

# 离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的制备及用于纤维素溶解纺丝的研究进展

程春祖<sup>\*</sup>, 朱庆松, 孙玉山, 李晓俊, 徐纪刚

(中国纺织科学研究院 生物源纤维制造技术国家重点实验室, 北京 100025)

**摘要:** 离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM]Ac)可以溶解天然高分子等许多聚合物, 尤其对于纤维素具有较强的溶解能力, 且溶解过程基本不造成纤维素降解, 故可以作为纤维素的有效溶剂, 用于纤维素的溶解加工。与其它溶剂相比, [EMIM]Ac 具有使用安全、不污染环境、易回收循环利用等优势, 故在纤维素溶解、纺丝方面具有广阔的应用前景。本文主要介绍了[EMIM]Ac 的多种制备方法及其优缺点, 这对其它醋酸盐类离子液体的制备也具有指导意义; 并概述了[EMIM]Ac 在纤维素溶解、纺丝等方面的应用研究。

**关键词:** 离子液体; 制备; 纤维素; 溶解; 纺丝

## 引言

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的, 在 100 °C 以下呈液态的盐类<sup>[1]</sup>。近几年, 离子液体作为新型溶剂而受到广泛关注。与传统溶剂相比, 离子液体具有热稳定性高、化学稳定性好、极性大、几乎无蒸汽压、性能可调、易回收循环使用等优点, 被认为是一类可在许多领域代替易挥发类有机溶剂的新型绿色溶剂<sup>[2]</sup>。

纤维素是地球上储量最丰富的天然可再生资源, 不仅每年的可再生量巨大, 而且可生物降解, 广泛应用于纺织、卫生、造纸等领域。但由于其分子内和分子间存在着强烈的氢键作用, 使其既不能熔融, 也难以溶解, 因而充分应用很受限制<sup>[3]</sup>。目前, 纤维素的溶解、加工仍主要采用传统的工艺复杂、污染严重的粘胶法<sup>[4]</sup>。虽然以 NMMO (*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物)为溶剂生产 Lyocell 纤维(国内称为天丝)是纤维素应用的又一突破<sup>[5]</sup>, 但该方法纺丝温度高、工艺条件苛刻、生产成本高, 且 NMMO 爆炸的安全隐患大, 工业化进展缓慢。

2002 年, Swatloski 等<sup>[6]</sup>发现纤维素无需活化即可直接溶解在 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)离子液体中, 为纤维素的溶剂体系开辟了一个新领域。随着离子液体的研究发展, 已发现多种离子液体可溶解纤维素, 但从目前报道看, 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM]Ac)是纤维素较好的溶剂<sup>[7]</sup>。其无毒、无腐蚀性, 常温下呈液态, 粘度低, 对纤维素溶解能力较强, 在纤维素溶解加工, 制备纤维素纤维方面具有良好的应用前景。本文主要介绍[EMIM]Ac 的各种制备方法, 并进一步概述[EMIM]Ac 在纤维素溶解、纺丝等方面的应用研究。

## 1 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的制备

与其它大多数离子液体的制备一样, [EMIM]Ac 的制备主要是通过两步法完成。首先, 制备含目标阳离子 1-乙基-3-甲基咪唑([EMIM]<sup>+</sup>)的中间体离子液体。最常见的中间体离子液体为 1-乙基-3-甲基咪唑卤盐([EMIM]X, X=Cl、Br、I), 是通过一步法由卤代乙烷与甲基咪唑通过季铵化反应制得的。然后, 将中间体离子液体的阴离子进行转化得到醋酸盐离子液体。阴离子转化可一步完成, 也可多步完成。

收稿: 2010-10-25; 修回: 2010-12-26;

基金项目: 国家“863”计划(2009A A 03Z425);

作者简介: 程春祖(1984—), 男, 主要从事生物高分子材料的研究开发, Email: chunzuc@163.com.

### 1.1 与醋酸银或醋酸铅反应的一步阴离子转化

将1-乙基-3-甲基咪唑溴盐([EMIM] Br)与醋酸银(AgAc)进行反应,可制得[EMIM] Ac离子液体<sup>[8]</sup>。该反应在室温即可完成,反应时间短,纯化步骤也少,加入活性炭脱色,过滤后蒸去少量的水即可,所得产物纯度较高。但原料AgAc价格昂贵,而且见光易分解,需要特殊保护措施,这些都使离子液体的制备成本增加,不利于实现产业化。

虽有报道用醋酸铅(PbAc<sub>2</sub>)代替AgAc进行上述反应制备[EMIM] Ac离子液体<sup>[9]</sup>,但PbAc<sub>2</sub>为重金属盐,在生产过程中易对环境造成重金属污染,而且成本也较高。

### 1.2 与叔丁醇钾或乙醇钠反应的两步阴离子转化

Matthias等<sup>[10]</sup>报道了两步阴离子转换方法,首先将1-乙基-3-甲基咪唑氯盐([EMIM] Cl)与叔丁醇钾反应,经过一步转化后生成阳离子为[EMIM]<sup>+</sup>,阴离子为烷氧基的中间体离子液体,然后再加入稍过量的HAc进行第二步阴离子转化即可得到[EMIM] Ac离子液体。

该反应最终产率为95%,产物中会含有少量的氯离子等杂质。该反应的阴离子转化需两步完成,而且叔丁醇钾价格昂贵,增加了制备成本。若用相对价廉的乙醇钠代替叔丁醇钾,也可最终得到[EMIM] Ac离子液体,但这种方法产率相对较低,只能达到90%。

### 1.3 与氢氧化钡反应的多步阴离子转化

将1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([EMIM] HSO<sub>4</sub>)与Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O反应,过滤得到的溶液中加入相应量的冰醋酸,即可得到[EMIM] Ac离子液体<sup>[10]</sup>。这种方法避免了使用乙醇等有机溶剂,而是直接用水作为反应介质,并且选用的硫酸和无机盐等原料价廉易得,有效降低了制备目标产物的成本。

我们在制备过程中发现,[EMIM] HSO<sub>4</sub>与Ba(OH)<sub>2</sub>反应生成的大量BaSO<sub>4</sub>沉淀颗粒细小,与溶液形成乳状,难以过滤,反应最终所得产率也较低。所用的[EMIM] HSO<sub>4</sub>也需先制备[EMIM] Cl,然后再和浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或NaHSO<sub>4</sub>反应制得<sup>[11,12]</sup>,从而使得工艺步骤繁杂。

### 1.4 双极膜电渗析转化

Kiefer等<sup>[13-15]</sup>报道了通过双极膜电渗析(EDBM)制备[EMIM] Ac的方法,即利用双极膜,将水电离成H<sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>,然后直接和1-乙基-3-甲基咪唑乙基硫酸盐([EMIM] EtOSO<sub>3</sub>)离子液体反应,使其转化为[EMIM] OH,生成的[EMIM] OH再与冰醋酸反应制得[EMIM] Ac离子液体。这种方法不需使用有机溶剂,对环境污染小,安全无毒。[EMIM] EtOSO<sub>3</sub>是一种已被产业化的离子液体<sup>[16]</sup>,制备方法简便、经济<sup>[17,18]</sup>。但该方法所用设备要求较高,阴离子转化所需时间长,效率低。

### 1.5 乙基咪唑合成法

以上几种制备方法所使用的中间体离子液体都是通过1-甲基咪唑的烷基化反应制得的,Yoneda等<sup>[19]</sup>报道了通过1-乙基咪唑的烷基化制备[EMIM] Ac的方法。即用1-乙基咪唑与碳酸二甲酯反应,生成1-乙基-3-甲基咪唑甲基碳酸盐([EMIM] MeOCO<sub>2</sub>)中间体,再与冰醋酸进行一步转化,即可得到[EMIM] Ac离子液体。此法由乙基咪唑出发,虽然制备的中间体只需一步转化即可得到目标产物,但1-乙基咪唑要比1-甲基咪唑贵的多。

### 1.6 与醋酸钾反应的一步阴离子转化

鉴于以上制备方法的不足,我们发明了用中间体[EMIM] Cl或[EMIM] Br离子液体与无机醋酸盐,如醋酸钾反应制备[EMIM] Ac离子液体的方法<sup>[20]</sup>。该法以醇,如乙醇为反应介质,将[EMIM] Cl或[EMIM] Br与醋酸钾直接反应,通过一步转化即可。反应中通过离子交换生成的氯化钾、溴化钾等盐在醇溶液中形成的沉淀很容易过滤分离,醇溶剂经过蒸馏可循环利用,得到的[EMIM] Ac离子液体纯度较高。该方法不仅简便经济,对环境污染小,而且反应产率高,产物纯度高,易于产业化。

## 2 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐在纤维素溶解及纺丝方面的研究

离子液体对纤维素具有良好的溶解性能,作为溶剂纺制纤维素纤维是其应用的重要研究内容。与传统的通过衍生化的粘胶法和用NMMO为溶剂的直接溶解法相比,用离子液体为溶剂溶解纤维素和纺制

纤维更具优势:一是离子液体溶解纤维素过程简单、条件简便,且溶解浓度高;二是离子液体使用安全性高,不存在爆炸的风险;三是离子液体回收容易,且可循环利用;四是离子液体对环境污染小,可有效避免使用有机溶剂所造成的环境污染。

近年来,随着对离子液体研究的迅速发展,已有多种新型的离子液体,如 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([AMIM]Cl)<sup>[21,22]</sup>、1-烯丙基-3-甲基咪唑甲酸盐([AMIM][HCO<sub>2</sub>])<sup>[23]</sup>、1-乙基-3-甲基咪唑甲基磷酸酯盐([EMIM][(MeO)HPO<sub>2</sub>])<sup>[24]</sup>等溶解纤维素的报道,但相比而言,[EMIM]Ac 离子液体是纤维素的较好溶剂。

[EMIM]Ac 无毒、无腐蚀性,对纤维素溶解能力强,制得的纤维素溶液均匀,浓度高,且溶解过程中纤维素稳定,不降解。即使[EMIM]Ac 含水量达 10%,也能很好地溶解纤维素,从而更利于纤维素纤维的制备<sup>[25]</sup>。同时,壳聚糖、甲壳素等功能性天然高分子在[EMIM]Ac 中也具有良好的溶解性<sup>[26]</sup>,可与纤维素混合制备功能性纤维素纤维。以下主要介绍[EMIM]Ac 离子液体在纤维素溶解及纺丝方面的研究,并概述其与其它离子液体相比的优势。

## 2 1 对纤维素的溶解机理

离子液体溶解纤维素的机理被广大研究者所关注,普遍认为是离子液体破坏了纤维素分子内和分子间的氢键,从而使其溶解,其中,阴离子起主要作用。文献<sup>[9]</sup>报道,含 Cl<sup>-</sup>的离子液体能够溶解纤维素,而含阴离子 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>或 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等的离子液体则不能溶解纤维素。可能原因为,高浓度、高活性的阴离子 Cl<sup>-</sup>能与纤维素分子链上的羟基形成氢键,有效破坏了纤维素分子内或分子间的强氢键体系,从而使其溶解。

若阴离子相同,离子液体的阳离子对纤维素的溶解性也有一定影响。对于一些功能化的离子液体,如[AMIM]Cl、1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑氯盐([HeMIM]Cl)等,对纤维素具有更好的溶解性能。由于咪唑阳离子上具有一个不饱和双键,[AMIM]Cl 具有比[BMIM]Cl 更强的极性;而且 Zhang 等<sup>[23]</sup>认为,[AMIM]Cl 中的离子对解离成的 Cl<sup>-</sup>同纤维素羟基质子结合,[AMIM]<sup>+</sup>同纤维素羟基上的氧结合,更易破坏纤维素的氢键网络结构。在[HeMIM]Cl 中,咪唑阳离子上的侧羟基可与纤维素分子上的羟基形成新的氢键,进一步削弱纤维素的氢键体系,促使纤维素的溶解<sup>[27]</sup>。

对于[EMIM]Ac 溶解纤维素的机理,被认为是[EMIM]<sup>+</sup>和 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>在溶解过程中处于游离状态,并与纤维素的羟基相互作用,生成了络合物,从而削弱了纤维素分子内和分子间的氢键,并使纤维素更快的溶解<sup>[28]</sup>。文献<sup>[29]</sup>也报道纤维素分别在含有 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>和 Cl<sup>-</sup>的离子液体中具有明显不同的溶解特性,在含有 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>的离子液体中溶解较快,并可以得到更高的纤维素溶解浓度。这是由于 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>是弱酸的配位碱,更易与 OH<sup>-</sup>形成络合。所以[EMIM]Ac 离子液体在纤维素的溶解和加工应用中更有优势。

## 2 2 离子液体对纤维素的溶解特性

离子液体不仅可直接溶解纤维素,而且比 NMMO 体系具有更多优越性,如溶解速度快、浓度高,所需设备和条件简便、溶解过程中纤维素降解程度低、形成的溶液粘度也较低,无爆炸隐患,使用安全性高,容易高质量回收、循环利用,不需添加剂,也不需粥浆化预溶胀,即可直接溶解。纺丝过程中,也不像 NMMO 体系需要密闭,因为离子液体几乎无蒸汽压。所以[EMIM]Ac 是用于生产纤维素纤维的更有效溶剂。

2 2 1 溶解速度 郭清华等<sup>[30]</sup>比较了[EMIM]Ac 和[BMIM]Cl 两种离子液体对纤维素的溶解能力,结果表明[EMIM]Ac 对纤维素的溶解速度快于[BMIM]Cl。[EMIM]Ac 在 40℃25min 即可完全溶解纤维素,在 100℃时更是只需要 0.1min;而[BMIM]Cl 在 60℃却不能完全溶解纤维素,而且 80℃以上未具有较快的溶解速度。我们研究了纤维素在[EMIM]Ac、[BMIM]Ac 和[AMIM]Cl 三种离子液体中的溶解性,发现在相同的溶解条件下,[EMIM]Ac 离子液体具有更快的溶解速度。

2 2 2 溶解浓度 Kosan 等<sup>[29]</sup>研究了纤维素在[EMIM]Ac、[EMIM]Cl、[BMIM]Ac、[BMIM]Cl 几种离子液体中的溶解,发现[EMIM]Ac 离子液体对纤维素的溶解浓度最大,浓度可以达到 19.6%,高于[BMIM]Ac 的 18.9%,而[BMIM]Cl 和[EMIM]Cl 对纤维素只有 13.6%和 15.8%的溶解浓度。

Hermanutz 等<sup>[7]</sup> 也报道 [EMIM] Ac 对纤维素的溶解浓度可达 20% (wt), 而且溶解过程中无凝胶现象。

2.2.3 溶液粘度 溶液的粘度是影响其进一步加工的重要因素。阴离子同为  $Ac^-$ , 阳离子分别为  $[EMIM]^+$  和  $[BMIM]^+$  的两种离子液体, 对纤维素的溶解能力虽然相差不大, 但它们的溶液粘度却有明显差别。在纤维素浓度相同的条件下, 在  $[EMIM] Ac$  中溶解的溶液粘度比在  $[BMIM] Ac$  中降低 50% 以上。利用  $[EMIM] Ac$  溶液低粘度的特点, 结合其对纤维素较高的溶解度, 在纤维素纺丝液的制备中, 可以根据纺丝温度、纤维素浓度等工艺灵活调节纺丝液的粘度。所以, 用  $[EMIM] Ac$  离子液体为溶剂进行纤维素溶解和纺丝等更具操作性。

与其它离子液体相比,  $[EMIM] Ac$  对纤维素溶解能力强, 溶解时间短, 溶液粘度相对较低, 所需纺丝温度也较低, 这些优势不但降低了能耗, 节约了成本, 还可有效避免高温长时间溶解对纤维素造成的降解等问题。

2.2.4 溶液稳定性 研究发现, 纤维素在离子液体中溶解的过程中, 会发生不同程度的降解, 尤其是溶解温度高、溶解时间长的条件下, 纤维素的降解更明显。程凌燕等<sup>[31]</sup> 研究了纤维素在  $[BMIM] Cl$  和  $[AMIM] Cl$  两种离子液体中溶解再生后的聚合度 (DP) 变化, 发现溶解温度在  $80 \sim 100^\circ C$  时, 再生纤维素的 DP 变化不明显, 而溶解温度高于  $100^\circ C$  后, 随着温度的升高, 纤维素的降解程度明显增大; 随着溶解时间的延长, 纤维素的 DP 也明显降低。郭清华等<sup>[30]</sup> 研究了纤维素经  $[BMIM] Cl$  和  $[EMIM] Ac$  分别在  $90^\circ C$  和  $60^\circ C$  溶解纺丝后, 两种再生纤维素纤维的聚合度, 发现纤维素经  $[BMIM] Cl$  溶解再生后 DP 由原来的 491 下降至 374, 降低了近 24%, 而经  $[EMIM] Ac$  溶解再生后的 DP 变化较小, 由 491 下降至 482, 仅下降 2%。因此,  $[EMIM] Ac$  溶解纤维素的过程中, 基本不造成纤维素降解。

Hermanutz 等<sup>[7]</sup> 研究了在  $[EMIM] Ac$  中纤维素浓度为 10% 的溶液, 考察了纺丝溶液的储存时间和 DP 的关系, 发现在  $95^\circ C$  和  $120^\circ C$  储存 8~48h 后, 纤维素的 DP 基本不发生变化, 溶液保持稳定。

由此可见, 纤维素溶解在  $[EMIM] Ac$  中具有良好的稳定性, 即使经过溶解、纺丝等加工过程, 纤维素的 DP 也基本不发生变化。

### 2.3 再生纤维素纤维的制备和性能

纤维素经  $[EMIM] Ac$  溶解再生后, 聚集态结构会发生变化, 表现为晶型结构由纤维素 I 型转变为纤维素 II 型, 而这种变化也影响了再生纤维素纤维的力学性能。文献<sup>[30]</sup> 报道, 采用干湿法纺丝, 在相同拉伸比下, 以  $[BMIM] Cl$  为溶剂纺制的纤维的断裂强度、初始模量都高于以  $[EMIM] Ac$  为溶剂的纤维, 其分析认为以  $[BMIM] Cl$  为溶剂中纺制的纤维的聚集态结构相对较为完善, 结晶度与取向度, 特别是非晶区取向均高于以  $[EMIM] Ac$  为溶剂纺制的纤维, 故使用  $[BMIM] Cl$  为溶剂纺制的纤维素纤维的力学性能要较好。Kosan 等<sup>[29]</sup> 的研究也得到了相同的结果。

我们的研究结果则不同。我们认为由于  $[EMIM] Ac$  对纤维素溶解较快, 但快速溶解易导致纤维素溶解不均; 特别是纤维素浓度较高时, 由于粘度大, 很难得到高浓度的均匀溶液, 从而影响了纺丝牵伸。另一方面, 由于  $[EMIM] Ac$  对纤维素溶解能力强, 离子液体和纤维素分子间结合强, 使得纤维素从  $[EMIM] Ac$  中凝固再生时较为缓慢, 因此采用相同工艺条件纺丝时, 所得纤维往往比以  $[BMIM] Cl$  为溶剂所得纤维强度低。我们通过预溶胀和薄膜溶解机强化溶解脱泡, 制得了高浓度的均匀纺丝原液, 进一步采用干湿法纺丝, 通过实施喷头拉伸取向效果固定、缓和而充分凝固, 充分在线水洗等措施, 以  $[EMIM] Ac$  和  $[BMIM] Cl$  为溶剂制得的纤维强度分别达 4.2 和 3.8 cN/dtex, 所得纤维强度均高于文献<sup>[30]</sup> 报道的结果。

## 3 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的其它用途

$[EMIM] Ac$  离子液体用途广泛, 不但用作纤维素的纺丝溶剂, 也可用作均相反应介质甚至是反应物, 用于纤维素的衍生化反应, 如酯化、醚化等<sup>[32]</sup>。 $[EMIM] Ac$  还可用于溶解葡萄糖、纤维二糖等天然多糖类物质<sup>[33]</sup>, 更可用于酶和氨基酸的友好共溶剂, 进行拆分氨基酸等<sup>[8]</sup>。Shiflett 等<sup>[34]</sup> 还进行了  $[EMIM] Ac$  溶解吸附  $CO_2$  的研究, 发现  $[EMIM] Ac$  在 298.1、323.1、348.1 K 三个温度下, 在 2 MPa 的压

强下,对 CO<sub>2</sub> 具有很强的化学吸附能力。此外, [EMIM] Ac 可有效溶解壳聚糖、甲壳素、聚丙烯腈等高分子材料,从而为不同高分子材料提供了共同溶剂,更易于制备它们的复合材料。

## 4 展望

[EMIM] Ac 离子液体是一种新型的绿色溶剂,其制备和应用目前仍处于研究开发阶段,尚没有实现产业化。选择开发低成本、经济、安全、环保的[EMIM] Ac 合成技术,尽早实现其产业化,将促进其在纤维素等领域的应用研究。随着离子液体的工业化生产和成本降低,以离子液体为溶剂替代易挥发有机溶剂的研究与开发将得到更大的发展;而且随着其对纤维素的溶解机理、纺丝工艺等的进一步深入研究,将促进纤维素纤维的生产朝着低成本、绿色化方向发展。

### 参考文献:

- [ 1 ] 张海英, 吴林波, 赵颖, 李伯耿. 高分子通报, 2006, 4: 11 ~ 16
- [ 2 ] Seddon K. J Chem Tech Biotechnol, 1997, 68(4): 351 ~ 356
- [ 3 ] 刘娟娟, 谌凡更. 纤维素科学与技术, 2009, 17(1): 61 ~ 69
- [ 4 ] Bakshiev I, Butyagin P. Fiber Chemistry, 1997, 29(4): 221 ~ 224
- [ 5 ] Albrecht W, Reintjes M, Wulfhorst B. Chemical Fibers International, 1997, 47(3): 298 ~ 304
- [ 6 ] Swatloski R, Spear S, Holbrey J, Rogers R. J Am Chem Soc, 2002, 124(18): 4974 ~ 4975
- [ 7 ] Hermanutz F, Gahr F, Uerdingen E, Meister F, Kosan B. Macromol Symp, 2008, 262(1): 23 ~ 27
- [ 8 ] Zhao H, Jackson L, Song Z, Olubajo O. Tetrahedron: Asymmetry, 2006, 17: 2491 ~ 2498
- [ 9 ] B. 艾丽斯. CN, 1140422 19970115
- [ 10 ] Matthias M, Klemens M, Laszlo S. US, 20070142646 20070621
- [ 11 ] 马江华, 李玉平, 李会泉, 张懿. 过程工程学报, 2007, 7(6): 1083 ~ 1088
- [ 12 ] 程丹丹, 徐军, 陈宜俊, 詹予忠, 卫冬燕, 贾宏. 天津化工, 2009, 23(5): 26 ~ 28
- [ 13 ] Kiefer J, Obert K, Bosmann A, Seeger T. Chem Phys Chem, 2008, 9: 1317 ~ 1322
- [ 14 ] Kiefer J, Obert K, Fries J, Bosmann A. Appl Spectrosc, 2009, 63(9): 1041 ~ 1049
- [ 15 ] Himmler S, König A, Wasserscheid P. Green Chem, 2007, 9: 935 ~ 942
- [ 16 ] Himmler S, Homann S, Hal R, Schulz P, Wasserscheid P. Green Chem, 2006, 8: 887 ~ 894
- [ 17 ] Gomez E, Gonzalez B, Calvar N, Tojo E, Dominguez A. J Chem Eng Data, 2006, 51 (6): 2096 ~ 2102
- [ 18 ] Holbrey J, Reichert W, Swatloski R, Broker G. Green Chem, 2002, 4: 407 ~ 413
- [ 19 ] Yoneda Y, Ebner G, Takano T, Nakatsubo F. J Labelled Compd Radiopharm, 2009, 52: 223 ~ 226
- [ 20 ] 徐纪刚, 陈功林, 李晓俊, 孙玉山, 高建辉, 刘伯林. CN, 101337938, 20090107
- [ 21 ] 任强, 武进, 张军, 何嘉松, 过梅丽. 高分子学报, 2003, 3: 448 ~ 451
- [ 22 ] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J. Macromolecules, 2005, 38 (20): 8272 ~ 8277
- [ 23 ] Fukaya Y, Sugimoto A, Ohno H. Biomacromolecules, 2006, 7(12): 3295 ~ 3297
- [ 24 ] Fukaya Y, Hayashi K, Wada M, Ohno H. Green Chem, 2008, 10: 44 ~ 46
- [ 25 ] Veit S, Klemens M, Matthias M, Eric U. US, 20080269477 20081030
- [ 26 ] Matgozata E, Ewa B, Rafat B. Energy Fuels, 2010, 24 (2): 737 ~ 745
- [ 27 ] 罗慧谋, 李毅群, 周长忍. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 233 ~ 235
- [ 28 ] 李东娟, 李坤兰, 马英冲, 宫国梁, 王少君, 曲丰作. 合成纤维, 2007, 2: 28 ~ 32
- [ 29 ] Kosan B, Michels C, Meister F. Cellulose, 2008, 15: 59 ~ 66
- [ 30 ] 郭清华, 蔡涛, 张慧慧, 邵惠丽, 胡学超. 合成纤维, 2009, 4: 20 ~ 25
- [ 31 ] 程凌燕, 朱天祥, 刘威威, 张玉梅, 王华平, 郁铭芳. 合成纤维, 2008, 4: 9 ~ 13
- [ 32 ] Liebert T, Heinze T. BioResources, 2008, 3(2): 576 ~ 601
- [ 33 ] Kiefer J, Obert K, Fries J, Bosmann A, Wasserscheid P, Leipertz A. Appl Spectrosc, 2009, 63(9): 1041 ~ 1049
- [ 34 ] Shiflett M, Yokozeki A. J Chem Eng Data, 2009, 54(1): 108 ~ 114

## Progress in Preparation of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate and Application in Dissolution and Spinning of Cellulose

CHENG Chun-zu, ZHU Qing-song, SUN Yu-shan, LI Xiao-jun, XU Ji-gang  
(State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy,  
Beijing 100025, China)

**Abstract:** Ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIM]Ac), which has stronger ability to dissolve cellulose especially, can be used to dissolve natural polymer and many other polymers. As the dissolving process of cellulose causes no degradation, [EMIM]Ac can be used as an effective solution in dissolving and processing of cellulose. Compared with other solutions, [EMIM]Ac has many advantages of use safety, no pollution to environment and easy recovery recycling, and has wide application prospect in the dissolving and spinning of cellulose. Various preparation methods of [EMIM]Ac and their advantages or disadvantages are introduced in this paper, which have a guiding significance to the preparations of other acetic acid salts ionic liquid. And the application research of [EMIM]Ac in cellulose dissolving and spinning is summarized.

**Key words:** Ionic Liquid; Preparation; Cellulose; Dissolution; Spinning