

암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체의 합성 및 내마모성능 (I)

백승엽 · 김남균 · 신지훈 · 정근우 · 김영운[†]

한국화학연구원 융합화학연구본부 산업바이오화학연구센터

Synthesis and Antiwear Properties of Ammonium Dithiocarbamate-based Ionic Liquid (I)

Seung-Yeob Baek, Nam-Kyun Kim, Jihoon Shin, Keunwo Chung and Young-Wun Kim[†]

Integrated Chemistry Research Division, Industrial Bio-based Materials Research Group, KRICT,
Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received July 7, 2014; Revised September 18, 2014; Accepted September 21, 2014)

Abstract – The friction-reducing properties of lubricants containing ionic liquids based on ammonium dithiocarbamate are studied. The ionic liquids are produced through the following two steps: the synthesis of sodium alkyl dithiocarbamates via the substitution reaction of dialkylamine and carbon disulfide and their subsequent conversion into ammonium dithiocarbamate-based ionic liquids through an ion-exchange reaction with a quaternary alkyl ammonium halide salt. The structures of the ionic liquids are characterized by NMR spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The isolated yields of the ionic liquids, which are viscous and pale yellow, are approximately 92%. The Brookfield viscosities and pour points of the ionic liquids are determined. Further, their wear resistances are measured through the four-ball wear test and the Schwingung Reibung Verschleiss (oscillation, friction, wear) test. The wear scar diameter of the lubricants containing 1 wt of the quaternary alkyl ammonium dithiocarbamate-based ionic liquids (0.475-0.631 mm) is significantly lower than that of the base oil (0.825 mm), proving that the ammonium dithiocarbamate-based ionic liquids have good friction-reducing characteristics. However, these friction-reducing characteristics fade significantly after long-term storage, owing to the degradation of the ionic liquids.

Key words – ammonium dithiocarbamate (암모니움 디티오카바메이트), ionic liquid (이온성 액체), lubricating properties (윤활성능), 4-ball wear and SRV tester (4-볼 및 SRV 시험)

1. 서 론

21세기의 화학산업은 “Clean Industry”로의 전환이 요구되고 있으며 특히 작업자들의 건강을 보호하기 위해 작업장 내에서 사용되는 유기용제를 대체할 새로운 친환경용제의 개발이 시급히 요청되고 있다. 이에 따라

최근에 외국에서는 원료물질부터 최종제품에 이르기까지 환경친화적이고 안정성이 우수한 이온성 액체에 대한 분자구조 설계 및 합성 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다[1-7]. 이온성 액체는 증기압이 매우 낮기 때문에 기존의 유기용제와 달리 휘발성 유기화합물(VOCs)이 발생되지 않고, 따라서 화학공장의 VOCs의 발생에 의한 환경 문제를 해결할 수 있는 가장 실현가능성이 높은 대안으로 각광을 받고 있다[8-9].

현재, 이온성 액체에 대한 많은 연구가 진행되고 있

[†]Corresponding author : ywkim@kriict.re.kr
Tel: +82-42-860-7605, Fax: +82-42-860-7669

지만 고순도 제품을 제조하기 위한 정제기술 개발이 필요하고 기존의 용제에 비해 가격적으로 고가인 문제점이 있다[10]. 그러나 앞으로 공정 부산물과 같은 저가의 원료를 사용하여 경제적으로 제조할 수 있는 공정이 갖추어지면 이온성 액체가 갖는 우수한 물성을 활용하여 특정 제품에서부터 점차적으로 범용 환경친화적 제품에까지 적용함으로써 시장 확대가 이루어질 수 있고 가격도 저렴해 질 것으로 예상된다. 따라서, 외국에서는 이온성 액체를 범용제품에 적용하여 제품화를 꾀하는 연구개발이 활발히 진행 중에 있으며 특히, 이온성 액체의 우수한 열안정성과 열전달 특성 및 금속표면에 대한 뛰어난 wettability를 이용하여 기존 제품을 대체하려는 연구가 진행 중에 있다[11-15]. 이러한 이온성 액체는 탄화수소의 분자간 상호작용에 비해 4-20배 정도 강한 이온결합을 가지고 있기 때문에 넓은 온도범위에서 액상을 유지하면서 고온에서의 비휘발성, 난연성, 내열성 및 저온에서의 유동성 등 윤활제가 요구하는 기본적인 물성을 모두 만족하고 있어 다양한 분야의 윤활제로의 적용연구가 검토 중에 있다[16-18].

본 연구에서는 이온성 액체를 윤활제로 적용하기 위하여 저가로 제조할 수 있는 암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체를 합성하여 윤활성능을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약

암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체 (R-DTC-

AmIL-R₁R₂) 합성에 사용한 시약은 다음과 같다. dithiocarbamate(DTC) anion의 합성에 사용한 시약은 carbon disulfide (Aldrich, 99%), sodium hydroxide (aldrich, 98%), bis-(2-ethylhexyl)amine(TCI, 98%), bis-(iso-tridecyl)amine(KCI, 98%)을 사용하였다. Quaternary ammonium cation의 합성에 사용한 시약은 tetrabutylammonium bromide(aldrich, 98%), tributylmethylammonium chloride(aldrich, 98%), tetraoctylammonium bromide(Aldrich, 98%), trioctylmethylammonium chloride (Aldrich, 98%)를 사용하였다.

2-2. 합성 방법

암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체(R-DTC-AmIL-R₁R₂) 및 장기 저장성능에 따른 이온성 액체의 분해 메커니즘을 규명하기 위하여 합성한 암모니움 디티오카바메이트(R-DTC-R₁)는 Fig. 1과 같이 합성하였다.

대표적으로 iC8-DTC-AmIL-C8C8의 합성 방법은 다

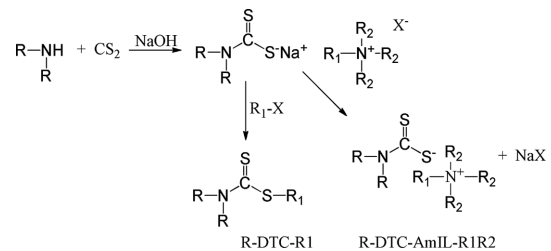


Fig. 1. Synthetic scheme of R-DTC-AmIL-R₁R₂ and R-DTC-R₁.

Table 1. Yields and appearance of R-DTC-AmIL-R₁R₂ derivatives.

Ionic Liquids	R	R ₁	R ₂	Yield, %	Appearance
iC8-DTC-AmIL-C1C4	i-C ₈ H ₁₇	CH ₃	C ₄ H ₉	94	Yellow liquid
iC8-DTC-AmIL-C4C4		C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	92	Yellow liquid
iC8-DTC-AmIL-C1C8		CH ₃	C ₈ H ₁₇	96	Yellow liquid
iC8-DTC-AmIL-C8C8		C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	95	Yellow liquid
iC13-DTC-AmIL-C1C4	i-C ₁₃ H ₂₇	CH ₃	C ₄ H ₉	95	Yellow liquid
iC13-DTC-AmIL-C4C4		C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	94	Yellow liquid
iC13-DTC-AmIL-C1C8		CH ₃	C ₈ H ₁₇	95	Yellow liquid
iC13-DTC-AmIL-C8C8		C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	96	Yellow liquid
iC8-DTC-C1	i-C ₈ H ₁₇	CH ₃	-	92	Yellow liquid
iC8-DTC-C4		C ₄ H ₉	-	96	Yellow liquid
iC8-DTC-C8		C ₈ H ₁₇	-	95	Yellow liquid

음과 같다. 반응은 2구 250 mL 플라스크에 H₂O 40 mL를 넣고 bis-(2-ethylhexyl)amine 6.16 g(1eq)과 sodium hydroxide 1.02 g(1eq)을 녹인 후 상온에서 충분히 교반하였다. Carbon disulfide 2.5 g(1.3eq)을 천천히 적가하고 2시간 동안 교반하여 투명한 주황색 용액을 생성하였다. Tetraoctylammonium bromide 13.9 g(1eq)을 넣고 50°C에서 6시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각하고 ethyl acetate으로 묽힌 다음, 증류수를 이용하여 3회 수세하여 유기층을 감압증류하여 연한 노란색의 액체 18.5 g(수율 95%)을 얻었다. 상기와 같은 방법으로 알킬기의 종류를 달리하여 합성한 이온성 액체의 수율을 Table 1에 나타내었다.

대표적으로 C1-DTC-iC8의 합성 방법은 다음과 같다. bis-(2-ethylhexyl)amine(1eq)과 sodium hydroxide (1eq)을 H₂O에 녹인 후 상온에서 충분히 교반하고 carbon disulfide(1.3eq)을 넣고 2시간 교반한다. 교반이 완료되어 있는 투명한 주황색 수용액에 methyl iodide(1eq)을 넣고 60°C에서 반응한다. 6 hrs 후 반응이 완료됨을 ¹H-NMR spectrum으로 확인하고 ethyl acetate와 증류수를 사용하여 정제한다. 정제 완료 후 용매인 ethyl acetate를 증류하여 C1-DTC-iC8을 합성하였다.

2-3. 분석 방법

합성된 R-DTC-AmIL-R₁R₂의 구조확인인 ¹H-NMR (300 MHz, Bruker)과 FT-IR(Cary 630 FT-IR, Agilent Technologies) 스펙트럼 분석을 통하여 행하였다.

기본물성으로 브룩필드 점도(LVDV-II+ Pro, Brookfield)는 ASTM D2983 표준방법[19], 유동점 (CPP 5Gs, ILS)은 ASTM D97 표준방법[20], TGA (TA3100/SDT2960, TA instrument)는 ASTM E1131 표준방법[21]을 통하여 각각 분석하였다.

내마모 유효성능은 4-ball wear test(seta-shell four ball lubricant tester, STANHOPE-SETA)는 ASTM D4172 표준방법[22]과 Friction & Wear Test Equipment (Optimol instrument SRV)는 ASTM D5707 표준방법[23]을 이용하여 평가를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체의 합성

암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체는 두 단계의 반응으로 합성하였다. 첫 번째 반응은 비스(알킬)

아민과 이황화탄소의 치환반응을 통하여 알킬디티오카바믹산을 제조하고 염기로 중화하는 반응으로 본 반응에서는 중화반응 후 별도의 정제과정 없이 두 번째 반응을 진행하였다. 두 번째 반응은 알킬디티오카바믹산 염과 4차 알킬암모니움 염과의 음이온 교환반응을 행하여 암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체를 합성하는 반응으로 92~96%의 수율로 합성하였다.

합성 암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체의 구조를 ¹H-NMR(Fig. 2 및 Table 2) 및 FT-IR스펙트럼(Fig. 3 및 Table 2)을 통하여 확인하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에 의하면, 출발물질인 4차 암모니움 할라이드 염의 peak는 합성 후 모두 down field shift 하였고, 3.8~4.6 ppm에서 디티오카바메이트로부터 기인하

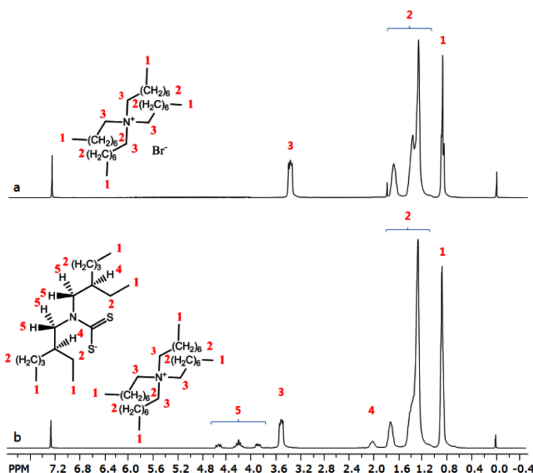


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of a) tetraoctylammonium bromide and b) iC8-DTC-AmIL-C8C8.

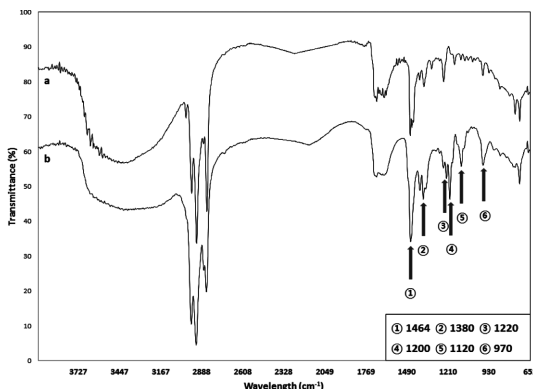


Fig. 3. FT-IR spectra of a) tetraoctylammonium bromide and b) iC8-DTC-AmIL-C8C8.

Table 2. ¹H-NMR and FT-IR spectra of R-DTC-AmIL-R₁R₂ derivatives.

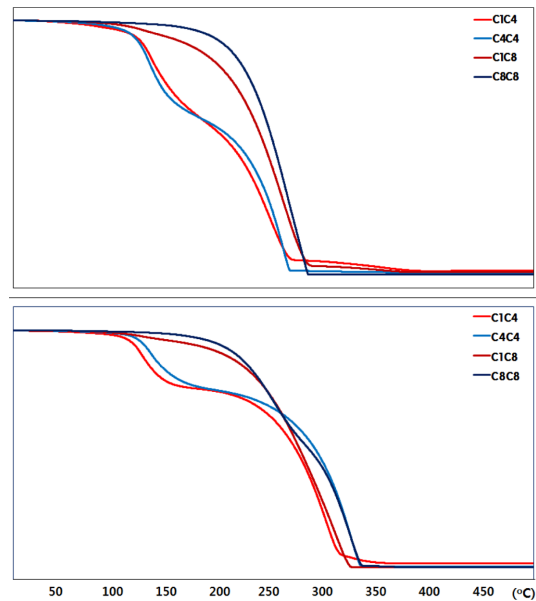
Ionic Liquids	¹ H-NMR (in CDCl ₃ , ppm)	FT-IR (cm ⁻¹)
iC8-DTC-AmIL-C1C4	δ 4.4-3.8(m, 4H), 3.5(m, 6H), 3.4(s, 3H), 2.0(m, 2H), 1.8-0.9 (m, 49H).	3509, 2960, 2930, 2873, 1638, 1462, 1402, 1374, 1199, 1121, 968, 736
iC8-DTC-AmIL-C4C4	δ 4.4-3.8(m, 4H), 3.5(m, 8H), 2.0(m, 2H), 1.8-0.9 (m, 56H).	3437, 2960, 2931, 2874, 1654, 1463, 1400, 1380, 1198, 1120, 970, 735
iC8-DTC-AmIL-C1C8	δ 4.4-3.8(m, 4H), 3.5(m, 6H), 3.4(s, 3H), 2.0(m, 2H), 1.8-0.9 (m, 73H).	3417, 2959, 2931, 2858, 1655, 1465, 1401, 1378, 1198, 1120, 970, 724
iC8-DTC-AmIL-C8C8	δ 4.4-3.8(m, 4H), 3.5(m, 8H), 2.0(m, 2H), 1.8-0.9 (m, 88H).	3392, 2958, 2924, 2855, 1650, 1465, 1400, 1378, 1197, 1120, 971, 723
iC13-DTC-AmIL-C1C4	δ 4.4-3.8(m, 4H), 3.5(m, 6H), 3.4(s, 3H), 2.0(m, 2H), 1.8-0.9 (m, 69H).	2960, 2928, 2873, 1654, 1464, 1378, 1206, 1135, 966, 738
iC13-DTC-AmIL-C4C4	δ 4.4-3.8(m, 4H), 3.5(m, 8H), 2.0(m, 2H), 1.8-0.9 (m, 76H).	2960, 2928, 2873, 1739, 1462, 1378, 1205, 1132, 972, 737
iC13-DTC-AmIL-C1C8	δ 4.4-3.8(m, 4H), 3.5(m, 6H), 3.4(s, 3H), 2.0(m, 2H), 1.8-0.9 (m, 93H).	2959, 2927, 2857, 1738, 1463, 1378, 1205, 1130, 972, 724
iC13-DTC-AmIL-C8C8	δ 4.4-3.8(m, 4H), 3.5(m, 8H), 2.0(m, 2H), 1.8-0.9 (m, 108H).	2959, 2927, 2857, 1718, 1654, 1462, 1202, 1129, 974, 724

는 프로톤 피크가 새롭게 생성되었음을 알 수 있었다. 또한, 프로톤의 적분 값이 1:2:1로 원하는 구조와 일치함을 알 수 있었다.

합성한 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체의 FT-IR 스펙트럼에 의하면 4차 암모늄 할라이드 염에서는 C-N 그룹에 기인한 피크인 1464 cm⁻¹ 및 1380 cm⁻¹가 나타났고, 4차 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체에서는 CS₂ 그룹에 의한 피크인 1220 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹, 970 cm⁻¹가 크게 나타났으며 이로부터 원하는 구조의 이온성 액체가 합성되었음을 확인하였다.

3-2. 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체의 기본물성

합성한 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체의 물성을 브룩필드 점도, 유동점 및 열안정성(TGA)을 측정하여 Table 3에 나타내었다. 브룩필드 점도는 ASTM D2983 표준방법으로 40°C와 100°C에서 측정하였으며 40°C 점도 측정에는 SC4-34, 100°C 점도 측정에는 SC4-18 spindle을 각각 사용하였다. 합성한 이온성 액체의 40°C 브룩필드 점도는 R-DTC-AmIL-C1C8을 제외하곤 1000 cP가 넘는 값이 측정되었으며 100°C 브룩필드 점도는 10 cP이하의 값을 나타내어 윤활제 및 윤활유 첨가제로 사용하기에 적합하였다.

**Fig. 4.** TGA thermograms of a) iC8-DTC-AmIL-R₁R₂ and b) iC13-DTC-AmIL-R₁R₂(in N₂).

유동점 측정결과, -21 ~ -41°C의 값을 나타내어 유동 특성이 아주 우수하였다. 한편, 구조에 따른 차이는 크지 않았지만 iC8-DTC-AmIL-C8C8을 제외한 대부분 R-DTC-AmIL-R₁R₂에서 alkyl기의 길이에 비례하여 유동점이 낮아지는 것으로 나타났다.

윤활제 및 윤활유 첨가제로 사용하기 위해서는 온도에 따른 열안정성이 우수하여야 한다. 합성 이온성 액체의 열분해특성을 Fig. 4에 나타내었으며, TG의 5중량% 분해되는 온도(Td5)로 분석한 결과, iC8-DTC-AmIL-R₁R₂는 110~190°C 온도범위를 나타내었으며 iC13-DTC-AmIL-R₁R₂는 120~200°C 온도범위를 나타내었다. 또한, 합성 암모니움계 디티오카바메이트계 이온성 액체의 열분해 곡선은 비교적 저온(~150°C)에서 1차 열분해가 일어나는 것으로 측정되었는데 이는 디티오카바메이트 음이온이 암모니움 양이온의 알킬기의 프로톤과의 elimination 반응에 의한 것으로 판단된다.

3-3. 암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체의 윤활성능

합성한 암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체의 내마모성능은 4-ball wear test로 ASTM D4172 표준 방법으로 측정하였다. 측정을 위해 yubase-6와 DB-51을 7:3의 부피비로 섞은 오일에 합성한 이온성 액체를 1 wt%로 첨가하여 75°C에서 40 kg의 하중을 주어 측정하였고, 결과를 Table 3과 Fig. 5에 나타내었다. 합성된 이온성 액체가 함유되지 않은 오일의 마모흔의 직경은 0.825 mm로 측정되었고, 이온성 액체를 1 wt% 함유한 오일의 마모흔의 크기는 0.475~0.631 mm으로 24~43%의 마모방지효과가 있는 것으로 측정되었다. Friction & Wear Test Equipment(Optimol instrument SRV)를 이용하여 ASTM D5707 표준방법으로 80°C에서 200 N의 하중을 주어 측정하였고, 결과를Table 3에 나타내었다. 합성된 이온성 액체가 함유되지 않은

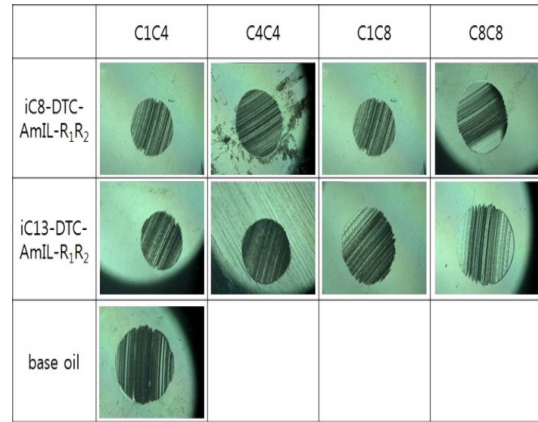


Fig. 5. 4-ball wear scar images base oil and R-DTC-AmIL-R₁R₂Derivatives.

오일의 마모흔의 직경은 0.668 mm로 측정되었고, 이온성 액체를 1wt% 함유한 오일의 마모흔의 크기는 0.460~0.514 mm으로 24~32%의 마모방지효과가 있는 것으로 측정되었으며 마찰계수는 큰 변화가 없는 것으로 측정되었다.

3-4. 암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체의 저장안정성

합성된 암모니움 디티오카바메이트계 이온성 액체의 열안정성 분석결과 Td5% 온도가 높지 않은 것을 확인하고 이온성 액체의 저장 안정성을 고찰하였다. 합성된 이온성 액체를 100°C 오븐에서 12시간 동안 보관 한 후 4-ball wear tester를 이용하여 내마모 성능

Table 2. Basic and lubricants properties of R-DTC-AmIL-R₁R₂ derivatives

Ionic Liquids	Viscosity, cP		Pour Point, °C	Td5%, °C	4-ball	SRV WSD,	COF
	40°C	100°C			WSD, mm	mm	
					75°C	75°C	
iC8-DTC-AmIL-C1C4	1646.6	5.79	-21.0	113.6	0.475	0.490	0.1267
iC8-DTC-AmIL-C4C4	1120.5	4.53	-21.0	121.3	0.530	0.480	0.1224
iC8-DTC-AmIL-C1C8	626.3	2.61	-30.0	143.6	0.596	0.469	0.1304
iC8-DTC-AmIL-C8C8	1999.5	3.13	-45.0	191.3	0.578	0.460	0.1260
iC13-DTC-AmIL-C1C4	1691.6	7.14	-24.0	123.2	0.478	0.514	0.1201
iC13-DTC-AmIL-C4C4	1700.6	8.44	-24.0	131.7	0.499	0.487	0.1234
iC13-DTC-AmIL-C1C8	334.1	3.24	-39.0	168.2	0.520	0.466	0.1266
iC13-DTC-AmIL-C8C8	2693.4	5.71	-33.0	200.1	0.631	0.460	0.1226
* Spindle No.	SC4-34	SC4-18	* base oil		0.825	0.688	0.1252

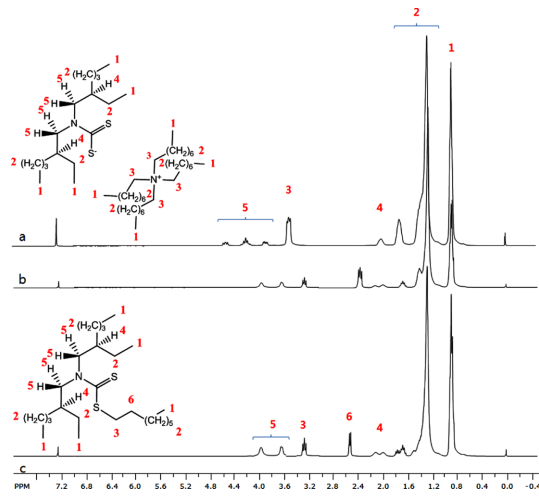


Fig. 6. $^1\text{H-NMR}$ spectra of a) iC8-DTC-AmIL-C8C8 b) decomposed iC8-DTC-AmIL-C8C8 and c) iC8-DTC-C8.

을 측정해 보았다. 그 결과, 마모흔 직경이 0.88~1.00 mm 사이로 나타났다. 이는 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체가 이온결합을 잃고, 다른 화학종으로 변했다는 것을 의미하며 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 통하여 이를 관찰할 수 있었다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 고온의 오븐에 저장한 후의 peak가 이동하였으며, 이는 4차 암모늄의 메틸기가 디티오카바메이트로 이동한 화학종(iC8-DTC-C8)과 같음을 알 수 있었다. 이를 확인하기 위해 옥틸기가 디티오카바메이트로 이동한 화학종(iC8-DTC-C8)을 직접 합성 후 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 통하여 오븐에 보관한 시료와 peak가 일치함을 알 수 있었다. 즉, 4차 암모늄 양이온의 옥틸기가 디티오카바메이트 음이온으로 migration(분자이동) 반응이 일어남을 확인할 수 있었다. 또한, 4차 암모늄 염에 메틸기가 없는 암모늄 디티오카바메이트 이온성 액체는 β -elimination에 의하여 이온결합을 잃고, 알킬디티오카바메이트가 되는 메커니즘을 Fig. 7에 나타내었다. 염기성 촉매 존재 하에서 4차 암모늄 염이 Hofmann elimination 혹은 β -elimination에 의해서 3차 암모니아와 올레핀으로 분해되는 과정과 유사하다 [24-25]. 이는 4차 암모늄이 β -elimination 후 형성된 화학종(R-DTC-R₁)을 합성 후 오븐에 보관한 시료와 $^1\text{H-NMR}$ spectrum 비교하여 제시한 메커니즘을 입증할 수 있었다. 본 연구에서 합성된 4차 암모늄 염은 반응성이 큰 두개의 황 원자가 공간상 β -탄소의 수소와 상당히 가까운 위치에 놓이게 되므로 다른 4차

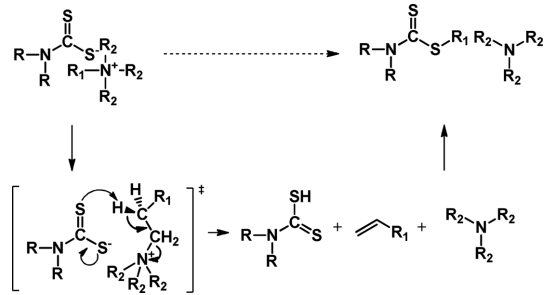


Fig. 7. Decomposed R-DTC-AmIL-R₁R₂ mechanism by Hofmann-elimination.

암모늄염에 비하여 elimination 반응이 촉진된다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 4차 암모늄 염을 이용하여 저가로 제조할 수 있는 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체를 합성하고 그를 이용하여 내마모성능 향상제로서의 활용을 확인해 보았다. 합성한 이온성 액체의 물성과 내마모성능을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 4차 암모늄 할라이드 염과 디티오카바메이트를 이용하여 8종류의 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체(R-DTC-AmIL-R₁R₂)를 92% 이상의 수율로 합성하였다.
- 2) 합성된 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR에 의하여 확인하였으며, 점도 및 유동점, TGA를 통하여 이온성 액체의 물성을 확인하였다.
- 3) 합성한 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체의 내마모성능은 4-ball wear tester에서 24~43%의 내마모효과를 나타내었고, SRV tester에서 24~32%의 내마모 효과를 나타내었으며, 마찰계수는 크게 변하지 않는 것을 알 수 있었다.
- 4) 저장 안정성을 조사를 통해 합성된 암모늄 디티오카바메이트계 이온성 액체의 elimination 혹은 migration에 의하여 이온결합을 잃고 알킬디티오카바메이트가 되는 메커니즘을 제시할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업중 폐

금속유용자원 재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 : GT-11-C-01-270-0).

References

- [1] Kadokawa, J., *Ionic liquid – New Aspects for the Futhre*, InTech Publishing Ltd., 2013. (ISBN 978-953-51-0937-2)
- [2] Kokorin, A., *Ionic liquid : Applications and Perspectives*, InTech Publishing Ltd., 2011. (ISBN 978-953-307-248-7)
- [3] Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., Scrosati, B., “Ionic liquid materials for the electrochemical challenges of the future”, *Nature Materials*, Vol. 8, pp. 621-629, 2009.
- [4] Fraser, K. J., MacFarlane, D. R., “Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview”, *Aust. J. Chem.*, Vol. 62, pp. 309-321, 2009.
- [5] Johnson, K. E., “What’s an Ionic Liquid?”, *The Electrochemical Society Interface*, pp. 38-41, 2007.
- [6] Bicak, N., “A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate”, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 116, pp. 15-18, 2005.
- [7] Laus, G., Bentivoglio, G., Schottenberger, H., Kahlenberg, V., Kopacka, H., Röder, T., Sixta, H., “Ionic Liquids: Current Developments, Potetial and Drawbacks for Industrial Applications”, *Lenzinger Berichte*, Vol. 84 pp. 71-85, 2005.
- [8] Gonzalez-Miquel, M., Palomar, J., Rodriguez, F., “Selection of Ionic Liquids for Enhancing the Gas Solubility of Volatile Organic Compounds”, *J. Phys. Chem. B*, Vol.117, pp.296-306, 2013.
- [9] Mutelet, F., Jabert, J. N., *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, Chap. 10, pp.225, InTech Publishing Ltd., Shanghai, China, 2011. (ISBN 978-953-307-349-1)
- [10] Rakita, P. E., “Opportunities for commercializing ionic liquids”, *Chimica Oggi/Chemistry today*, Vol. 24, No. 6, pp.10-12, 2007.
- [11] Khupse, N. D., Kumar, A., “Ionic liquids: New materials with wide applications”, *Indian Journal of Chemistry*, Vol.49A, pp. 635-648, 2010.
- [12] Coerr, N., Gebeshuber, I. C., Holzer, D., Wanzenboeck, H. D., Ecker, A., Pauschitz, A., Franek, F., “Evaluation of Ionic Liquids as Lubricant” *Journal of microengineering and nanoelectronics*, Vol. 1, pp. 29-34, 2010.
- [13] Bermúdez, M. D., Jiménez, A. E., Sanes, J., Carrión, F. J., “Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids”, *Molecules*, Vol. 14, pp. 2888-2908, 2009.
- [14] Kamimura, H., Kubo, T., Minami, I., Mori, S., “Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants”, *Tribology International*, Vol. 40 pp. 620-625, 2007.
- [15] Earle, M. J., Seddon, K. R., “Ionic liquids. Green solvents for future”, *Pure. Appl. Chem.*, Vol. 72, No. 7, pp. 1391-1398, 2000.
- [16] Qu, J., “Tribological characteristics of aluminum alloys sliding against steel lu-bricated by ammonium and imidazolium ionic liquids”, *Wear*, Vol. 267, pp. 1226-1231, 2009.
- [17] Qu, J., Truhan, J. J., Dai, S., “Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives” *Tribology Letters*, Vol. 22, pp. 207-214, 2006.
- [18] Liu, W., Ye, C., Gong, Q., Wang, H., & Wang, P., “Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant”, *Tribology Letters*, Vol. 13, pp. 81-85, 2002.
- [19] D2983-04, “Standard Test Method for Low-Temperature Viscosity of Lubricants Measured by Brookfield Viscometer” ASTM International, West Conshohocken, PA, 19428-2959.
- [20] D97-96a, “Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 19428.
- [21] E1131-08, “Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 19428-2959.
- [22] D4172-94, “Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method)”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 19428-2959.
- [23] D5707-05, “Standard Test Method for Measuring Friction and Wear Properties of Lubricating Grease Using a High-Frequency, Linear-Oscillation (SRV) Test Machine”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 19428-2959.
- [24] Ingold, C. K., Schumacher, O., “Influence of Poles and Polar Linkings on the Course pursued by Elimination Reactions”, *J. Chem. Soc.*, pp. 3125, 1928.
- [25] W. Hanhart, W., Ingold, C. K., “The Nature of the Alternating Effect in Carbon Chain”, *J. Chem. Soc.*, pp. 997, 1927.