자량 분석 및 분지화(branching)

[0041] 폴리머의 분자량은 아래와 같이 구성되는 사이즈-배제(size-exclusion) 크로마토그래피(SEC)-시스템을 사용하여 측정되었다:

- [0042] 펌프 : Knauer Smartline pump 1000
- [0043] 용리액 : 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로판올(HFIP)
- [0044] 유량 : 0.6ml/분
- [0045] 주입 : Spark Holland Triathlon autosamples, 50μl
- [0046] 농도 : 약 2mg/ml
- [0047] 용매 : 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로판올
- [0048] 컬럼 : 2x PSS PFG linear XL 7μ, 300×8mm

- [0049] 검출 : Visotek TDA 302 Tetra Detector Array
- [0050] 샘플의 분자량, 즉 수평균(Mn), 중량평균(Mw), 및 z-평균(Mz) 분자량을 광 산란(LS) 검출로부터 계산했다. 분산도(D)는 Mw/Mn으로서 계산되었다. 고유 점도(IV)는 점도계 검출기에서 판정되었다.
- [0051] Mark-Houwink 플롯으로부터, 분지 수(branching number)(Bn, 즉 분자 1개당 분지수의 평균) 및 빈도( $\lambda$ , 즉 모노머 단위 100개당 분지)를 Zimm과 Stockmayer(*J. Chem. Phys.* 17 (1949) 1301)의 이론에 따라 계산했다. 랜덤 방식으로 분지된 폴리머에 대한 구조 계수  $\epsilon$  는 0.75로 했다.
- [0052] 색
- [0053] 과립화 샘플의 색을 육안으로 비교했다.
- [0054] 열 안정성
- [0055] 분석에 앞서서, 샘플을 진공 오븐에서 50°C에서 하룻밤 건조하고, 약 0.1%의 잔류 수분 함량을 얻었다. 압출된 물질의 열 안정성은 DSM(시리얼 번호 97023)사 제조의 5cm<sup>3</sup> 마이크로-압출기를 사용하여 질소 분위기 하에서 30분 동안 220°C에서 측정되었다.
- [0056] Sn(II) 판정
- [0057] 공기-산소에 의해 산화될 수 있는 Sn(II)을 최소화하기 위해서, 모든 유리 기구와 반응물을 질소 가스로 퍼지했다.
- [0058] PLA 샘플(0.5~1.0g)의 무게를 30ml GC-바이얼에 넣고 달았다. 질소 가스로 퍼지하면서 상기 바이얼에 디클로로메탄(15ml)을 첨가했다. 바이얼 뚜껑을 닫고, 이후의 모든 첨가는 격막(septum)을 통해 이루어졌다. FeCl<sub>3</sub> 용액(0.5ml, 0.1M)을 가하고, 바이얼을 30분간 진탕했다. 물(5ml)을 가하고, 바이얼을 추가로 10분간 진탕했다. 이어서 물 10ml를 추가로 가한 결과, 2개 층의 계면에 위치하는 PLA 침전물 일부가 형성되었다. 수층을 50ml 메스 플라스크에 옮기고, 약 35ml가 되도록 물로 희석했다. 완충 용액 10ml 및 FerroZine<sup>®</sup> 용액 3ml를 가하고, 물을 사용하여 전체 체적을 50ml로 맞추었다.
- [0059] 분광광도계(Dr. Lange LICO 200 분광광도계)를 사용하여, 562nm에서 1cm 셀 중의 물에 대한 수득한 분홍색 용액의 흡광도를 측정했다.
- [0060] 황산암모늄 철(III)·12aq 48g을 물 500ml 및 36% HCl 200ml에 용해시킴으로써 FeCl<sub>3</sub> 용액을 제조하고, 물로 1리터가 되도록 희석했다.
- [0061] 빙초산 100ml를 물 500ml에 가하고, 50% m/m NaOH 용액을 사용하여 pH를 4.8로 맞추고, 물로 1리터가 되도록 용액을 희석함으로써 완충 용액을 제조했다.
- [0062] FerroZine<sup>®</sup> 용액은 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진-4,4'-디설폰산 모노소듐염의 0.02M 수용액이었다.
- [0063] 비교예 1
- [0064] 처리량 측정을 위한 KTRON 1 저울에 탑재된 Sympatec 진동식 컨베이어를 사용하여 폴리락트산(PLA) 과립체(NatureWorks사 제품)를 W&P ZSK30 압출기(L/D=36)에 가했다. 압출기의 스크류 속도는 200rpm이었고, 스크류 길이는 1,150mm였다.
- [0065] 아래와 같은 온도 프로파일을 압출기에서 사용했다:
- [0066] 220 - 220 - 220 - 220 - 220 - 220°C.
- [0067] 호퍼(hopper)와 다이(die)에 질소 분위기를 적용했다.
- [0068] 1,1,3,3-테트라메틸부틸 하이드로퍼옥사이드(TMBH Special, AkzoNobel사 제조)를 스크류 길이 439mm에서 폴리락트산 용융체에 주입했다. 스크류 길이 895mm에서 진공 탈기(degassing)를 시작했다. 압력 관독 및 고압 제한 장치를 구비한 Knauer(Seperations사에 의해 공급됨) 10ml 주입 펌프를 사용하여 과산화물의 주입을 실행했다. 주입 헤드는 물로 냉각시켰다.
- [0069] 첨가된 TMBH의 양은 (폴리락트산 기준) 0.25중량% 및 0.5중량%였다.
- [0070] 압출된 스트랜드를 냉각 수조를 통해 공급하고 Automatik ASG5 과립기를 사용하여 과립화했다. 과립화된 PLA

샘플을 순환식 오븐에서 50℃에서 하룻밤 건조했다.

[0071] 얻어진 변형 폴리락트산의 MFI, 분자량 분포, 분지 수 및 빈도를 앞에서 설명한 과정에 따라 판정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0072]

과산화물	MFI	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	D	IV	λ	Bn
없음	13.8	50,000	84,000	129,000	1.68	1.17	0.001	0.01
0.25중량% TMBH	26.6	35,000	70,000	114,000	2.00	1.00	0.004	0.08
0.5중량% TMBH	36.3	33,000	66,000	111,000	2.00	0.93	0.02	0.27

[0073] 이 표는, TMBH를 0.25~0.5중량% 범위의 농도로 사용했을 때, MFI의 증가, 즉 폴리락트산의 뚜렷한 분해가 초래된다는 것을 나타낸다. 놀랍게도, 직쇄형 폴리머 사슬에 장쇄 분지화도 일어난다.

[0074] 실시예 2

[0075] Purac사 제조의 상이한 폴리락트산 등급을 사용하고, 압출기에서 폴리머 용융체에 직접 주입하지 않고 압출 이전에 폴리락트산 분말 상에 TMBH를 조제하고, ZSK30 압출기 대신에 상대적으로 작은 Haake 압출기(두 압출기 모두 쌍축 압출기임)에서 상대적으로 낮은 온도에서 압출을 실행한 것 이외에는 비교예 1의 과정을 반복했다. 첨가된 TMBH의 양은, 컴파운딩(compounding)시 과산화물로 인한 폴리락트산의 분해를 최소화하기 위해서, 비교예 1에서 첨가된 양보다 실질적으로 적었다.

[0076] 이 실시예에서 사용된 폴리락트산 - Purasorb<sup>®</sup>, 생물학적 폴리-L-락타이드(PLLA) 분말 등급(Purac사 제조) - 은 존재가능한 Sn 함량이 가장 적은, 시판되는 분말 등급 PLA였다.

[0077] 주석(II) 2-에틸헥사노에이트(Sigma사 제조, Sn-Oct<sub>2</sub>라 지칭됨) 및 금속 실활제(촉매-실활제(cat-killer))를 첨가함으로써 이 PLLA 분말 등급으로부터 화합물을 제조했다. 이 실시예에서 사용된 촉매-실활제는 TMBH 및 Irganox<sup>®</sup> MD1024(2',3-비스[[3-[3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐]프로피오닐]프로피오노 히드라자이드, Ciba사 제조)였다.

[0078] 촉매-실활제로서 TMBH가 사용된 실험에서, PLLA의 분리된 부분 상에 Sn-Oct<sub>2</sub> 및 TMBH를 디클로로메탄 중의 용액을 통해 매우 양호하게 조제했다. 디클로로메탄은 질소 퍼지 하에 약 2시간 동안 PLLA로부터 증발되었다.

[0079] 촉매-실활제로서 Irganox<sup>®</sup> MD1024가 사용된 경우, 이 물질은 그 자체(분말)로서 PLLA에 첨가되었다. 계속해서, Sn-Oct<sub>2</sub>/PLLA 및 실활제/PLLA의 별개의 조제물은 합쳐져서 매우 양호하게 혼합되었다.

[0080] 얻어지는 화합물은, Plasticolor 2000 공급장치를 사용하여, Rheomex TW100(강력한 혼합 스크류)이 장착된 Haake Rheocord 9000 압출기에 공급되었다. 압출기의 스크류 속도는 200rpm이었다. 이하의 온도 프로파일을 압출기에서 사용되었다(존 1~4): 130 - 180 - 180 - 180℃. 호퍼와 다이에 질소 분위기가 적용되었다. 압출된 스트랜드를 냉각 수조를 통해 공급하고, Automatik ASG5 과립기를 사용하여 과립화했다. 과립화된 PLLA 샘플을 순환식 오븐에서 50℃에서 하룻밤 건조했다.

[0081] 얻어진 변형 폴리락트산의 MFI를 앞에서 설명한 과정에 따라 판정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0082]

촉매-실활제	Sn-Oct <sub>2</sub>	촉매-실활제/ Sn(II) 몰비	MFI	색상
없음	없음	-	6.0	매우 옅은 황색
없음	500ppm	-	n.m.	황색
0.02중량% TMBH	500ppm	1	7.5	옅은 황색
0.04중량% TMBH	500ppm	2	7.0	옅은 황색
0.04중량% TMBH	없음	-	6.4	매우 옅은 황색
0.1중량% MD1024	500ppm	1.5	n.m.	옅은 황색
0.25중량% MD1024	500ppm	4	325	옅은 회색

- [0083] n.m. = 측정불가(not measurable)(점도가 너무 낮음, MFI>325)
- [0084] Haake 압출기의 존 1, 2 및 4에서 측정된 폴리머 용융 온도는 약 155℃, 183℃ 및 212℃였다.
- [0085] 이 표는, 본 발명에 다른 TMBH의 사용이 기준 촉매-실활제 MD1024에 비해, 컴파운딩시 Sn(II) 촉매의 실활에 의한 폴리락트산의 분해를 매우 효과적으로 억제한다는 것을 나타낸다.
- [0086] 이어지는 열 안정성 테스트에서(도 1 참조), 본 발명에 따라 처리된 PLA의 추가적 분해는 처음 10분간 220℃에서 별로 뚜렷하게 일어나지는 않았다. 가열을 연장했을 때 TMBH 농도가 높은 것이 유리한 것으로 보인다.
- [0087] 또한, TMBH는 표백제로서 작용하여, PLLA/500ppm Sn-Oct<sub>2</sub> 블랭크 화합물(blank compound)에 비해 변형 폴리락트산의 황변을 감소시킨다.
- [0088] 실시예 3
- [0089] Sn-Oct<sub>2</sub> 50ppm(500ppm 대신에)을 첨가하고, 그에 대응하여 TMBH 첨가량을 낮춘 것 이외에는 실시예 2의 과정을 반복했다.
- [0090] 촉매-실활제로서 Trigonox<sup>®</sup> K-90(큐밀 하이드로퍼옥사이드, 방향족 용매 혼합물 중 90% 용액, Akzo Nobel사 제조, CHP라고 지칭됨) 및 MIBKP(메틸이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 이소파라핀 중 40% 용액)도 테스트했다.
- [0091] 일 구현예에서, 분말로서의 MD1024(용융 범위: 221~232℃)를 첨가하는 것과 비교하기 위해서, 균일하게 분포시키도록 아세톤 중의 용액을 거쳐 PLLA 분말에 MD1024를 첨가했다.
- [0092] PLLA 분말, Sn-Oct<sub>2</sub> 및 금속 실활제(촉매-실활제)로부터 화합물을 제조했다. Sn-Oct<sub>2</sub> 및 과산화물은 디클로로메탄 중의 용액을 거쳐, PLLA의 별도의 부분에 매우 양호하게 조제되었다. MD1024는 그 자체(분말)로 첨가되거나, 또는 아세톤 중에 용해시키고 PLLA 상에서 조제되었다. 디클로로메탄과 아세톤은 각각 질소 퍼지 하에 약 2시간 동안 PLLA로부터 증발시켰다. 이어서, Sn-Oct<sub>2</sub>/PLLA와 금속 실활제/PLLA의 분리된 제조물은 합쳐져서 매우 양호하게 혼합되었다.
- [0093] 얻어진 화합물을 압출하고, 실시예 2에 기재된 바와 같이 과립화했다. 과립화된 PLLA 샘플을 순환식 오븐에서 50℃에서 하룻밤 건조했다.
- [0094] 얻어진 변형 폴리락트산의 MFI를 앞에서 설명한 과정에 따라 판정했다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

**표 3**

[0095]

촉매-실활제	Sn-Oct <sub>2</sub>	촉매-실활제/Sn(II) 물비	MFI
없음	없음	-	5.8
없음	50ppm	-	6.6
0.002중량% TMBH	50ppm	1 <sup>a</sup>	5.7
0.004중량% TMBH	50ppm	2 <sup>a</sup>	5.7
0.02중량% TMBH	50ppm	10 <sup>a</sup>	6.0
0.004중량% CHP	50ppm	2 <sup>a</sup>	5.9
0.004중량% MIBKP	50ppm	1.5 <sup>a</sup>	5.8
0.1중량% MD1024(아세톤 중)	50ppm	15 <sup>b</sup>	8.1
0.1중량% MD1024(분말로서)	50ppm	15 <sup>b</sup>	8.1
0.25중량% MD1024(분말로서)	50ppm	40 <sup>b</sup>	7.7

[0096] a: 퍼옥시 작용기/Sn(II)의 물비

[0097] b: 촉매-실활제/Sn(II)의 몰비

[0098] Haake 압출기의 존 1, 2 및 4에서 측정된 폴리머 용융 온도는 약 158℃, 181℃ 및 191℃였다.

[0099] 실시예 2에서 관찰된 MFI의 추세는 표 3에서도 볼 수 있는데, Sn(II) 촉매로 인한 PLLA 분해는 그 정도가 낮았다. 따라서, 피옥시 작용기:Sn(II)의 몰비가 1:1인 경우에도, 본 발명에 따른 TMBH의 사용은 기존 촉매-실활제 MD1024에 비해, 컴파운딩시 Sn(II) 촉매의 실활에 의한 폴리락트산의 분해를 매우 효과적으로 억제한다는 것을 나타낸다. 지방족 하이드로퍼옥사이드(TMBH) 대신에 방향족 하이드로퍼옥사이드(CHP) 및 케톤 퍼옥사이드(MIBKP)를 사용해도 동일한 효과가 관찰되었다. 분말로서, 그리고 용액을 거쳐 0.1중량% MD1024를 첨가했을 때, 컴파운딩 후 동일한 MFI가 얻어졌다. 그러나, PLLA/50ppm Sn-Oct<sub>2</sub> 블랭크 화합물보다는 MFI가 더 높았다. 이어지는 열 안정성 테스트에서(도 2 및 3), 본 발명의 방법에 따라 처리된 PLLA의 추가적 분해는 처음 10분간 220℃에서 별로 뚜렷하게 일어나지는 않았다. 가열을 연장했을 때, TMBH는 테스트한 모든 촉매-실활제 중에서 가장 양호한 안정화 효과를 나타냈고, PLLA 블랭크보다도 더 양호했다.

[0100] 또한, (Sn-Oct<sub>2</sub> 대비) TMBH를 초과량 사용하는 것은 Sn(II) 촉매를 효과적으로 실활시킬 뿐 아니라(표 3 참조: 0.002% TMBH), 변형 폴리락트산의 황변을 감소시킨다(표 2 참조: 0.02% TMBH). 그러나, 과산화물의 양은 지나치게 많으면 안되는데, 그것은 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 폴리머의 분해를 초래할 것이기 때문이다.

[0101] 실시예 4

[0102] PLA 중의 Sn(II) 함량을 판정하기 위한 전술한 공정을 예시하기 위해서, 안정화되지 않은 PLA(과립체)의 샘플의 Sn(II) 함량을 전술한 공정에 따라 판정했다. PLA 샘플(0.5g 또는 1.0g)을 사용했고, 5회 측정을 행했다. 또한 시약 블랭크(reagent blank) 판정을 5회 수행했다. 그 결과를 표 4에 종합한다.

표 4

[0103]

실험	샘플 중량(g)	흡광도 λ=562nm	발견된 Sn(II) (μg)	Sn(II) 함량 (mg/kg)
시약 블랭크 <sup>1)</sup>		0.044		
		0.052		
		0.050		
		0.053		
		0.047		
PLA <sup>2)</sup>	0.5529	0.088	4.2	7.7
	0.5110	0.084	3.8	7.4
	0.5054	0.085	3.9	7.7
	0.5040	0.091	4.6	9.1
	0.5218	0.093	4.8	9.2
블랭크 시약		0.070		
		0.070		
PLA	0.5335	0.109	4.2	7.9
	0.5150	0.106	3.9	7.6
PLA	0.9780	0.122	5.7	5.8
	0.9423	0.110	4.3	4.6

[0104] 1): 평균 흡광도: 0.049, s=0.004, n=5

[0105] 2): 평균 Sn(II) 함량: 8.2mg/kg, s=0.9mg/kg, n=5

[0106] 다음 번 실험에서, 알고 있는 양의 인증된 표준 Sn(II) 2-에틸헥사노에이트를 디클로로메탄(산소 불포함) 중에 용해시킴으로써 Sn(II) 표준 용액을 제조했다. 이 표준 용액으로부터, 알고 있는 양을 꺼내어 PLA 샘플의 디클로로메탄 층에 첨가하고, 전술한 공정을 계속했다. 각각 0.5g 및 1.0g의 PLA 샘플과 함께 상이한 스파이크 양(spiking amount)을 사용했다. 회수 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

실험	샘플 중량 (g)	스파이크된 Sn(II)( $\mu\text{g}$ )	흡광도 $\lambda=562\text{nm}$	확인된 Sn(II)( $\mu\text{g}$ )	회수율 (%)
PLA	0.5054		0.085	3.9	
	0.5218		0.093	4.8	
PLA+스파이크	0.5048	41.6	0.398	38.8	84
	0.5209	102.7	0.981	101.2	94
	0.5074	116.6	1.036	107.3	89
PLA	0.5335		0.109	4.2	
	0.5150		0.106	3.9	
PLA+스파이크	0.5178	6.8	0.159	9.7	83
	0.5142	7.4	0.148	8.5	61
PLA	0.9780		0.122	5.7	
	0.9423		0.110	4.3	
PLA+스파이크	0.9824	9.4	0.175	11.4	68
	1.0064	18.1	0.271	21.8	93

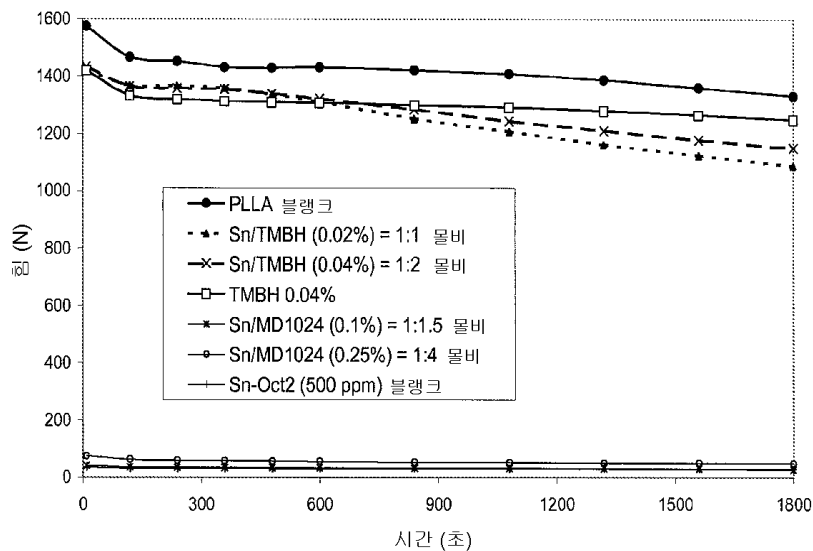
[0107]

[0108]

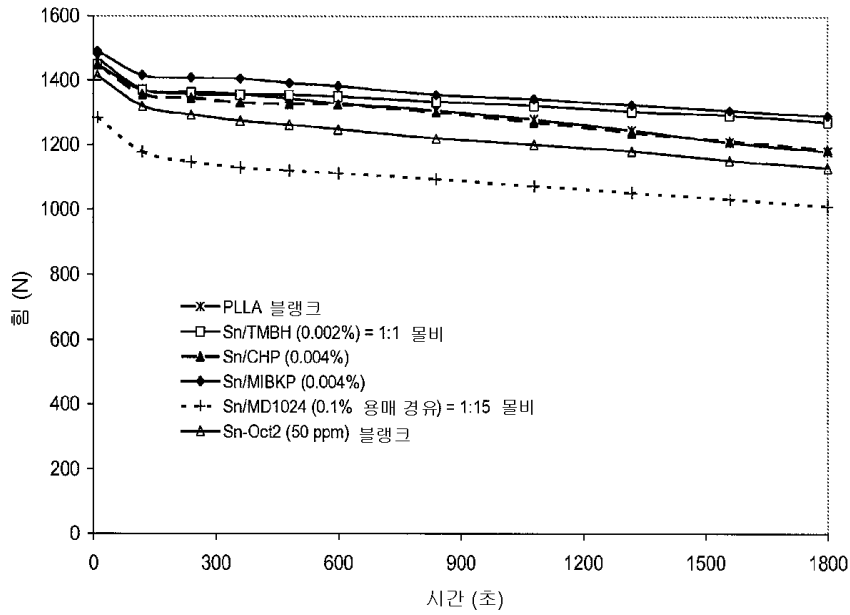
표 4 및 표 5에 기재된 결과는, PLA 중 Sn(II)의 분석을 위한 본 발명에 따른 방법이 확고하고 민감하다는 것을 나타낸다. 상기 방법은 매우 낮은 Sn(II) 함량을 분석하는 데 사용될 수 있다. 스파이크된 Sn(II) 양은 매우 낮은 첨가 수준에서도 충분히 양호하게 회수된다. 이것은, Sn(II)이 착체의 형태로 존재하더라도 Sn(II)와 Fe(III)의 반응이 두 층의 계면에서 효율적으로 일어나며, 공기-산소에 의한 간섭이 충분히 배제될 수 있다는 것을 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

