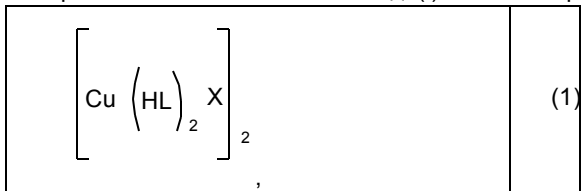
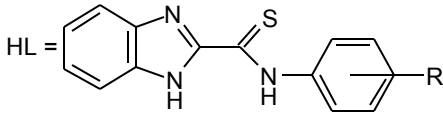


Винахід стосується області координаційної хімії, зокрема, комплексних сполук ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти з солями міді (I) загальної формули:



де



R = H; 2-OCH₃, 4-Br

X = Cl, Br.

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 (I) з гетероциклічними тіоамідами, зокрема, ди-μ-хлоро-біс[N-(піридин-2-іл)бензолкарботіоамід-S,N'] димідь (I) та біс[N-(піридин-2-іл)бензолкарботіоамід-S,N'] мідь (I) хлорид [Fuller M.W., Costanzo V., Murray K.S., Black D.St.C., Hambley T.W., Snow M.R. Copper thioamide complex. Syntheses and structures of di-μ-chloro-bis-[N-(pyridin-2-yl)benzenecarbothioamide-S,N']dicopper (I) and of bis [N-(pyridin-2-yl)benzenecarbothioamide-S,N']copper(I) chloride, complexes containing tetrahedrally coordinated copper centers// Austral.J.Chem.-1985.-V.38, № 6.-P.865-878.]

Дані комплексні сполуки запропоновані в якості низькомолекулярних структурних аналогів мідьмістних Red-Ox ензимів, зокрема, т.з. "блакитних протеїнів" (пластоціаніну, азурину та ін.).

Однак, нами не знайдено застосування комплексних сполук Cu (I) 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, НКИ 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 фторвмістного полімеру (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' - бісідд ненасичених дікарбонних кислот в кількості 0,5 - 2,0 мас.% [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, поліетилен, антифрикційну домішку та пентапласт[А.С. СССР №539923 МКІ³ С08L77/00. Антифрикционная полимерная композиция/Л.И.Белогуб, 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 комплексних сполук ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти з солями міді (I) загальної формули (1).

Вище зазначені комплекси - раніше не описані речовини. Вперше речовини синтезовані на кафедрі органічної хімії УДХТУ.

Синтез вихідних ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти описаний в [Панасюк А.Г., Ранский А.П.

Синтез N-алкил- и N-арилбензимидазол-2-карботіоамидов //Вопросы химии и хим.технологии.-1999.-№3.-С. 21-22.].

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

Наводимо методики отримання даних речовин.

Синтез хлоро-біс-[бензімідазол-2-N-(2-метоксифеніл)карботіоамід]-міді(І), (1.3). До розчину 1,42г бензімідазол-2-N-(2-метоксифеніл)карботіоаміду в 100мл гарячого 2-пропанолу додають 0,25г Cu_2Cl_2 . Реакційну суміш перемішують при $t=30-40^\circ\text{C}$ протягом 6 год, охолоджують до кімнатної температури. Бордовий осад відфільтровують, промивають теплим 2-пропанолом (2x10мл), висушують при $t<100^\circ\text{C}$. Вихід 1,38г (83%). Фізико-хімічні властивості отриманої сполуки (1.3) наведені в табл. 1.

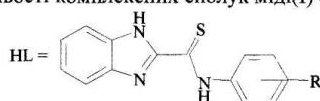
Синтез бромо-біс-[бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоамід]-міді(І), (1.6). До розчину 1,33г бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоаміду в 50мл гарячого 2-пропанолу додають 0,29г Cu_2Br_2 . Реакційну суміш перемішують при $t=40-50^\circ\text{C}$ протягом 5год, охолоджують до кімнатної температури. Коричневий осад відфільтровують, промивають теплим 2-пропанолом (3x5мл), висушують при $t<90-100^\circ\text{C}$. Вихід 1,57г (97%). Фізико-хімічні властивості отриманої сполуки (1.6) наведені в табл. 1.

Аналогічним чином отримують решту комплексів міді(І) складу $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}]_2$, фізико-хімічні властивості яких наведені в табл. 1

Будова отриманих сполук доведена методом ІЧ-спектроскопії. В спектрах сполук ідентифіковані інтенсивні смуги поглинання ν_s (NH) тіоамідної групи в діапазоні 3420-3300 cm^{-1} , а також аналогічні смуги бензімідазольного фрагменту в діапазоні 3185-3060 cm^{-1} . Змішановалентні коливання тіоамідної групи -C(=S)-N= в ІЧ-спектрах комплексів інтерпретовані на підставі даних робіт [Jensen K.A., Nielsen P.H. Infrared spectra of thioamides and selenoamides//Acta Chem. Scand. -1966. - V.20, №3. -P.597-629; Ранский А.П. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидами: Дисс. докт. хим. наук: 02.00.01 - Днепропетровск, 2003. - 327 с] Зокрема, в спектрах

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості комплексних сполук міді(І) складу $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}]_2$, де



Шифр сполук и	R	X	Колір комплексу	Вихід, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Знайдено, %			Брутто-формула	Обчислено, %		
						N	S	Cu		N	S	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1.1	H	Cl	Коричневий	92,0	213-214 <i>розкл.</i>	13,41	10,97	10,05	$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	13,90	10,61	10,51
1.2	H	Br	Коричневий	90,0	240-244 <i>розкл.</i>	13,40	9,39	9,53	$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	12,95	9,88	9,79
1.3	2- CH_3O	Cl	Червоно-коричневий	83,0	198-206 <i>розкл.</i>	12,20	10,05	9,70	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}_2$	12,62	9,63	9,55
1.4	2- CH_3O	Br	Бордовий	90,0	214-218	11,41	8,76	9,19	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}_2$	11,85	9,04	8,96
1.5	4-Br	Cl	Темно-коричневий	93,0	234-237 <i>(з розкл.)</i>	10,71	8,05	8,77	$\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	11,02	8,41	8,33
1.6	4-Br	Br	Коричневий	97,0	226-230 <i>(з розкл.)</i>	10,85	8,20	7,35	$\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Br}_6\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	10,41	7,95	7,88

сполук є сильноінтенсивні коливання в діапазоні 1600-1385 cm^{-1} (смуга В), середньо- та сильноінтенсивні коливання в діапазоні 1320-1120 cm^{-1} (смуга D) та середньоінтенсивні коливання в діапазоні 965-745 cm^{-1} (смуга E). Ідентифіковані також коливання середньої інтенсивності ν (C=N) бензімідазольного фрагменту (1670-1610 cm^{-1}) та середньоінтенсивні коливання ν (C=C) ароматичного фрагменту (1465-1440 cm^{-1}). В спектрах сполук 1.3, 1.4 є також сильно інтенсивні смуги (1250-1255 cm^{-1}) та слабо інтенсивні смуги (1090-1077 cm^{-1}), які віднесені відповідно до $\nu_{ас}$ та ν_c коливань фрагменту $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3$ заміщеної тіоамідної групи.

Комплексні сполуки ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти з солями міді (1) загальної формули (1), що заявляються, є кристалічними речовинами від коричневого до червоно-коричневого кольору, нерозчинні у воді, малорозчинні в органічних розчинниках.

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

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 комплексні сполуки ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти з солями міді (1) формули (1), при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Модифікуюча домішка 0,75-1,50

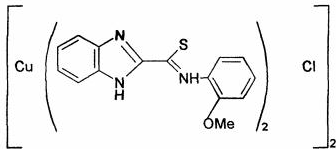
Графіт 5,00-20,00

Ароматичний поліамід решта

Мідь, що входить до складу комплексних сполук ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти з солями міді (1) загальної формули (1), у процесі роботи в режимі зі змащенням переходить в мастило і створює на поверхні контртіла сервовидну 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.) (приклад №3, табл.2).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (1), 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...383 К.

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

Результати вимірювань наведені в табл. 3.

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

При введенні до складу модифікуючої домішки в кількості вище оптимального (приклад 4,7, табл.2) підвищується крижкість антифрикційного покриття.

В таблиці 4 наведені дані про зносостійкість та мікротвердість окремих антифрикційних покриттів в порівнянні з покриттям - 100% -вим фенілоном.

Таблиця 2

Склад для антифрикційного покриття

№ прикладу	Компоненти антифрикційного покриття, мас. %		
	Модифікуюча домішка	Фенілон	Графіт
1	ПВС	0,5	69,5*
2	Домішка форм. 1.3	0,75	89,25
3	Домішка форм. 1.3	1,00	89,00
4	Домішка форм. 1.3	1,50	88,50

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

Таблиця 3

Коефіцієнт тертя антифрикційних покриттів, отриманих у відповідності до прикладів №1-4

№ прикладу	1	2	3	4
Коефіцієнт тертя	0,056	0,056	0,047	0,071

Таблиця 4

Значення зносостійкості та мікротвердості окремих антифрикційних покриттів

№ прикладу	1	2	3	4
Зносостійкість, г/км	0,0100	0,0057	0,0045	0,0074
Мікротвердість, МПа	130	227	230	225

Аналіз наведених в таблиці даних показує наступне. Оптимальні властивості (коефіцієнт тертя на 16 % менше, ніж у прототипу), має антифрикційне покриття, отримане в прикладі №3. При введенні до складу модифікуючої домішки в кількості вище за оптимальне значення (приклад № 4), виникає підвищення крижкості і зменшення зносостійкості покриття завдяки зменшенню внутрішньої міцності зв'язків між структурними складовими покриття на основі графіту та фенілону.

У випадку, коли концентрація модифікуючої домішки вище за 1 % (приклад №4), 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 комплексних сполук міді (1) перед прототипом:

1. Коефіцієнт тертя запропонованого покриття на 16% менше, ніж у покриття — прототипу.
2. Запропонована композиція відрізняється також підвищеною зносостійкістю і твердістю. Значення зносостійкості підвищується в 2,2 рази, а твердість підвищується в 1,76 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.