



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **81834** (13) **C2**

(51) МПК (2006)
C07F 1/00
C08L 77/00
C10M 139/00
C10M 141/00
C10M 125/02 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C08K 5/00
C09D 7/12
C09D 177/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
 І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЗМІШАНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ МІДІ (III) З АРИЛАМІДАМИ БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ЯК МОДИФІКУЮЧА ДОМІШКА ДО АРОМАТИЧНИХ ПОЛІАМІДІВ ТА СКЛАД ДЛЯ АНТИФРИКЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ

1

2

(21) a200603053

(22) 21.03.2006

(24) 11.02.2008

(72) СИТАР ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, UA, РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, UA, ПАНАСЮК ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ, UA, СТОВПНИК ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA

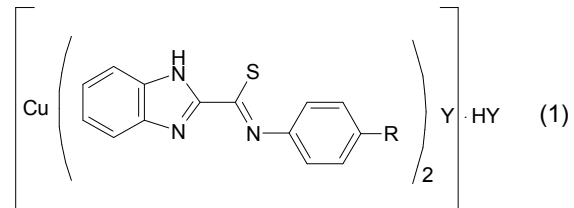
(56) Панасюк А. Г., Ранский А. П., Алиев З. Г. Синтез и рентгеноструктурный анализ гидроперхлората {перхлорато-бис[бензимидазол-2-N-(4-метоксифенил)карботиоамидато]меди(III)} // Координационная химия. - 2005. - № 1. - С. 43-47.

Ранский А.П., Панасюк А.Г. Химия тиоамидов. Сообщение VIII. Смешаннолигандные комплексы меди (II) ариламидов бензимидазол-2-тиокарбоневой и галогенсодержащих кислот как присадки к смазочным маслам // Вопр. химии и хим. технологии. - 2005. - №5. - С.42-45.

US 3781381 A, 25.12.1973

BY 4726 C1, 30.09.2002

(57) 1. Змішанолігандні комплексні сполуки міді (III) з ариламидами бензимидазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти загальної формули:



де R = H, Y = ClO₄; R = Br, Y = ClO₄; R = H, Y = Cl; R = OCH₃, Y = Cl; R = Br, Y = Cl, як модифікуюча домішка до ароматичних поліамідів.

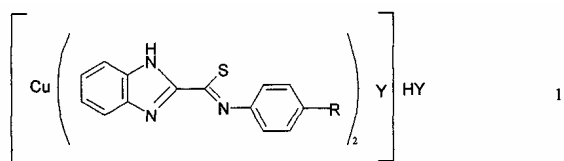
2. Склад для антифрикційного покриття на основі ароматичного поліаміду, який містить графіт та модифікуючу домішку, який **відрізняється** тим, що як модифікуючу домішку він містить змішанолігандні комплексні сполуки міді (III) з ариламидами бензимидазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти загальної формули (1) при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

графіт	5,00-20,00
змішанолігандні комплексні сполуки міді (III) з ариламидами бензимидазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти загальної формули (1)	0,75-1,50
ароматичний поліамід	решта.

Винахід стосується області координаційної хімії, зокрема змішанолігандних комплексних сполук

міді (III) з ариламидами бензимидазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти загальної формули:

(19) **UA** (11) **81834** (13) **C2**



де R = H, Y=ClO₄; R=Br, Y=ClO₄; R=H, Y=Cl;
R=OCH₃, Y=Cl; R=Br, Y=Cl;

в якості модифікуючої домішки до ароматичних поліамідів, та складу для антифрикційного покриття. Покриття, що заявляється, використовується у вузлах тертя і забезпечує достатню робочу здатність при відносно високих температурах і питомих навантаженнях при терті зі змащенням.

Відомі комплексні сполуки Cu (III) з тетраденатними лігандами оксимногідрозидної будови [Кандерал О.М. Синтез, будова та властивості координаційних сполук міді (II) та (III) з тетраденатними лігандами оксимно-гідрозидного типу. Автореферат дисертації к.х.н. Київ, 2006. - 20с]

Дані комплексні сполуки запропоновані як можливі низькомолекулярні синтетичні моделі мідьмісних ферментів.

Запропонована також можливість застосування вищезазначених комплексних сполук Cu (III) в каталізі.

Однак, нами не знайдено застосування комплексних сполук Cu (III) як модифікуючих домішок до ароматичних поліамідів.

Найбільш близьким за технічною суттю і результатом, що досягається, до винаходу є модифікуюча домішка до поліамідів, в якості якої використовують полівініловий спирт. [Патент США №3781381, Антифрикционное покрытие / Заявл.1973, НКІ 260 - 45.75]. (прототип).

До недоліків цієї композиції, в складі якої використовується домішка -прототип, є високий коефіцієнт тертя.

Відома антифрикційна композиція на основі поліаміду і фторвмісного полімеру. В якості фторвмісного полімеру до складу композиції вводять фторопласт-40 в кількості до 10%. Дана композиція може використовуватися як антифрикційне покриття [Родин Ю.А. Безызносность деталей машин при трении. Л.: Машиностроение, 1989. С.59].

Недоліком цієї антифрикційної композиції є низька стійкість до стирання при високих навантаженнях і високий коефіцієнт тертя.

Відома полімерна композиція, яка включає поліаміди і модифікуючу домішку, в якості якої використовують N,N' - біс(мід) ненасичених дікарбонових кислот в кількості 0,5-2,0мас.% [А.С. СССР №611443 МКІ⁴ С08L77/00. Полимерная композиция/ А.И. Воложин, А.П. Солнцев, Л.Л. Миронович, О.Р. Юркевич, Н.М. Климашевич; Заявл. 10.06.75, опубл. 30.06.85, Б.И. №24].

Недоліком відомої полімерної композиції на основі поліаміда є низька зносостійкість та високий коефіцієнт тертя.

Відома антифрикційна полімерна композиція, яка містить дрібнодисперсний поліамід, поліети-

лен, антифрикційну домішку та пентапласт [А.С. СССР №539923 МКІ³ С08L77/00. Антифрикционная полимерная композиция/Л.И.Белогоуб, А.Н.Истерин, Л.Л. Миронович, О.Р. Юркевич; Заявл.08.08.75, опубл. 25.12.76. Б.И. №47].

Недоліком цієї полімерної композиції є високий коефіцієнт тертя.

Найбільш близьким за технічною суттю і результатом, що досягається, до винаходу, є антифрикційне покриття, яке містить, мас. %: поліамід - 69,50 - 94,49; поліетилен - 5,00 - 20,00;

модифікуючу домішку (полівініловий спирт) - 0,01 — 0,50; антифрикційну домішку - 0,50 - 5,00.

[Патент ВУ 4726, МКІ⁶ С08L77/00. Состав для антифрикционного покрытия/ О.Р. Юркевич, Л.В. Заборская, В.А. Пашинская, И.Л. Конаев (Бел.); № а 19980012; Заявл. 01.06.1998, опубл. 30.09.2002]. (прототип).

До недоліків прототипу відноситься те, що дане антифрикційне покриття має високий коефіцієнт тертя, низьку мікротвердість та зносостійкість.

В основу винаходу поставлене завдання отримання антифрикційного покриття з низьким коефіцієнтом тертя, високим значенням зносостійкості та мікротвердості шляхом введення нової модифікуючої домішки, яка реалізує в вузлах тертя ефект вибіркового переносу.

Поставлене завдання досягається використанням як модифікуючої домішки до ароматичних поліамідів змішанолігандних комплексних сполук міді (III) з ариламидами бензімідазол-2-тіокарбонкової кислоти загальної формули (1).

Використання сполук формули (1) в якості модифікуючих домішок невідомо.

Синтез вихідних ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонкової кислоти описаний в [Панасюк А.Г., Ранский А.П. Синтез N-алкил- и N-арилбензимидазол-2-карботиоамидов// Вопросы химии и хим.технологии.-1999.-№3.-С. 21-22].

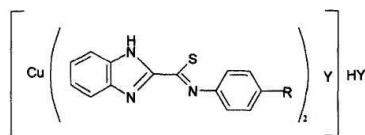
Склад отриманих комплексних сполук довели елементним аналізом, результати якого наведені в табл.1.

Наводимо методики отримання даних речовин.

Синтез гідроперхлорату {перхлоратобіс[бензімідазол-И-4-бромфеніл-карбо-тіоамідато] міді (III)}. До розчину 3,30г бензімідазол-2-№-(4-бромфеніл)карботіоаміду в 80мл гарячого б'в 2-пропанолу додають розчин 1,40г Си(СІСН₂СОО)2·2Н₂О в 20мл б'в метанолу, перемішують протягом 5хв, після чого додають 5,8мл 69% НСІО₄. Реакційну масу витримують при слабкому кипінні на повітрі протягом 7,0 год., охолоджують до кімнатної температури. Кристалічний осад чорного кольору відфільтровують, промивають водою (3х3мл), висушують на повітрі. Вихід 1,50г (32%). Т_{вих} = 225°С.

Інші комплекси міді (III) отримані аналогічним чином. Фізико-хімічні властивості всіх отриманих речовин наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості комплексних сполук міді (III) загальної формули



R	Y	T _{пл} , °C	Колір комплексу	Вихід, %	Знайдено, %			Брутто-формула	Обчислено, %		
					N	S	Cu		N	S	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H	ClO ₄	195 виб.	чорний	66,0	11,25	8,07	8,64	C ₂₈ H ₂₁ Cl ₂ N ₆ O ₈ S ₂ Cu	10,9 4	8,35	8,27
4-Br	ClO ₄	225 виб.	Чорний	32,0	9,41	7,18	6,42	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ Cl ₂ N ₆ O ₈ S ₂ Cu	9,08	6,93	6,86
4-CH ₃ O	Cl		Темно-зелений	36,0	12,42	8,75	9,35	C ₃₀ H ₂₅ Cl ₂ N ₆ O ₂ S ₂ Cu	12,0 0	9,16	9,08
H	Cl	> 200	Чорний		13,50	9,65	9,44	C ₂₈ H ₂₁ Cl ₂ N ₆ S ₂ Cu	13,1 3	10,0 2	9,93

Будову отриманих комплексів міді (III) доводили методом 14-спектроскопії. В спектрах речовин ідентифіковані середньоінтенсивні смуги поглинання ν (NH) бензімідазольного фрагменту в області 3155-3055см⁻¹.

Коливання тіоамідної групи —C(=S)N= нами інтерпретовані аналогічно даним роботи [Jensen K.A., Nielsen P.H. Infrared spectra of thioamides and selenoamides / Acta Chem.Scand. - 1966. - V.20. - P. 597-629].

Зокрема, нами ідентифіковані сильно інтенсивні смуги в області 1595-1390см⁻¹ (смуга «В»), середньоінтенсивні або інтенсивні коливання в області 1325-1150см⁻¹ (смуга «D»), середньоінтенсивні коливання в області 980-750см⁻¹ (смуга «E»). В спектрах сполук є також середньоінтенсивні коливання ν (C=N) бензімідазольного фрагменту (1680-1625см⁻¹).

В спектрах комплексів на основі и-анізидиду бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти є інтенсивні валентні коливання ν_{as} (1260см⁻¹) та ν_s (1095см⁻¹) групи Ar-O-CH₃.

В спектрах хлорнокислих комплексів присутні сильноінтенсивні смуги поглинань в діапазоні 1140-1010см⁻¹, які відповідають ClO₄ - аніону.

В спектрі комплексу на основі и-броманілідного ліганду присутня інтенсивна смуга (620см⁻¹), яка відповідає ν (C-Br).

Нами були досліджені отримані комплекси Cu (III) методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Спектри ЕПР комплексів при 298К та 77К мають форму асиметричної лінії. Така форма спектрів є підтвердженням діамагнітних властивостей сполук Cu (III), що відповідає теоретичним уявленням.

Також поставлене завдання вирішується тим, що в відомому складі для антифрикційного покриття на основі ароматичного поліаміду, який містить графіт та модифікуючу домішку, згідно винаходу, в якості модифікуючої домішки він вміщує

змішанолігандні комплексні сполуки міді (III) з ариламидами бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти загальної формули (1), при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Графіт 5,00-20,00

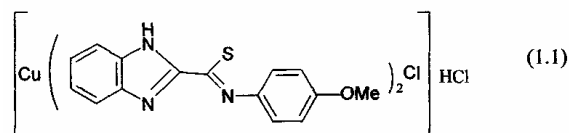
Модифікуюча домішка 0,75-1,50

Ароматичний поліамід решта

Мідь, що входить до складу змішанолігандних комплексних сполук міді (III) з ариламидами бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти загальної формули (1), у процесі роботи в режимі зі змащенням переходить в мастило і створює на поверхні контртіла сервовітну плівку, що реалізує, в свою чергу, ефект вибіркового переносу.

Наводимо приклади конкретного виконання винаходу.

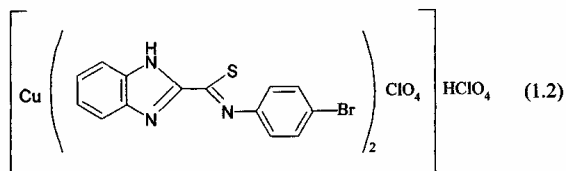
Приклад №1. Антифрикційне покриття готують наступним чином: у високополярний розчинник, наприклад, диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фенілон у кількості 1,335г (89,00%мас.), антифрикційну домішку - 0,150г (10,00%мас.), модифікуючу домішку - 0,015г (1,00%мас.), (дослід №3, табл.2). В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (III), формули (1.1):



Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі 377...383К.

Приклад №2. Антифрикційне покриття готують наступним чином: у високополярний розчинник, наприклад, диметилформамід, вводять послідовно

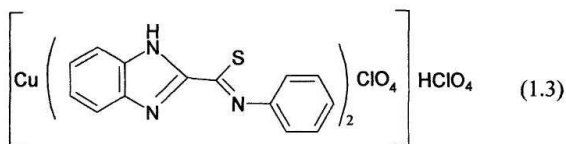
ароматичний поліамід фенілон у кількості 1,335г (89,00% мас.), антифрикційну домішку – 0,150г (10,00% мас.) , модифікуючу домішку -0,015г (1,00% мас), (дослід № 6, табл. 2). В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (III), формули (1.2):



Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі 377...383К.

Приклад №3. У високополярний розчинник, наприклад диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фенілон у кількості 1,475г (88,50% мас), антифрикційну добавку - 0,167г (10,00% мас), модифікуючу добавку формули (1.1) - 0,025г (1,50% мас) (дослід №4, табл. 2). Подальше формування покриття проводять за методикою, вказаною в прикладі №2.

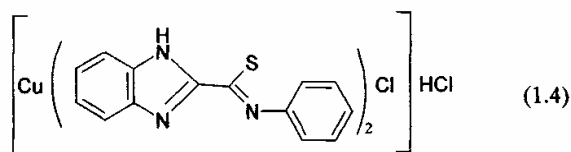
Приклад №4. Антифрикційне покриття готують наступним чином: у високополярний розчинник, наприклад, диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фенілон у кількості 1,335г (89,00% мас), антифрикційну домішку - 0,150г (10,00% мас) , модифікуючу домішку -0,015г (1,00%мас.), (дослід №9, табл.2). В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (III), формули (1.3):



Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі 377...383К.

Антифрикційні властивості покриттів вимірюють за схемою «диск-колодка» на машині тертя СМТ-2010, на швидкості ковзання 0,6м/с.

Приклад №5. Антифрикційне покриття готують наступним чином: у високополярний розчинник, наприклад, диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фенілон у кількості 1,335г (89,00%мас.), антифрикційну домішку - 0,150г (10,00% мас.), модифікуючу домішку -0,015г (1,00%мас.), (дослід №11, табл.2). В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (III), формули (1.3):



Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі 377...383К.

Антифрикційні властивості покриттів вимірюють за схемою «диск-колодка» на машині тертя СМТ-2010, на швидкості ковзання 0,6м/с.

Результати вимірювань всіх дослідів наведені в табл. №3.

В таблиці 3 наведеш дані про зносостійкість та мікротвердість окремих антифрикційних покриттів в порівнянні з покриттям-100%-вим фенілоном.

Таблиця 2

Склад для антифрикційного покриття

№ досліду	Компоненти антифрикційного покриття, мас. %		
	Модифікуюча домішка	Фенілон	Графіт
1	ПВС	0,5	69,5*
2	Домішка форм.1.1	0,75	89,25
3	Домішка форм.1.1	1,00	89,00
4	Домішка форм.1.1	1,50	88,50
5	Домішка форм.1.2	0,75	89,25
6	Домішка форм.1.2	1,00	89,00
7	Домішка форм.1.2	1,50	89,50

Таблиця 2

Склад для антифрикційного покриття

8	Домішка форм. 1.3	0,75	89,25	10,0
9	Домішка форм. 1.3	1,00	89,00	10,0
10	Домішка форм. 1.4	0,75	89,25	10,0
11	Домішка форм. 1.4	1,00	89,00	10,0

*- в якості ароматичного поліаміду використан ПА-6, інші компоненти складають 25,0%.

Таблиця 3

Коефіцієнт тертя антифрикційних покриттів, отриманих у відповідності до прикладів №1-11

№ дослідів	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Коефіцієнт тертя	0,056	0,060	0,049	0,070	0,051	0,049	0,060	0,088	0,051	0,058	0,050

Таблиця 4

Значення зносостійкості та мікротвердості окремих антифрикційних покриттів.

№ дослідів	1	3	6	9	11
Зносостійкість, г/км	0,0100	0,0048	0,0078	0,0071	0,0054
Мікротвердість, МПа	130	230	225	204	220

Аналіз наведених в таблиці даних показує наступне. Оптимальні властивості (коефіцієнт тертя на 13% менше, ніж у прототипу), має антифрикційне покриття, отримане в досліді №3 і 6. При введенні до складу модифікуючої домішки в кількості вище за оптимальне значення (дослід №4, 7), виникає підвищення крихкості і зменшення зносостійкості покриття в наслідок зменшення внутрішньої міцності зв'язків між структурними складовими покриття на основі графіту та фенілону.

У випадку, коли концентрація модифікуючої домішки вище за 1% (дослід №4, 7), коефіцієнт тертя має тенденцію до збільшення. Причиною цього є утворення відмінного від прототипу об'ємного направлення шару покриття.

Таким чином, наведені дані показують про наступні переваги заявляємих змішанолігандних комплексних сполук міді (III) з ариламидами бензімідазол-2-тіокарбоненової кислоти в якості компонента антифрикційного покриття перед прототипом:

1. Коефіцієнт тертя запропонованого покриття на 13% менше, ніж у прототипу.

2. Запропонована композиція відрізняється також підвищеною зносостійкістю і твердістю. Найкраще значення зносостійкості підвищуються в 2,1 рази, а твердість підвищується в 1,8 рази.

3. Технологія отримання запропонованого антифрикційного покриття традиційна для покриттів на основі поліамідів, що дозволяє використовувати типові обладнання, і не потребує суттєвих змін технологічного процесу.

Запропонована композиція рекомендується до використання у вузлах тертя для забезпечення достатньої робочої здатності при відносно високих

температурах і питомих навантаженнях при терті зі змащенням.