

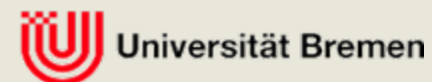
Ionische Flüssigkeiten als Additive für synthetische Schmieröle

Jorg Thöming
UFT
Universität Bremen



27. Osnabrücker Umweltgespräch

24.-25.6.2008



UFT

UFT
Zentrum für
Umweltforschung & Umwelttechnologie

UFT - Zentrum

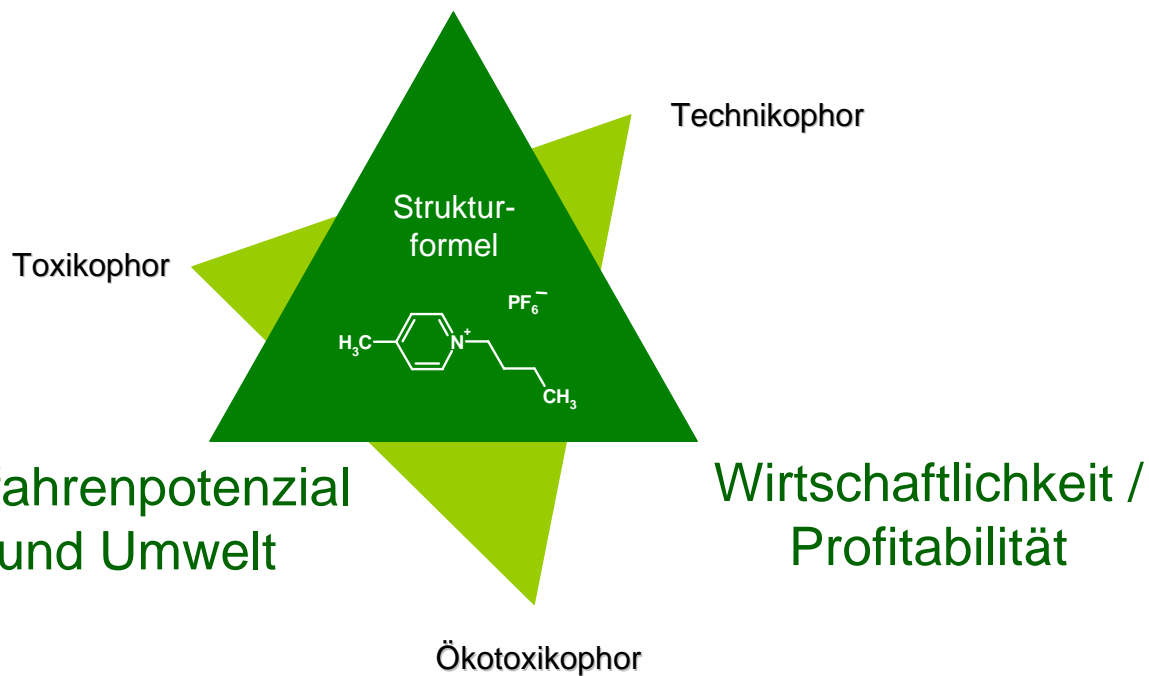


**für Umweltforschung
und nachhaltige Technologien**



„Nachhaltiges Produktdesign“ – ein Zielkonflikt

Technisches Leistungsprofil



Jastorff et al. 2003
Green Chemistry 5, 136-142

Twelve Principles of **Green Chemistry**

1. Prevention/avoidance preferable to treatment/control
2. Atom Economy
3. Less Hazardous Chemical Syntheses
4. Designing Safer Chemicals “**Benign by Design**”
5. Safer Solvents and Auxiliaries
6. Design for Energy Efficiency
7. Use of Renewable Feedstocks
8. Reduce Derivatives
9. Catalysis
10. Design for Degradation
11. Real-time Analysis for Pollution Prevention
12. Inherently Safer Chemistry for Accident Prevention

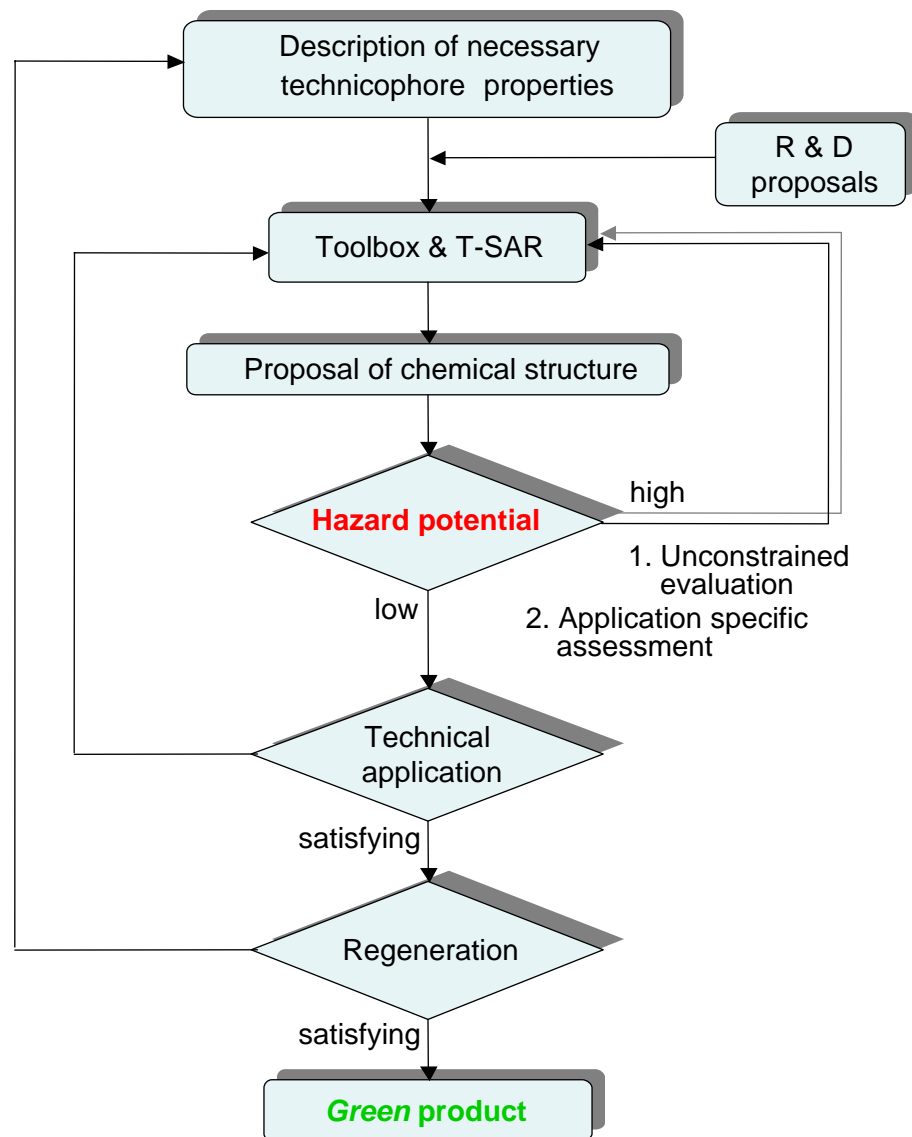
Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, p.30

Design-Potenzial: 10^{12} Ionische Flüssigkeiten

- ca. 2000 in der Literatur beschrieben
- ca. 400 kommerziell erhältlich



Algorithmus für ein nachhaltiges Design ionischer Flüssigkeiten



Jstorff et al. (2005) *Green Chemistry* 7, 362-372.

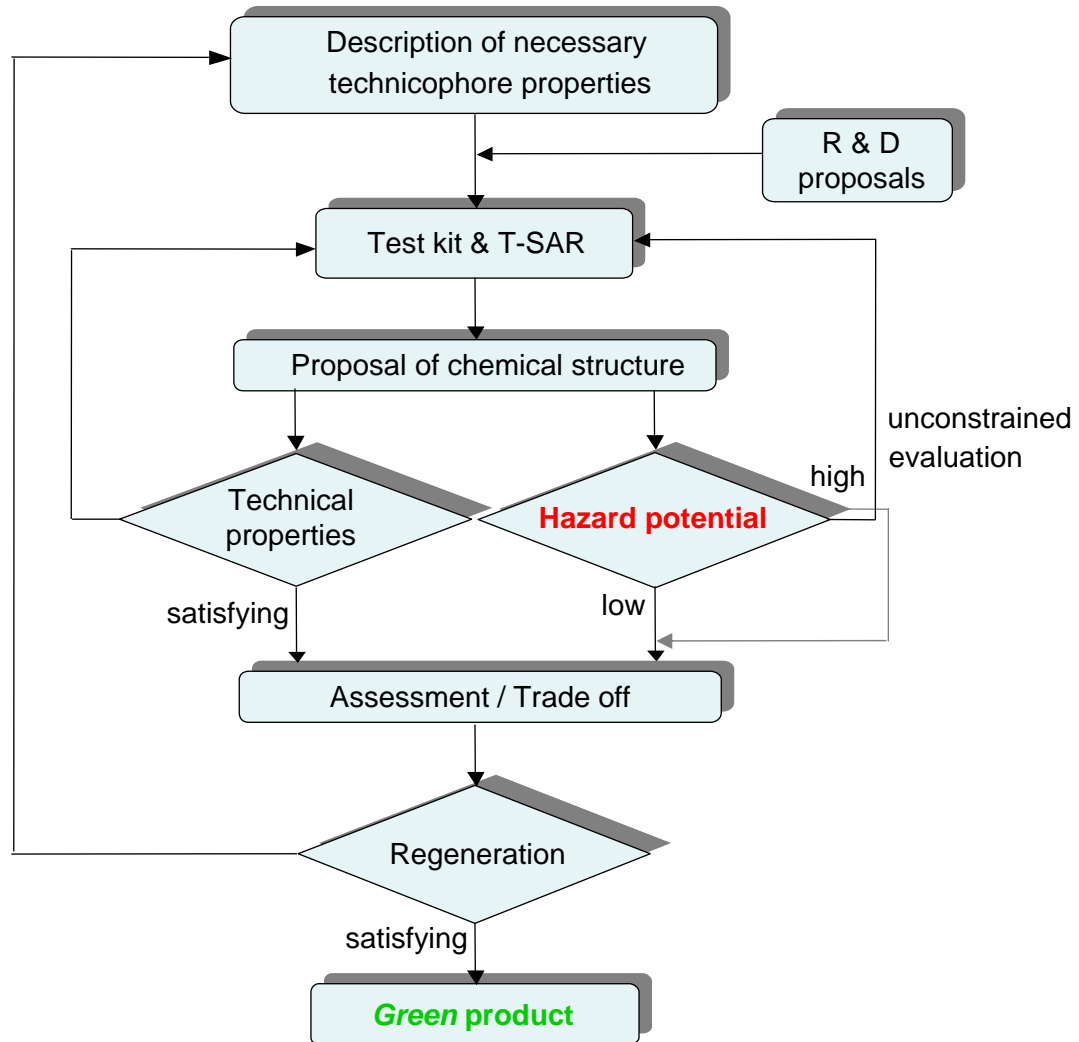
Potenzielle Eignung ionischer Flüssigkeiten als Schmierstoffe oder Additive für Schmierstoffe

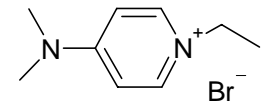
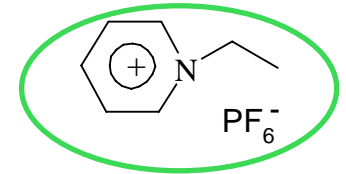
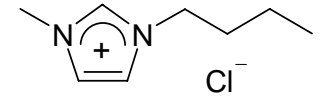
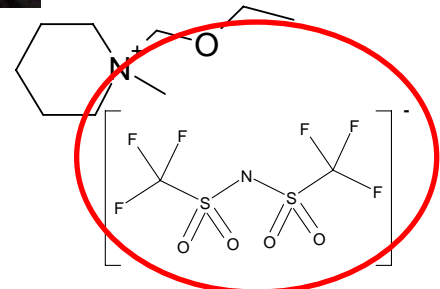
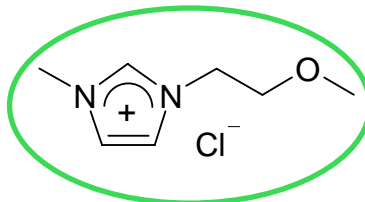
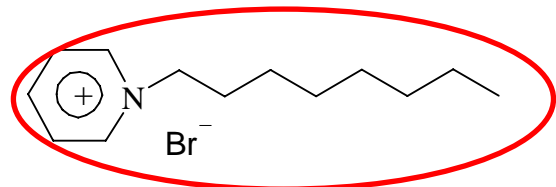
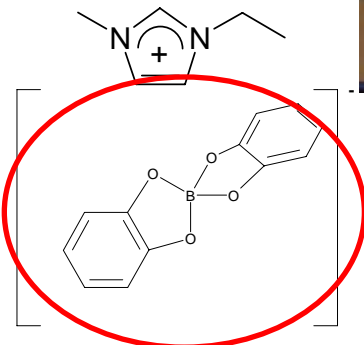
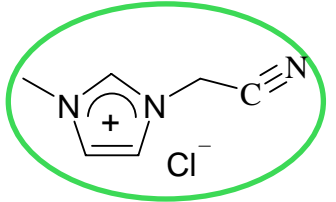
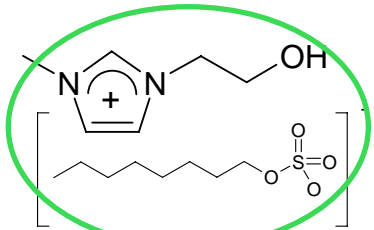
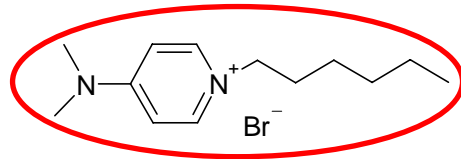
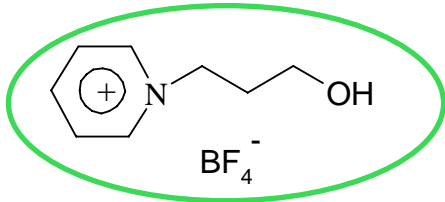
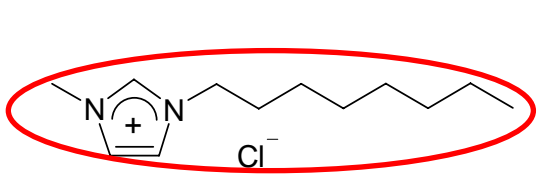
Ionische Flüssigkeiten

- haben **einen verschwindend geringen Dampfdruck**
- sind nicht entflammbar
- zersetzen sich allerdings bei hohen Temperaturen
- können über **gute bis sehr gute Viskositätsindices** verfügen
- können **hervorragende Schmiereigenschaften** haben
- können als Additive sehr gut löslich sein

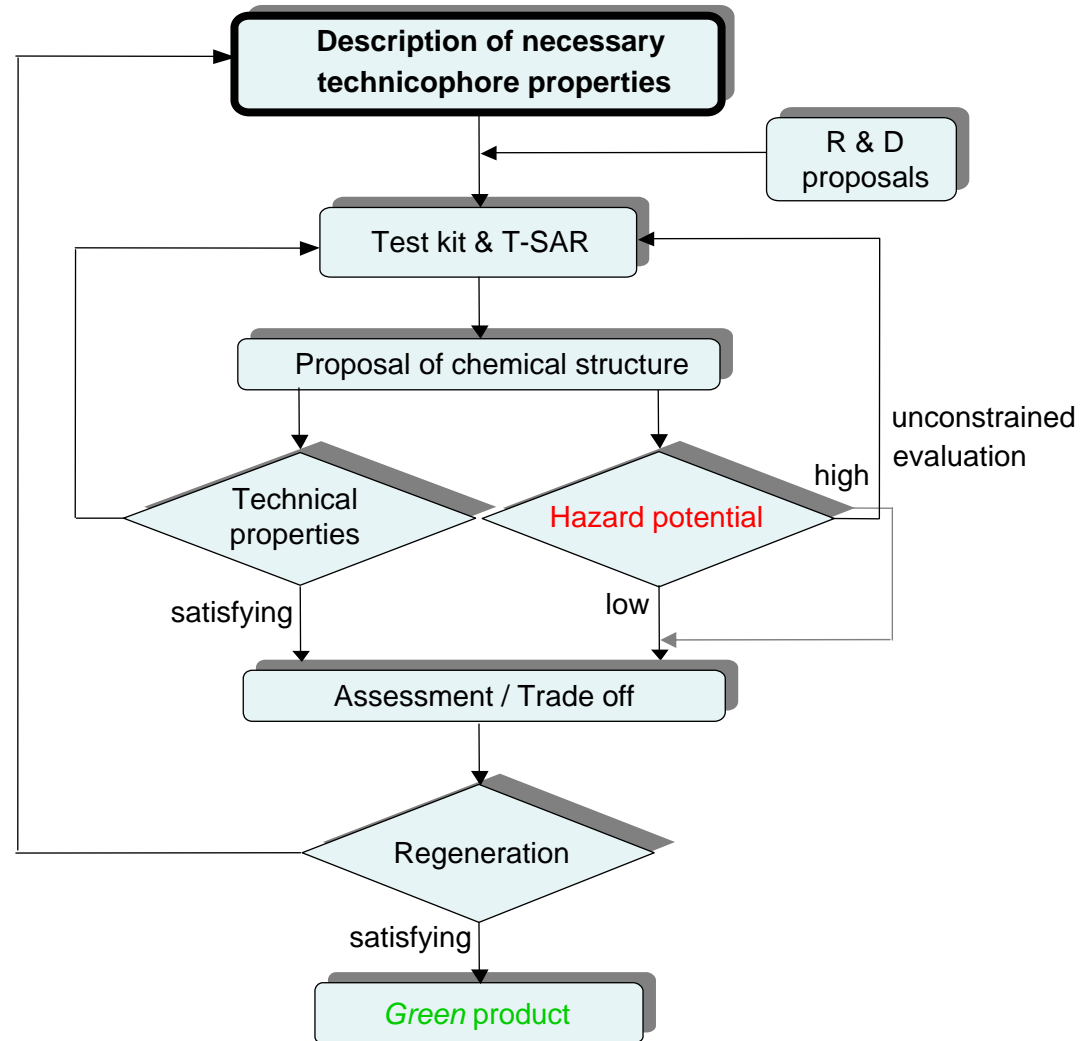
→ 2001 erste Publikation ionischer Flüssigkeiten als Schmierstoffe

Algorithmus für die Entwicklung umweltverträglicher Schmierstoffadditive





Algorithmus für die Entwicklung umweltverträglicher Schmierstoffadditive



Schmierstoff-Additive: notwendige technische Eigenschaften

- Löslichkeit im Grundöl

- Verschleißminderung ←

- Vier Kugel Apparat, VKA

Schweißkraftprüfung - Extrem Pressure Wirksamkeit

Dauerverschleißuntersuchung - Anti Wear Eigenschaften

- Schwing Reibverschleiß Prüfung (SRV)

Extrem Pressure und Anti Wear Verhalten

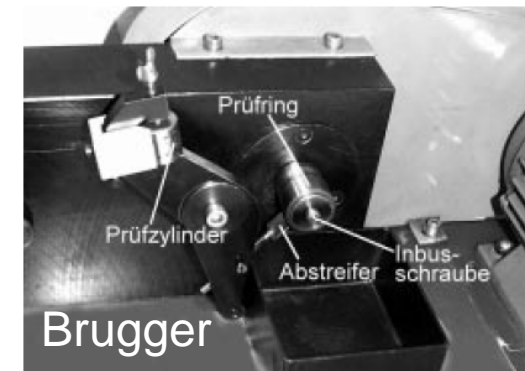
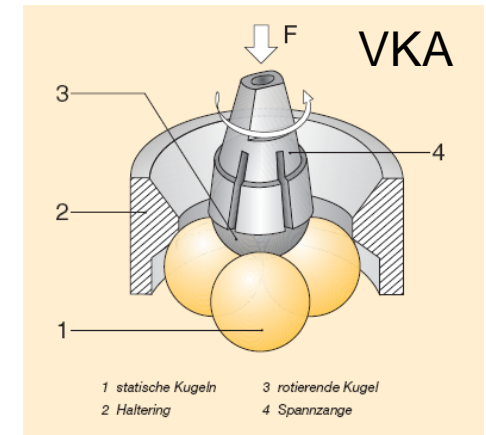
- Brugger Messgerät

Lasttragevermögen, entstehende Verschleißkalotte

Maß für Anti Wear Wirksamkeit

- Temperaturstabilität von IL und Lösung

- Korrosionsschutz



Zersetzungsprodukte ionischer Flüssigkeiten

Anion	(Oberfläche)	Kontaktmaterial
BF_4^-	F ⁻ , B ₂ O ₃ , BN	Stahl/Sialon bzw. Si ₃ N ₄ /Sialon ¹
BF_4^- , PF_6^-	BF _x bzw. PF _x	Si ₃ N ₄ ²
$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$	F ⁻ , FeS	Stahl ³
BF_4^-	BN	Stahl/Sialon ⁴
BF_4^-	FeF ₂ , B ₂ O ₃	Stahl ⁵
PF_6^-	FePO ₄ , FeF ₂	Stahl ⁶
BF_4^-	B ₂ O ₃ , BN	Dy-Sialon/Si ₃ N ₄ ⁷

¹ C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chemical Communications* 2001, 2244-2245.

² B. S. Phillips, J. S. Zabinski, *Tribology Letters* 2004, 17, 533-541.

³ Q. Lu, H. Wang, C. Ye, W. Liu, Q. Xue, *Tribology International* 2004, 37, 547-552.

⁴ W. Liu, C. Ye, Y. Chen, Z. Ou, D. C. Sun, *Tribology International* 2002, 35, 503-509.

⁵ W. Liu, C. Ye, Q. Gong, H. Wang, P. Wang, *Tribology Letters* 2002, 13, 81-85.

⁶ H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, Z. Cui, *Wear* 2004, 256, 44-48.

⁷ C. Ye, W. Liu, Y. Chen, Z. Ou, *Wear* 2002, 253, 579-584.

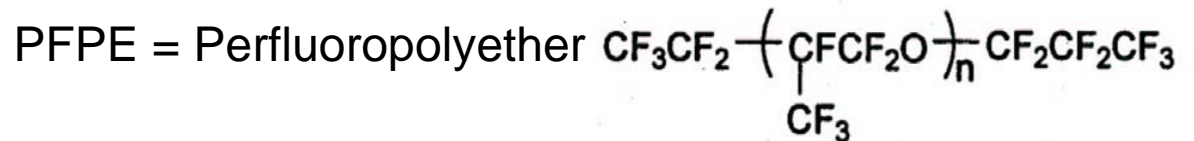
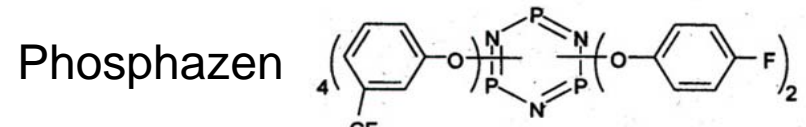
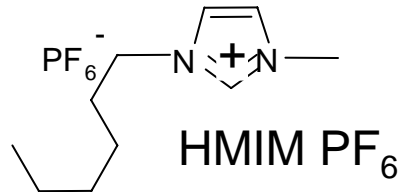
Fett: Elemente, die an der zu schmierenden Kontaktstelle für Reaktionen zur Verfügung stehen sollen

Vergleich von Reibungskoeffizienten

Reibungskoeffizienten ¹

(Optimol SRV Tester, ball-on-disc, Belastung 50 N, Frequenz 25 Hz, Amplitude 1mm)

Reibungspaar (Ball/Disc)	Reibungskoeffizient		
	HMIM PF ₆	Phosphazen	PFPE
Stahl/Stahl	0,065	0,098	0,145
Stahl/Al	0,040	0,128	-
Stahl/Cu	0,025	0,117	0,145
Stahl/SiO ₂	0,060	0,110	0,132
Si ₃ N ₄ /SiO ₂	0,083	0,115	0,132
Stahl/Si(100)	0,050	0,102	0,145
Stahl/Sialon	0,065	0,100	0,120
Si ₃ N ₄ /Sialon	0,065	0,105	0,130

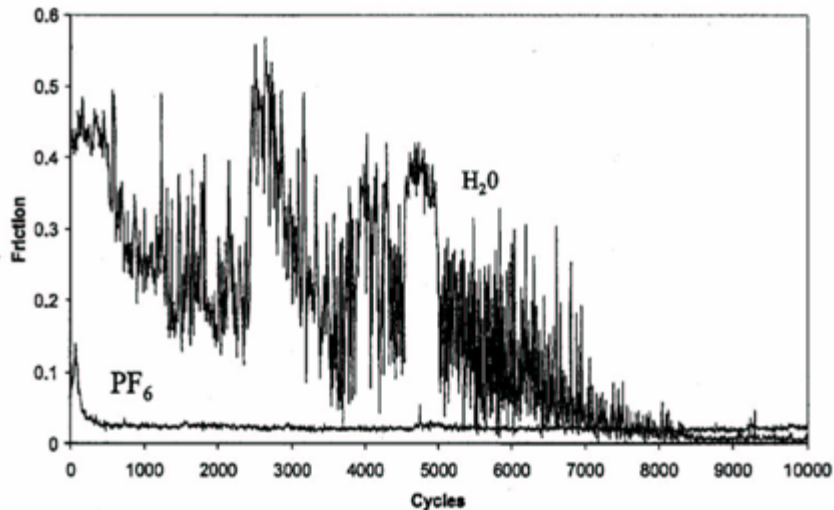
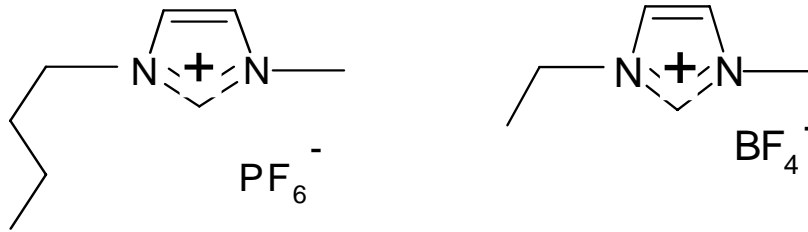


¹ C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chemical Communications* 2001, 2244-2245.

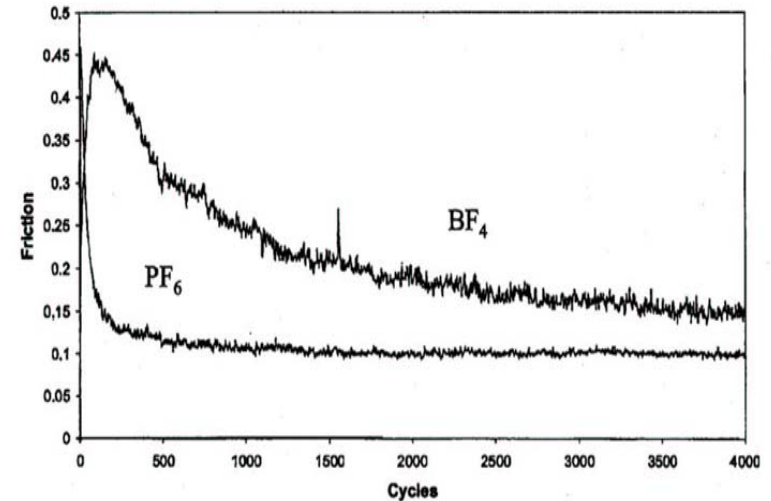
Vergleich verschiedener ionischer Flüssigkeiten

als Additive

([BMIM]PF₆, [EMIM]BF₄)



PF₆ friction traces on smooth Si₃N₄ from a pin-on-disk tribometer (sample roughness = 0.02μm) ¹

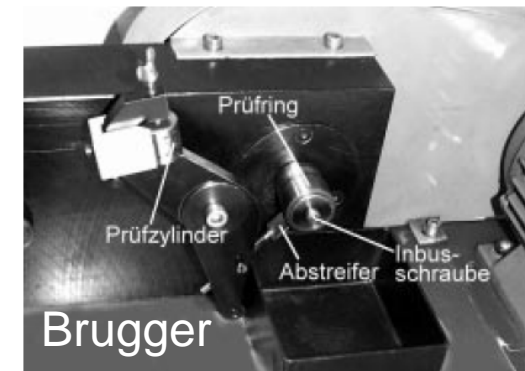
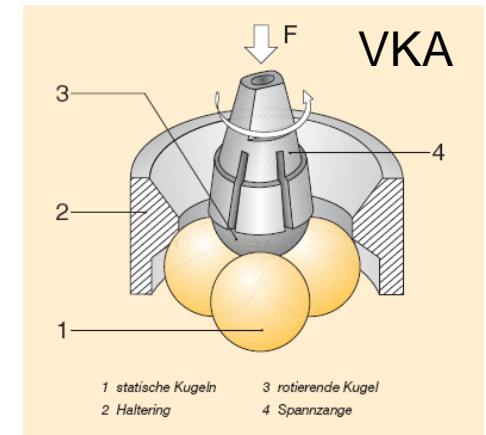


Ionic liquid comparison on Si₃N₄ substrates from a pin-on-disk tribometer ¹

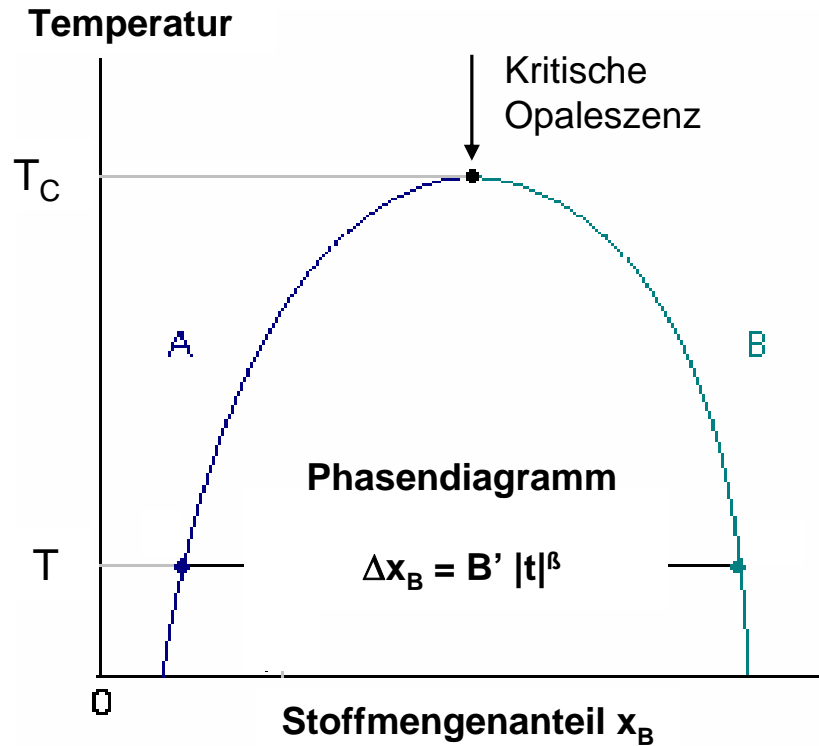
¹ B. S. Phillips, J. S. Zabinski, *Tribology Letters* 2004, 17, 533-541.

Schmierstoff-Additive: notwendige technische Eigenschaften

- Löslichkeit im Grundöl ←
- Verschleißminderung
 - Vier Kugel Apparat, VKA
Schweißkraftprüfung - Extrem Pressure Wirksamkeit
Dauerverschleißuntersuchung - Anti Wear Eigenschaften
 - Schwing Reibverschleiß Prüfung (SRV)
Extrem Pressure und Anti Wear Verhalten
 - Brugger Messgerät
Lasttragevermögen, entstehende Verschleißkalotte
Maß für Anti Wear Wirksamkeit
- Temperaturstabilität von IL und Lösung
- Korrosionsschutz



Grundproblem der Löslichkeit: Mischungslücken



Grundöl A

Additiv B

$$t = \left| \frac{T - T_C}{T_C} \right|$$

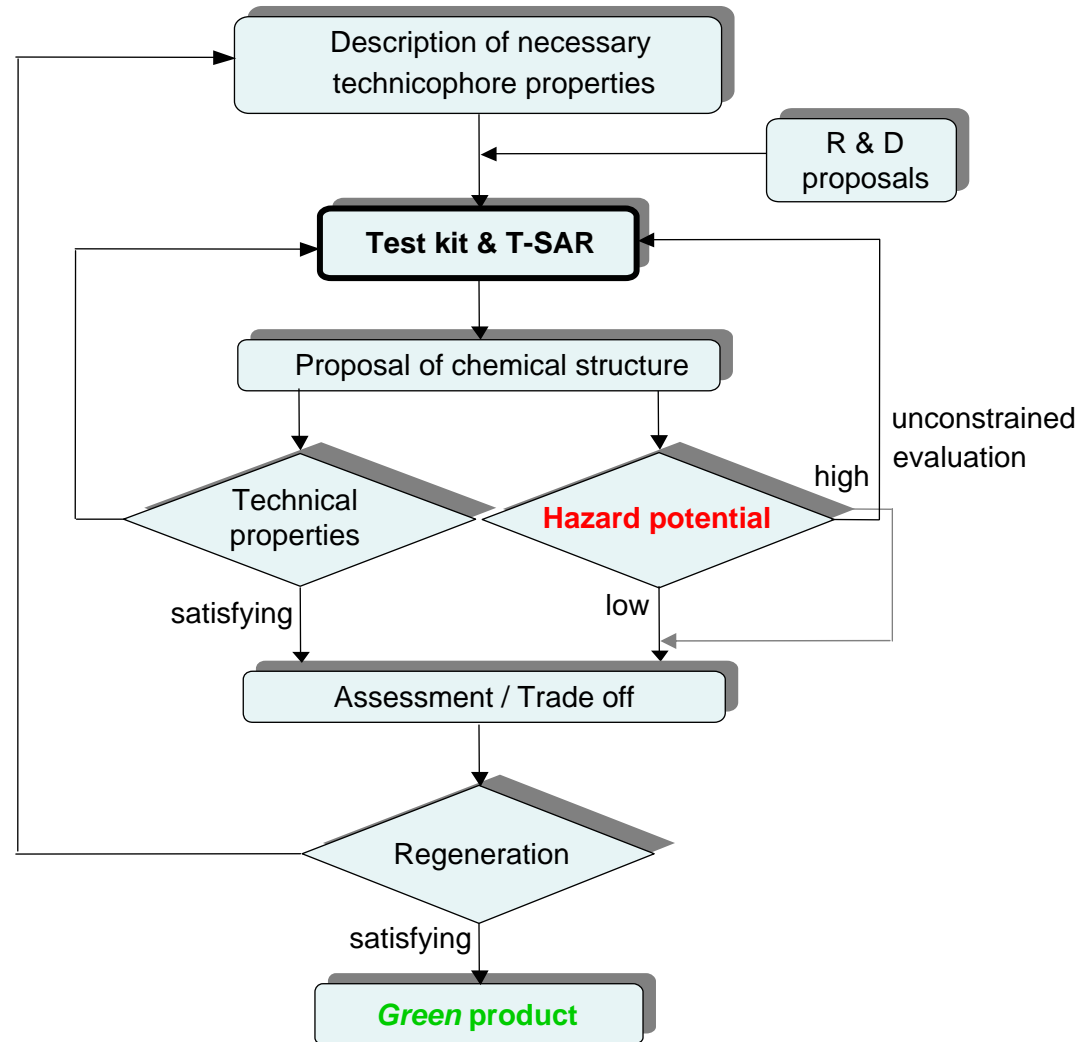
B' : Amplitude der Koexistenzkurve

β : Kritischer Exponent

van der Waals mean field ^{*)}	Ising ^{*)}
$\beta = 0.5$	$\beta = 0.325$

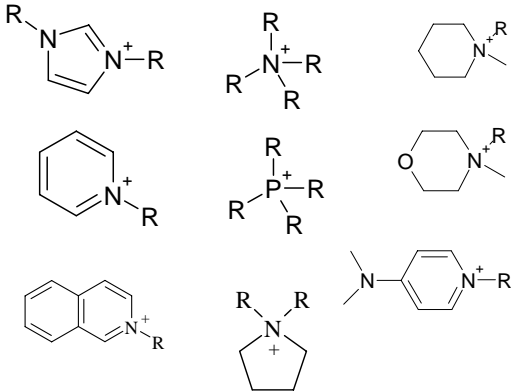
^{*)} Saracsan (2006) Doktorarbeit, Universität Bremen

Algorithmus für die Entwicklung umweltverträglicher Schmierstoffadditive

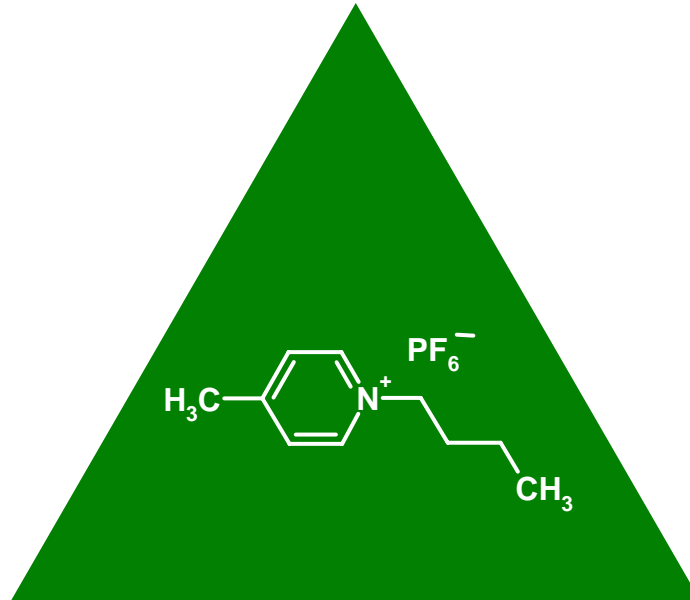
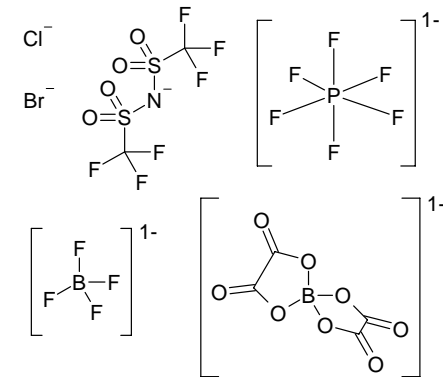


Design von Ionischen Flüssigkeiten

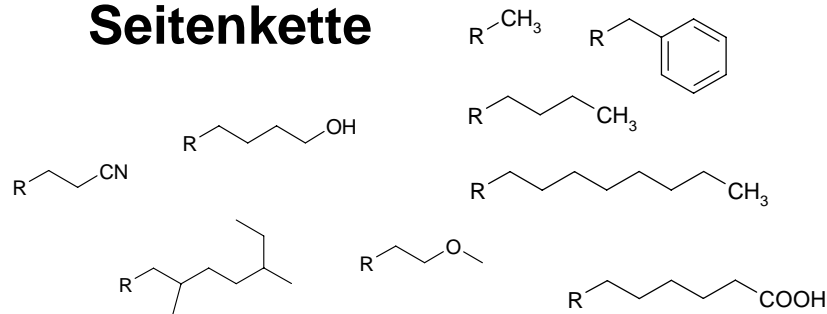
Kopfgruppe



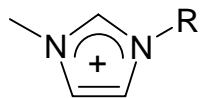
Anion



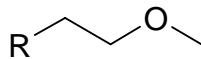
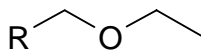
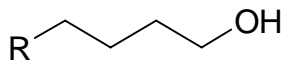
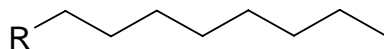
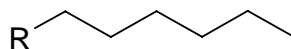
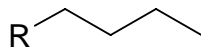
Seitenkette



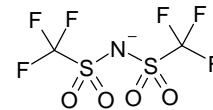
Kopfgruppe



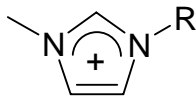
Seitenkette



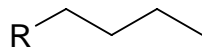
Anion



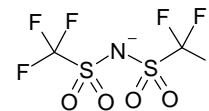
Kopfgruppe



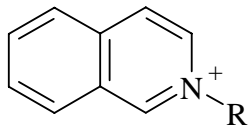
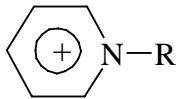
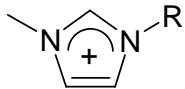
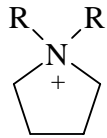
Seitenkette



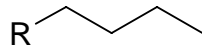
Anion



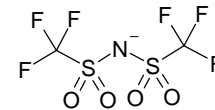
Kopfgruppe



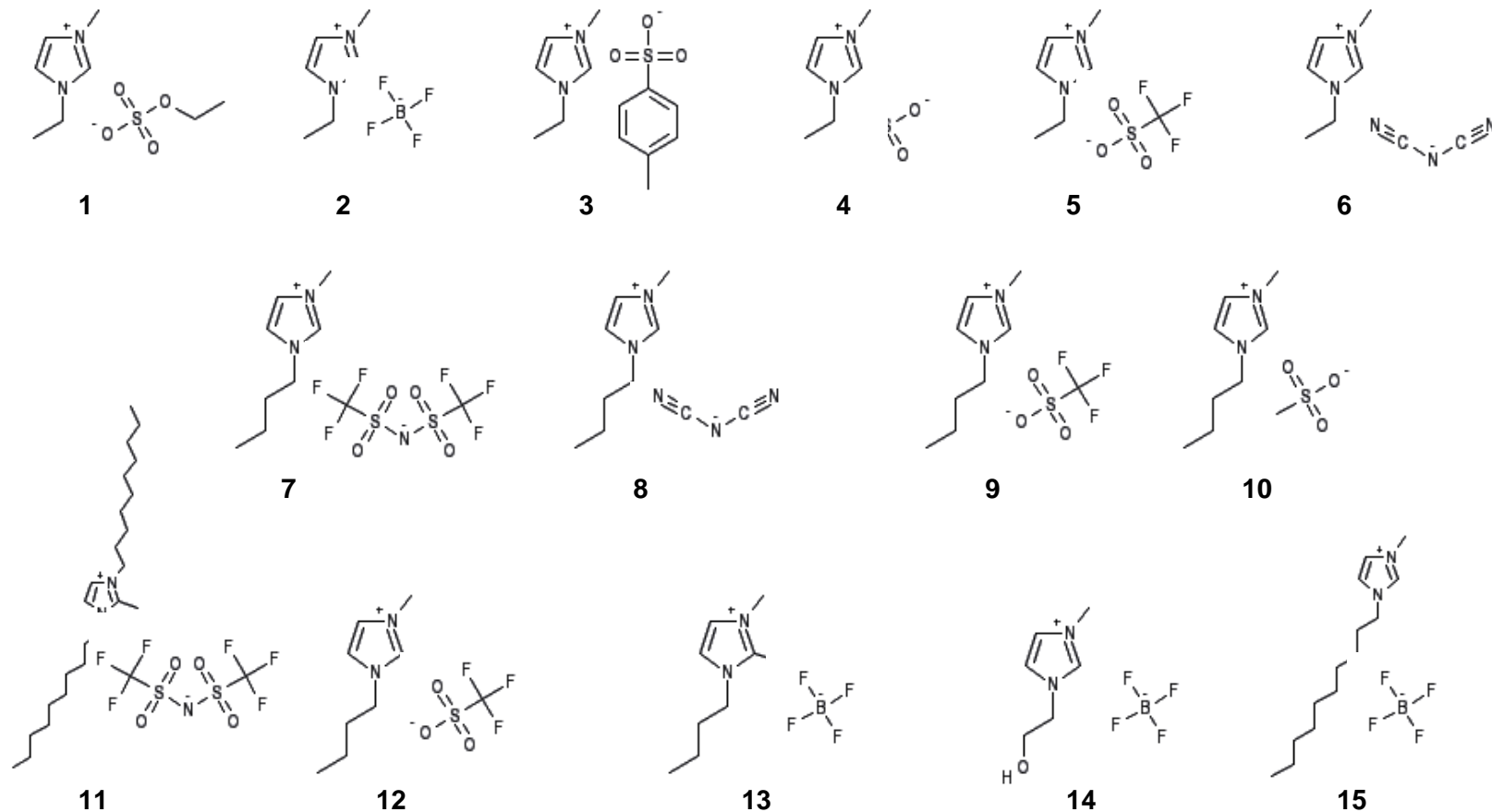
Seitenkette



Anion

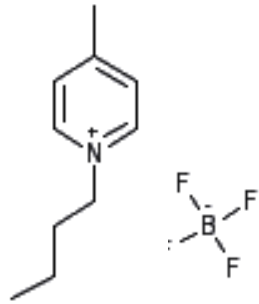


Löslichkeitsreueing – Ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kopfgruppe im „test kit“

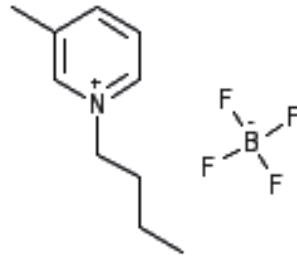


1) 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat **2)** 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat **3)** 1-Ethyl-3-methylimidazolium tosylat **4)** 1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonat **5)** 1-Ethyl-3-methylimidazolium triflat **6)** 1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid **7)** 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **8)** 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamid **9)** 1-Butyl-3-methylimidazolium triflat **10)** 1-Butyl-3-methylimidazolium methanesulfonat **11)** 1,3-Didecyl-2-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **12)** 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium triflat **13)** 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborat **14)** 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborat **15)** 1-Decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat.

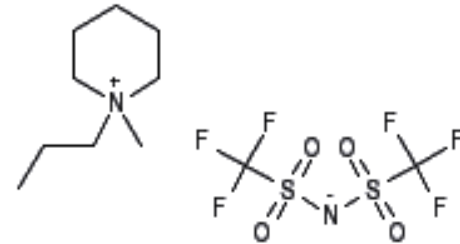
Löslichkeitsreening – Ionische Flüssigkeiten mit Pyridinium-, Piperidinium- und Ammonium-Kopfgruppen im „test kit“



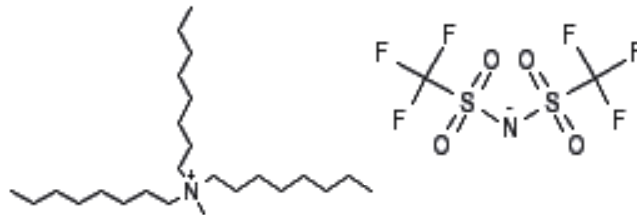
16



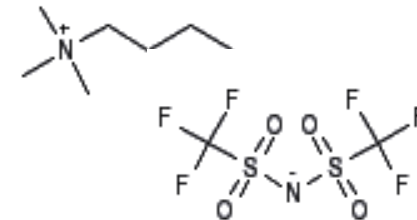
17



18



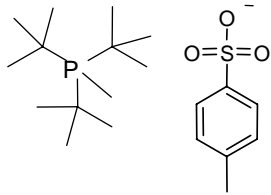
19



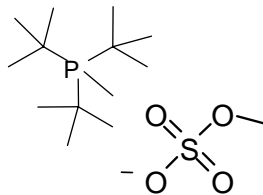
20

16) 1-Butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborat **17)** 1-Butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborat **18)** 1-Methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **19)** Methyltrioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **20)** Butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid.

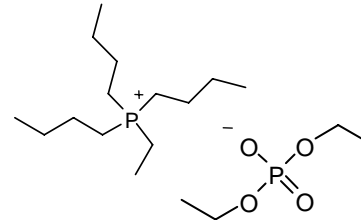
Löslichkeitsreining – Weitere ionische Flüssigkeiten mit Phosphonium-Kopfgruppen im „test kit“



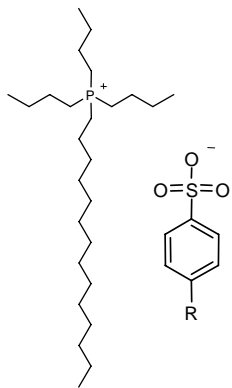
21



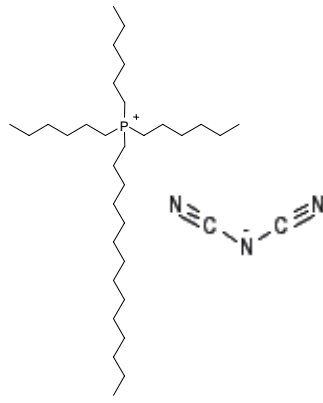
22



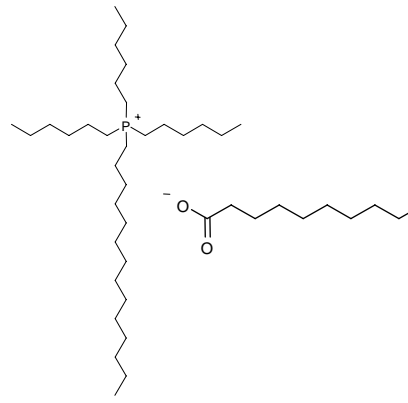
23



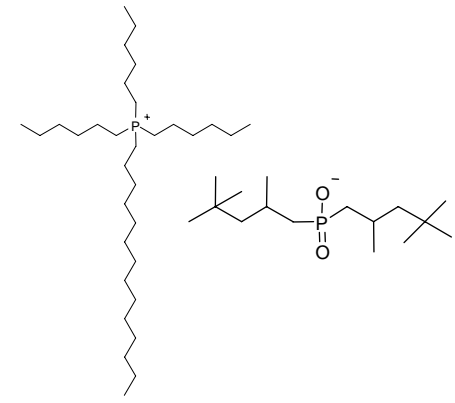
24



25



26

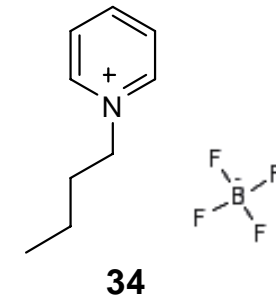
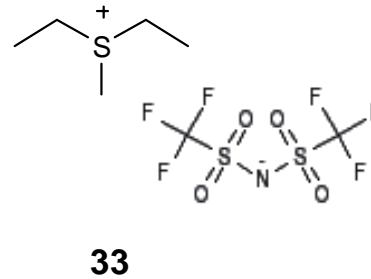
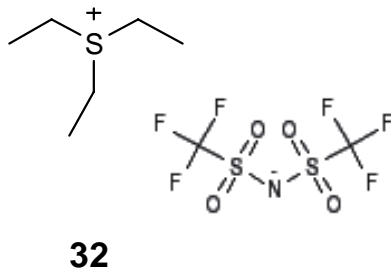
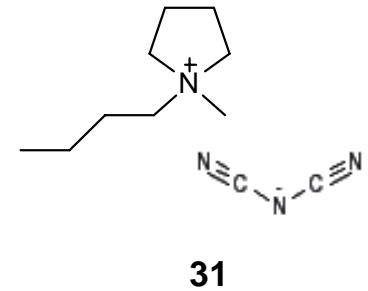
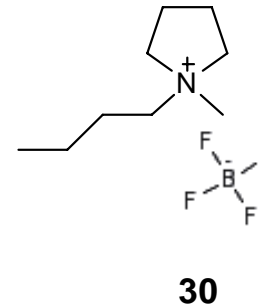
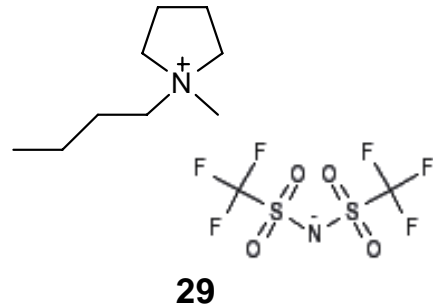
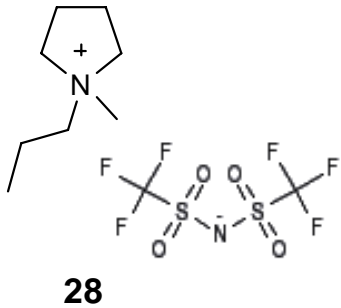


27

* R= Mix aus Decyl, Undecyl und Dodecyl

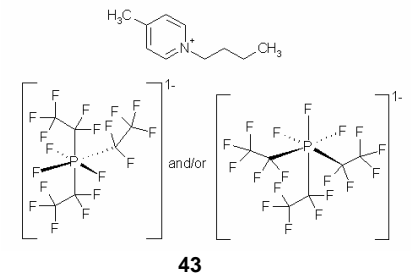
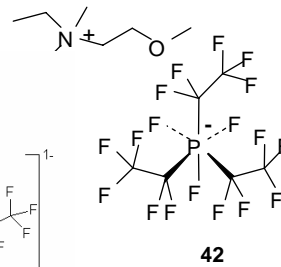
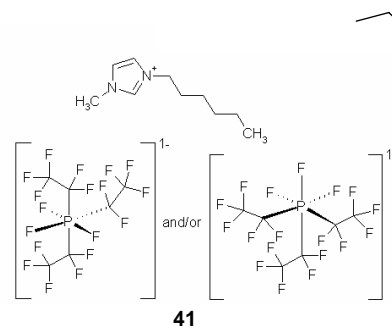
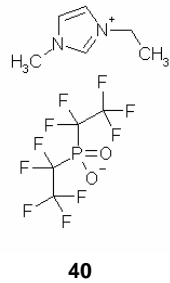
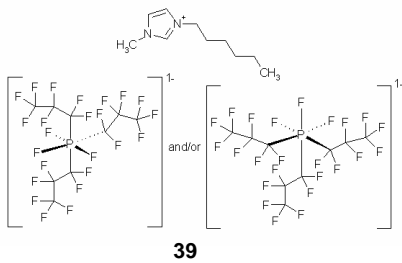
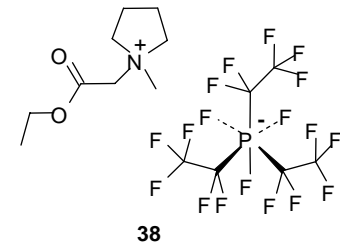
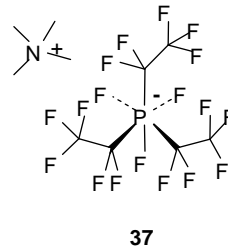
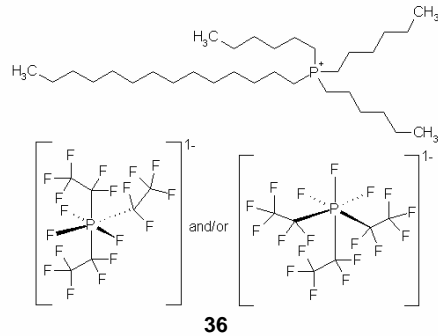
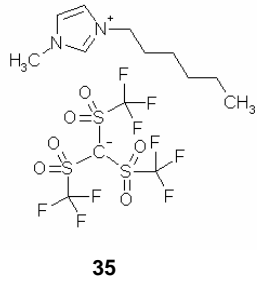
21) Triisobutylmethylphosphonium tosylat **22)** Triisobutylmethylphosphonium methylsulfat **23)** Ethyltributylphosphonium diethylphosphat **24)** Tributyltetradecylphosphonium tosylat **25)** Trihexyltetradecylphosphonium dicyanamid **26)** Trihexyltetradecylphosphonium decanoat **27)** Trihexyltetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat.

Löslichkeitsreining – Weitere ionische Flüssigkeiten mit Pyrrolidinium-, Sulfonium- und Pyridinium-Kopfgruppen im „test kit“



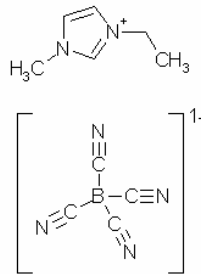
28) 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **29)** 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **30)** 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborat **31)** 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamid **32)** Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **33)** Diethylmethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **34)** 1-Butylpyridinium tetrafluoroborat

Löslichkeitsreueing – Ionische Flüssigkeiten mit sehr lipophilen Anionen im „test kit“

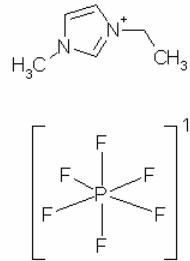


35) 1-Hexyl-3-methyl-1H-imidazolium tris[(trifluormethyl)sulfonyl]methan **36)** Trihexyl(tetradecyl)phosphonium [trifluorotris-(pentafluoroethyl)phosphat]
37) N,N,N-Trimethylmethanaminium [trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphat] **38)** 1-Ethoxycarbonyl-methyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate **39)** 1-Hexyl-3-methyl-1H-imidazolium [trifluorotris-(heptafluoropropyl)phosphat] **40)** 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium [bis(pentafluoroethyl)phosphinat] **41)** 1-Hexyl-3-methyl-1H-imidazolium [trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphat] **42)** Ethyl-(2-methoxyethyl)-dimethylammonium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate **43)** 1-Butyl-4-methylpyridinium [trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphat]

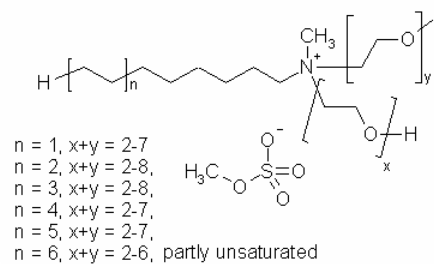
Löslichkeitsreening – Ionische Flüssigkeiten u.a. mit Etherfunktionalitäten im „test kit“



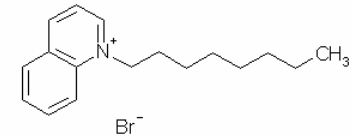
44



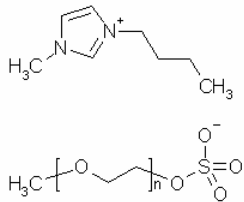
45



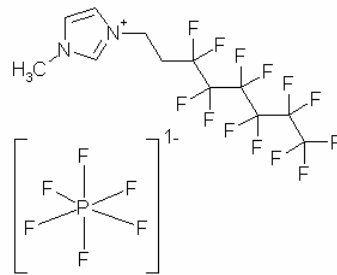
46



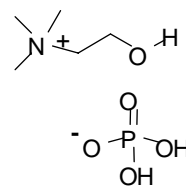
47



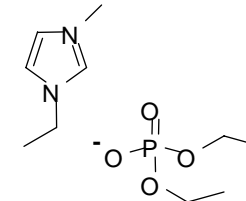
48



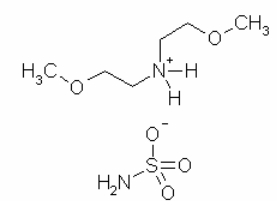
49



50



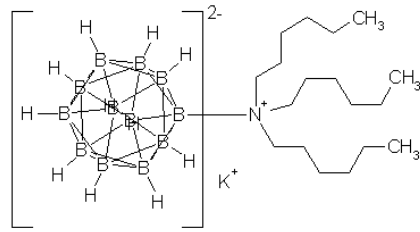
51



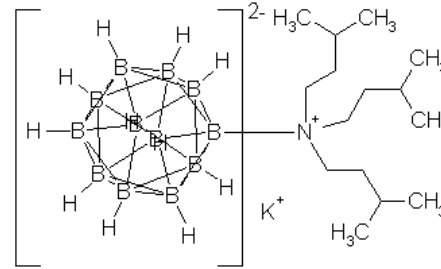
52

44) 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium tetracyanoborat **45)** 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium hexafluorophosphat **46)** ECOENG 500 **47)** 1-Octylchinolinium bromid **48)** 1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium alpha-Methyl-omega-(sulfooxy)poly(oxy-1,2-ethandiyl) **49)** 1-Methyl-3-(tridecafluorooctyl)-1H-imidazolium hexafluorophosphat **50)** 2-Hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium dihydrogenphosphat **51)** 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium diethylphosphat **52)** 2-Methoxy-N-(2-methoxyethyl)ethanamin sulfamat

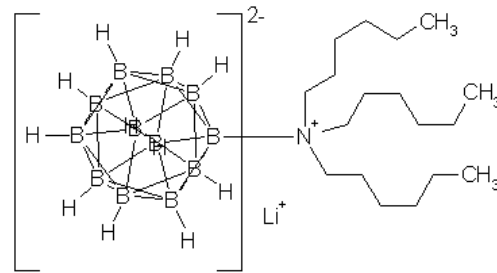
Löslichkeitsreening – Ionische Flüssigkeiten u.a. mit einem Bor-Cluster als Anion im „test kit“



53



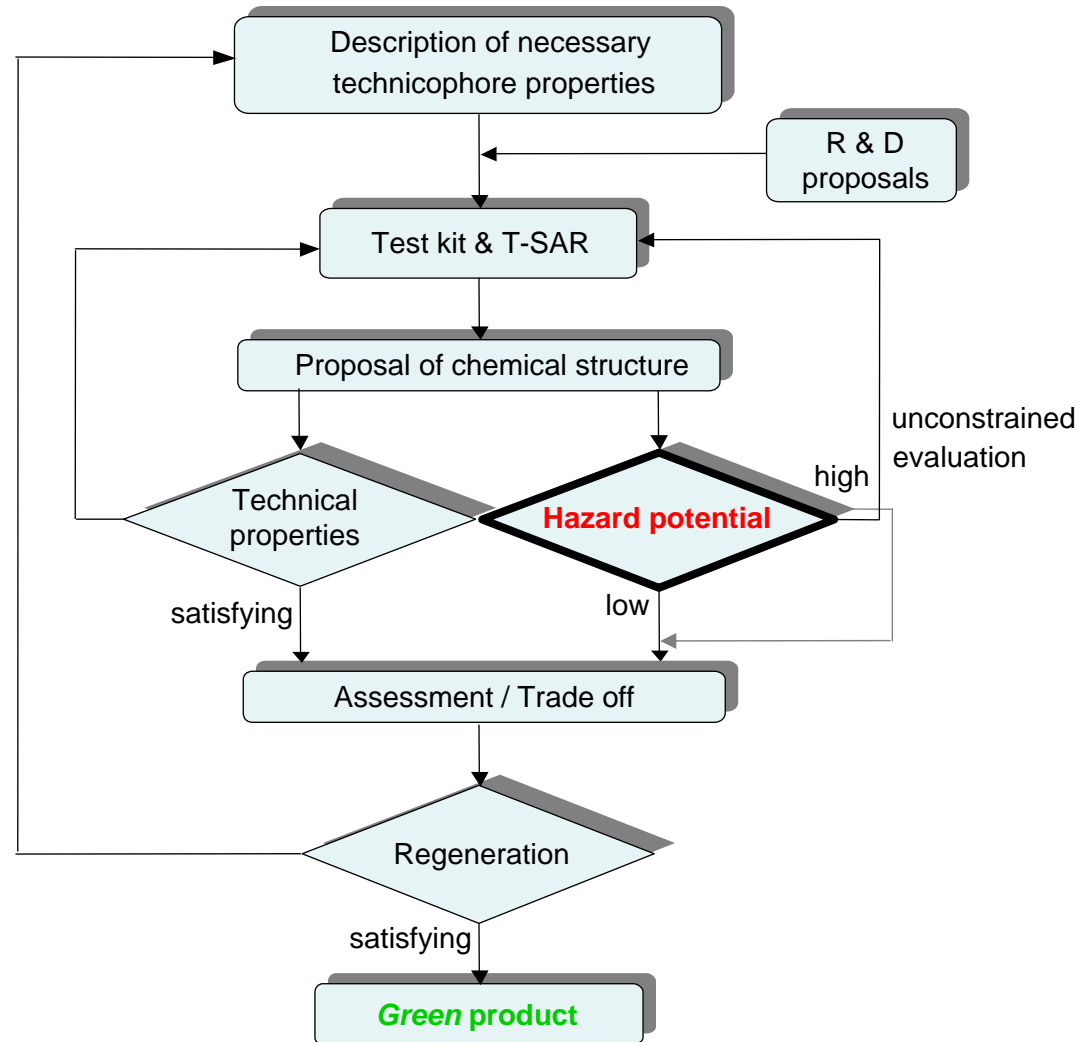
54



55

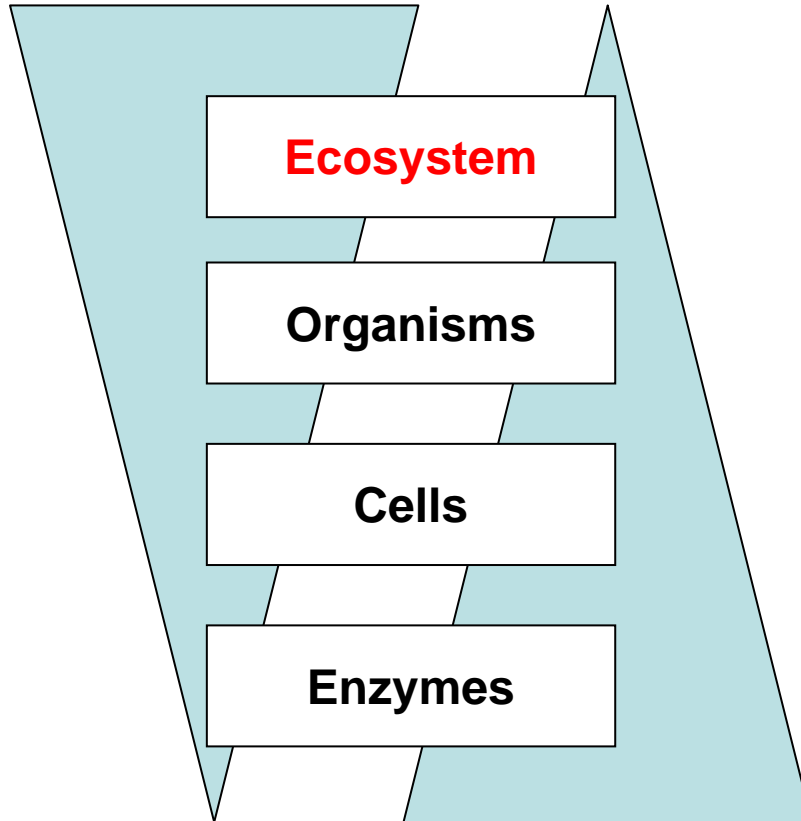
53) Kalium[(trihexylammonio)dodecahydro-closo-dodecaborat] 54) Kalium[[tris(4-methylbutyl)ammonio]dodecahydro-closo-dodecaborat] 55) Lithium[(trihexylammonio)dodecahydro-closo-dodecaborat]

Algorithmus für die Entwicklung umweltverträglicher Schmierstoffadditive



Komplexitätslevel zur Bestimmung biologischer Aktivität von Chemikalien

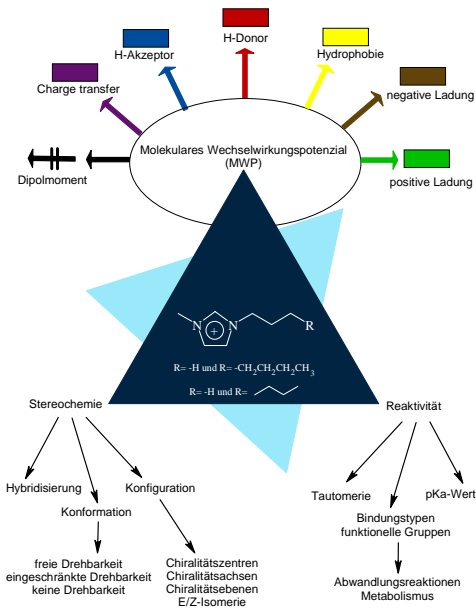
High ecological relevance



High predictive potential for SAR

Jastorff et al. (2003) *Green Chemistry* 5, 136-142

Struktur-Wirkungs-Analyse

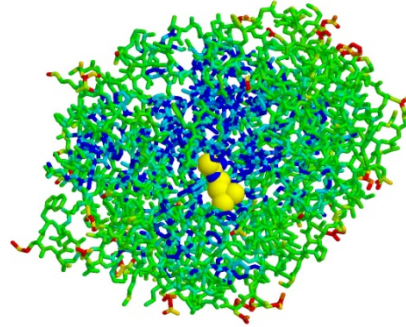


Wachstumshemmtest

mit *Lemna minor*
ISO TC 147/SC 5 N draft

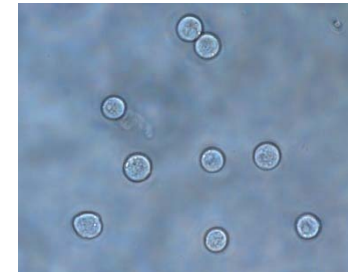


Enzymhemmtest (Acetylcholinesterase)



Zellvitalitätstest

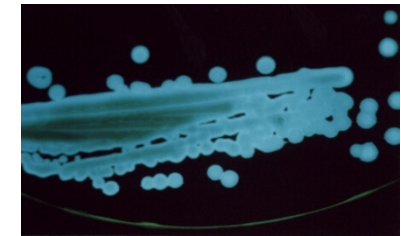
WST-1-Assay mit IPC-81 - Zellen



Die Testbatterie

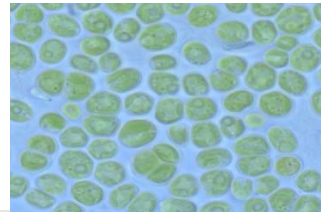
Lumineszenzhemmtest

marines Bakterium
(*Vibrio fischeri*), DIN 38412 L 341



Reproduktionshemmtest

limnische Grünalge
(*Scenedesmus vacuolatus*)



Komplexitätslevel zur Bestimmung biologischer Aktivität von Chemikalien

High ecological relevance

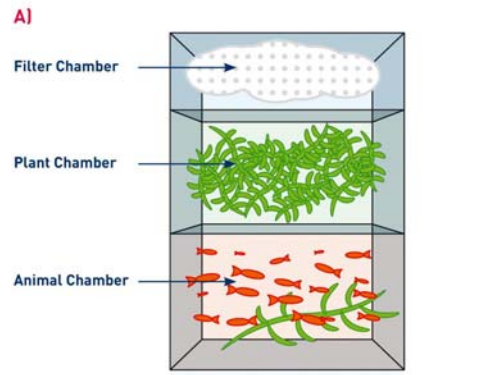
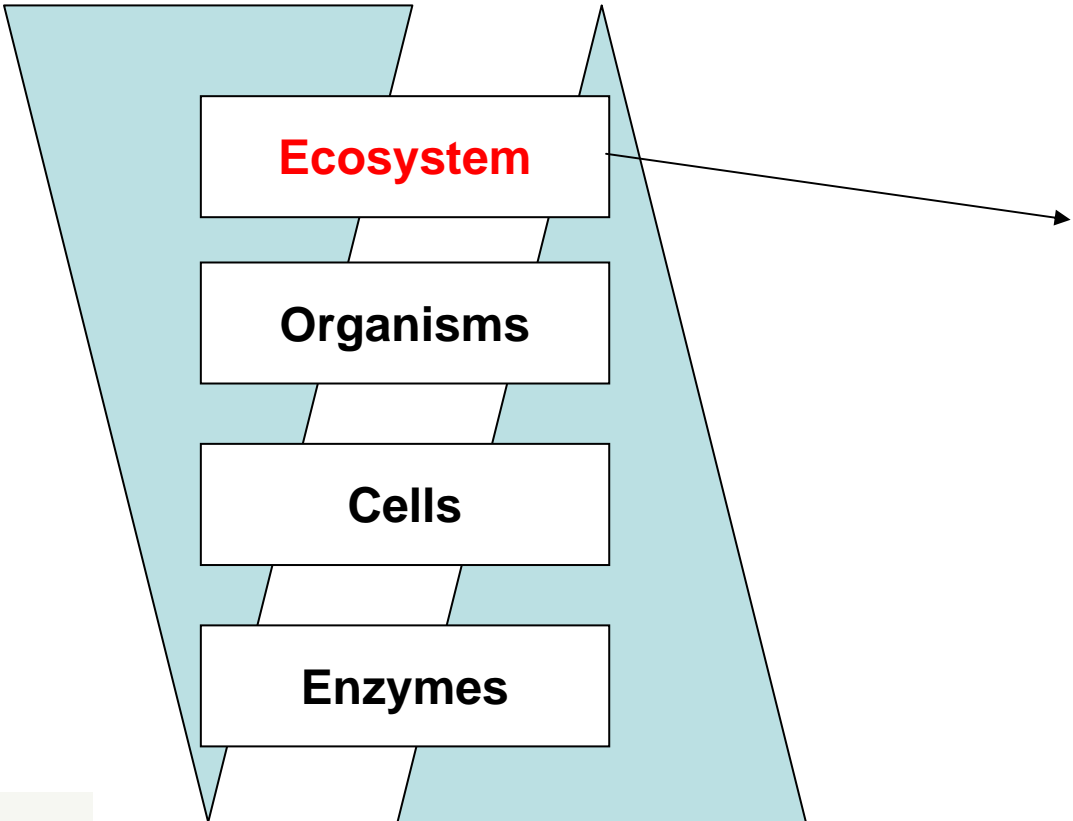


Fig. 1.1: AquaHab - Biological Unit

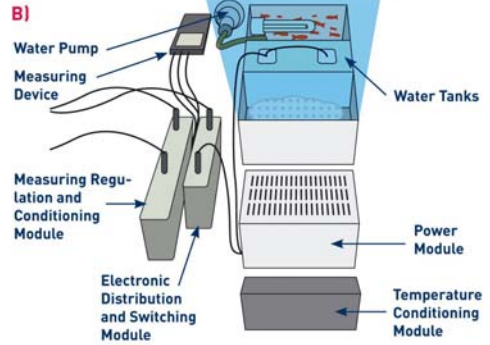
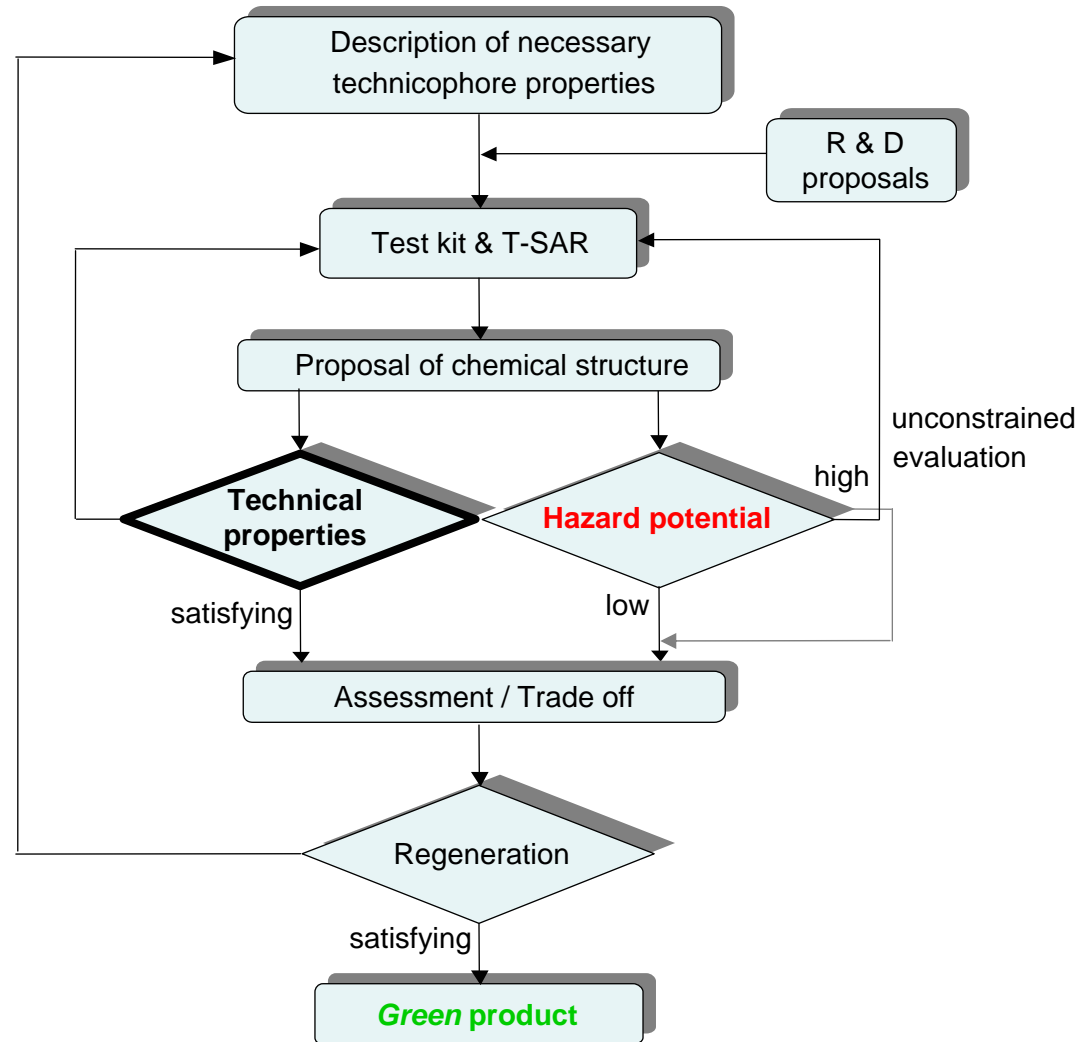


Image courtesy of OHB-System AG



High predictive potential for SAR

Algorithmus für die Entwicklung umweltverträglicher Schmierstoffadditive



Löslichkeits-Vorscreening

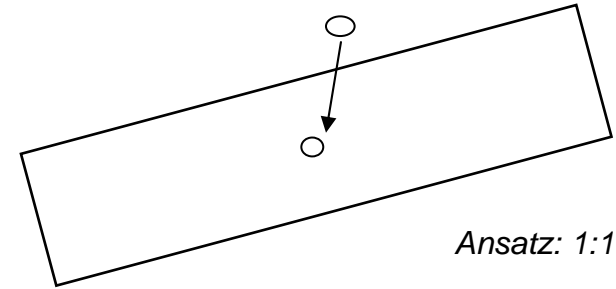
:

22	Aliquat HTA - 1	Bewegung und Kristallbildung	"leichte" Bewegung und Schlieren	Bewegung und Kristallbildung	Bewegung		
23	[HMIM] PF6	Bewegung und Schlieren	"etwas" Bewegung			"leichte" Schlieren	
24	[BMPyrr] Tf			Topfen nicht mittig			Bewegung
25	Aliquat 134	Bewegung; Phasengrenzen nah am Rand, aber vorhanden					
26	P666(14) N(CN)2	Bewegung und Schlieren	Bewegung und Schlieren				
27	P666(14) Cl		Schlierenbildung			"leichte" Schlieren	
28	P666(14) Br					"leichte" Schlieren	
29	Pi4i4i41 Otos		"etwas" Bewegung	Bewegung		Schlierenbildung	"leichte" Bewegung und Schlieren
30	P4442 Et2 PO4	Bewegung und Schlieren	Bewegung und Schlieren	Bewegung	trennt sich aber wieder in zwei Phasen (mögliche andere	Bewegung und Schlieren	
31	TE60 Dispers 650	Schlierenbildung			Bewegung und Schlieren	Bewegung und Schlieren	Schlierenbildung
32	TE60 Dispers 651	Schlieren - und Tröpfchenbildung	Schlieren - und Tröpfchenbildung	Tröpfchenbildung	Bewegung und Schlieren	Tröpfchenbildung	Tröpfchenbildung
33	LA - W - 1006	Tropfen löst sich voll im Öl auf, die neue Mischung aber nicht. Man	Bewegung und Schlieren	Bewegung und Schlieren	Bewegung und Schlieren und Ausbildung mehrerer Phasen	Bewegung und Schlieren	Bewegung und Schlieren
34	LA - D - 868			"etwas" Bewegung	"leichte" Bewegung und Schlieren	"etwas" Bewegung	Schlierenbildung und keine Tropfenform
35	TEGO IS IL K5 BTA	"etwas" Bewegung			"etwas" Bewegung	Bewegung	
36	N2348 N(CN)2			Schlierenbildung	"etwas" Bewegung	Bewegung und Schlieren	Bewegung und Schlieren
37	Poly-1-Allyl-3-butan-sulfonsäure BTA	Bewegung und Schlieren	Bewegung und Schlieren - und Micellenbildung	Schlierenbildung	"etwas" Bewegung	Bewegung und starke Schlieren	starke Bewegung und Schlieren
38	N1248 N(CN)2	Bewegung und Schlieren	"etwas" Bewegung	Bewegung	viel Bewegung		starke Bewegung und Schlieren
39	N1248 Otos	"etwas" Bewegung		Bewegung	"etwas" Bewegung		"leichte" Bewegung und Schlieren

:

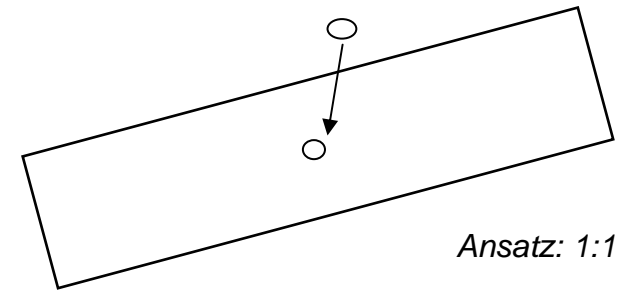
Vorscreening-Methode

2 Tropfen auf Objekt-träger - Beobachtung

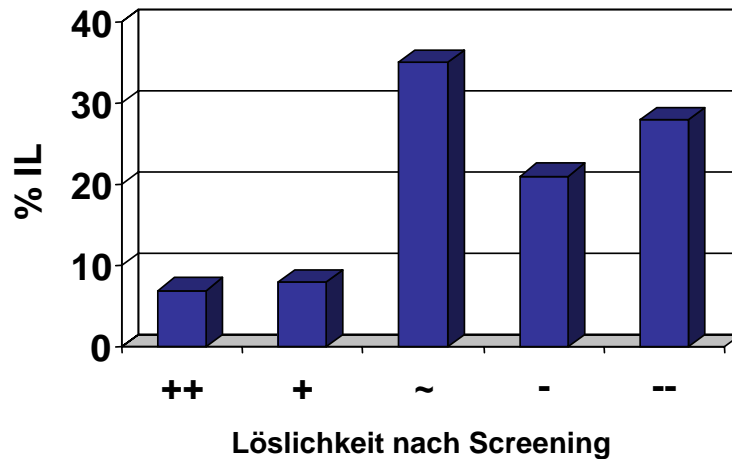


Löslichkeit ausgewählter ionischer Flüssigkeiten in Schmierstoff-Grundölen

2 Tropfen auf Objekt-
träger - Beobachtung

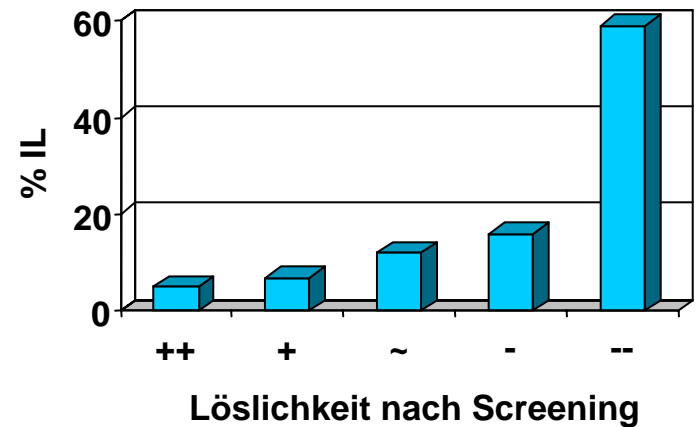


Löslichkeit Grundöle I



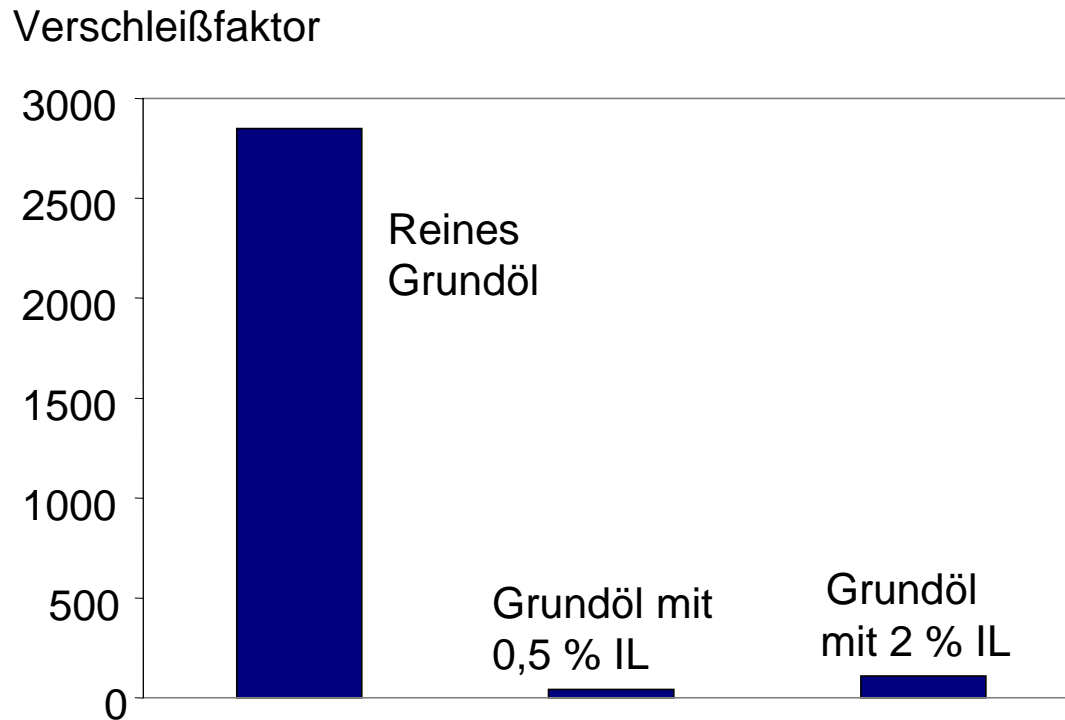
6 Grundöle (eher **polar**) und 54 IL

Löslichkeit Grundöle II



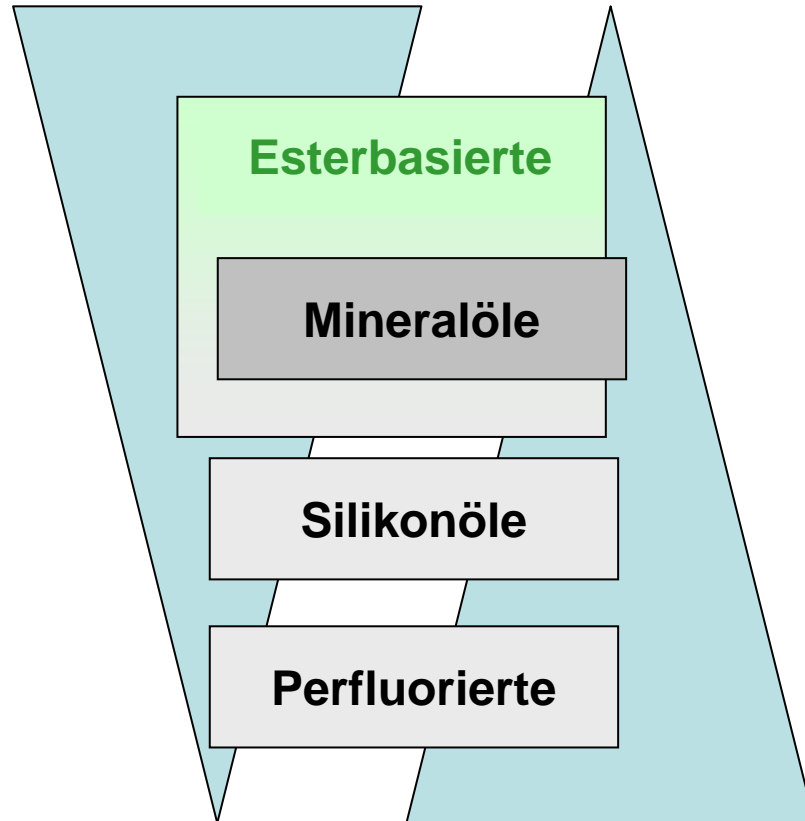
3 Grundöle (eher **unpolar**) und 54 IL

Einfluss einer ionischen Flüssigkeit als Additiv in einem Grundöl auf Verschleiß



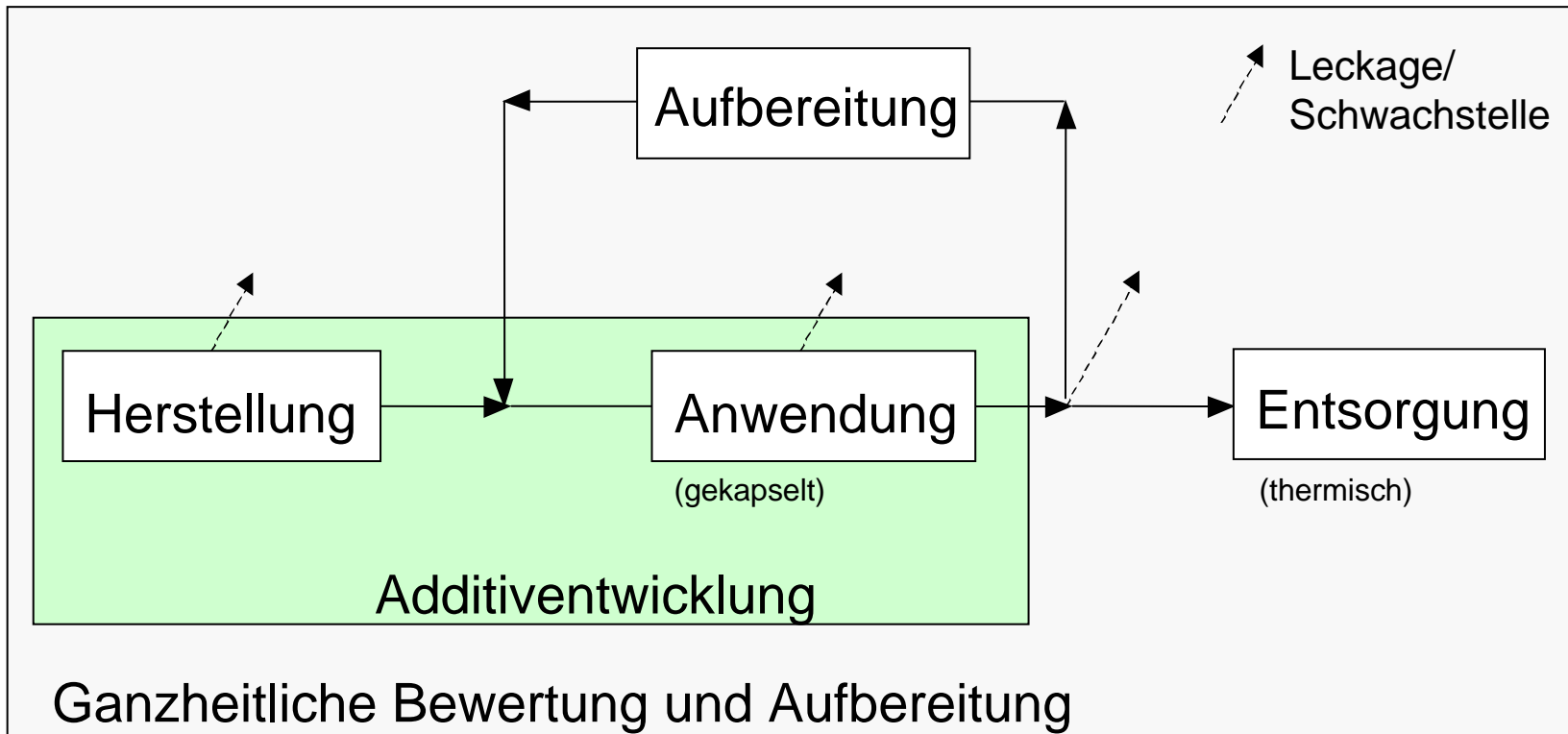
Auswahl des Grundöls

Hohe Bioabbaubarkeit
Niedrigpreissegment



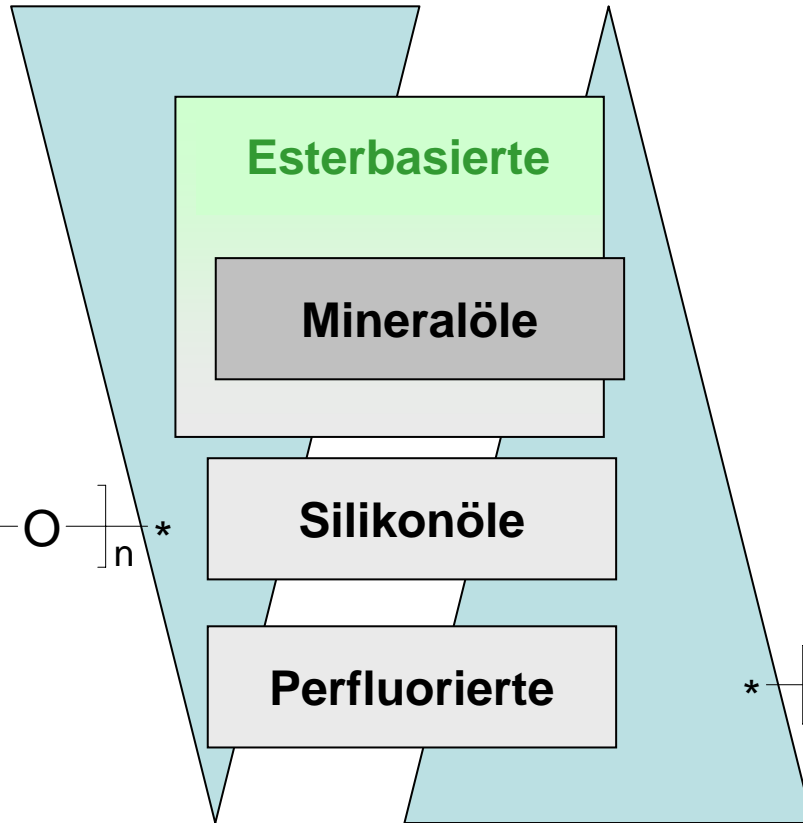
Hohe Standzeit (und Persistenz)
Hohe Temperaturbeständigkeit
Hochpreissegment für Spezialanforderungen

Additiv-Screening für nachhaltige Hochleistungsschmierstoffe



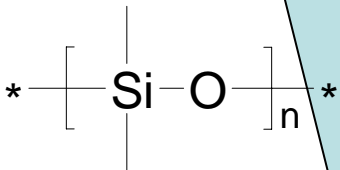
Auswahl des Grundöls

Hohe Bioabbaubarkeit
Niedrigpreissegment



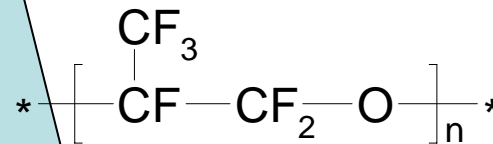
„Umweltverträglichkeit“

„Nachhaltigkeit“?



Silikonöle

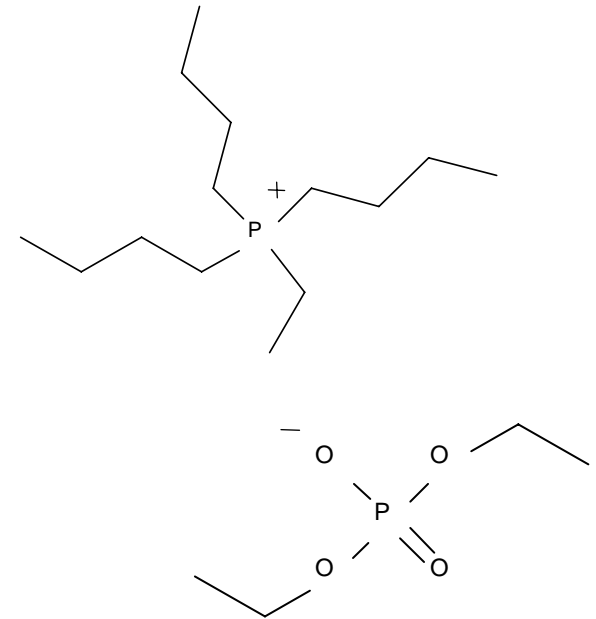
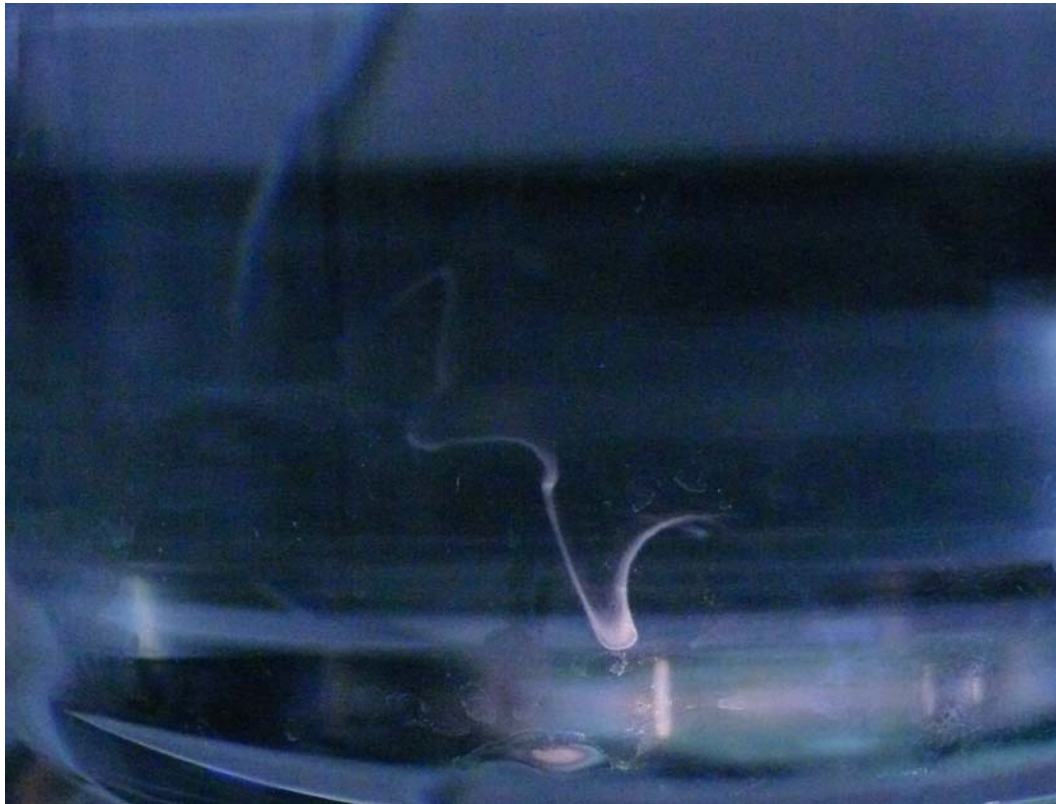
Perfluorierte



Perfluoropolyether (PFPE)

Hohe Standzeit (und Persistenz)
Hohe Temperaturbeständigkeit
Hochpreissegment für Spezialanforderungen

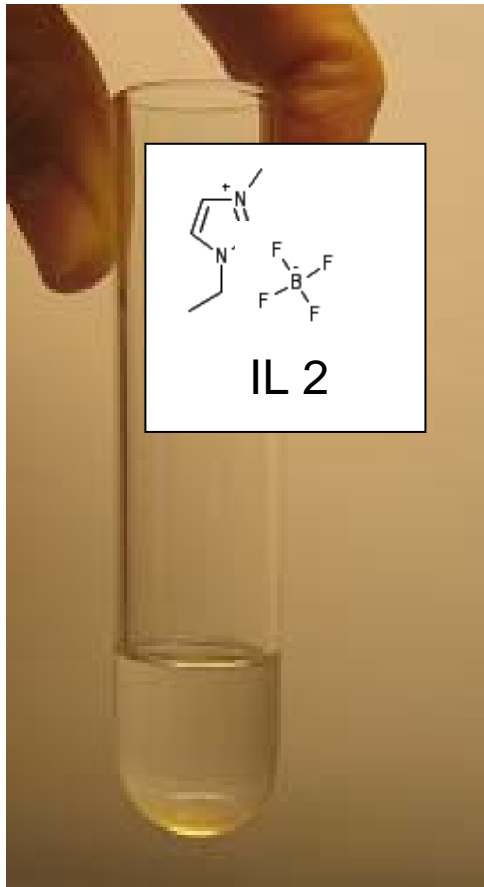
Löslichkeitsreening mit Silikonöl – Exemplarische Darstellung unerwünschter 2-Phasensysteme



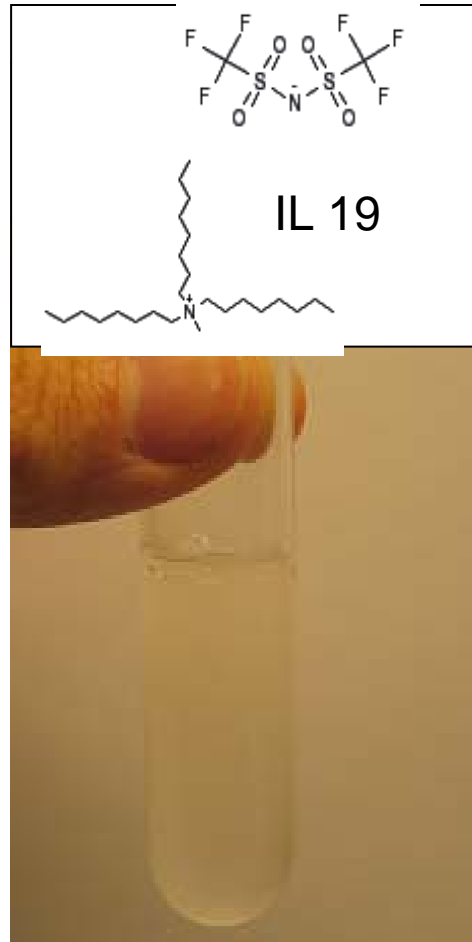
0,5 w/w % Ethyltributylphosphonium diethylphosphat
nach mechanischem Rühren

Löslichkeitsreining mit Silikonöl –

Exemplarische Darstellung unerwünschter 2-Phasensysteme



Emulsion mit
Phasentrennung



Emulsion

Homogenisatoren:

Ultraschallbad

(90 Minuten) und

Ultra Turrax

(2 Minuten bei 45000 rpm)

IL: 5 % w/w

IL 2 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat

IL 19 Methyltrioctylammonium
bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

Löslichkeitsreining mit Silikonöl – Herstellung stabiler Nanoemulsionen

- Nanoskalige Tröpfchengröße*)
- Enge Tröpfchengrößenverteilung verhindert Koaleszenz (Minimierung der freien Enthalpie durch Ostwald-Reifung).
- Langzeit-(meta)stabil durch Brownsche Molekularbewegung
- Transparente / opake kolloidale Lösung

*) Morales et al. *Langmuir* **2003**, 19(18), 7196-7200

Herstellung stabiler Nanoemulsionen: Hochdruckhomogenisation

- Laplacedruck steigt mit abnehmender Teilchengröße
→ zunehmend hohe mechanische Arbeit
→ Scherkräfte des Ultra Torrax nicht ausreichend
- HD-Expansionsdüse: 10fach höhere Scherkräfte möglich als bei Ultra Torrax

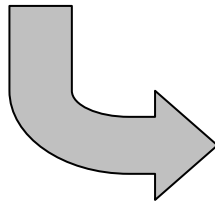
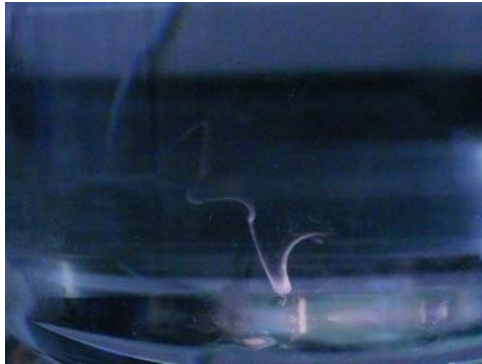
Hochdruckhomogenisator

Omni Mixer 17220;
DU PONT instruments Sorvall

der Fa. AC Serendip



Löslichkeitsreining mit Silikonöl – Hochdruckhomogenisation zur Herstellung stabiler Nanoemulsionen



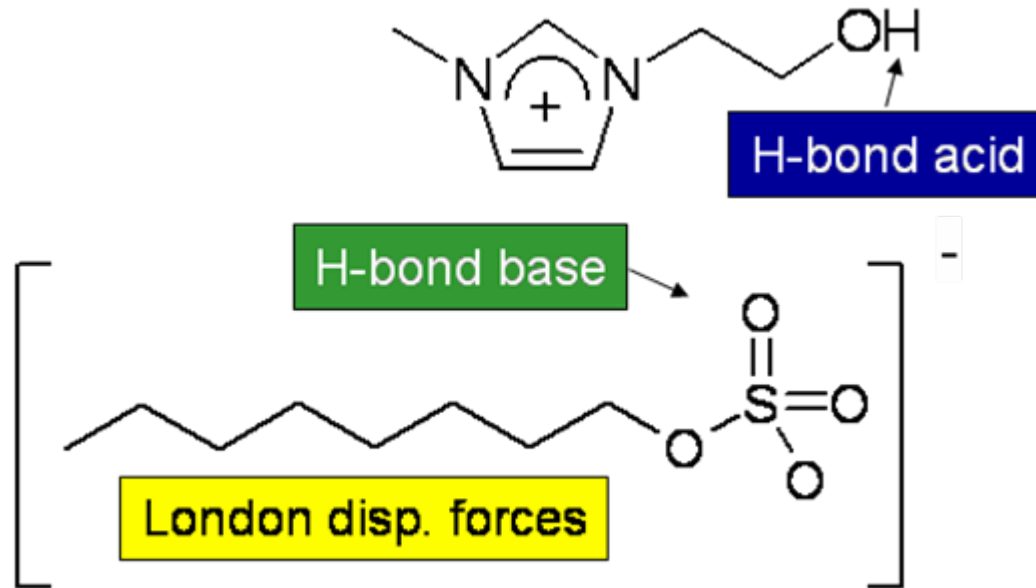
0,5 w/w %
Ethyltributyl-phosphonium
diethylphosphat

0,8 w/w %
Ethyltributylphosphonium
diethylphosphat und
1-Dezylimidazolium Bromid

11 Passagen bei **700 bar** für 120 Minuten in 4 Liter Silikonöl.
Nach 60 Minuten Zugabe von 1-Dezyl-3-Methylimidazolium Bromid als Co-Tensid

Zukünftiges Löslichkeitsreening für unpolare Grundöle

Molekulare Wechselwirkungspotenziale der IL Ionen



- ... zur Vorhersage:
- $\gamma_{\text{ion, solvent}}$ (Aktivitätskoeffizienten)
 - K_i (Löslichkeiten)

\oplus	\ominus	oil phase
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	
\oplus	\ominus	IL phase

Linear Free Energy Relationship (LFER)

The **Abraham equation** for processes in **condensed phases**

Solute property SP ,
in a given system

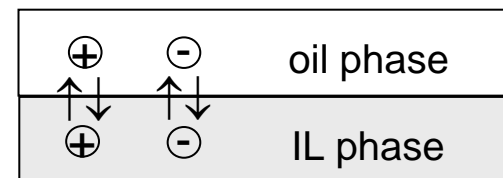
$$\log SP = v.V + e.E + s.S + a.A + b.B + C$$

System constants - basic oils

- v London dispersive interactions
- e Polarizability interactions (electron pairs)
- s Dipole-type interactions
- a Hydrogen-bond basicity
- b Hydrogen-bond acidity

Solute descriptors - ILs

- V Molecular (McGowan) volume
- E Excess molar refraction
- S Ability to stabilize neighboring dipole
- A Effective hydrogen-bond acidity
- B Effective hydrogen-bond basicity



Free Energy Relationship for IL ions

Quantum chemical calculation of IL ion descriptors

$$\log SP = v.V + e.E + s.S + z.Z + a.A + b.B + C$$

Turbomole /
COSMO RS

Descriptors of IL ions

V Molecular volume

E Excess molar refraction

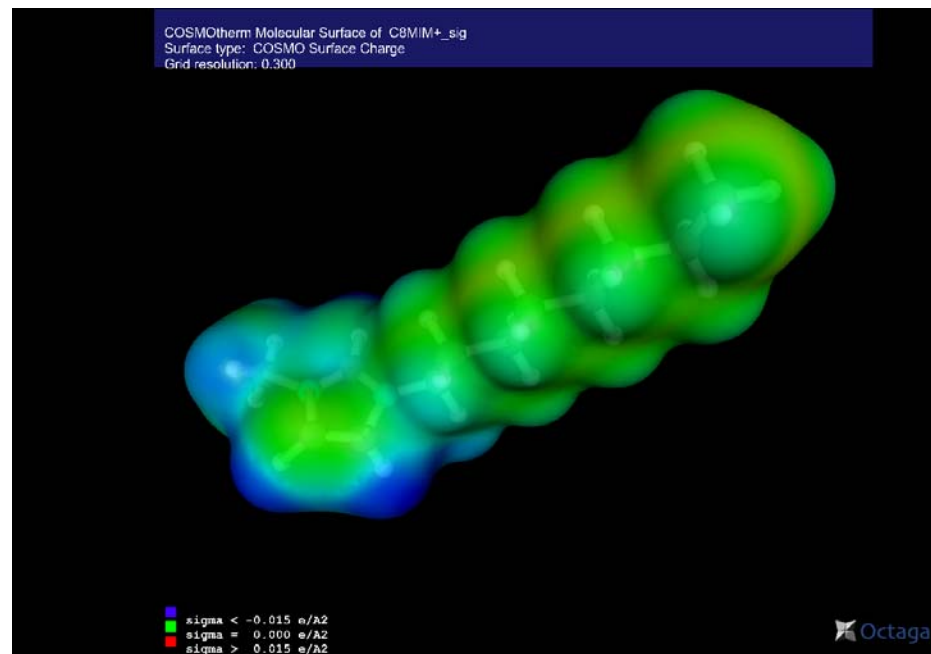
S Ability to stabilize neighboring dipole

Z Coulomb interactions

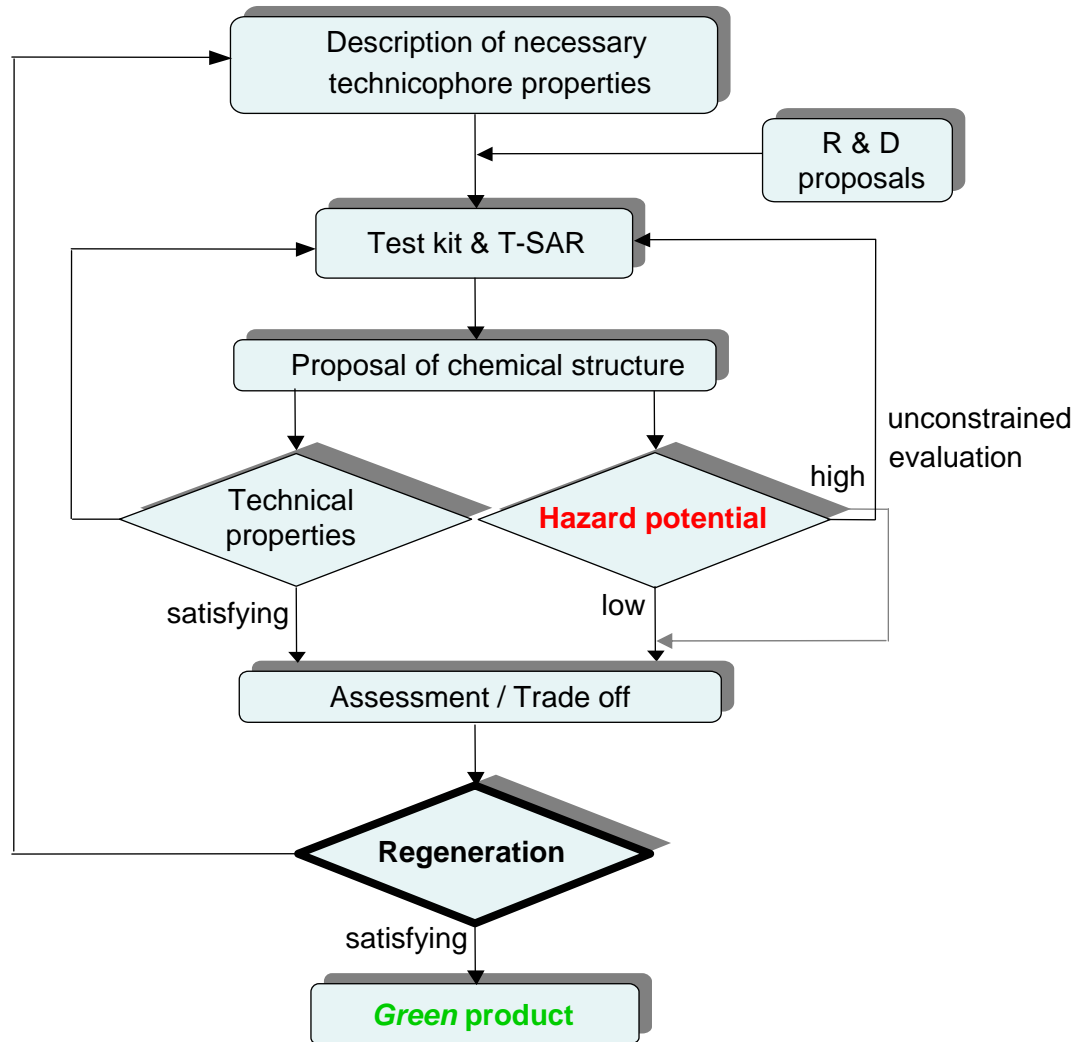
A Effective hydrogen-bond acidity

B Effective hydrogen-bond basicity

*In Zusammenarbeit mit
Prof. Ingo Krossing, Freiburg*

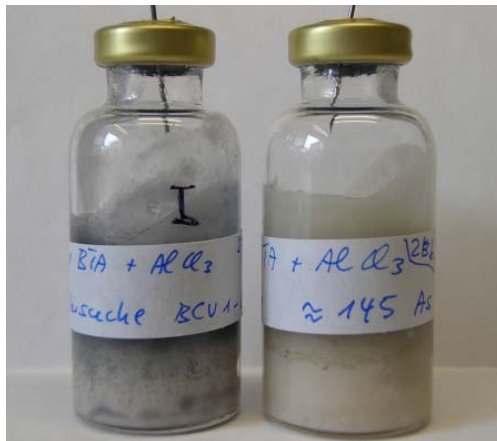


Algorithmus für die Entwicklung umweltverträglicher Schmierstoffadditive



Regeneration am Beispiel von [BMPyr]BTA

Unbrauchbar gewordene,
stichfeste IL



Regenerierte IL



Thöming, Waterkamp (2008) In: Electrodeposition in Ionic Liquids, ed. Frank Endres, Andrew Abbott und Douglas MacFarlane, Wiley-VCH, in press

Chilyumova, Thoming (2008)

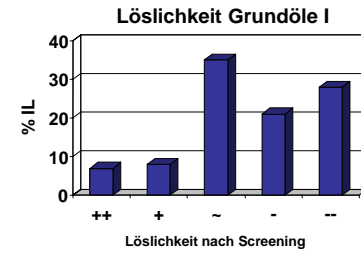
Desalination **224**, 12-17

Fernandez, Waterkamp, Thöming (2008)

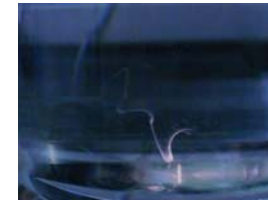
Desalination **224**, 52-56.

Fazit

- IL als umweltverträgliche Schmierstoff-Additive potenziell geeignet
- Löslichkeiten in Ester- und Mineralölen gefunden

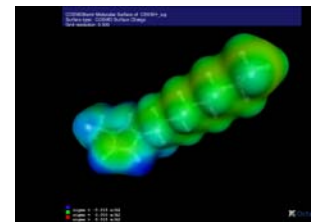


- Keine „echte Löslichkeit“ in Silikonöl und Perfluoropolyether (PFPE)



Lösungsansätze

- Stabile Nanoemulsionen (Hochdruckhomogenisierung)
- Gezieltes Design auf Basis der Vorhersage von Abraham-Deskriptoren



Vielen Dank an...
den AK-Ionische Flüssigkeiten



... an die
AG Krossing
Freiburg



... und an die



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

