

Введение Научный и технологический интерес к ионным жидкостям (ИЖ) и их смесям с различными жидкостями в последние годы быстро возрастает [1-4], в то время как их термодинамические и структурные свойства еще не до конца изучены [5, 6]. Интерес, проявляемый исследователями к ИЖ, связан с их уникальными свойствами, такими как хорошая растворимость органических и неорганических соединений, практическое отсутствие давления насыщенного пара, электропроводность, высокая термическая и электрохимическая стабильность. Особенность свойств ИЖ открывают широкий спектр их использования [7 - 9]. В зависимости от области применения интерес представляют одни или другие свойства ИЖ. Пожалуй, самым важным и привлекательным свойством ИЖ является возможность управления физическими и химическими свойствами ИЖ путем подбора структуры катиона и аниона [7-8, 10-11]. Например, в случае электрохимических процессов, важную роль играет такое свойство, как электропроводность [12, 13]. В технологии ИЖ применяются, как в чистом виде, так и в виде различных растворов, причем присутствующие примеси могут оказывать существенное влияние на свойства ИЖ [14]. В данной работе приведен обзор свойств 1-этил-3-метилимидазолия. 1-Этил-3-метилимидазолий тетрафторборат 1-Этил-3-метилимидазолий тетрафторборат (EMIM-BF₄) – это ИЖ, содержащая катион имидазолия и анион тетрафторбората, которая при комнатной температуре является жидкостью. Структурная формула 1-этил-3-метилимидазолия (EMIM-BF₄):

Получение ионной жидкости Синтез ИЖ включает в себя стадию формирования катиона и обмена аниона. Природа аниона влияет на следующие свойства ионных жидкостей: температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность, вязкость. Полярность, гидрофильность и гидрофобность ИЖ можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион. Варьируя природой катиона и аниона, можно синтезировать ионные жидкости с заданными свойствами [13, 15, 16]. Тетрафторбораты имидазолия с ненасыщенными алифатическими боковыми цепями получают в соответствии с модифицированной методикой, описанной в работах [17, 18]. Схема получения тетрафторборатов имидозолия с ненасыщенными алифатическими боковыми цепями, где R₁ – метил, R₂ – этил, X – Cl, Br: Нами по стандартной методике из EMIM-Cl была получена ИЖ EMIM-BF₄, т.е. рассматривалась только вторая стадия. Свойства 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторбората В данной работе приведен обзор свойств ионной жидкости EMIM-BF₄, представленный в литературе. В таблице 1 приведены некоторые свойства чистого 1-этил-3-метилимидозолий тетрафторбората, взятые из различных источников. Таблица 1 – Свойства чистого EMIM-BF₄

Свойство	Значение	Источник
Температура плавления, °C	12,0-12,5	[6] [19] [20]
Электропроводность при 25 °C, мСм·см ⁻¹	13,0 4,69 11,0	[19] [21] [22]
Динамическая вязкость при 25 °C, Па·с	0,043 0,032 0,054	[21] [23] [22]
Плотность при 25 °C, кг/м ³	1517 1260 1240	[19] [21] [22]

Поверхностное натяжение при 25°C, дин/см 41 [19] Температура кристаллизации, °C -92 [24] Температура разложения, °C 447 [20] Молярная масса, г/моль 197,84 [21] Ионная проводимость ИЖ имеет большое значение для электрохимических исследований [25]. Электропроводность ИЖ оказывается значительно ниже, чем электропроводность концентрированных водных растворов. В работе [26] это связывают со снижением количества возможных носителей заряда из-за образования ионных пар или агрегатов и снижения подвижности больших ионов. На рисунке 1 показаны зависимости электропроводности EMIM-BF₄ от температуры из различных источников. Рис. 1 – Зависимость электропроводности EMIM-BF₄ от температуры (▲- [27], + - [28], ◇ - [29]) Большинство ИЖ характеризуются высокой плотностью и обладают относительно высокой вязкостью. Высокая плотность и вязкость объясняются образованием некоторой упорядоченной структуры (домены, цепочки, ионные пары, квазимолекулярные упаковки, ассоциаты) [13, 30]. В таблице 2 приведены данные по плотности и показателю преломления ИЖ EMIM-BF₄, из которой видно, что с увеличением температуры значения плотности и коэффициента преломления уменьшаются. Таблица 2 – Плотность и коэффициент преломления ИЖ EMIM-BF₄ при разных температурах Т, 0C

Т, 0C	Плотность, кг/м ³	Показатель преломления
10	1304,1	1,4085
20	1288,5	1,4123
25	1282,3	1,4109
26	1281,6	1,4107
27	1280,8	1,4105
28	1280,1	1,4102
29	1279,4	1,41
30	1278,7	1,4098
31	1289,3	1,4051
32	1277,9	1,4096
33	1277,2	1,4093
34	1276,5	1,4091
35	1275,8	1,4089
40	1275	1,4087
45	1271,4	1,4072
50	1281,9	1,4026
60	1267,8	1,3989
70	1264,2	1,3966
80	1249,7	1,3933
90	1259,7	1,3915

Вязкость чистого EMIM-BF₄ на 1 или 2 порядка больше, чем вязкость традиционных органических растворителей и более сопоставима с типичной нефтью [33]. В таблице 3 представлены данные по динамической вязкости, поверхностному натяжению, коэффициенту объемного теплового расширения EMIM-BF₄ в диапазоне температур от 10 до 90 °C. Можно заметить, что с увеличением температуры вышеназванные свойства уменьшаются [32]. Наблюдается сильная зависимость вязкости от температуры при значениях 10-30°C, при 80-90°C это влияние ослабевает и изменение вязкости составляет всего 15%. Таблица 3 – Динамическая вязкость, поверхностное натяжение, коэффициент объемного теплового расширения ИЖ EMIM-BF₄ при различных температурах [32] Т, 0C

Т, 0C	Динамическая вязкость, мПа·с	Поверхностное натяжение, мН/м	Коэффициент объемного теплового расширения, 10 ⁻⁴ К ⁻¹
10	57,362	48,28	6,089
20	38,208	48,17	6,08
30	27,083	48,07	6,071
40	20,008	47,86	6,061
50	15,35	47,75	6,05
60	12,103	47,3	6,04
70	9,7709	46,8	6,028
80	8,0817	46,65	6,017
90	6,795	46,41	6,005

В [32] также предлагаются следующие зависимости для расчета свойств от температуры, полученные на основании экспериментальных данных, приведенных в таблицах 2 и 3: для плотности ρ (г/см³), поверхностного

натяжения σ (мН/м) и показателя преломления n_D : , (1) для вязкости (мПа·с): . (2)

Значения параметров A_0 , A_1 , A_2 и стандартное отклонение от экспериментальных данных сведены в таблицу 4. Таблица 4 – Параметры уравнений (1), (2) и стандартное отклонение

Свойство	A_0	A_1	A_2	Стандартное отклонение
ρ , г/см ³	1,3119	-0,0008	$3 \cdot 10^{-7}$	0,0020
n_D	1,4105	-0,0002	$-5 \cdot 10^{-7}$	0,0018
σ , мН/м	48,058	0,0154	$-5 \cdot 10^{-4}$	0,1570
η , мПа·с	107,97	-23,176	0,1982	

Свойства смесей EMIM-BF₄ с различными растворителями

Зависимость электропроводности смеси EMIM-BF₄ с различными растворителями от мольной концентрации ИЖ показана на рисунке 2. Можно заметить, что электропроводность водного раствора ИЖ имеет максимум при содержании воды 30 мольн. %. Для электропроводности бинарных смесей, где в качестве растворителя выступают соединения с нитрильной группой (-CN), поведение обратное – она достигает максимума при содержании EMIM-BF₄ до 30 мольн.%. Увеличение электропроводности является более выраженным, когда используются растворители с низкой молекулярной массой и высокой диэлектрической проницаемостью [22].

Рис. 2 – Зависимость электропроводности смесей EMIM-BF₄ с различными растворителями

Рис. 3 – Зависимость плотности водного раствора EMIM-BF₄ от мольного содержания воды при температурах: $\square$ – 20 °C, $\circ$ – 25 °C, Δ – 30 °C, $\triangle$ – 35 °C, $\diamond$ – 40 °C

Рис. 4 – Зависимость вязкости водного раствора EMIM-BF₄ от мольного содержания воды при температурах: $\square$ – 20 °C, $\circ$ – 25 °C, Δ – 30 °C, $\triangle$ – 35 °C, $\diamond$ – 40 °C, $\blacksquare$ – 45 °C, $\bullet$ – 50 °C

Плотность и вязкость также зависят от чистоты ИЖ. В работе [33] описано поведение кривых плотности и вязкости бинарной смеси EMIM-BF₄+H₂O (рисунок 3, рисунок 4), в которой показано, что увеличение содержания воды в растворе или температуры приводит к уменьшению плотности и вязкости. Особо сильное влияние на плотность отмечено при содержании воды в растворе от 80 мольн.%, а на вязкость – до 40 мольн.% [22].

В данной работе приведен обзор свойств чистой ионной жидкости EMIM-BF₄ и ее смесей с различными растворителями, имеющийся в литературе. Электропроводность, плотность, вязкость чистой ионной жидкости EMIM-BF₄ намного выше, чем у традиционных органических растворителей, и с увеличением температуры они уменьшаются. Выявлено, что добавление к EMIM-BF₄ различных растворителей приводит к уменьшению значений теплофизических свойств.