



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81533 (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 ВІНАХІД

(54) КОМПЛЕКСНА СПОЛУКА МІДІ (II) НА ОСНОВІ N-АЛКІЛ- АБО N-АРИЛАМІДУ БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА СКЛАД ДЛЯ АНТИФРИКЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ

1

2

(21) a200603035

(22) 21.03.2006

(24) 10.01.2008

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

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-  
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA

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

Панасюк А.Г., Ранский А.П. Химия тиаамидов. Сообщение VII. Взаимодействие трихлорацетата меди (II) с ариламидами бензимидазол-2-тиокарбонной кислоты // Вопр. химии и хим. технологии. - 2005. - №4. - С.200-201.

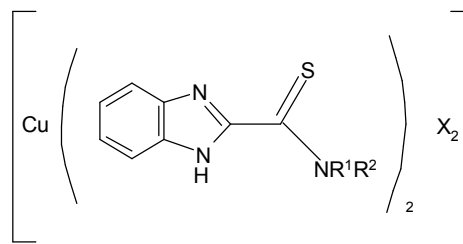
Панасюк О.Г., Ранський А.П., Шибітченко Л.Н., Заведено Є.А. Комплексні сполуки Cu(HL)X<sub>2</sub> на основі солей міді (II) та ариламідів бензимидазол-2-тіокарбонної кислоти // Вопр. химии и хим. технологии. - 1999. - №4. - С.14-19.

SU 1553544 A1, 30.03.1990

US 3781381 A, 25.12.1973

BY 4726 C1, 30.09.2002

(57) 1. Комплексна сполука міді (II) на основі N-алкіл- або N-ариламіду бензимидазол-2-тіокарбонної кислоти загальної формули:



де R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, X = CCl<sub>3</sub>COO; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, X = CF<sub>3</sub>COO; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, X = CBr<sub>3</sub>COO; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, X = F; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Br; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = CBr<sub>3</sub>COO; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = F; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Cl; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Br; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = CF<sub>3</sub>COO; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = CBr<sub>3</sub>COO; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = ClO<sub>4</sub>; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = F; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Cl; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Br; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = CF<sub>3</sub>COO; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = CBr<sub>3</sub>COO; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = ClO<sub>4</sub>; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = BF<sub>4</sub>; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = F; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Cl; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Br; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = CBr<sub>3</sub>COO,

як модифікуюча домішка до ароматичних поліамідів.

2. Склад для антифрикційного покриття на основі ароматичного поліаміду, що містить графіт та модифікуючу домішку, який відрізняється тим, що як модифікуючу домішку він містить комплексну сполуку міді (II) на основі N-алкіл- або N-ариламіду бензимидазол-2-тіокарбонної кислоти

(19) UA (11) 81533 (13) C2

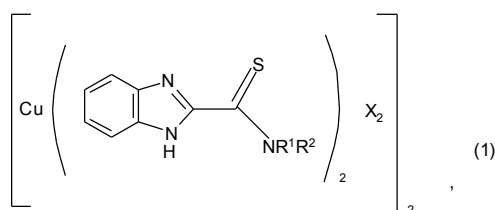
формули (1) при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

графіт	5,00-20,00
комплексна сполука міді (II) на основі N-алкіл- або N-ариламідів	0,75-1,50

бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти загальної формули (1) ароматичний поліамід

решта.

Винахід стосується області координаційної хімії, зокрема комплексних сполук міді (II) на основі N - алкіл-, N - ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонної кислот загальної формули:



де  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $X = CCl_3COO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $X = CF_3COO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $X = CBr_3COO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $X = F$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $X = Br$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $X = CBr_3COO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $X = F$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $X = Cl$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $X = Br$ ;  $R^2 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $X = CF_3COO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $X = CBr_3COO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $X = ClO_4$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $X = F$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $X = Cl$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $X = Br$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $X = CF_3COO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $X = CClCOO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $X = CBr_3COO$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-BrC_6H_4$ ,  $X = Cl_4$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-BrC_6H_4$ ,  $X = BF_4$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-BrC_6H_4$ ,  $X = F$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-BrC_6H_4$ ,  $X = Cl$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-BrC_6H_4$ ,  $X = Br$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-BrC_6H_4$ ,  $X = CBr_3COO$ , в якості модифікуючої домішки до ароматичних поліамідів, та складу для антифрикційного покриття. Заявляємо покриття використовується у вузлах тертя і забезпечує достатню робочу здатність при відносно високих температурах і питомим навантаженням при терті зі змащенням.

Відомі деякі комплексні сполуки міді (II) ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонної та галогенвмістних кислот складу  $[Cu(HL)_2X_2]_2$ , де  $X = CF_3COO$ ,  $CCl_3COO$ ,  $ClO_4$ ,  $F$  [Панасюк А.Г., Райский А. П., Химия тиоамидов. Сообщение VIII. Смешаннолигандные комплексы меди (II) ариламидов бензимидазол-2-тиокарбонной и галогенсодержащих кислот как присадки к смазочным маслам// Вопросы химии и хим.технологии.-2005. -№5.-С.42 - 45.]. Дані сполуки запропоновані як присадні матеріали до індустриальної оливи, 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 модифікуюча домішка - прототип, є високий коефіцієнт тертя.

Відома антифрикційна композиція на основі поліаміду і фторвмістного полімеру. В якості фторвмістного 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' - бісідд ненасичених дікарбонних кислот в кількості 0,5-2,0 мас. % [А.С. СССР №611443 МКІ<sup>4</sup> 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 поліаміду є низька зносостійкість та високий коефіцієнт тертя.

Відома антифрикційна полімерна композиція, яка містить дрібнодисперсний поліамід, поліетилен, антифрикційну домішку та пентапласт [А.С. СССР №539923, МКІ<sup>3</sup> С08L77/00. Антифрикционная полимерная композиция/Л.И.Белогуб, А.Н.Истерин, Л.Л. Миронович, О.Р. Юркевич; Заявл.08.08.75, опубл. 25.12.80, Б.И. №47].

Найбільш близьким за технічною суттю і результатом, що досягається, до заявляемого 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 BY 4726, МКІ<sup>6</sup> 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. Винаходу поставлено 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 міді (II) на

основи N - алкіл-, N - ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти загальної формули (1).

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

Наводимо приклади синтезу комплексів.

Синтез дитрихлорацетато біс-[бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоамід] міді (II).

До розчину 1,1г 90%-го бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоаміду в 100мл 95% етанолу, підкисленого 6,0г  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , додали розчин 1,2г  $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 10мл того же розчинника. Реакційну суміш витримали 5год, осад відфільтрували. Фільтрат розводили надлишком води та витримали при кімнатній температурі 10хв. Осад відфільтрували, промили водою кількаразово, висушували на повітрі. Вихід 0,4г (24%) синтез дитрихлорацетато біс-[бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоамід] міді (II).

До розчину 0,8г 94% бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоаміду в 30мл 2-пропанолу, підкисленого 0,5мл 69%  $\text{HClO}_4$ , додали при перемішуванні розчин 0,5г  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 10мл 2-пропанолу. Суміш витримали ще 5-10хв. Осад зелено-коричневого кольору, що утворився, відфільтрували, промили 2-пропанолом (3-5мл), висушили на повітрі. Вихід 1,0г (95%).

Синтез дихлоро біс-[бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоамід] міді (II).

До розчину 0,4г 90%-го бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоаміду в 25мл гарячого 2-

пропанолу додали 0,5г дихлоро ібензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоамід] міді (II). Реакційну суміш перемішували при нагрівні протягом 5год. Осад зеленувато-коричневого кольору відфільтрували, промили спиртом, висушували при  $t < 100^\circ\text{C}$  на повітрі до постійної маси. Вихід 0,8г (93%).

Синтез дифторо біс-[бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоамід] міді (II).

До розчину 1,0г 92%-го п-анізидиду бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти в 100мл 99% метанолу додавали 0,2г  $\text{CuFe}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реакційну масу витримували при перемішуванні та нагріванні до закінчення процесу комплексоутворення. Осад, що утворився, відфільтрували, сушили при  $t < 100^\circ\text{C}$ . Вихід 1,0г (93%) синтез дитрифторацетато біс-[бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоамід] міді (II).

До розчину 1,0г 4-метоксіаніліду бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти в 100мл гарячого 98,5% 2-пропанолу додали 0,5мл  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . До утвореного розчину прикапали розчин 0,6г  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 5мл 98,5% 2-пропанолу. Реакційну масу витримали кілька годин, осад відфільтрували. Фільтрат розбавили надлишком води. Осад продукт реакції, що випав, відфільтрували, промили водою, висушили. Вихід 0,4г (26,5%).

Інші комплексні сполуки отримували аналогічно. Склад отриманих сполук доводили елементним аналізом. Дані аналізу на S, N та Cu, а також деякі фізико-хімічні характеристики отриманих комплексних сполук наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості деяких синтезованих комплексних сполук формули (1)

R	R	X	Колір комплексу	$T_{\text{пл}}, \text{C}$	Брутто-формула	N	S	Cu	Вихід продукту, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Cl	Зелений	>200	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>12,34</u> 12,56	<u>9,15</u> 9,58	<u>9,92</u> 9,50	85
H	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	Cl	Коричнево-зелений	>200	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>11,30</u> 11,99	<u>9,54</u> 9,15	<u>9,61</u> 9,06	80
H	$\text{C}_6\text{H}_5$	Br	Зеленуватий	222-225	$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{Br}_4\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>11,20</u> 11,51	<u>9,03</u> 8,78	<u>8,34</u> 8,70	80
H	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	Br	Коричнюватий	>220 з розкл	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Br}_4\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>10,08</u> 10,64	<u>7,75</u> 8,12	<u>8,47</u> 8,04	83
H	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	F	Коричнюватий	199-202 (з розкл.)	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{F}_4\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>13,70</u> 13,21	<u>10,52</u> 10,08	<u>9,61</u> 9,99	84
H	4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$	Cl	Сіро-зелений	>250 розкл.	$\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>10,03</u> 10,52	<u>7,61</u> 8,03	<u>8,39</u> 7,95	93
H	4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$	$\text{ClO}_4$	Зеленувато-коричневий	237-239 (з розкл.)	$\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>9,28</u> 9,07	<u>6,44</u> 6,92	<u>7,21</u> 6,86	95
H	4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$	$\text{BF}_4$	Зеленувато-коричневий	232-236 (з розкл.)	$\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{BF}_4\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>9,05</u> 9,32	<u>6,73</u> 7,11	<u>7,69</u> 7,05	91
H	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{CCl}_3\text{COO}$	Коричневий	>230 (з розкл.)	$\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>8,47</u> 8,80	<u>6,98</u> 6,72	<u>6,51</u> 6,65	24
H	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{CF}_3\text{COO}$	Коричневий	>215-220 (з розкл.)	$\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{F}_2\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>9,32</u> 9,81	<u>7,82</u> 7,49	<u>7,91</u> 7,42	27
H	$\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{COO}$	Коричневий	254-256 (з розкл.)	$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>12,05</u> 12,50	<u>9,10</u> 9,54	<u>9,87</u> 9,45	55
H	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	F	Коричневий	>200	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{F}_4\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}_2$	<u>12,05</u> 12,58	<u>9,32</u> 9,60	<u>9,89</u> 9,51	93

Будову отриманих комплексів міді (II) доводили методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри

отриманих комплексних сполук наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

ІЧ – спектри деяких з отриманих комплексних сполук загальної формули (1),  $\text{cm}^{-1}$

Комплекс			$\nu(\text{NH})$ , $\text{cm}^{-1}$		Змішані коливання $-\text{C}(=\text{S})\text{N}-$ групи, $\text{cm}^{-1}$			$\nu(\text{C}=\text{N})$ гетероцикл. фрагм., $\text{cm}^{-1}$	Інші коливання, $\text{cm}^{-1}$
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Тіоамідної групи	Гетероцикл. фрагм.	Смуга «В»	Смуга «D»	Смуга «Е»		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	3410сл 3250 ср	3060ср 3920с	1592ср 1555ср 1450ср 1385с	1305ср 1245сл 1145ср 1090сл	965с 765ср 745с	1620сл	
H	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	3320ср	3070- 3050 пл,ср 3140ср	1600с 1565ср 1510с 1420с	1320ср 1305ср 1177с 1150ср	970с 765ср 750с	1625ср	1260с $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{O}-\text{Ar})$ 1035ср $\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{O}-\text{Ar})$
H	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	3360сл 3150ср	3065ср	1590ср 1550ср 1487с 1390ср	1320ср 1280ср 1190сл 1150ср	968с 830ср 740с	1620сл	$\nu(\text{C}-\text{Br})$
H	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub>	3310с 3220с	3160с 3075с	1585ср 1550ср 1485с 1425с	1325ср 1280ср 1180сл 1157сл	970ср 810сл 740с	1610ср	1130- 1080пл, с $\nu(\text{ClO}_4)$

В спектрах речовин ідентифіковані сильно- та середньоінтенсивні смуги поглинання  $\nu(\text{NH})$  тіоамідної групи в діапазоні 3410-3220  $\text{cm}^{-1}$  та  $\nu(\text{NH})$  бензімідазольного фрагменту в області 3150-3050  $\text{cm}^{-1}$ . Коливання тіоамідної групи  $-\text{C}(=\text{S})\text{N}-$  нами інтерпретовані аналогічно даним роботи [Jensen K.A., Mefsen P.H. Infrared spectra of thioamides and seienoamides / Acta Chem.Scand. - 1966. - Y.20. -P. 597-629].

Зокрема, нами ідентифіковані сильно- та середньоінтенсивні смуги в області 1600-1385  $\text{cm}^{-1}$  (смуга «В»), середньоінтенсивні або інтенсивні коливання в області 1325-1150  $\text{cm}^{-1}$  (смуга «D»), середньоінтенсивні коливання в області 970-740  $\text{cm}^{-1}$  (смуга «Е»). В спектрах сполук є також середньоінтенсивні коливання  $\nu(\text{C}=\text{N})$  бензімідазольного фрагменту в області 1625-1610  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах комплексів на основі п-анізидиду бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти є інтенсивні валентні коливання  $\nu_{\text{ас}}$  (1260  $\text{cm}^{-2}$ ) та  $\nu_{\text{с}}$  (1035  $\text{cm}^{-1}$ ) групи Ar-O-CH<sub>3</sub>.

В спектрах хлорноокислих комплексів присутні сильноінтенсивні смуги поглинань в діапазоні 1130-1080  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають ClO<sub>4</sub> - аніону.

В спектрах тригалогенацетатних комплексів є інтенсивна смуга поглинань  $\nu(\text{COO}^-)$  в області 1670-1650  $\text{cm}^{-1}$ . 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 комплексних сполук міді (II) на основі N-алкіл-, N-аріламідів бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти загальної формули (1), при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

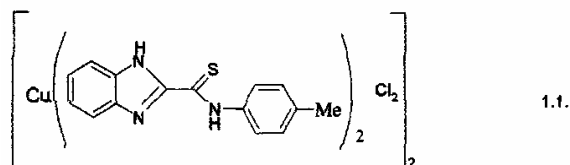
Графіт	5,00-20,00
Модифікуюча домішка	0,75-1,50
Ароматичний поліамід	решта

Мідь, що входить до складу комплексних сполук міді (II) на основі N-алкіл-,N-аріламідів бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти формули (1), у процесі роботи в режимі зі змащенням переходить в мастило і створює на поверхні контртра 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.), (дослід №3, табл.1).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку формули:



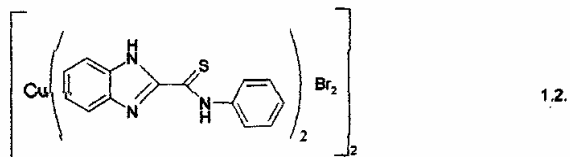
Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі 377... 383.

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

Результати вимірювань наведеш в табл. №2.

Приклад №2. Антифрикційне покриття готують наступним чином: у високополярний розчинник, наприклад, диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фенілон у кількості 1,335г (89,00%мас.), модифікуючу домішку – 0,150г (10,00% ас.), модифікуючу домішку - 0,015г (1,00%мас.), (дослід №6, табл.3).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку формули:

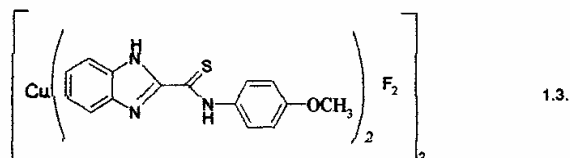


Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі 377...383К.

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

Приклад №3. Антифрикційне покриття готують наступним чином: у високополярний розчинник, наприклад, диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фешлон у кількості 1,335г (89,00% мас), антифрикційну домішку - 0,150г (10,00%мас.), модифікуючу домішку - 0,015г (1,00%мас.), (дослід №8, табл.3).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку формули:

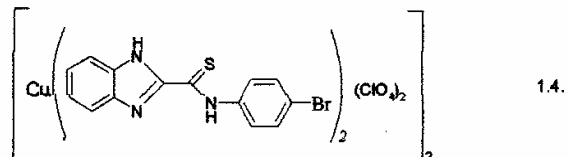


Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі 377...383К.

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

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 №10, табл.3).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку формули:



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

Приклад №5. 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 домішку форм. (1.1.) - 0,025г (1,50% мас.) (дослід №4, табл.1). Подальше формування покриття проводять за методикою, вказаною в прикладі №1.

При введенні до складу модифікуючої домішки в кількості вище оптимального (дослід 4, табл.1) підвищується крихкість антифрикційного покриття.

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

Таблиця 3

№ 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. 1.3.	0,75	89,25
8	Домішка форм. 1.3.	1,00	89,00
9	Домішка форм. 1.4.	0,75	89,25
10	Домішка форм. 1.4.	1,00	89,00

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

Таблиця 4

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

№ досліду	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Коефіцієнт тертя	0,056	0,066	0,050	0,078	0,084	0,052	0,064	0,043	0,074	0,062

Таблиця 5

Значення зносостійкості та мікротвердості окремих антифрикційних покриттів

№ досліду	1	3	6	8	10
Зносостійкість, г/км	0,0100	0,0058	0,0050	0,0049	0,0053
Мікротвердість, МПа	130	214	220	216	218

Аналіз наведених в таблиці даних показує наступне. Оптимальними властивостями (коефіцієнт тертя на 29,9% менше, ніж у прототипу), має антифрикційне покриття, отримане в прикладі №8. При введенні до складу модифікуючої домішки в кількості вище за оптимальне значення (приклад №4), виникає підвищення крихкості 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 суттєво збільшується і стає більше цього показнику для прототипу. Причиною цього є утворення відмінного від прототипу об'ємного направлення шару покриття.

Високий рівень антифрикційних властивостей покриття зберігається при відсутності антифрикційної домішки, але менше, ніж у прототипу. Чином, наведені дані показують про наступні переваги заявляемих комплексних координаційних сполук амідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти з солями міді (ІІ) перед прототипом:

1. Коефіцієнт тертя запропонованого покриття на 29,9% 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 1,7 рази.

3. Технологія отримання пропонуємого антифрикційного покриття традиційна для покриттів на основі поліамідів, що дозволяє використовувати типове 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.