

文章编号: 1008-1542(2012)02-0135-07

# [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>] 离子液体及其 与 DMF 二元体系在 293.15 ~ 353.15 K 下的密度和体积性质

郭 斌, 高 亮, 段二红, 任爱玲

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

**摘 要:** 为获得离子液体与有机物物理性质的数据, 常压下, 293.15 ~ 353.15 K 温度范围内, 分别测定了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([bmim][BF<sub>4</sub>])、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim][PF<sub>6</sub>]) 2 种咪唑类离子液体以及它们和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 构成的 2 个二元体系的密度。利用实验数据计算了溶液的超额摩尔体积( $V^E$ ), 结果均为负值, 表明离子液体与 DMF 之间存在离子-偶极作用和填隙效应。分别用一次线性方程和二次多项式方程关联出密度随温度和 DMF 浓度的变化关系, 结果比较满意。

**关键词:** 离子液体; N,N-二甲基甲酰胺; 密度; 关联

中图分类号: TQ013.1 文献标志码: A

## Densities and volumetric properties of [bmim][BF<sub>4</sub>] and [bmim][PF<sub>6</sub>] ionic liquids and their binary systems with DMF at 293.15 ~ 353.15 K

GUO Bin, GAO Liang, DUAN Er-hong, REN Ai-ling

(College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

**Abstract:** In order to obtain the data of the physical properties of ionic liquids and organic, the densities of two imidazolium-based ionic liquids, 1-butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>]) and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF<sub>6</sub>]), and their binaries with N,N-dimethylformamide (DMF) at the temperature range from 293.15 K to 353.15 K in atmospheric pressure were determined, respectively. Excess molar volumes ( $V^E$ ) of solution have been obtained from these experimental data and they are negative. It has been interpreted in terms of ion-dipole interactions and structural factors of the ionic liquid and DMF. The temperature and the concentration of DMF dependency were correlated with the density value by using a linear equation and fifth-order polynomial. The correlations give satisfactory results.

**Key words:** ionic liquids; N,N-dimethylformamide; density; correlation

离子液体本身以及含离子液体物系(离子液体 + 水 / 有机溶液)的物理、化学以及热力学性质是离子液

收稿日期: 2011-06-22; 修回日期: 2011-11-09; 责任编辑: 王海云

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项项目(201109004)

作者简介: 郭 斌(1960-), 男, 山西太谷人, 教授, 博士, 主要从事固体和气体废物资源化方面的研究。

体工业应用的基础,但与此相关的基础数据和理论模型尚未完善,充实离子液体物性数据库有利于进一步拓宽离子液体的工程应用范围<sup>[1]</sup>。目前,很多学者对[bmim][BF<sub>4</sub>],[bmim][PF<sub>6</sub>]离子液体与一些有机溶液或者水组成的混合物系的密度及其他基础性质作了研究<sup>[2-6]</sup>。

对离子液体与DMF混合溶液的物理化学性质的了解,将作为工业理论基础资料和设计依据,这对开发离子液体和DMF本身的应用潜能都是非常重要的。因此,笔者在常压下,温度在293.15~353.15 K范围内,分别测定了[bmim][BF<sub>4</sub>],[bmim][PF<sub>6</sub>]2种离子液体以及它们和DMF构成的2个二元体系的密度,并对实验结果建立关联模型,从而为离子液体的工业应用奠定数据基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

试剂:1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>,CAS NO.174501-65-5,质量分数为99.9%,上海成捷化学有限公司提供);1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>PF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>,CAS NO.174501-64-5,质量分数为99.9%,上海成捷化学有限公司提供);N,N-二甲基甲酰胺(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO,分析纯,CAS NO.68-12-2,质量分数为99.5%,天津市富宇精细化工有限公司提供);蒸馏水。

仪器:电子分析天平密度组件(美国梅特勒-托利多公司提供);电子天平(EL204,美国梅特勒-托利多公司提供,精度为0.000 1 mg);集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,郑州世瑞思仪器科技有限公司提供)。

### 1.2 实验过程

准确称量一定质量的[bmim][BF<sub>4</sub>],[bmim][PF<sub>6</sub>]离子液体以及DMF,配制成不同浓度(DMF摩尔分数为0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9,1.0)的混合溶液,利用电子分析天平密度组件测定其在不同温度时的密度。温度通过恒温水浴控制。安装好密度测定组件,从电子分析天平上直接读出下沉垂体在空气中的质量,再在测量瓶内加入一定体积的待测溶液,使其没过下沉垂体,当温度保持恒定时,读出下沉垂体在待测液体中的质量,溶液的密度按公式(1)计算:

$$\rho = \alpha \frac{A - B}{V} + \rho_0 \quad (1)$$

式中: $\rho$ 表示待测溶液的密度; $\alpha$ 为校正因子,取0.999 85; $A, B$ 分别为下沉垂体在空气中和待测溶液中的质量; $V$ 为下沉垂体的体积(10 cm<sup>3</sup>); $\rho_0$ 为空气的密度,取0.001 2 g/cm<sup>3</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯溶液的密度

表1为在常压、298.15 K的条件下,实验所测得纯[bmim][BF<sub>4</sub>],[bmim][PF<sub>6</sub>]离子液体以及DMF的密度值与文献中报道的密度值的比较结果,其中误差百分数( $E\%$ )根据公式(2)计算。

$$E\% = \frac{\rho^{\text{ref}} - \rho^{\text{exp}}}{\rho^{\text{ref}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $\rho^{\text{exp}}, \rho^{\text{ref}}$ 分别表示密度的实验值和文献值。

从表1可以看出,实验所测得的3种纯组分的密度值与文献值较为接近,误差百分数均小于2%。因此,本实验所测得的数据在误差允许范围内具有一定可靠性。

图1为纯[bmim][BF<sub>4</sub>],[bmim][PF<sub>6</sub>]离子液体和DMF的密度随温度的变

表1 [bmim][BF<sub>4</sub>]和[bmim][PF<sub>6</sub>]离子液体以及DMF的密度的实验值与文献值的比较

Tab.1 Comparison of experimental densities with the values in literatures for pure [bmim][BF<sub>4</sub>] and [bmim][PF<sub>6</sub>] ionic liquids and DMF

| 组成                       | $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ |                           | 相对误差/% |
|--------------------------|--|---------------------------|--------|
|                          | 实验值                                      | 文献值                       |        |
| [bmim][BF <sub>4</sub> ] |  | 1.200 297 <sup>[19]</sup> | 0.42   |
|                          | 1.195 2                                  | 1.211 05 <sup>[20]</sup>  | 1.31   |
|                          |  | 1.199 4 <sup>[21]</sup>   | 0.35   |
| [bmim][PF <sub>6</sub> ] |  | 1.363 5 <sup>[22]</sup>   | 0.01   |
|                          | 1.363 3                                  | 1.367 73 <sup>[23]</sup>  | 0.32   |
|                          |  | 1.367 4 <sup>[24]</sup>   | 0.30   |
| DMF                      | 0.942 5                                  | 0.945 45 <sup>[20]</sup>  | 0.31   |
|                          |  | 0.944 9 <sup>[22]</sup>   | 0.25   |

化曲线。从图 1 可以看出,纯 [bmim][BF<sub>4</sub>],[bmim][PF<sub>6</sub>] 离子液体以及 DMF 的密度值均随温度的升高而减小,这符合温度对一般液体的密度的影响规律,升高温度使溶液中分子之间的距离增大,体积膨胀,从而导致密度减小。温度从 293.15 K 升高至 353.15 K 时,3 种溶液的密度变化趋势非常平缓,可见温度对纯溶液的密度影响不大。在温度相同的条件下,3 种溶液的密度由大到小顺序依次为 [bmim][PF<sub>6</sub>],[bmim][BF<sub>4</sub>],DMF。对 [bmim][BF<sub>4</sub>] 和 [bmim][PF<sub>6</sub>] 离子液体而言,在烷基咪唑阳离子相同的情况下,其阴离子的结构和大小对密度存在影响。阴离子的相对分子质量越大,所对应的离子液体的密度值也越大<sup>[25]</sup>。

## 2.2 离子液体与 DMF 混合溶液的密度

### 2.2.1 温度对密度的影响

图 2 和图 3 分别为二元体系 DMF-[bmim][BF<sub>4</sub>],DMF-[bmim][PF<sub>6</sub>] 的密度随温度变化曲线。从中可以看出,混合溶液的密度随温度的变化趋势与纯溶液的密度随温度变化趋势一致,即当混合溶液中 DMF 摩尔分数一定时,其密度随着温度的升高而缓慢下降。这也符合文献报道的离子液体与有机溶液的混合物的密度随温度的变化规律<sup>[24,26]</sup>。温度在 293.15 ~ 353.15 K,DMF 的摩尔分数为 0.1 ~ 0.9,2 个二元体系的密度的变化范围分别为 0.972 9 ~ 1.194 3 g/cm<sup>3</sup> 和 1.011 0 ~ 1.354 9 g/cm<sup>3</sup>。在相同的条件下,[bmim][BF<sub>4</sub>] 与 DMF 混合溶液的密度要小于 [bmim][PF<sub>6</sub>] 与 DMF 混合溶液的密度。

### 2.2.2 DMF 浓度对混合溶液密度的影响

图 4 和图 5 分别为二元体系 DMF-[bmim][BF<sub>4</sub>],DMF-[bmim][PF<sub>6</sub>] 的密度随温度变化曲线。从中可以看出,当温度一定时,二元体系的密度随着 DMF 摩尔分数的增加呈下降趋势,这和 GAO 等研究 [bmim][Glu],[bmim][Gly] 离子液体与苯甲醇组成的二元体系的结果相似<sup>[27]</sup>。这可能是由于离子液体与 DMF 之间存在氢键和离子对相

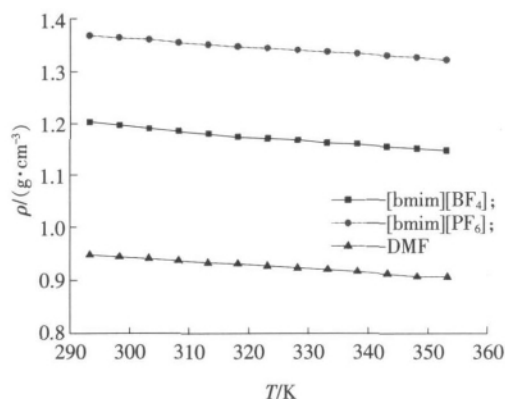


图 1 不同温度下纯 [bmim][BF<sub>4</sub>],[bmim][PF<sub>6</sub>] 离子液体和 DMF 的密度

Fig. 1 Density plots for pure [bmim][BF<sub>4</sub>] and [bmim][PF<sub>6</sub>] ionic liquids and DMF at various temperatures

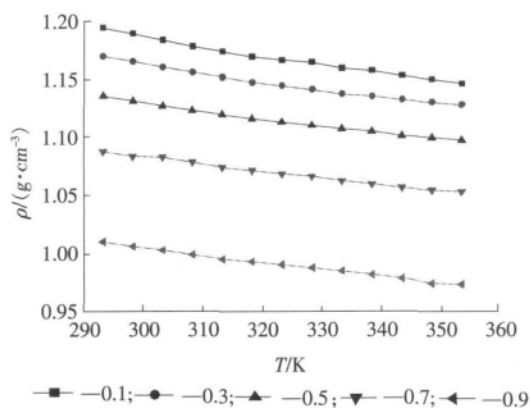


图 2 不同 DMF 摩尔分数 ( $x_1$ ) 的 DMF(1) + [bmim][BF<sub>4</sub>](2) 二元体系在不同温度时的密度

Fig. 2 Density plots for DMF(1) + [bmim][BF<sub>4</sub>](2) binary system at various temperatures with the different molar fractions of DMF ( $x_1$ )

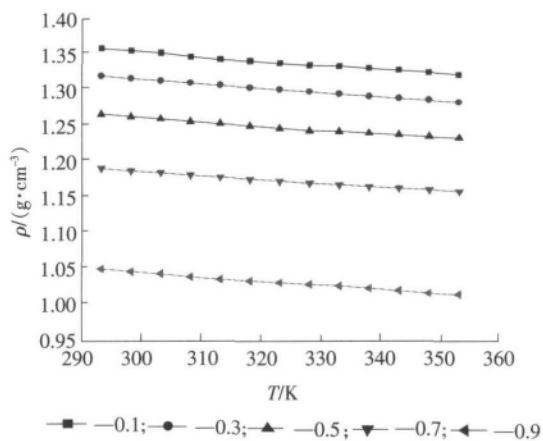


图 3 不同 DMF 摩尔分数 ( $x_1$ ) 的 DMF(1) + [bmim][PF<sub>6</sub>](2) 二元体系在不同温度时的密度

Fig. 3 Density plots for DMF(1) + [bmim][PF<sub>6</sub>](2) binary system at various temperatures with the different molar fractions of DMF ( $x_1$ )

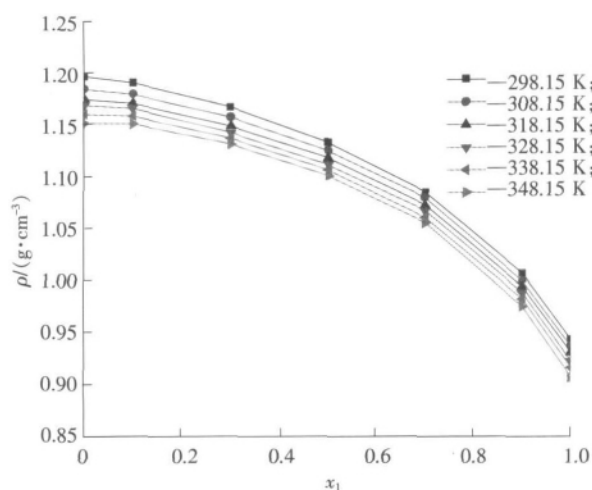


图4 不同温度下的 DMF(1)+[bmim][BF<sub>4</sub>](2)二元体系在不同 DMF 摩尔分数( $x_1$ )时的密度

Fig. 4 Density plots for DMF(1)+[bmim][BF<sub>4</sub>](2) binary systems at various molar fractions of DMF( $x_1$ ) with the different temperatures

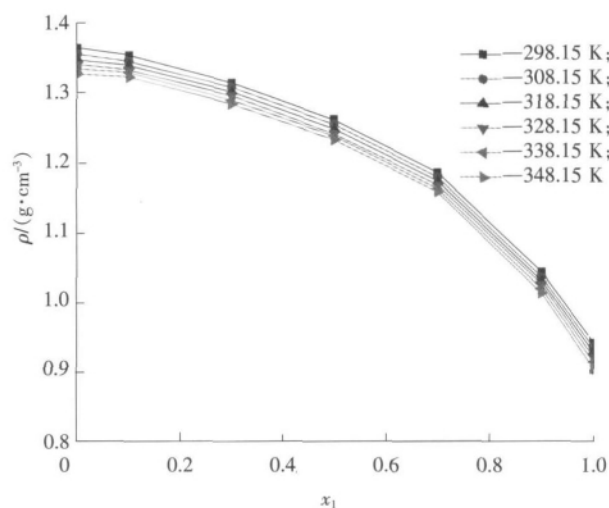


图5 不同温度下的 DMF(1)+[bmim][PF<sub>6</sub>](2)二元体系在不同 DMF 摩尔分数( $x_1$ )时的密度

Fig. 5 Density plots for DMF(1)+[bmim][PF<sub>6</sub>](2) binary systems at various molar fractions of DMF( $x_1$ ) with the different temperatures

相互作用,DMF 的摩尔分数增加,相应离子液体的浓度降低,混合溶液中分子之间的相互作用力减弱,从而导致其密度随之下降<sup>[28]</sup>。2 个二元体系的密度大小均介于纯 DMF 和 [bmim][BF<sub>4</sub>]、[bmim][PF<sub>6</sub>] 离子液体的密度之间。

### 2.3 溶液的超额摩尔体积

将实验所测得的密度数据按式(3)计算出二元体系 DMF-[bmim][BF<sub>4</sub>]、DMF-[bmim][PF<sub>6</sub>] 的超额摩尔体积,计算结果分别见表 2 和表 3。

表 2 DMF(1)+[bmim][BF<sub>4</sub>](2)二元体系的超额摩尔体积

Tab. 2 Excess molar volume of of DMF(1)+[bmim][BF<sub>4</sub>](2) binary systems

| T/K    | V <sup>E</sup> /(cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ) |           |           |           |           |           |           |
|--------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        | $x_1=0$   | $x_1=0.1$ | $x_1=0.3$ | $x_1=0.5$ | $x_1=0.7$ | $x_1=0.9$ | $x_1=1.0$ |
| 293.15 | 0   | -0.635 5  | -0.877 2  | -0.978 7  | -1.104 3  | -0.772 2  | 0         |
| 298.15 | 0   | -0.765 0  | -1.078 1  | -1.118 6  | -1.195 4  | -0.816 5  | 0         |
| 303.15 | 0   | -0.810 2  | -1.141 0  | -1.238 5  | -1.583 9  | -0.836 6  | 0         |
| 308.15 | 0   | -0.854 1  | -1.325 4  | -1.414 7  | -1.671 2  | -0.923 6  | 0         |
| 313.15 | 0   | -0.919 2  | -1.368 4  | -1.530 9  | -1.703 7  | -0.960 5  | 0         |
| 318.15 | 0   | -1.095 3  | -1.445 4  | -1.653 5  | -1.772 5  | -0.979 9  | 0         |
| 323.15 | 0   | -1.128 2  | -1.501 1  | -1.706 6  | -1.890 8  | -1.144 3  | 0         |
| 328.15 | 0   | -1.208 0  | -1.449 2  | -1.741 3  | -1.997 8  | -1.215 0  | 0         |
| 333.15 | 0   | -1.335 1  | -1.649 5  | -1.980 1  | -2.050 6  | -1.297 1  | 0         |
| 338.15 | 0   | -1.402 7  | -1.784 7  | -2.086 5  | -2.118 9  | -1.339 5  | 0         |
| 343.15 | 0   | -1.509 0  | -2.036 7  | -2.247 5  | -2.309 6  | -1.481 8  | 0         |
| 348.15 | 0   | -1.611 3  | -2.327 4  | -2.595 7  | -2.622 5  | -1.556 3  | 0         |
| 353.15 | 0   | -1.629 9  | -2.497 8  | -2.667 1  | -2.696 8  | -1.617 0  | 0         |

表 3 DMF (1)+[bmim][PF<sub>6</sub>] (2)二元体系的超额摩尔体积Tab. 3 Excess molar volume of of DMF(1)+[bmim][PF<sub>6</sub>] (2) binary systems

| T/K    | V <sup>E</sup> /(cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ) |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
|--------|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|        | x <sub>1</sub> =0                                     | x <sub>1</sub> =0.1 | x <sub>1</sub> =0.3 | x <sub>1</sub> =0.5 | x <sub>1</sub> =0.7 | x <sub>1</sub> =0.9 | x <sub>1</sub> =1.0 |
| 293.15 | 0   | -0.599 6            | -0.878 9            | -1.085 1            | -1.507 9            | -0.254 9            | 0                   |
| 298.15 | 0   | -0.752 1            | -0.910 8            | -1.203 3            | -1.573 1            | -0.289 1            | 0                   |
| 303.15 | 0   | -0.797 3            | -1.011 7            | -1.230 6            | -1.619 2            | -0.332 6            | 0                   |
| 308.15 | 0   | -0.855 4            | -1.309 4            | -1.441 4            | -1.889 1            | -0.366 6            | 0                   |
| 313.15 | 0   | -0.907 6            | -1.430 3            | -1.578 1            | -1.985 4            | -0.404 8            | 0                   |
| 318.15 | 0   | -1.161 1            | -1.504 7            | -1.580 1            | -1.990 3            | -0.420 6            | 0                   |
| 323.15 | 0   | -1.093 8            | -1.560 4            | -1.587 3            | -2.090 7            | -0.550 3            | 0                   |
| 328.15 | 0   | -1.208 4            | -1.648 4            | -1.640 4            | -2.219 3            | -0.703 6            | 0                   |
| 333.15 | 0   | -1.553 2            | -1.683 8            | -1.882 9            | -2.317 4            | -0.743 9            | 0                   |
| 338.15 | 0   | -1.615 7            | -1.709 4            | -2.070 9            | -2.406 5            | -0.808 2            | 0                   |
| 343.15 | 0   | -1.828 3            | -1.901 8            | -2.328 7            | -2.719 1            | -0.957 0            | 0                   |
| 348.15 | 0   | -1.901 1            | -2.046 1            | -2.488 3            | -2.905 5            | -1.071 2            | 0                   |
| 353.15 | 0   | -2.169 0            | -2.252 5            | -2.753 8            | -2.989 0            | -1.101 9            | 0                   |

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (3)$$

式中:  $V^E$  为溶液的超额摩尔体积;  $x_1, x_2$  分别为 DMF 和离子液体的摩尔分数;  $M_1, M_2$  分别为 DMF 和离子液体的摩尔质量;  $\rho, \rho_1, \rho_2$  分别为混合溶液、纯 DMF 和纯离子液体的密度。

从表 2 和表 3 中可以看出, 在实验所研究的温度和浓度范围内, 2 个二元体系的超额摩尔体积都是负值, 并且其绝对值随温度升高而增大, 当体系中 DMF 摩尔分数为 0.7 左右时, 超额摩尔体积出现一个极小值。这说明混合溶液组分之间存在较强的相互作用力, 当 DMF 与 [bmim][BF<sub>4</sub>],[bmim][PF<sub>6</sub>] 混合时, DMF 分子与离子液体的咪唑环产生离子-偶极作用, 从而导致离子液体的阴、阳离子之间的氢键减少<sup>[20]</sup>。此外, 由于离子液体与 DMF 摩尔体积的差异很容易产生填隙效应, 混合溶液中较小的有机分子填充到离子液体的分子间隙中形成液体包合物<sup>[26-27]</sup>。离子-偶极作用和溶液中分子之间的填隙效应均导致超额摩尔体积成为负值。

## 2.4 密度的关联模型

### 1) 密度与温度的关联模型

温度对溶液的密度的影响结果可采用下列一次线性方程式(4)进行关联<sup>[29-30]</sup>:

$$\rho = a + bT \quad (4)$$

式中:  $\rho$  为溶液的密度;  $T$  为绝对温度;  $a, b$  均为方程的关联参数。

将所测得的溶液密度数据用式(4)进行拟合, 所得的关联参数分别列于表 4 和表 5 中, 其中  $x_1$  为 DMF 的摩尔分数,  $r$  为相关性系数。表 4 和表 5 中各个浓度下的实验值与计算值的标准偏差  $\sigma$  按式(5)计算:

$$\sigma = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n [(\rho_i^{\text{cal}} - \rho_i^{\text{exp}})^2]}{n} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

式中:  $\rho_i^{\text{exp}}, \rho_i^{\text{cal}}$  分别表示实验值和计算值;  $n$  为不同 DMF 摩尔分数的溶液的密度数据个数。

从表 4 和表 5 的结果可以看出, 式(4)的相关性系数都在 0.99 以上, 对 2 种二元体系关联结果的最大标准偏差分别为 0.011 0 g/cm<sup>3</sup> 和 0.014 7 g/cm<sup>3</sup>, 关联结果比较令人满意。

### 2) 密度与浓度的关联模型

对于一定温度下的溶液的密度随 DMF 浓度变化规律可采用下列二次多项式(式(6))表示:

$$\rho = a + bT + cT^2 \quad (6)$$

式中:  $\rho$  为溶液的密度;  $T$  为绝对温度;  $a, b, c$  均为方程的关联参数。

表4 方程(4)对 DMF (1)+[bmim][BF<sub>4</sub>]  
(2)二元体系的密度的关联参数和相  
关性系数及平均相对误差

Tab. 4 Correlation parameters and correlation coefficients  
and average relative deviations of equation (4) for  
density values of DMF (1)+[bmim][BF<sub>4</sub>] (2)  
binary systems

| $x_1$ | $a/(g \cdot cm^{-3})$ | $b/(g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1})$ | $r$     | $\sigma/(g \cdot cm^{-3})$ |
|-------|-----------------------|------------------------------------|---------|----------------------------|
| 0     | 1.456 5               | -0.000 9                           | 0.995 3 | 0.006 1                    |
| 0.1   | 1.418 6               | -0.000 8                           | 0.994 4 | 0.008 2                    |
| 0.3   | 1.373 4               | -0.000 7                           | 0.991 9 | 0.002 0                    |
| 0.5   | 1.319 1               | -0.000 6                           | 0.994 9 | 0.011 0                    |
| 0.7   | 1.263 1               | -0.000 6                           | 0.996 8 | 0.001 0                    |
| 0.9   | 1.187 3               | -0.000 6                           | 0.997 3 | 0.003 5                    |
| 1.0   | 1.157 5               | -0.000 7                           | 0.998 2 | 0.006 5                    |

表5 方程(4)对 DMF (1)+[bmim][PF<sub>6</sub>]  
(2)二元体系的密度的关联参数和相  
关性系数及平均相对误差

Tab. 5 Correlation parameters and correlation coefficients  
and average relative deviations of equation (4) for  
density values of DMF (1)+[bmim][PF<sub>6</sub>] (2)  
binary systems

| $x_1$ | $a/(g \cdot cm^{-3})$ | $b/(g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1})$ | $r$     | $\sigma/(g \cdot cm^{-3})$ |
|-------|-----------------------|------------------------------------|---------|----------------------------|
| 0     | 1.589 2               | -0.000 8                           | 0.998 1 | 0.013 0                    |
| 0.1   | 1.529 2               | -0.000 6                           | 0.994 4 | 0.001 2                    |
| 0.3   | 1.496 6               | -0.000 6                           | 0.999 7 | 0.005 4                    |
| 0.5   | 1.426 7               | -0.000 6                           | 0.994 4 | 0.012 0                    |
| 0.7   | 1.346 1               | -0.000 5                           | 0.998 2 | 0.014 7                    |
| 0.9   | 1.216 8               | -0.000 6                           | 0.997 2 | 0.004 8                    |
| 1.0   | 1.157 5               | -0.000 7                           | 0.998 2 | 0.006 5                    |

同样,用式(6)对实验数据进行拟合,式中联参数和拟合结果的标准偏差列于表6和表7中。

表6 方程(6)对 DMF (1)+[bmim][BF<sub>4</sub>]  
(2)二元体系的密度的  
关联参数和相关性系数及平均相对偏差

Tab. 6 Correlation parameters and correlation coefficients and average relative deviations of equation (6) for  
density values of DMF (1) +[bmim][BF<sub>4</sub>] (2) binary systems

| $T/K$  | $a/(g \cdot cm^{-3})$ | $b/(g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1})$ | $c/(g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-2})$ | $r$     | $\sigma/(g \cdot cm^{-3})$ |
|--------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------|----------------------------|
| 298.15 | 1.191 4               | 0.012 0                            | -0.253 8                           | 0.998 2 | 0.006 1                    |
| 308.15 | 1.179 1               | 0.026 1                            | -0.261 3                           | 0.997 3 | 0.006 5                    |
| 318.15 | 1.169 2               | 0.031 5                            | -0.262 6                           | 0.997 2 | 0.006 4                    |
| 328.15 | 1.163 5               | 0.033 7                            | -0.266 1                           | 0.996 6 | 0.007 2                    |
| 338.15 | 1.155 5               | 0.042 1                            | -0.273 1                           | 0.996 8 | 0.007 0                    |
| 348.15 | 1.146 5               | 0.059 0                            | -0.290 4                           | 0.996 7 | 0.007 2                    |

表7 方程(6)对 DMF (1)+[bmim][PF<sub>6</sub>]  
(2)二元体系的  
密度的关联参数和相关性系数及平均相对偏差

Tab. 7 Correlation parameters and correlation coefficients and average relative deviations of equation (6) for  
density values of DMF (1)+[bmim][PF<sub>6</sub>] (2) binary systems

| $T/K$  | $a/(g \cdot cm^{-3})$ | $b/(g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1})$ | $c/(g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-2})$ | $r$     | $\sigma/(g \cdot cm^{-3})$ |
|--------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------|----------------------------|
| 298.15 | 1.354 9               | 0.037 1                            | -0.436 9                           | 0.997 4 | 0.010 7                    |
| 308.15 | 1.345 4               | 0.048 3                            | -0.446 2                           | 0.997 4 | 0.010 8                    |
| 318.15 | 1.338 2               | 0.051 5                            | -0.447 8                           | 0.997 5 | 0.009 3                    |
| 328.15 | 1.331 8               | 0.054 6                            | -0.451 4                           | 0.997 2 | 0.011 2                    |
| 338.15 | 1.325 8               | 0.061 2                            | -0.458 7                           | 0.997 2 | 0.011 3                    |
| 348.15 | 1.318 2               | 0.074 1                            | -0.472 9                           | 0.996 9 | 0.011 9                    |

从表6和表7中可以看出,式(6)的相关性系数均高于0.99,相关程度较好,对2种二元体系关联结果的最大标准偏差分别为0.007 2 g/cm<sup>3</sup>和0.011 9 g/cm<sup>3</sup>,关联结果同样令人比较满意。

### 3 结 论

1) 常压下, 纯 [bmim][BF<sub>4</sub>] 和 [bmim][PF<sub>6</sub>] 离子液体、DMF 及其混合溶液的密度随温度升高而降低, 温度对纯 DMF 的黏度影响较小。温度一定时, 3 种纯溶液密度大小顺序依次为 DMF < [bmim][BF<sub>4</sub>] < [bmim][PF<sub>6</sub>]。

2) DMF-[bmim][BF<sub>4</sub>] 和 DMF-[bmim][PF<sub>6</sub>] 2 个二元体系的密度均随着 DMF 的摩尔分数的增加而降低, 温度在 293.15 ~ 353.15 K, DMF 摩尔分数为 0.1 ~ 0.9 时, 其密度变化范围分别为 0.972 9 ~ 1.194 3 g/cm<sup>3</sup> 和 1.011 0 ~ 1.354 9 g/cm<sup>3</sup>。

3) 分别采用一次线性方程和二次多项式方程关联出溶液密度与温度和浓度之间的关系, 关联程度较高。

4) 在 293.15 ~ 353.15 K 下和全浓度范围内混合溶液的超额摩尔体积均为负值, 表明离子液体和 DMF 分子之间存在离子-偶极作用和填隙效应。

### 参考文献:

- [1] 林明穗, 王仁章, 苏志忠, 等. 离子液体 BMIMPF<sub>6</sub> 与乙酸二元混合液的密度和体积性质[J]. 三明学院学报 (Journal of Sanming University), 2008, 25(4): 406-412.
- [2] IGLESIAS-OTERO M A, TRONCOSO J, CARBALLO E, et al. Density and refractive index in mixtures of ionic liquids and organic solvents: Correlations and predictions[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, 40(6): 949-946.
- [3] LIU W, CHENG L, ZHANG Y, et al. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Database and evaluation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2008, 140(1-3): 68-72.
- [4] ZHONG Y, WANG H, DIAO K. Densities and excess volumes of binary mixtures of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with aromatic compound at  $T = (298.15 \text{ to } 313.15) \text{ K}$ [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2007, 39(2): 291-296.
- [5] PAL A, KUMAR B. Volumetric, acoustic and spectroscopic studies for binary mixtures of ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) with alkoxyalkanols at  $T = (288.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$ [J]. Journal of Molecular Liquids, 2011, 163(1-3): 128-134.
- [6] HUO Y, XIA S, MA P. Densities of ionic liquids, 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, with benzene, acetonitrile, and 1-Propanol at  $T = (293.15 \text{ to } 343.15) \text{ K}$ [J]. Chemical and Engineering Data, 2007, 52(5): 2 077-2 082.
- [7] 周维义, 邓小娟, 匡 青. 二甲基甲酰胺的气相色谱法回收测定[J]. 分析仪器 (Analytical Instrumentation), 2008(1): 41-43.
- [8] 叶长燊, 林 诚, 邱 挺. N,N-二甲基甲酰胺-三氯甲烷-水体系液相平衡数据的测定与关联[J]. 高校化学工程学报 (Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities), 2009, 23(2): 183-186.
- [9] MALHAM I B, TURMINE M. Viscosities and refractive indices of binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate with water at 298 K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, 40(4): 718-723.
- [10] WANG J, TIAN Y, ZHAO Y, et al. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N-dimethylformamide[J]. Green Chemistry, 2003, 5(5): 618-622.
- [11] TARIQ M, FORTE P A S, GOMES M F C, et al. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41(6): 790-798.
- [12] GENG Y, WANG T, YU D, et al. Densities and viscosities of the ionic liquid [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] + N, N-dimethylformamide binary mixtures at 293.15 K to 318.15 K[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(2): 256-262.
- [13] ALP A, GABA R, SINGH T, et al. Excess thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) with alkoxyalkanols at several temperatures[J]. Journal of Molecular Liquids, 2010, 154(1): 41-46.
- [14] GENG Y, CHEN S, WANG T, et al. Density, viscosity and electrical conductivity of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + monoethanolamine and + N, N-dimethylethanolamine[J]. Journal of Molecular Liquids, 2008, 143(2-3): 100-108.
- [15] SEKI S, KOBAYASHI T, KOBAYASHI Y, et al. Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2010, 152(1-3): 9-13.
- [16] GAO H, QI F, WANG H. Densities and volumetric properties of binary mixtures of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with benzaldehyde at  $T = (298.15 \text{ to } 313.15) \text{ K}$ [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41(7): 888-892.
- [17] GAO H, YU Z, WANG H. Densities and volumetric properties of binary mixtures of amino acid ionic liquid [bmim][Glu] or [bmim]

(下转第 178 页)

$$a = \frac{\frac{\sigma_{p0}}{f_{cc}} - 1}{\left(\frac{\varepsilon_{p0}}{\varepsilon_{cc}} - 1\right)^2}, \quad b = -2 \times \frac{\frac{\sigma_{p0}}{f_{cc}} - 1}{\left(\frac{\varepsilon_{p0}}{\varepsilon_{cc}} - 1\right)}, \quad c = \frac{\frac{\sigma_{p0}}{f_{cc}} - 1}{\left(\frac{\varepsilon_{p0}}{\varepsilon_{cc}} - 1\right)} + 1.$$

经分析可知:  $-1 \leq a \leq 0$ , 抛物线开口朝下, 与模型曲线一致。  
由此可得应力-应变模型:

$$y = \frac{\frac{\sigma_{p0}}{f_{cc}} - 1}{\left(\frac{\varepsilon_{p0}}{\varepsilon_{cc}} - 1\right)^2} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cc}} - 1\right)^2 + 1.$$

当  $\sigma_{p0} = 0, \varepsilon_{p0} = 0$ , 即无预加应力时, 上式变为  $y = -\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cc}} - 1\right)^2 + 1$ ,

与普通素混凝土试件的应力-应变曲线形式一致。

下降段曲线方程仍沿用文献[7]的做法, 如此即可得到 BFRP 约束预压混凝土方柱完整的应力-应变模型:

$$\text{当 } \varepsilon_{p0} < \varepsilon \leq \varepsilon_{cc} \text{ 时, } y = \frac{\frac{\sigma_{p0}}{f_{cc}} - 1}{\left(\frac{\varepsilon_{p0}}{\varepsilon_{cc}} - 1\right)^2} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cc}} - 1\right)^2 + 1; \quad \text{当 } \varepsilon_{cc} < \varepsilon \leq \varepsilon_{cu} \text{ 时, } y = 1 + \frac{\varepsilon_{cu} - \varepsilon_{cc}}{\varepsilon_{cu} - \varepsilon_{cc}} \left(\frac{\sigma_u}{f_{cc}} - 1\right).$$

## 5 结 论

通过试验研究和理论分析, 得出以下结论:

- 1) 预加荷载对方柱约束后的受力性能的影响不容忽视;
- 2) BFRP 约束预压混凝土方柱在轴向荷载作用下, 其应力-应变曲线形式类似抛物线;
- 3) 得出了峰值应力及峰值应变的计算表达式;
- 4) 得出了 BFRP 约束预压混凝土方柱的应力-应变模型。

受条件所限, 本文的研究还处于初级阶段, 试验中还有诸多内容需要完善, 如对于更大加固量的考虑, 偏心受压等。因此模型的优劣仍需大量试验数据的验证, 付诸于工程实践之前还需要很多的研究工作。

## 参考文献:

- [1] 杨勇新, 岳清瑞. 玄武岩纤维及其应用中的几个问题[J]. 工业建筑(Industrial Construction), 2007, 37(6): 1-4.
- [2] 胡显奇, 董国义, 鄢 宏. 玄武岩纤维在建筑和基础设施中的应用[J]. 工业建筑(Industrial Construction), 2004, 34(S1): 21-26.
- [3] LAM L, TENG Jin-guang. Compressive strength of FRP confined in rectangular columns[A]. Proceeding of the International Conference on FRP Composite in Civil Engineering[C]. Hong Kong: [s. n.], 2001, 335-344.
- [4] 吴 刚, 吕志涛. 纤维增强复合材料约束混凝土矩形柱应力-应变关系的研究[J]. 建筑结构学报(Journal of Building Structure), 2004, 25(3): 99-106.
- [5] 顾 辉, 姜 涛. 碳纤维符合材料(CFRP)约束矩形截面混凝土柱应力-应变关系研究[J]. 四川建筑科学研究(Sichuan Building Science), 2006, 32(5): 45-49.
- [6] 敬登虎, 曹双寅. 方形截面混凝土柱 FRP 约束下的轴向应力-应变曲线计算模型[J]. 土木工程学报(China Civil Engineering Journal), 2005, 38(12): 32-37.
- [7] 腾锦光, 陈建飞, 史密斯 S T, 等. FRP 加固混凝土结构[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.

## (上接第 141 页)

[Gly] with benzylalcohol at  $T = (298.15 \text{ to } 313.15) \text{ K}$ [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2010, 42(5): 640-645.

- [18] ATTRI P, REDDY P M, VENKATESU P. Density and ultrasonic sound speed measurements for N,N-dimethylformamide with ionic liquids[J]. Indian Journal of Chemistry, 2010, 49A(5-6): 736-742.
- [19] WU T Y, SU S G, LIN Y C, et al. Electrochemical and physicochemical properties of cyclic amine-based Brønsted acidic ionic liquids[J]. Electrochimica Acta, 2010, 56(2): 853-862.
- [20] MOKHTARANI B, SHARIFI A, MORTAHEB H R, et al. Density and viscosity of pyridinium-based ionic liquids and their binary mixtures with water at several temperatures[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41(3): 323-329.

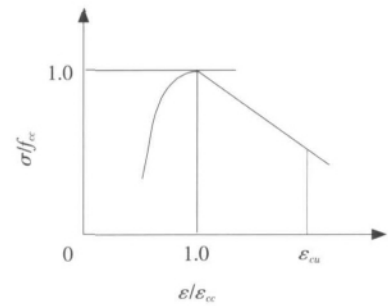


图 4 应力-应变模型曲线

Fig. 4 Curve of stress-strain model