



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80065 (13) C2
(51) МПК (2006)
C07F 1/00
C08L 77/00
C10M 135/00
C10M 139/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) МЕТАЛ-ХЕЛАТ МІДІ (II) З АРИЛАМІДОМ БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА СКЛАД ДЛЯ АНТИФРИКЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ

1

2

(21) а200603014

(22) 21.03.2006

(24) 10.08.2007

(46) 10.08.2007, Бюл. № 12, 2007 р.

(72) Ситар Володимир Іванович, Ранський Анатолій Петрович, Стовпник Олександр Володимирович, Панасюк Олександр Григорович

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) Бовькин Б.А. и др. Металл-хелаты с бензимидазол-2-тиокарбоксариламидом // Вопр. химии и хим. технологии. - Харьков: Вища школа, 1983.- Вып. 73. - С. 22-24.

RU 2220992 C2, 10.01.2004

SU 1553544 A1, 30.03.1990

SU 1666493 A1, 30.07.1990

SU 1071628 A, 07.02.1984

UA 69015 A, 16.08.2004

SU 539923, 25.12.1976

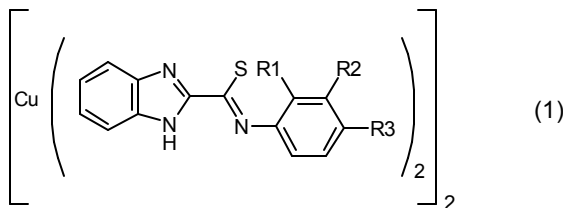
US 3781381 A, 25.12.1973

(57) 1. Метал-хелат міді (II) з ариламідом бензімідазол-2-тіокарбонкової кислоти загальної формули (1)

де R1 = R2 = H, R3 = CH₃; R1 = R2 = H, R3 = CH₃O; R1 = R2 = H, R3 = C₂H₅O; R1 = R2 = H, R3 = Br; R1 = R2 = H, R3 = Cl; R1 = R2 = H, R3 = F; R1 = CH₃, R2 = R3 = H; R1 = CH₃O, R2 = R3 = H; R1 = R3 = H, R2 = Br; R1 = R3 = CH₃, R2 = H; R1 = Br, R2 = H, R3 = CH₃, 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 метал-хелат міді (II) з ариламідом бензімідазол-2-тіокарбонкової кислоти загальної формули (1) за п.1 при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

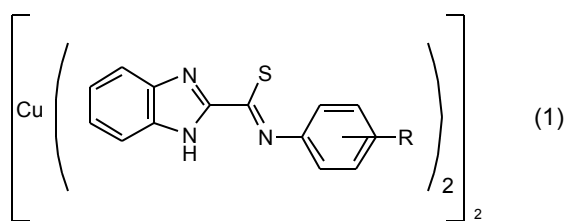
метал-хелат міді (II) з ариламідом бензімідазол-2-тіокарбонкової кислоти загальної формули (1)	0,75-1,50
графіт	5,00-20,00
ароматичний поліамід	решта.



Винахід стосується області координаційної хімії, зокрема метал-хелатів міді (II) з ариламидами

бензімідазол-2-тіокарбонкової кислоти загальної формули:

(19) UA (11) 80065 (13) C2



де $R^1=R^2 = H, R^3 = CH_3; R^1=R^2 = H, R^3 = CH_3O; R^1=R^2 = H, R^3 = C_2H_5O; R^1=R^2 = H, R^3 = Br; R^1=R^2 = H, R^3 = Cl; R^1=R^2 = H, R^3 = F; R^1=R^2 = H; R^1 = Br, R^2 = H, R^3 = CH_3.$

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 метал-хелати на основі депротонованих гетероциклічних тіоамідів, зокрема, тіопіколінанілідати нікелю (II) та міді (II) [Диндойн В.Й., Кейер Н.П. Изучение методом ИК-спектроскопии взаимодействия гидразина с медными комплексами на основе тиопиколинанилидов // Кинетика и катализ. - 1967 - Т. 8, №3. - С.632-639].

Дані комплекси запропоновані як катализатори розкладання гідрозину.

Відомий мідний (II) хелат - біс(бензімідазол-2-(N-феніл)карботіоамідато)мідь (II), який запропонований в якості антифрикційної та протизносною присадки до індустріальної оливи 1-40 [Панасюк А.Г., Ранский А. П., Химия тиоамидов. Сообщение VIII. Смешаннолигандные комплексы меди (II) ариламидов бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам // Вопросы химии и хим. технологии. - 2005. - №5. - С.42-45].

Також відоме застосування металічних хелатів - біс(бензімідазол-2-(N-феніл)карботіоамідато)міді(II) та цинку в якості присадних матеріалів до контактних мастил приладів ультразвукового контролю [Райский А.П., Панасюк А.Г., Шадов А.Ф., Степаненков Е.И. Исследование новых контактных материалов для ультразвукового контроля // Вестник Одесского национального университета. Сер.химия. — 2004.- Т.9, №2. - С. 59-66.].

До недоліків властивостей даної речовини відноситься невелика ефективність даного хелату як присадки до оливи.

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, 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 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 дікарбонових кислот в кількості 0,5-2,0мас.% [А.С. СССР №611443, МКИ⁴ C08L77/00. 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, МКИ³ 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, МКИ⁶ C08L77/00. 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 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 як модифікуючої домішки до ароматичних поліамідів метал-хелатів міді (II) з ариламидами бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти загальної формули (1).

Вище зазначені хелати - раніше не описані речовини.

Синтез вихідних ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонової 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 довели елементним аналізом, результати якого наведені в табл.1.

Наводимо методики отримання даних речовин.

Синтез біс(бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоамідато)міді(II).

До розчину 2,8г бензімідазол-2-N-(4-метоксифеніл)карботіоаміду в 100мл гарячого метанолу додали при перемішуванні розчин 1,0г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 10мл гарячої води. Реакційну масу кип'ятили при перемішуванні протягом 20хв. Утворився темно-коричневий осад, який відфільтрували, промивали гарячим метанолом, потім кількоразово гарячою та холодною водою, висушували при $t = 80 \dots 100^\circ\text{C}$. Вихід 3,0г (96%).

Синтез біс(бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоамідо)міді(II).

До розчину 3,3г бензімідазол-2-N-(4-бромфеніл)карботіоаміду в 100мл гарячого етанолу додали при перемішуванні розчин 0,56г KOH в 5мл води, потім при перемішуванні - розчин 0,85г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5мл води. Суміш перемішували ще 10хв, потім витримали при кімнатній температурі до закінчення випадання осаду, який відфільтрували, промили спиртом, кількоразово - водою, висушили при $t \leq 100^\circ\text{C}$. Вихід 3,5г (96%).

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

Будову отриманих хелатів міді (II) доказували методом ІЧ-спектроскопії. В спектрах сполук відсутні валентні коливання ν (NH) тіоамідної групи, що підтверджує депротонування лігандів в складі даних хелатів. В спектрах нами ідентифіковані середньоінтенсивні смуги поглинання ν (NH) бензімідазольного фрагменту в області $3070\text{-}3015\text{ см}^{-1}$.

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 $1600\text{-}1380\text{ см}^{-1}$ (смуга «В»), середньо- та сильноінтенсивні смуги в області $1325\text{-}1120\text{ см}^{-1}$ (смуга «D»), в області $955\text{-}730\text{ см}^{-1}$ (смуга «E»).

В спектрах отриманих сполук є також середньоінтенсивні валентні коливання ν (C=N) гетероциклічного фрагменту ($1660\text{-}1620\text{ см}^{-1}$).

В спектрах хелатів на основі алкоксианілідів бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти ідентифіковані 2 інтенсивні смуги - 1245 см^{-1} (ν_{as}) та 1040 см^{-1} (ν_{s}) групи C-O-Ar.

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 метал-хелати міді (II) з ариламідами бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти загальної формули (1), при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Мідь, що входить до складу метал-хелатів міді (II) з ариламідами бензімідазол-2-тіокарбонної кислоти 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.

Модифікуюча домішка

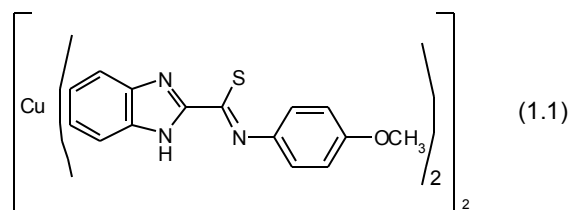
Графіт

Ароматичний поліамід

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 (II), формули (1.1):



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

Антифрикційні властивості покриття вимірюють за схемою "диск-колодка" на машині тертя СМТ-2010, на швидкості ковзання $0,6\text{ м/с}$.

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

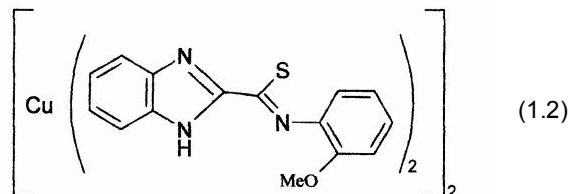
Результати вимірювань наведені в табл.2.

Приклад №2. 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) (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, табл.2) підвищується крижість антифрикційного покриття.

Приклад №3. 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 №6, табл.2).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (II), формули (1.2):



Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення

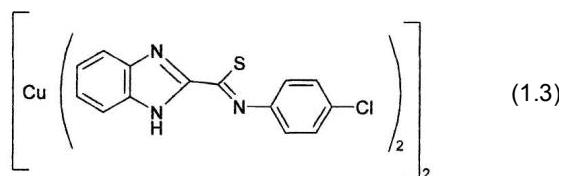
чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений розчин висушують у печі при температурі 377...383К.

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

Результати вимірювань наведені в табл. №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.), (приклад №8, табл. 2).

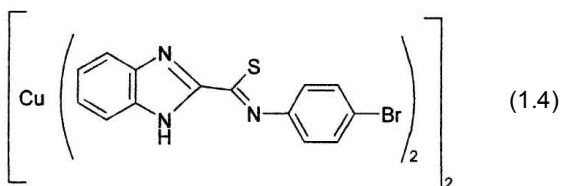
В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (II), формули (1.3):



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

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.), (приклад №10, табл.2).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексну сполуку міді (II), формули (1.4):



Отриманий склад наносять на попередню підготовлену металеву підкладку методом занурення чи безпосереднім нанесенням. Далі нанесений

розчин висушують у печі при температурі 377...383К.

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

Результати всіх вимірювань наведені в табл. №3,4.

Аналіз наведених в таблиці даних показує наступне. Оптимальними властивостями (коефіцієнт тертя на 12,5% 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 фенілому.

У випадку, коли концентрація модифікуючої домішки вище за 1% (приклад №4), коефіцієнт тертя суттєво збільшується і стає більше цього показника 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.

Таким чином, наведені дані показують про наступні переваги метал-хелатів міді (II) з ариламидами бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти, що заявляються в складі антифрикційного покриття перед прототипом:

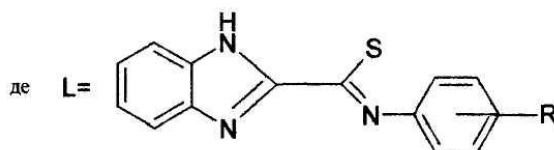
1. Коефіцієнт тертя запропонованого покриття на 12,5% менше, ніж у покриття - прототипу.

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

3. Технологія отримання антифрикційного покриття, що пропонується, 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.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості метал-хелатів складу $[CuL_2]_2$ 

R ¹	R ²	R ³	Колір комплексу	Т _{пл.} (розкл.), °С	Знайдено, %			Брутто-формула	Обчислено, %			Вихід, %
					N	S	Си		N	S	Си	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CH ₃	H	H	Темно-коричневий	≥250 (розкл.)	14,42	11,23	10,87	C ₆₀ H ₄₈ N ₁₂ S ₄ Cu ₂	14,10	10,76	10,66	93
H	H	CH ₃	Темно-коричневий		13,66	10,47	10,35	C ₆₀ H ₄₈ N ₁₂ S ₄ Cu ₂	14,10	10,76	10,66	97
OCH ₃	H	H	Чорний		13,71	10,65	10,48	C ₆₀ H ₄₈ Ni ₂ O ₄ S ₄ Cu ₂	13,38	10,21	10,11	90
H	H	OCH ₃	Чорний	229-231 (розкл.)	13,62	10,64	9,73	C ₆₀ H ₄₈ Ni ₂ O ₄ S ₄ Cu ₂	13,38	10,21	10,11	96
H	H	OC ₂ H ₅	Чорний	275-278 (розкл.)	13,23	10,29	9,91	C ₆₄ H ₅₆ Ni ₂ O ₄ S ₄ Cu ₂	12,81	9,77	9,68	89
CH ₃	H	CH ₃	Коричневий	≥ 240 (розкл.)	13,80	10,52	10,54	C ₆₄ H ₅₆ Ni ₂ S ₄ Cu ₂	13,46	10,27	10,18	95
H	H	Br	Темно-коричневий	254-257 (з розкл.)	11,91	9,13	8,55	C ₅₆ H ₃₆ Br ₄ Ni ₂ S ₄ Cu ₂	11,58	8,71	8,75	97
H	Br	H	Коричневий	≥ 250 (розкл.)	12,02	8,44	8,38	C ₅₆ H ₃₆ Br ₄ N ₁₂ S ₄ Cu ₂	11,58	8,71	8,75	94
H	H	Cl	Темно-коричневий	≥ 240 (розкл.)	12,85	9,58	10,25	C ₅₆ H ₃₆ Cl ₄ N ₁₂ S ₄ Cu ₂	13,19	10,07	9,97	98
Br	H	CH ₃	Чорний		10,79	8,20	8,93	C ₆₀ H ₄₄ Br ₄ Ni ₂ S ₄ Cu ₂	11,14	8,51	8,43	99
H	H	F	Темно-коричневий		13,43	10,95	10,16	C ₅₆ H ₃₆ F ₄ Ni ₂ S ₄ Cu ₂	13,91	10,61	10,52	95

Таблиця 2

Склад для антифрикційного покриття

прикладу	Компоненти антифрикційного покриття, мас. %		
	Модифікуюча домішка	Фенілон	Графіт
1	пвс	0,50	69,50*
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	0,50	89,50
6	Домішка форм. 1.2	1,00	89,00
7	Домішка форм. 1.3	0,50	89,50
8	Домішка форм. 1.3	1,00	89,00
9	Домішка форм. 1.4	0,50	89,50
10	Домішка форм. 1.4	1,00	89,00

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

Таблиця 3

Коефіцієнт тертя антифрикційних покриттів, отриманих у відповідності до прикладів №1-10

№ прикладу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Коефіцієнт тертя	0,056	0,081	0,049	0,087	0,090	0,057	0,084	0,056	0,104	0,064

Таблиця 4

Значення зносостійкості та мікротвердості окремих антифрикційних покриттів

№ прикладу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Зносостійкість, г/км	0,0100	0,0085	0,0048	0,0097	0,0198	0,0094	0,0173	0,0091	0,0213	0,0117
Мікротвердість, Н	130	224	229	222	205	210	214	217	209	211