

А. Р. Габдрахманова, А. Ф. Ягфарова, Л. Р. Минибаева

ВЯЗКОСТЬ ВОДНОГО РАСТВОРА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ [EMIM]Cl*Ключевые слова:* ионная жидкость, вязкость.*Измерена вязкость водного раствора ионной жидкости [EMIM]Cl при концентрациях 40÷80 масс. % и температурах 20÷80°C при атмосферном давлении. На основе этих данных получена зависимость вязкости от температуры и концентрации в исследуемом диапазоне.**Keywords:* ionic liquid viscosity.*Measured viscosity aqueous ionic liquid [EMIM]Cl at concentrations of 40 ÷ 80 wt. % and a temperature of 20 ÷ 80°C at atmospheric pressure. Based on these data, the dependence of viscosity on temperature and concentration range studied.***Введение**

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой новый класс веществ, которые рассматриваются в качестве замены традиционных органических компонентов. Они являются перспективными в различных областях, таких как рефрактометрия, электрохимические сенсоры, катализ и органический синтез, синтез полимеров, электрохимия, а также и в медицине [1-4]. Ионные жидкости получили широкое распространение благодаря своим свойствам, таким как низкая температура плавления, незначительное давление паров, негорючесть, высокая термическая стабильность, что позволяет работать с ними в широком диапазоне температур. Также ИЖ регенерируемые и их легко утилизировать. Кроме того их физико-химические свойства могут быть настроены соответствующим подбором катиона и аниона. Эти свойства делают их привлекательными особенно в развивающейся области зеленой химии [1,5].

Некоторые ионные жидкости гигроскопичны и наличие даже незначительного количества воды изменяет их физические свойства [6-14]. К таким относится исследуемая ионная жидкость [Emim]Cl, вязкость водного раствора которой изучается в данной работе. Обычно ионные жидкости являются вязкими, что объясняется в литературе образованием некоторой упорядоченной структуры (домены, цепочки, ионные пары, квазимолекулярные упаковки, ассоциаты) [1]. На вязкость также влияет и температура, так в работе [5] было установлено, что при увеличении температуры вязкость уменьшается, а при увеличении алкильной цепочки катиона имидазольной ИЖ вязкость возрастает, например, у чистых ИЖ [C6mim]Cl вязкость равна 18,089 мПа·с, а у [C8mim]Cl равна 20,883 мПа·с [5].

Данные по вязкости ИЖ [Emim]Cl ограничены свойствами чистой [Emim]Cl [15-16], либо с небольшим содержанием воды [17] вследствие ее гигроскопичности. Однако для химической технологии интерес представляют смеси и растворы, в частности водные растворы, вязкость которых исследована в данной работе.

Методика эксперимента

Измерение вязкости ионной жидкости [Emim]Cl при различных концентрациях 40÷80% проводились на приборе вискозиметр капиллярный

стеклянный ВПЖ – 3. Устройство представляет собой капиллярную трубку с измерительным резервуаром, ограниченными двумя метками M_1 и M_2 . Капиллярная трубка впаяна внутрь корпуса вискозиметра, имеющего два отвода. К прибору прилагается насадка с краном. Насадка соединяется конусом с корпусом.

Измерения вязкости при помощи вискозиметра основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости из измерительного резервуара [18].

Вязкость жидкости определялась по формуле:

$$\mu = K \cdot t \cdot \rho \quad (1)$$

K – постоянная вискозиметра, мм²/с, ($K=0,5144$, указывается в паспорте прибора),

t – время истечения жидкости, с,

μ – вязкость жидкости, мПа·с,

ρ – плотность жидкости, г/см³.

Перед определением вязкости жидкости вискозиметр был тщательно промыт и высушен в лабораторном сушильном шкафу при 100°C.

При определении вязкости жидкости необходимо знать ее плотность, поэтому предварительно были измерены объем и масса ионной жидкости.

После термостатирования прибора при заданной температуре, было измерено время истечения жидкости между метками M_1 и M_2 . Вязкость была рассчитана по формуле (1), по среднему арифметическому (из 8 измерений) времени истечения жидкости.

Результаты

Методика измерения вязкости была отработана на веществе триэтиленгликоль с известными свойствами [20], значения полученных данных в сравнении представлены на рис. 1.

Максимальная относительная ошибка между литературными и экспериментальными данными составила 6,57%.

Плотность раствора ИЖ [Emim]Cl, как и другой имидазольной ионной жидкости [Bmim]Br [20], незначительно уменьшается с увеличением содержания воды и температуры, что представлено в табл. 1 и 2. Объем жидкости определялся при различных температурах, соответствующих температурам измерения вязкости.

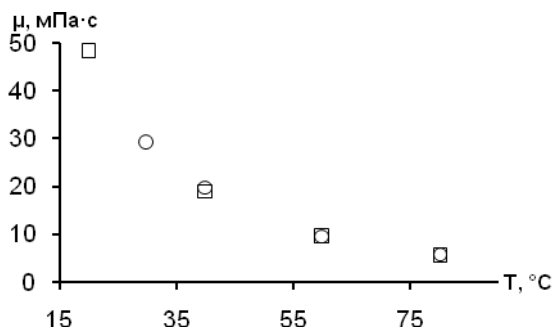


Рис. 1 - Экспериментальные и литературные данные вязкости для триэтиленгликоля при температурах 15÷80°C, где ○ – экспериментальные значения, □ – литературные данные [19]

Таблица 1 - Плотность водного раствора ионной жидкости [Emim]Cl при концентрациях 40÷80 масс. % и температурах 20÷80°C

ρ , г/см ³	x, %				
	40	50	60	70	80
20°C	1,001733	1,028437	1,071948	1,087000	1,111276
30°C	0,997301	1,021872	1,06268	1,077891	1,100591
40°C	0,992907	1,015391	1,053571	1,071903	1,091594
50°C	0,998553	1,008992	1,046099	1,065981	1,084208
60°C	0,984236	1,002672	1,038732	1,060124	1,078371
70°C	0,979957	0,996432	1,031469	1,055773	1,072591
80°C	0,975714	0,990268	1,024306	1,051458	1,068307

В результате проведенных экспериментов были получены зависимости вязкости от температуры для ионной жидкости [Emim]Cl при различных концентрациях, что показано на рис.2. Эксперимент проводился при атмосферном давлении.

Таблица 2 - Плотность водного раствора ИЖ [Emim][Cl] при концентрации 97,18 масс. % и температурах 80°C÷100°C

ρ , г/см ³	x, %
	97,18
80°C	1,095476
90°C	1,086423
100°C	1,072494

В литературных источниках [15-17] представлены зависимости вязкости от температуры для чистой ионной жидкости [Emim]Cl, которые представлены на рис. 3.

Сравнивая рис. 2 и 3, можно заключить, что при содержании воды в растворе 20 масс. % вязкость уменьшается в 20 раз, дальнейшее увеличение

содержания воды приводит к уменьшению вязкости лишь вдвое.

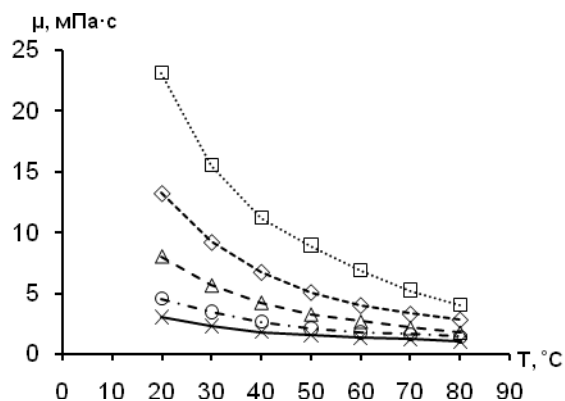


Рис. 2 - Зависимость вязкости от температуры: —×— - 40 масс. % раствор, —○— - 50 масс.% раствор, —△— - 60 масс. % раствор, —◇— - 70 масс. % раствор, —□— - 80 масс. % раствор

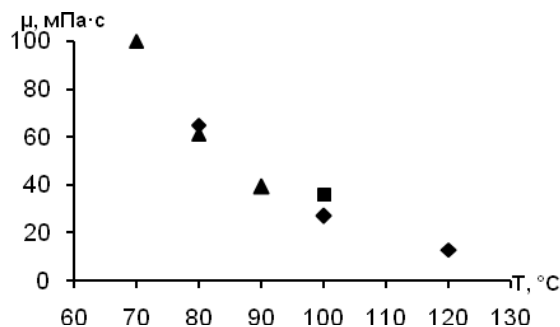


Рис. 3 - Вязкость чистой ионной жидкости [Emim][Cl], ◆ Sebastian Fendt, Sasisanker Padmanabhan, Harvey W. Blanch, and John M. Prausnitz [15], Ting Chen, Mandan Chidambaram, ▲ Kenneth R. Seddon, Annegret Stark, and Maria-José Torres [16], ■ Zhiping Liu, Berend Smit, and Alexis T. Bell [17]

Вязкость воды закономерно изменяется в зависимости от температуры: уменьшается с ее возрастанием. В соответствии с этим, по результатам данных можно сказать, что вязкость ИЖ увеличивается с уменьшением концентрации воды в ИЖ.

В работе [17] приведены значения вязкости при малых концентрациях воды, вследствие ее гигроскопичности как изображено на рис. 4. В данной работе также была измерена вязкость 97,18 масс. % раствора ИЖ, результаты которой представлены на рис. 4, из которой видно, что незначительное содержание воды резко уменьшает вязкость раствора, что можно также наблюдать для [Bmim]Br [20].

В соответствии с полученными данными для описания поведения вязкости водного раствора ИЖ [Emim]Cl получена зависимость при концентрациях от 40÷80 масс. % и температурах от 20÷80°C:

$$\mu = A \cdot \exp(B \cdot T^{0.5}), \quad (2)$$

где $A = -21,95999953 + 2,644916598 \cdot X - 0,08366081444 \cdot X^2 + 0,0009195273577 \cdot X^4$, $B = -0,6910640559 + 0,03041633922 \cdot X -$

$0,0006334800908 * X^2 + 0,000003778197899 * X^3$, X – массовая концентрация ИЖ, T – температура, °C.

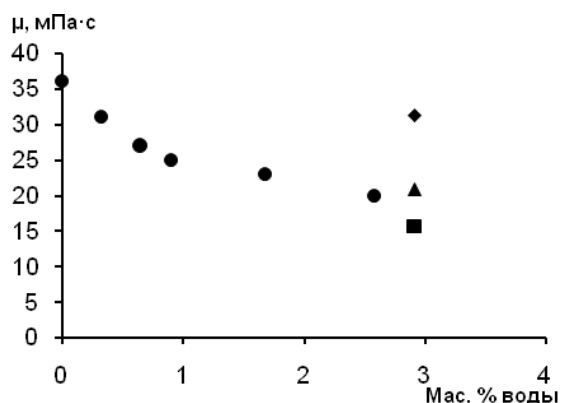


Рис. 4 – Зависимость вязкости от массовой доли воды в растворе [Emim]Cl, ● – Zhiping Liu, Berend Smit, and Alexis T. Bell [17] при 100°C, ■ – экспериментальное значение при 100°C, ▲ – экспериментальное значение при 90°C, ◆ – экспериментальное значение при 80°C

Абсолютная погрешность значения вязкости, вычисленной по зависимости (2) по сравнению с экспериментальными данными, полученными в данной работе, представлен на рис. 5:

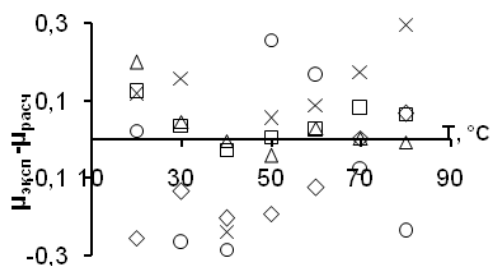


Рис. 5 – Разброс ошибки эксперимента, где □ при концентрации 40 масс. %, ◇ при концентрации 50 масс. %, □ при концентрации 60 масс. %, × при концентрации 70 масс. %, ○ при концентрации 80 масс. %

Среднеквадратическое отклонение экспериментальных данных было рассчитано по формуле:

$$\sigma = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{calc}})^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

где n – количество экспериментов; μ_{exp} – экспериментальные значения вязкости; μ_{calc} – значения вязкости, рассчитанные по формуле (2) и составило 0,01119.

Заключение

В данной работе была измерена вязкость водного раствора ионной жидкости [Emim]Cl при

температурах 20÷800C и концентрациях 40÷80% масс. при атмосферном давлении. Изучив экспериментальные данные можно сказать, что динамическая вязкость водного раствора [Emim]Cl уменьшается с повышением температуры и увеличивается с увеличением концентрации ионной жидкости.

На основе этих данных получена зависимость вязкости водного раствора ионной жидкости [Emim]Cl от температуры и концентрации в исследуемом диапазоне изменения параметров.

Литература

1. М.В. Бурмистр, О.С. Свердликовская, О.М. Бурмистр, О.А. Феденко, Вестник удмуртского университета, **4**, 1, 55-68 (2012)
2. Д.Г. Логинов, В.В. Никешин, Вестник Казанского технологического университета, **15**, 22, 53 – 55 (2012)
3. А.Р. Габдрахманова, А.Ф. Ягфарова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов, Вестник Казанского технологического университета, **15**, 13, 63-66 (2012)
4. А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, И.Н. Мусин, Вестник Казанского технологического университета, **15**, 13, 192-196 (2012)
5. Elena Gomez, Begona Gonzalez, AÁngeles Dominguez, Emilia Tojo, Jose Tojo, J. Chem. Eng. Data **51**, 696-701(2006)
6. J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua and V. Majer, Green Chem., **8**, 172–180 (2006)
7. B. D. Fitchett, T. N. Knepp, J. C. Conboy, J. Electrochem. Soc. **151**, 7, E219-E225 (2004)
8. S. Pandey, K. A. Fletcher, S. N. Baker, G. A. Baker, Analyst, **129**, 7, 569-573 (2004)
9. J. A. Widegren, A. Laesecke, J. W. Magee, Chem. Commun. **12**, 1610-1612 (2005)
10. D. Chakrabarty, A. Chakraborty, D. Seth, Sarkar, N. J. Phys. Chem. A, **109**, 9, 1764-1769 (2005)
11. K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, Pure Appl. Chem., **72**, 12, 2275-2287 (2000)
12. R. L. Gardas, M. G. Freire, P. J. Carvalho, I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, J. A. P. Coutinho, J. Chem. Eng. Data, **52**, 80-88 (2007).
13. A. J. Carmichael, K. R. Seddon, J. Phys. Org. Chem., **13**, 10, 591-595 (2000).
14. G. Law, P. R. Watson, Chem. Phys. Lett., **345**, 1, 1-4 (2001).
15. Sebastian Fendt, Sasisanker Padmanabhan, Harvey W. Blanch, John M. Prausnitz, J. Chem. Eng. Data, **56**, 1, 31–34 (2011).
16. Ting Chen, Mandan Chidambaram, Zhiping Liu, Berend Smit, Alexis T. Bell, J. Phys. Chem. B, **114**, 17, 5790–5794 (2010)
17. K. R. Seddon, Annegret Stark, Maria-José Torres, American Chemical Society, 34-49 (2002)
18. Паспорт к вискозиметру
19. О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошкин, Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. Химия, Москва, 1976, 376 с.
20. Л.М. Раменская, Е.П. Гришина, А.М. Пименова, М.С. Грузлев, Журнал физической химии, **82**, 7, 1246-1251 (2008)