



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 80636

(13) C2

(51) МПК (2006)

C07F 1/00

C08G 79/00

C08L 77/00

C10M 139/00

C10M 141/00

C10M 155/00

C10M 161/00

C08K 13/02

C09D 177/00

C09D 7/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

**(54) ПОЛІМЕРНІ МЕТАЛ-ХЕЛАТИ МІДІ (II) НА ОСНОВІ БІС-ТІОАМІДІВ-ПОХІДНИХ БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА СКЛАД ДЛЯ АНТИФРИКЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ**

1

2

(21) а200603056

(22) 21.03.2006

(24) 10.10.2007

(72) СИТАР ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, UA,  
РАНЬСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, UA,  
ПАНАСЮК ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ, UA,  
СЛОВПНИК ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA  
(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-  
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA

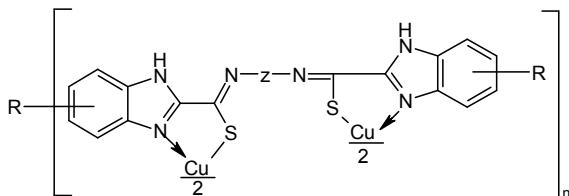
(56) Терентьев А.П. и др. Исследования в ряду  
хелатных полимеров. IV. Полимеры 4,4'-бис(?-  
тиоалкилпиридинамидо)дифенилов с металлами.  
- 1962. - Т.4, №4. - С. 566-570

SU 1553544 A1, 30.03.1990

US 3781381 A, 25.12.1973

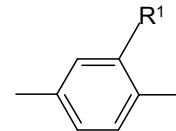
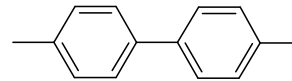
BY 4726 C1, 30.09.2002

(57) 1. Полімерні метал-хелати міді (II) на основі  
біс-тіоамідів - похідних бензімідазол-2-  
тіокарбонкової кислоти загальної формули:



, (1)

де



R=H, 5-(6-)Br;  
R<sup>1</sup>=H, Br; n=25-35,

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 полімерні  
метал-хелати міді (II) на основі біс-тіоамідів -  
похідних бензімідазол-2-тіокарбонкової кислоти  
загальної формули (1) при наступному  
співвідношенні компонентів, мас. %:

графіт 5,0  
полімерні метал-хелати міді (II) на основі біс-тіоамідів - похідних 0,7  
бензімідазол-2-тіокарбонкової кислоти загальної формули (1) 0,7  
ароматичний поліамід 92,6

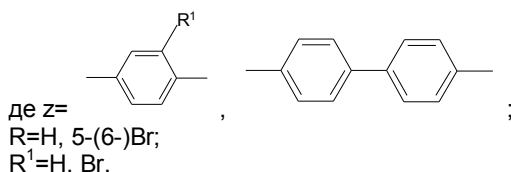
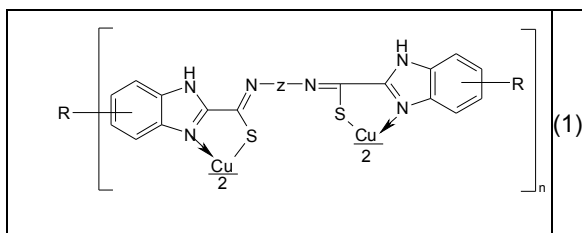
Винахід стосується області координаційної  
хімії, зокрема полімерних метал-хелатів міді (II) на

основі біс-тіоамідів - похідних бензімідазол-2-  
тіокарбонкової кислоти загальної формули (1):

(13) C2

(11) 80636

(19) UA



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 питомих навантаженнях при терті зі змащенням.

Відомі полімерні хелати міді (II) на основі 4,4'-біс(α-тіоалкілпіридинамидо)дифенілов. [Терентьев А.П., Рухадзе Е.Г., Родэ В.В., Панова Г.В. Исследования в ряду хелатаых полимеров. IV. Полимеры 4,4'-бис(α-тіоалкілпіридинамидо)дифенілов с металлами // Высокомолекулярные соединения. - 1962. - Т. 4, №4. - С.566-570].

Дані полімерні метал-хелати міді (II) володіють каталітичною активністю відносно реакції розкладання гідразину.

Відомі полімерні метал-хелати, зокрема, хелати міді (II), цинку та нікелю (II) на основі біс-α-тіохінальдинамідів. [Чупахин О.Н., Пушкарева З.В., Крылов Е.И. Исследование реакций и производных хинаядина. IV. Хелатные полимеры на основе бис-α-тіохінальдинамидов // Вести. АН Казахской ССР. - 1963. - №9. - С.85-91].

Дані полімерні комплекси володіють термостабілізуючими властивостями в полімерних матеріалах.

Найбільш близьким за технічною суттю і результатом, що досягається, до заявляемого 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 модифікуюча домішка - прототип, є високий коефіцієнт тертя.

Відома антифрикційна композиція на основі поліаміду і фторвмісного 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' - біс(імід) ненасичених

дікарбонічних кислот в кількості 0,5-2,0мас.% [А.С. СССР №611443, МКИ<sup>4</sup> C08L 77/00. 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 пентаалласт [А.С. СССР №539923, МКИ<sup>3</sup> C08L 77/00. 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 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 ВУ 4726, МКИ<sup>6</sup> C08L 77/00. Состав для антифрикционного покрытия / О.Р. Юркевич, Л.В. Заборская, В.А. Пашинская, И.Л. Конаев (Бел.); №a19980012; 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 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 полімерних метал-хелатів міді (II) на основі біс-тіоамідів - похідних бензімідазол-2-тіокарбонілової кислоти загальної формули (1).

Наводимо методики отримання даних речовин.

Синтез поліхелату Си (II) на основі 1,4-біс(бензімідазол-2-тіокарбоніл)фенілендіаміну. До розчину 2,25г 95%-ого 1,4-біс(бензімідазол-2-тіокарбоніл)фенілендіаміну в 120мл гарячого ДМФА додавали при перемішуванні дрібнодисперсний Си(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1,0г). Реакційну суміш перемішували при t=90...100°C протягом 30хв, охолоджували до кімнатної температури, після чого розводили 100мл води. Темно-коричневий осад, що утворився, відфільтрували, промивали послідовно спиртом та гарячою водою (4x10 мл), висушували на повітрі при t=90...100°C. Вихід 2,4г (98%).

Синтез поліхелату Си (II) на основі 4,4'-біс[5-(6-)-бромбензімідазол-2-тіотрбоніламіно]дифенілу. До розчину 3,30г 4,4'-біс[5-(6-)-бромбензімідазол-2-тіокарбоніламіно]дифенілу в 100мл гарячого

диметилацетаміду додавали при перемішуванні 1,0г дрібнодисперсного  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реакційну суміш перемішували при  $t=90\text{...}100^\circ\text{C}$  протягом 30хв, охолоджували до кімнатної температури та розводили 50...70мл води. Осад чорного кольору, що утворився, відфільтрували, промивали послідовно гарячим спиртом та гарячою водою (кількаразово), висушували на повітрі при  $t = 90\text{...}100^\circ\text{C}$ . Вихід 3,6г (99%).

Інші полімерні хелати міді (II) на основі біс-тіоамідів — похідних бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти отримали аналогічно. Фізико-хімічні властивості синтезованих поліхелатів наведені в табл.1

Таблиця 1 Фізико-хімічні властивості окремих полімерних Cu (II)-хелатів

Структурна формула	Колір комплексу	$T_m$ (розклад), $^\circ\text{C}$	Брутто-формула	Знайдено %			Вихід, %
				N	S	Cu	
	Темно-коричневий	>300	$[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}_2]$	13,64 11,15	13,38 13,09	12,28 12,97	98
	Чорний	>300	$[\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}_2]$	14,42 14,84	13,80 13,53	11,61 11,22	97
	Чорний	>300	$[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}_2]$	13,62 11,61	8,47 8,36	8,49 8,78	99
		>300	$[\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}_2]$	13,46 12,97	10,32 9,90	9,26 9,81	98
		>300	$[\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}_2]$	14,20 14,97	11,21 11,27	10,72 11,17	99

Будову отриманих поліхелатів міді (II) доводили методом ІЧ-спектроскопії. В спектрах сполук відсутні валентні коливання  $\nu$  (NH) тіоамідної групи, що підтверджує депротонування тіоамідних лігандів в склад поліхелатів. В спектрах сполук нами ідентифіковані середньоінтенсивні смуги поглинання  $\nu$  (NH) бензімідазольного фрагменту в області  $3170 - 3050\text{cm}^{-1}$ . Коливання тіоамідної групи -  $\text{C}(\text{S})\text{N} =$  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 інтенсивні коливання в області  $1605\text{...}1380\text{cm}^{-1}$  (смуга «В»), середньоінтенсивні або інтенсивні коливання в області  $1325\text{...}1135\text{cm}^{-1}$  (смуга «D»), середньоінтенсивні інтенсивні коливань в області  $960\text{...}760\text{cm}^{-1}$  (смуга «Б»). В спектрах поліхелатів є також середньоінтенсивні валентні коливання  $\nu$  ( $\text{C}=\text{N}$ ) гетероциклічного фрагменту ( $1650\text{...}1655\text{cm}^{-1}$ ). Крім того, в спектрах поліхелатів - похідних 5-(6-)-бромбензімідазолу є середньоінтенсивна смуга ( $690\text{cm}^{-1}$ ) валентних коливань  $\nu(\text{C}-\text{Br})$ .

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

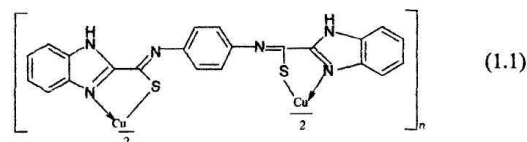
Також поставлене завдання вирішується тим, що в відомому складі для антифрикційного покриття на основі ароматичного поліаміду, який містить графіт та модифікуючу домішку, згідно винаходу, в якості модифікуючої домішки він вміщує полімерні метал-хелати міді (II) на основі біс-тіоамідів - похідних бензімідазол-2-тіокарбонної 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 полімерних хелатів міді (II) 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.

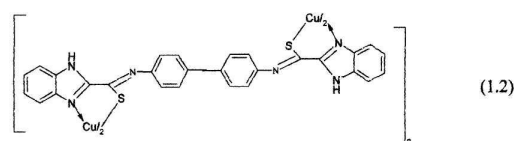
Приклад №1. Антифрикційне покриття готують наступним чином: у високополярний розчинник, наприклад, диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фенілон у кількості 1,335г (89,00%мас), антифрикційну домішку - 0,150г (10,00%мас.), модифікуючу домішку - 0,015г (1,00%мас), (дослід №3, табл. 1).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (II), формули



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

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. 1). В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (II), формули



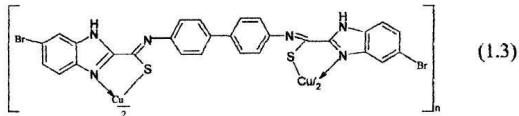
Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі  $377\text{...}383\text{K}$ .

Приклад № 3. 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) (дослід № 4, табл. 1). 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 крихкість антифрикційного покриття.

В таблиці 3 наведені дані про зносостійкість та мікротвердість окремих антифрикційних покриттів в порівнянні з покриттям - 100% фенілоном. 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. 1).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (II), формули



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

Результати вимірювань наведені в табл. №2.

тертя на 34% менше, ніж у прототипу), має антифрикційне покриття, отримане під час дослідів №2. При введенні до складу модифікуючої домішки в кількості вище за оптимальне значення (дослід №4, 7), виникає підвищення крихкості і зменшення зносостійкості покриття завдяки зменшенню внутрішньої міцності зв'язків між структурними складовими покриття на основі графіту та фенілому.

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 полімерних хелатів міді (II) на основі біс-тіоамідів - похідних бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти в складі антифрикційного покриття перед прототипом:

1. Коефіцієнт тертя запропонованого покриття на 34% менше, ніж у покриття - прототипу.

2. Запропонована композиція відрізняється також підвищеною зносостійкістю і твердістю. Значення зносостійкості підвищуються в 2,0 рази, а твердість підвищується в 2,5 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.

Склад для антифрик

№ дослідів	Компоненти антифр			
	Модифікуюча домішка			
1	ПВС	0,5	69,5*	5,0
2	Домішка форм. 1.1	0,75	89,25	10,0
3	Домішка форм. 1.1	1,00	89,00	10,0
4	Домішка форм. 1.1	1,50	88,50	10,0
5	Домішка форм. 1.2	0,75	89,25	10,0
6	Домішка форм. 1.2	1,00	89,00	10,0
7	Домішка форм. 1.2	1,50	89,50	10,0
8	Домішка форм. 1.3	0,75	89,25	10,0
9	Домішка форм. 1.3	1,00	89,00	10,0

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

Таблиця 3

Коефіцієнт тертя антифрикційних покриттів, отриманих у відповідності до прикладів №1-9

№ дослідів	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коефіцієнт тертя	0,056	0,037	0,045	0,053	0,047	0,054	0,056	0,053	0,051

Таблиця 4

Значення зносостійкості та мікротвердості окремих антифрикційних покриттів

№ дослідів	1	3	4	6	9
Зносостійкість, г/км	0,0100	0,0084	0,0050	0,0107	0,0066
Мікротвердість, МПа	130	213	215	210	201

Аналіз наведених в таблиці даних показує наступне. Оптимальні властивості (коефіцієнт