(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0014641
(43) 공개일자 2014년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21C 3/22 (2006.01) *D21C 3/02* (2006.01)
D21C 3/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0081165
(22) 출원일자 2012년07월25일
심사청구일자 2012년07월25일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
구윤모
서울 서초구 서초중앙로 200, 16동 1203호 (서초동, 삼풍아파트)
김찬경
인천 남동구 구월로 73, 4동 1207호 (간석동, 금호아파트)
박헌진
서울 서초구 사임당로 137, 1동 617호 (서초동, 신동아아파트)
(74) 대리인
이원희

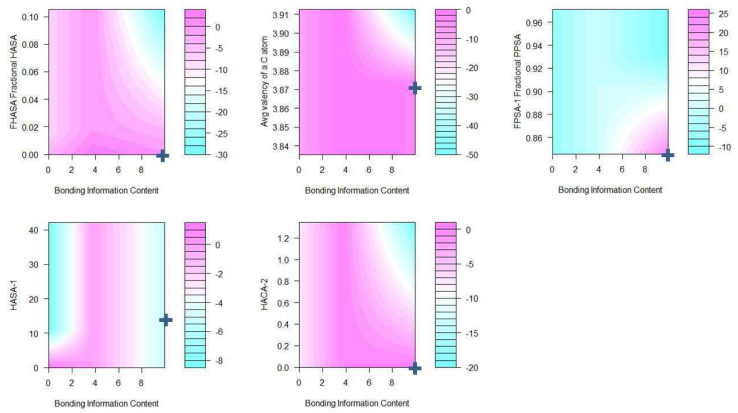
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체들로부터 용해도 데이터(data)를 수집하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 용해도 데이터 수집에 적용된 이온성 액체들의 기하구조를 최적화하여 최소 에너지 상태(Global minimum)인 기하구조를 도출하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 도출된 기하구조로부터 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체의 분자 표현자들을 도출하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 도출된 분자 표현자와, 상기 단계 1에서 수집된 용해도 데이터로부터 분자 표현자로 구성된 목적함수를 도출하는 단계(단계 4);를 포함하는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용매로 알려진 이온성 액체들로부터 표현자를 도출한 후, 도출된 표현자 값을 이용하여 이온성 액체를 표현할 수 있는 목적함수를 도출해냄으로써, 상기 목적함수를 만족하여 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 검색해낼 수 있다. 아울러, 본 발명에 따라 검색된 이온성 액체는 종래 셀룰로오스의 용매로 사용되었던 이온성 액체들과 비교하여 더욱 우수한 용해도를 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20120004812

부처명 교육과학기술부

연구사업명 첨단융합기술개발사업

연구과제명 통합반응장을 이용한 바이오 소재 개발(Development of Bio-composite materials based on the Unified Reaction Fields (URF))

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2012.03.01 ~ 2012.07.31

특허청구의 범위

청구항 1

셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체들로부터 용해도 데이터(data)를 수집하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 용해도 데이터 수집에 적용된 이온성 액체들의 기하구조를 최적화하여 최소 에너지 상태(Global minimum)인 기하구조를 도출하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 도출된 기하구조로부터 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체의 분자 표현자들을 도출하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 도출된 분자 표현자와 상기 단계 1에서 수집된 용해도 데이터로부터 분자 표현자로 구성된 용해도에 관한 목적함수를 도출하는 단계(단계 4);를 포함하는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 목적함수는

하기 수학식 1 및 2로 나타내어지는 결합정보내용(Bonding information content, BIC);

탄소 원자의 평균 원자가(Average of atomic valency of a carbon atom);

하기 수학식 3으로 나타내어지는 수소 수용체 표면적의 분율(Fractional hydrogen acceptors surface area, FHASA);

탄소 원자의 최대 원자 상태에너지(Max atomic state energy for a C atom);

하기 수학식 4로 나타내어지는 부분적으로 양전하가 인가된 표면적의 분율(Fractional partial positively charged surface area, FPSA); 및

수소 수용체가 전이된 표면적(Hydrogen acceptors charged surface area, HACA);인 표현자로 구성되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법:

<수학식 1>

$$^{k}BIC = {}^{k}IC / \log_2 q$$

<수학식 2>

$$^{k}IC = -\sum_{i=1}^{k} \frac{n_i}{n} \log_2 \frac{n_i}{n}$$

<수학식 3>

$$FHASA = \frac{\text{수소 수용체의 표면적}(hydrogen\ acceptors\ surface\ area)}{\text{전체 분자 표면적}(Total\ molecular\ surface\ area)}$$

<수학식 4>

$$FPSA=\frac{\text{부분적으로 양전하가 인가된 표면적}(partial\ \ positively\ \ charged\ \ surface\ \ area)}{\text{전체 분자 표면적}(Total\ \ molecular\ \ surface\ \ area)}$$

(상기 수학식 1 및 2에 있어서,

상기 n_i는 i번째 클래스의 원자수(number of atoms in the ith class)이고,

상기 n은 분자 내의 전체 원자수(the total number of atoms in the molecule)이며,

상기 k는 주어진 원자 주변 배위권 내의 원자층 수(number of atomic layers in the coordination sphere around a given atom)이고,

q는 분자 그래프 내의 엣지수(number of edges in the molecular graph)이다.).

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 목적함수는 MARS(Multivariate Adaptive Regression Spline) 회귀분석법에 의해 도출되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 기하구조는 반실험적 분자 궤도함수법인 AM1법에 의해 도출되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 목적함수로부터 최대용해도를 도출하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석연료의 고갈에 따른 가격 인상과 지구 온난화 현상이 가속화됨에 따라 천연 자원으로부터 연료와 화학물질의 제조를 위한 알코올의 생성이 고려되고 있다. 바이오매스(biomass) 중 약 40%를 차지하는 셀룰로오스(cellulose)는 자연계에 풍부히 존재하는 재생 가능한 천연 자원이다. 셀룰로오스는 β-1,4-글리코시딕 결합을 갖는 D-글루코오스(포도당)의 집합체로서, 약 100 내지 3000개의 D-글루코오스로 구성되어 있다. 각각의 D-글루코오스는 3개의 히드록시기를 가지고 있으며, 이에 따라 다른 물질과의 친화력은 매우 높으나 분자 사슬 간 또는 사슬 내의 강한 수소결합으로 이루어지는 결정구조로 인하여 α-1,4-글리코시딕 결합을 갖는 녹말(starch)과는 달리 물이나 유기 용매에 쉽게 용해되지 않는 특성이 있다. 이러한 셀룰로오스의 특성으로 인하여, 셀룰로오스를 연료 또는 화학물질로의 활용하는 데 어려움이 있으며, 이러한 셀룰로오스의 구조를 파괴하여 셀룰로오스 용액을 제조할 수 있는 용매 가운데 가장 널리 사용되고 있는 것은 3급 아민옥사이드이다.

[0003] 한편, 1980년대 초반부터 강화되기 시작한 환경규제는 점차 엄격해지고 있으며, 특히 대기오염의 심각성이 증가

함에 따라 휘발성 유기화합물(VOCs)의 사용에 대한 규제가 강화되고 있다. 또한, 정밀화학 공정에 있어서 용제 분리 및 회수를 위한 에너지 사용량과 비용이 급증하고 있는 추세이다. 이에 환경과 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 청정 대체용매(Green Media) 기술이 요구되고 있으나, 이러한 청정 대체용매 기술은 아직 세계적으로 초기 단계에 있으며, 현재 청정 대체용매로써 이온성 액체, 물, 초임계 유체, 액체 고분자(liquid polymer) 등의 연구가 진행되고 있다.

[0004] 이들 차세대 용매 중에서 이온성 액체(ionic liquid)는 이온만으로 구성된 액체를 일컬으며, 일반적으로 질소를 포함하는 거대 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어져 있다. 이러한 구조에 의하여 결정구조의 격자에너지가 감소하게 되고 결과적으로 낮은 녹는점을 가지게 된다. 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온이온성 액체(room temperature ionic liquids; RTILs)라 한다. 이온성 액체는 기존의 유기 용매와 다른 독특한 성질로 인하여 다양한 유기 화학 반응에서 청정 용매 및 촉매로서 이용되고 있을 뿐만 아니라 연료전지 및 태양전지의 전해질, 윤활유, 열매체, 추출 및 분리매체 등의 다양한 목적으로 활용될 수 있다.

[0005] 또한, 상기 이온성 액체는 미국 알라바마 대학교의 Rogers 교수가 세계 최초로 이온성 액체를 활용한 셀룰로오스 용해 가능성을 보고한 이후로, 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용매로 주목받고 있으며, 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으며,

[0006] 일례로, 대한민국 공개특허 제10-2008-0006550호(공개일 2008년 01월 16일), 제10-2008-0104053호(공개일 2008년 11월 28일), 및 제10-2008-0006550호(공개일 2008년 01월 16일)에서는 이온성 액체를 용매로 이용하여 셀룰로오스를 용해시키는 방법이 개시된 바 있다.

[0007] 그러나, 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체의 용해도는 더욱 발전의 여지가 남아있어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체의 용해도를 향상시키기 위하여 연구하던 중, 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체들의 특성을 나타내는 표현자(descriptor)를 도출한 후, 도출된 표현자 값을 이용하여 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 검색해내는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0011] 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체들로부터 용해도 데이터(data)를 수집하는 단계(단계 1);

[0012] 상기 단계 1의 용해도 데이터 수집에 적용된 이온성 액체들의 기하구조를 최적화하여 최소 에너지 상태(Global minimum)인 기하구조를 도출하는 단계(단계 2);

[0013] 상기 단계 2에서 도출된 기하구조로부터 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체의 분자 표현자들을 도출하는 단계(단계 3); 및

[0014] 상기 단계 3에서 도출된 분자 표현자와 상기 단계 1에서 수집된 용해도 데이터로부터 분자 표현자로 구성된 용해도에 관한 목적함수를 도출하는 단계(단계 4);를 포함하는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용매로 알려진 이온성 액체들로부터 표현자를 도출한 후, 도출된 표현자 값을 이용하여 이온성 액체를 표현할 수 있는 목적함수를 도출해냄으로써, 상기 목적함수를 만족하여 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 검색해낼 수 있다. 아울러, 본 발명에 따라 검색된 이온성 액체는 종래 셀룰로오스의 용매로 사용되었던 이온성 액체들과 비교하여 더욱 우수한 용해도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 표현자들의 값을 도출해내기 위하여 도시된 그래프들이고;

도 2는 최대용해도를 도출해내기 위한 회귀분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은

[0018] 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체들로부터 용해도 데이터(data)를 수집하는 단계(단계 1);

[0019] 상기 단계 1의 용해도 데이터 수집에 적용된 이온성 액체들의 기하구조를 최적화하여 최소 에너지 상태(Global minimum)인 기하구조를 도출하는 단계(단계 2);

[0020] 상기 단계 2에서 도출된 기하구조로부터 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체의 분자 표현자들을 도출하는 단계(단계 3); 및

[0021] 상기 단계 3에서 도출된 분자 표현자와 상기 단계 1에서 수집된 용해도 데이터로부터 분자 표현자로 구성된 용해도에 관한 목적함수를 도출하는 단계(단계 4);를 포함하는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색하는 방법을 제공한다.

[0022] 이하, 본 발명에 따른 이온성 액체 탐색방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명에 따른 이온성 액체 탐색방법에 있어서, 단계 1은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체들로부터 용해도 데이터(data)를 수집하는 단계이다.

[0024] 상기 단계 1에서 용해도 데이터를 수집하는 것은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 것으로 알려져 있는 이온성 액체(음이온 액체 및 양이온 액체)들의 구조 및 용해도와의 상관관계를 도출하기 위한 것으로, 이때, 상기 단계 1에서 용해도 데이터 수집에 이용되는 이온성 액체는 셀룰로오스를 용해시키는 조건, 수단 등이 유사한 물질들을 선정하는 것이 바람직하다. 즉, 모든 이온성 액체가 동일한 조건 및 수단으로 셀룰로오스를 용해시키는 것이 아니며, 특정 온도 조건 또는 수단(가열, 초음파 처리, 마이크로파 처리 등)을 통해 셀룰로오스를 용해시킬 수 있다. 이때, 이러한 조건 또는 수단이 유사한 이온성 액체들의 목록을 작성하여 이들의 구조로부터 용해도와의 상관관계를 도출해낸다면, 이로부터 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색해낼 수 있는 것이다.

[0025] 이에, 본 발명에 따른 이온성 액체 탐색방법의 단계 1에서는 셀룰로오스를 용해시키는 조건이 유사한 이온성 액체인 음이온 액체 및 양이온 액체들을 선정하고, 선정된 이온성 액체들로부터 용해도 데이터를 수집한다.

[0026] 본 발명에 따른 이온성 액체 탐색방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 용해도 데이터 수집에 적용된 이온성 액체들의 기하구조를 최적화하여 최소 에너지 상태(Global minimum)인 기하구조를 도출하는 단계이다.

[0027] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 종래의 이온성 액체들의 구조로부터 용해도와의 상관관계를 도출하여 최대 용해도를 나타내는 이온성 액체를 탐색하고자 하며, 이에 상기 단계 1에서는 이러한 이온성 액체들의 용해도 데이터를 수집하였다. 상기 단계 2에서는 단계 1에서 용해도 데이터 수집에 적용된 이온성 액체들의 기하구조를 최적화하여 최소 에너지 상태인 기하구조를 도출한다.

[0028] 이때, 상기 최소 에너지 상태 기하구조는 여러 개의 국소 에너지 구조들(Local minima)보다 에너지가 낮은 유일한 최소 에너지 구조 (Global minimum)로써, 볼쯔만 분포(Boltzmann distribution)상 이온성 액체 상태로 존재 가능성이 가장 큰 구조이며, 이러한 구조들을 셀룰로오스를 용해시키는 용매 선택시 사용할 수 있다. 특히, 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 구성되어 있으므로, 양이온 및 음이온 두 가지 이온들의 구조를 따로 최적화하여 각각의 최소에너지 구조를 구한다. 이때, 상기 단계 2에서 최소 에너지 상태인 기하구조를 도출하는 것은 반경험적 분자 궤도함수법 (Semi-empirical molecular orbital method) 인 AM1(Austin Model 1)에 의해 수행될 수 있으나, 상기 단계 2의 기하구조 도출이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명에 따른 이온성 액체 탐색방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 도출된 기하구조로부터 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체의 분자 표현자들을 도출하는 단계이다.

[0030] 이온성 액체의 물리적인 성질, 특성 등에 대한 이론적인 연구을 수행함에 있어서, 최근에는 Monte Carlo simulation 또는 CODESSA program을 통해 이온성 액체의 구조와 물리적인 성징, 특성 등에 대한 상관 관계를 연구하는 내용이 수행되고 있다. 이때, 상기 CODESSA program은 분자 표현자 (Molecular Descriptors) 계산 소프트웨어의 일종이고, 상기 표현자(Descriptors)란 분자 자체의 물성, 원자의 결합환경 등을 반영하도록 정의된 값들로써, 예를 들어 상기 CODESSA program은 구조적(Constitutional) 표현자, 위상적(Topological) 표현자, 기하학적(Geometrical) 표현자, 정전기적(Electrostatic) 표현자, 양자화학적(Quantum Chemical) 표현자, 열역학적(Thermo- dynamic) 표현자가 있으며, 분자 (또는 원자)의 종류에 따라 최대 400 여개 이상의 표현자들로 분자를 표현할 수 있다.

[0031] 이에, 본 발명에 따른 상기 단계 3에서는 상기 단계 2에서 도출된 기하구조로부터 이온성 액체들의 분자 표현자들을 도출해내며, 도출된 분자 표현자들을 통해 단계 2에서 도출된 최소 에너지 상태 기하구조를 표현할 수 있는 분자 표현자들을 도출해낼 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 이온성 액체 탐색방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 도출된 분자 표현자와 상기 단계 1에서 수집된 용해도 데이터로부터 분자 표현자로 구성된 용해도에 관한 목적함수를 도출하는 단계이다.

[0033] 상기 단계 3에서 도출된 분자 표현자들은 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 표현하는 것으로, 상기 분자 표현자와 상기 단계 1에서 수집된 용해도 데이터를 통계적으로 분석하는 경우, 이온성 액체의 셀룰로오스 용해도 및 상기 분자표현자의 상관관계를 나타내는 분자 표현자로 구성된 용해도에 대한 목적함수를 도출해낼 수 있다. 따라서, 상기 단계 4에서는 단계 3에서 도출된 분자 표현자와, 단계 1에서 수집된 용해도 데이터로부터 분자 표현자로 구성된 목적함수를 도출해내며, 상기 목적함수로부터 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색해낼 수 있다.

[0034] 이때, 상기 단계 4의 목적함수는 MARS(Multivariate Adaptive Regression Spline) 회귀분석법에 의해 도출될 수 있다. 상기 MARS 회귀분석법은 회귀모형의 확장으로서, 모형 예측의 주요 변수와 패턴이 변하는 점을 자동으로 찾아주며, 비선형적인 형태의 자료에 유연하게 대응할 수 있다. 또한, 도출된 결과를 이해하기 쉽고 해석이 용이한 특징이 있다.

[0035] 상기한 바와 같은 장점들이 있는 것으로 알려진 상기 MARS 모형으로 상기 단계 3에서 도출된 분자 표현자들 및 단계 1에서 수집된 용해도 데이터를 적용함으로써, 이온성 액체의 셀룰로오스 용해도를 나타내는 분자 표현자로 구성된 목적함수를 도출할 수 있다. 이때, 상기 목적함수를 도출하는 것은 각 표현자의 데이터 점을 매듭점(knot)로 하고 각 매듭점에 대한 선형 스프라인(spline)을 생성하여 이를 베이스로 하여 가장 중요한 베이스를 순차적으로 선택하는 방법을 통해 수행될 수 있으며, 이를 통해 용해도와 관련된 중요 표현자 및 상기 중요 표현자에 대한 매듭점을 선정하여 이온성 액체의 셀룰로오스 용해도를 나타내는 목적함수를 도출할 수 있다.

[0036] 한편, 상기 단계 4의 목적함수는

[0037] 하기 수학식 1 및 2로 나타내어지는 결합정보내용(Bonding information content, BIC);

[0038] 탄소 원자의 평균 원자가(Average of atomic valency of a carbon atom);

[0039] 하기 수학식 3으로 나타내어지는 수소 수용체 표면적의 분율(Fractional hydrogen acceptors surface area,

FHASA);

[0040] 탄소 원자의 최대 원자 상태에너지(Max atomic state energy for a C atom);

[0041] 하기 수학식 4로 나타내어지는 부분적으로 양전하가 인가된 표면적의 분율(Fractional partial positively charged surface area, FPSA); 및

[0042] 수소 수용체가 전이된 표면적(Hydrogen acceptors charged surface area, HACA);인 표현자로 구성될 수 있다.

[0043] <수학식 1>

[0044] $$^{k}BIC = {}^{k}IC / \log_2 q$$

[0045] <수학식 2>

[0046] $$^{k}IC = -\sum_{i=1}^{k} \frac{n_i}{n} \log_2 \frac{n_i}{n}$$

[0047] <수학식 3>

[0048] $$FHASA = \frac{\text{수소 수용체의 표면적}(hydrogen\ acceptors\ surface\ area)}{\text{전체 분자 표면적}(Total\ molecular\ surface\ area)}$$

[0049] <수학식 4>

[0050] $$FPSA = \frac{\text{부분적으로 양전하가 인가된 표면적}(partial\ positively\ charged\ surface\ area)}{\text{전체 분자 표면적}(Total\ molecular\ surface\ area)}$$

[0051] (상기 수학식 1 및 2에 있어서,

[0052] 상기 n_i는 i번째 클래스의 원자수(number of atoms in the ith class)이고,

[0053] 상기 n은 분자 내의 전체 원자수(the total number of atoms in the molecule)이며,

[0054] 상기 k는 주어진 원자 주변 배위권 내의 원자층 수(number of atomic layers in the coordination sphere around a given atom)이고,

[0055] q는 분자 그래프 내의 엣지수(number of edges in the molecular graph)이다.)

[0056] 상기 표현자들은 용해도와 관련된 중요 표현자들로써 상기 표현자들을 통해 이온성 액체의 셀룰로오스 용해도에 관한 목적함수를 작성할 수 있으며, 작성된 목적함수로부터 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 이온성 액체를 탐색해낼 수 있다.

[0057] 한편, 본 발명에 따른 이온성 액체 탐색방법은 상기 목적함수로부터 최대용해도를 도출하는 단계를 더 포함할

수 있다.

[0058] 즉, 도출된 상기 목적함수를 이용하여 이온성 액체의 셀룰로오스 용해도를 분석함으로써, 궁극적으로 셀룰로오스의 최대로 용해시킬 수 있는 최대용해도를 도출해낼 수 있으며, 이를 통해 종래의 이온성 액체보다 용해도가 향상된 이온성 액체를 탐색해 낼 수 있다. 이와 같이 검색된 이온성 액체를 이용하여 고농도의 셀룰로오스 용액을 제조할 수 있으며, 검색된 이온성 액체를 이용하여 제조된 고농도 셀룰로오스 용액은 다양한 분야, 특히 바이오 소재로 적용할 수 있다.

[0059] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0060] <실시예 1> 최대 용해도를 가지는 이온성 액체 검색

[0061] 단계 1 : 다양한 형태의 셀룰로오스[MCC(250), MCC, Avicel, cellulose, Eucalyptus pre-hydrolysis sulfate pulp, α-cellulose, spruce sulfite pulp (593), cotton linters (1198), pulp(650), cotton linters, Kraft pulp, pulp cellulose (1000), commercial collulose 등]를 용해시킬 수 있는 이온성 액체들에 있어서, 온도 조건, 용해 수단(가열, 초음파 처리, 마이크로파 처리)을 변화시켜가며, 셀룰로오스의 용해도 자료를 계산해내었으며, 계산된 용해도 자료를 검토하여실험조건이 가장 유사한 이온성 액체 용해도 데이터를 작성하였다.

[0062] 이때, 용해도 데이터 작성에 이용된 이온성 액체들은 110 ℃(또는 90, 100 ℃)의 온도, 가열을 통한 용해조건에서 셀룰로오스(아비셀, Avicel)를 용해시킬 수 있는 이온성 액체들이며, 용해도 데이터 작성에 이용된 이온성 액체들의 목록은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1

[0063]

이온성 액체	온도 (℃)	용해도 (weight %)	이온성 액체	온도 (℃)	용해도 (weight %)
$[C_4mim]HCOO$	110	8	$[C_6mim]Cl$	100	6
$[Bu_4P]HCOO$	110	6	$[C_7mim]Cl$	100	5
$[Bu_4N]HCOO$	110	1.5	$[C_7mim]Cl$	100	5
[Amm110]HCOO	110	0.5	$[C_8mim]Cl$	100	4
$[C_2mim]OAc$	110	15	$[C_9mim]Cl$	100	2.5
$[C_2mim]OAc$	100	8	$[C_9mim]Cl$	100	2
$[C_4mim]Oac$	100	12	$[Me(OEt)_2-Et-Im]Cl$	110	2
$[Me(OEt)_2-Et-Im]OAc$	110	12	$[C_5mim]Cl$	100	1.5
$[Me(OEt)_4-Et-Im]OAc$	110	10	$[C_5mim]Cl$	100	1
$[Me(OEt)_3-Et_3N]OAc$	110	10	$[H(OEt)_2-Me-Im]Cl$	110	1
$[Me(OEt)_2-Et_3N]OAc$	110	10	$[C_3mim]Cl$	100	0.5
$[H(OEt)_2-Me-Im]OAc$	110	5	$[C_3mim]Cl$	100	0
$[Me(OEt)_7-Et-Im]OAc$	110	3	$[C_{10}mim]Cl$	100	0.5
$[H(OEt)_3-Me-Im]OAc$	110	2	[Amm110]Cl	110	0.5
$[C_8mim]OAc$	110	1	$[C_5mim]Br$	100	1.5
$[Me(OEt)_3-MeOEtOMe-Im]OAc$	110	0.5	$[C_6mim]Br$	100	1.5
$[Me(OPr)_3-Et-Im]OAc$	110	0.5	$[C_7mim]Br$	100	1
[Amm110]OAc	110	0.5	$[C_8mim]Br$	100	1
$[Me(OEt)_3-Bu-Im]OAc$	110	0.5	$[C_4mim]I$	100	1.5
[MM(EtOH)NH]OAc	110	0.5	$[C_2mim]F$	100	2
$[(MeOEt)_2NH_2]OAc$	110	0.5	[P66614]DCA	110	0.5
[MM(MeOEt)NH]OAc	110	0.5	[Amm110]DCA	110	0.5

[M(MeOEt)$_2$NH]OAc	110	0.5	[C_1mim](MeO)$_2$PO$_2$	100	10
			[C_2mim](EtO)$_2$PO$_2$	100	13

[0064] 단계 2 : 상기 단계 1에서 선정된 이온성 액체들을 양이온과 음이온으로 분리한 후 분리된 양이온 및 음이온들의 기하구조를 반경험적인 계산방법인 AM1을 이용하여 최적화하였으며, 이때, 계산 프로그램으로는 Gaussian 03을 사용하였다. 또한, 최적화된 기하구조를 가지는 분자가 최저 에너지 구조임을 확인하기 위하여 GaussView를 이용하여 확인하여 가장 낮은 에너지 구조 (Global minimum)인 기하구조를 도출해내었다.

[0065] 단계 3 : 상기 단계 2에서 도출된 기하구조로부터 CODESSA program을 통해 표현자들을 도출해내었다.

[0066] 단계 4 :상기 단계 3에서 도출된 표현자들과, 상기 단계 1의 용해도 data를 MARS 회귀분석법으로 적용하여 하기 수학식 1인 목적함수(R-스퀘어(R-square)는0.8487) 및 셀룰로오스의 최대 용해도를 도출해내었으며, 상기 최대 용해도 도출에는 상호작용(interaction)이 있는 MARS 모형을 사용하였다. 이때, 상기 목적함수에 적용된 표현자들은 도 1의 그래프 및 하기 표 2에 나타낸 바와 같으며, 상기 최대용해도 도출에 적용된 표현자들의 값은 하기 표 2에 나타낸 바와 같다.

[0067] <수학식 1>

[0068] 용해도(%) = 10.19543 + 219.02773 × max(0.0169 - (FHASA, Fractional HASA (HASA/TMSA) [Quantum-Chemical PC]), 0) - 24.51059 × max((Max atomic state energy for a C atom) - 103.568, 0) - 39.08106 × max(103.568 - (Max atomic state energy for a C atom), 0) - 2.15486 × max(3.8048 - (Bonding Information content(order 1)), 0) - 48.08038 × max((Bonding Information content (order 1)) - 3.8048, 0) × max((FHASA, Fractional HASA (HASA/TMSA) [Quantum-Chemical PC]) - 0.0169, 0) - 194.90408 × max((Bonding Information content (order 1)) - 3.8048, 0) × max((Avg atomic valency of a C atom) - 3.8735, 0) + 66.12931 × max((Bonding Information content (order 1)) - 3.8048, 0) × max(0.9316-(FPSA-1, Fractional PPSA (PPSA-1/TMSA) [Zefirov's PC]), 0) + 0.22651 × max(3.8048 - (Bonding Information content (order 1)), 0) × max(11.2246 - (HASA-1 [Zefirov's PC]), 0) - 2.41683 × max((Bonding Information content (order 1)) - 3.8048, 0) × max((HACA-2 [Zefirov's PC]), 0)

표 2

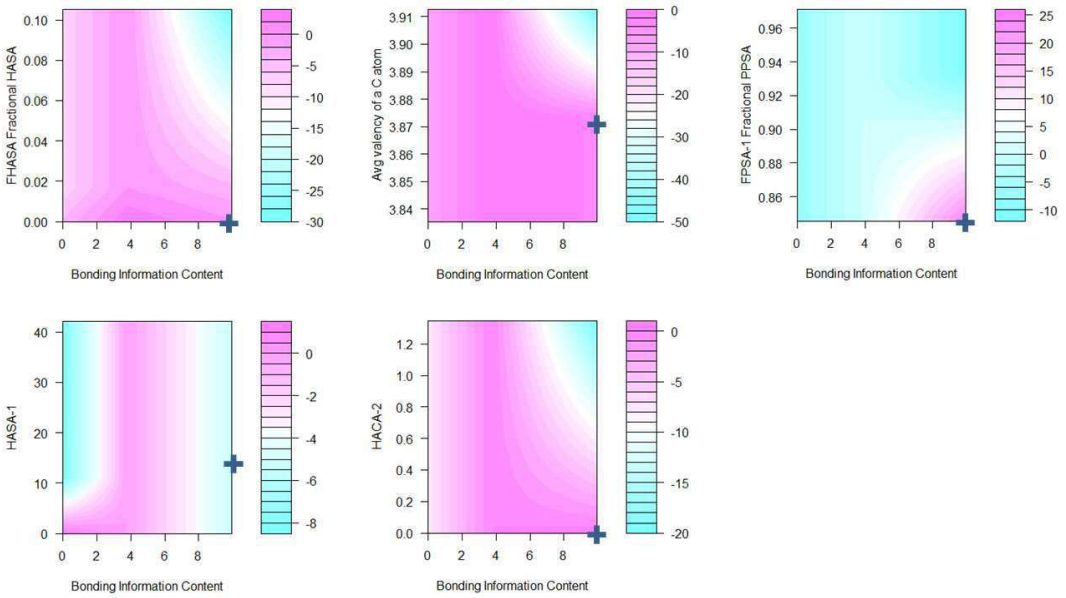
[0069]

표현자	도출된 값
결합정보내용	최대값 (9.9501)
탄소 원자의 평균 원자가	3.8735 이하
수소 수용체 표면적의 분율	최소값 (0)
탄소 원자의 최대 원자 상태에너지	최소값 (0.8456)
부분적으로 양전하가 인가된 표면적의 분율	최소값 (0)
수소 수용체가 전이된 표면적	103.568

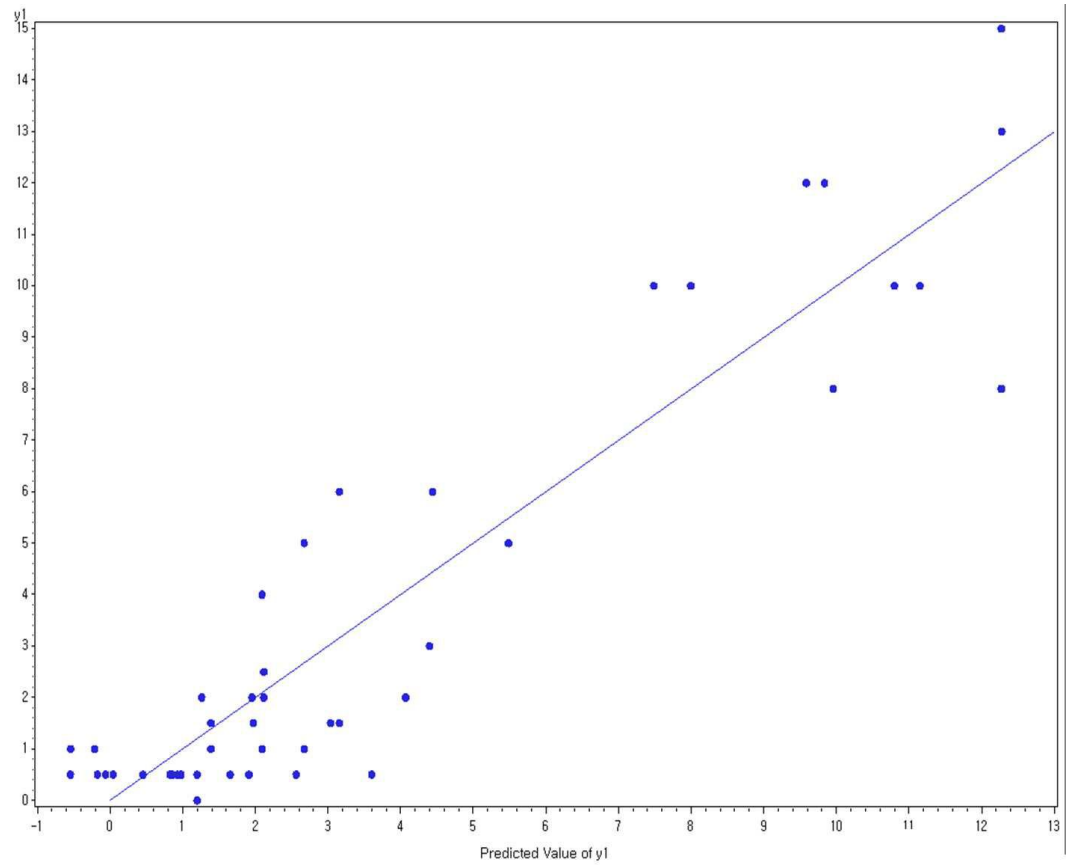
[0070] 한편, 상기 MARS 회귀분석법을 통해 도출된 셀룰로오스의 최대 용해도 값은 48.4 중량%로 나타났다. 즉, 현재 알려진 실험적 용해도는 약 15 중량%의 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 반면, 본 발명에서 도출된 최대 용해도 값은 이의 3배에 달하는 것으로 나타났다. 이를 통해, 본 발명에 따른 탐색방법으로 종래의 이온성 액체보다 더욱 우수한 셀룰로오스 용해도 값을 갖는 이온성 액체를 탐색할 수 있음을 알 수 있다.

도면

도면1


FHASA Fractional HASA
Bonding Information Content
Avg valency of a C atom
Bonding Information Content
FPSA-1 Fractional PPSA
Bonding Information Content
HASA-1
Bonding Information Content
HACA-2
Bonding Information Content

도면2


y1
Predicted Value of y1