



УКРАЇНА

(19) UA (11) 33393 (13) U
(51) МПК (2006)
C08L 77/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК МІДІ (II) НА ОСНОВІ N - АРИЛ-, N-АЛКІЛАМІДІВ БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ЯК МОДИФІКУЮЧОЇ ДОМІШКИ ДО АРОМАТИЧНИХ ПОЛІАМІДІВ

1

2

(21) u200800397

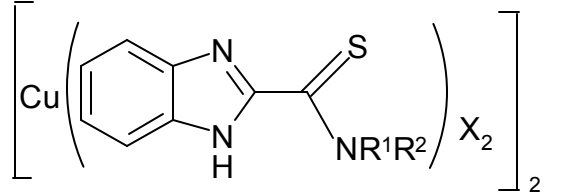
(22) 11.01.2008

(46) 25.06.2008, Бюл.№ 12, 2008 р.

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

(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", UA

(57) Застосування комплексних сполук міді (II) на основі N - арил-, N -алкіламідів бензімідазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти загальної формули:

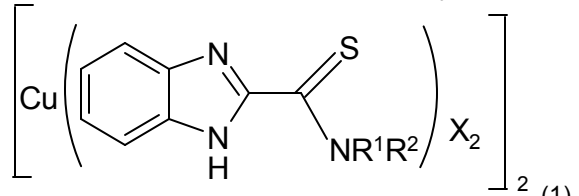


де $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$,

$\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{NO}_3$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{NO}_3$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{NO}_3$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Br}$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Br}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{Br}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X}=\text{Br}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{F}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{CF}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$; $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{X}=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{ClCH}_2\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{CBr}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{CBr}_3\text{COO}$,

як модифікуючої домішки до ароматичних поліамідів.

Корисна модель стосується області координаційної хімії, зокрема комплексних сполук міді (II) на основі N-арил-, N-алкіламідів бензімідазол-2-тіокарбонОВОЇ кислоти загальної формули



де $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{ClO}_4$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{BF}_4$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{NO}_3$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{NO}_3$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{NO}_3$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Br}$;

$\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Br}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{Br}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X}=\text{Br}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{F}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{CF}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{R}^1+\text{R}^2=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$; $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{X}=\text{H}$, $\text{R}^2=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{CCl}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{ClCH}_2\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{CBr}_3\text{COO}$; $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{CBr}_3\text{COO}$,

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.

Відома комплексна сполука міді (II) - ди(тетрафторборато)[бензімідазол-2-(N-феніл)карботіоамід] міді (II), [Панасюк А.Г., Ранс-

U
(13)

33393
(11)

UA
(19)

кий А.П. Химия тиаамидов. 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.46-51.], яка запропонована як антифрикційна та протизносна присадка до індустріальної оливи 1-40.

Але дана речовина не досліджувалася в якості модифікуючої домішки до поліамідів.

Найбільш близьким за технічною суттю і результатом, що досягається, до корисної моделі є модифікуюча домішка до поліамідів, в якості якої використовують полівініловий спирт [Патент ВУ №4726, МКИ⁷ C08L77/00; C08J5/16; C08L23/26. Состав для антифрикционного покрытия / О.Р. Юркевич, Л.В. Заборская, В.А. Пашинская, И.Л. Конаев; №а 19980012, Заявл. 06.01.1998, Опубл. 30.09.2002]. (найближчий аналог)

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

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

Поставлене завдання досягається використанням як модифікуючої домішки до ароматичних поліамідів комплексних сполук міді (II) на основі N-арил-, N-алкіламідів бензимидазол-2-тиокарбонної кислоти загальної формули (1).

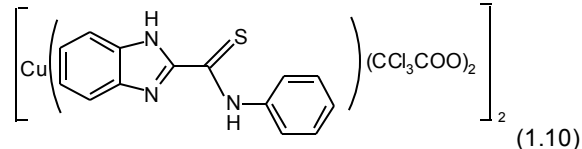
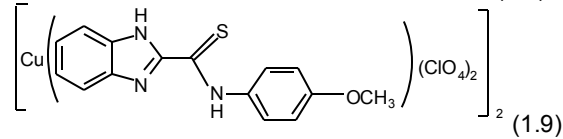
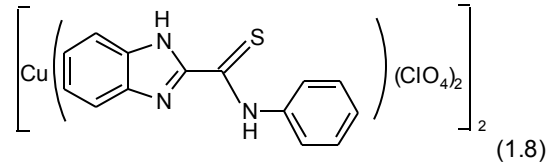
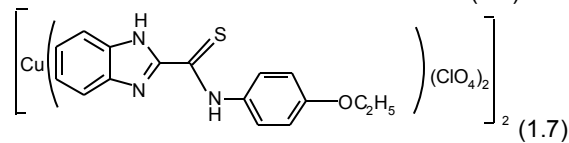
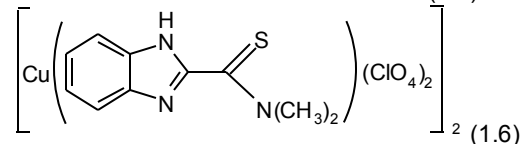
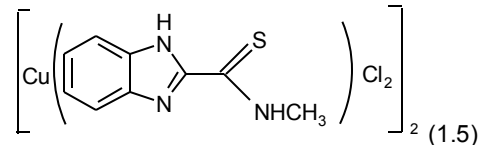
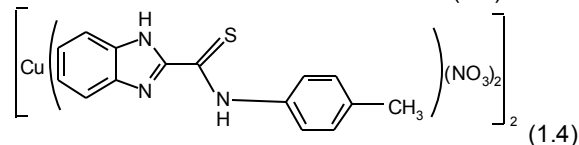
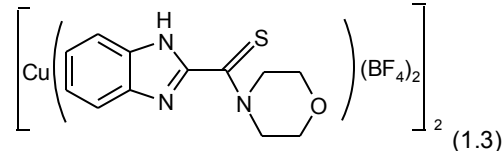
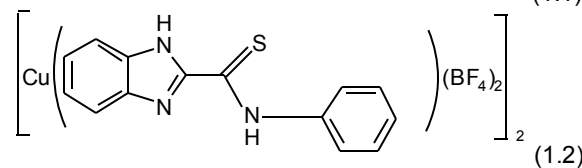
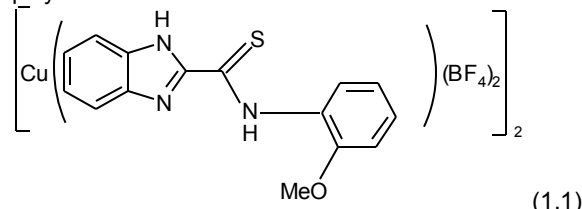
Речовини, що заявляються описані в наступних роботах [Панасюк О.Г., Ранський А.П., Шибітченко Л.Н., Заваденко Є.О. Комплексні сполуки $Cu(HL)X_2$ на основі солей міді (II) та ариламідів бензимидазол-2-тиокарбонної кислоти // Вопросы химии и хим. технологии. - 1999. - №4. - С.15-17; Панасюк А.Г., Ранський А.П. Химия тиаамидов. Сообщение VII. Взаимодействие трихлорацетата меди (II) с ариламидами бензимидазол-2-тиокарбонной кислоты // Вопросы химии и хим. технологии. - 2005. - №4. - С.200; Панасюк А.Г., Ранський А.П. Химия тиаамидов. Сообщение VIII. Смешаннолигандные комплексы меди (II) ариламидов бензимидазол-2-тиокарбонной и галогенсодержащих кислот как присадки к смазочным маслам // Вопросы химии и хим. Технологи. - 2005. - №5. - С.46-51; Панасюк А.Г., Ранський А.П. Химия тиаамидов. Сообщение IX. Синтез комплексных соединений N,N'-диалкиламидов бензимидазол-2-тиокарбонной кислоты с неорганическими солями меди (II) // Вопросы химии и хим. технологии. - 2006. - №3. - С.38-43; Ранський А.П., Панасюк А.Г., Митрохин А.А. Химия тиаамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламидов бензимидазол-2-тиокарбонной и галогенсодержащих кислот и их исследование как присадок к смазочным маслам // Вопросы химии и хим. технологии. - 2006. - №4. - С.36-41].

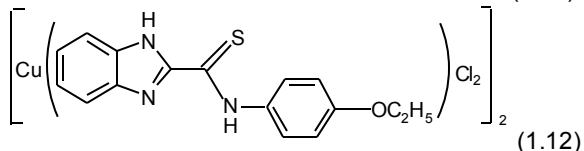
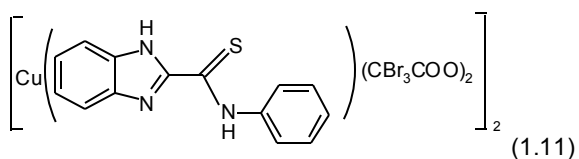
Наводимо приклади конкретного виконання корисної моделі.

Приклад №1. Антифрикційне покриття готують наступним чином: у високополярний розчинник,

наприклад, диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фенолон у кількості 1,335г (89,00% мас), антифрикційну домішку - 0,150г (10,00% мас), модифікуючу домішку - 0,015г (1,00% мас), (досліди №3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25 табл. 1).

В якості модифікуючої домішки застосовують комплексні сполуки, які мають наступні хімічні 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 вимірю-

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

Результати вимірювань наведені в табл. №2.

Приклад №2. У високополярний розчинник, наприклад диметилформамід, вводять послідовно ароматичний поліамід фенілон у кількості 1,490г (89,25% мас), антифрикційну добавку - 0,167г (10,00% мас), модифікуючу добавку - 0,013г (0,75% мас) (досліди №2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 табл. 1). Подальше формування покриття проводять за методикою, вказану в прикладі №1.

В таблиці 3 наведені дані про інтенсивність зносу окремих антифрикційних покриттів в порівнянні з покриттям - 100% фенілоном.

Таблиця 1

Склад для антифрикційного покриття

№ досліду	Компоненти антифрикційного покриття, мас. %			
	Модифікуюча домішка		Фенілон	Графіт
1	ПВС	0,5	65,50*	5,0
2	Домішка форм. 1.1	0,75	89,25	10,00
3	Домішка форм. 1.1	1,00	89,00	10,00
4	Домішка форм. 1.2	0,75	89,25	10,00
5	Домішка форм. 1.2	1,00	89,00	10,00
6	Домішка форм. 1.3	0,75	89,25	10,00
7	Домішка форм. 1.3	1,00	89,00	10,00
8	Домішка форм. 1.4	0,75	89,25	10,00
9	Домішка форм. 1.4	1,00	89,00	10,00
10	Домішка форм. 1.5	0,75	89,25	10,00
11	Домішка форм. 1.5	1,00	89,00	10,00
12	Домішка форм. 1.6	0,75	89,25	10,00
13	Домішка форм. 1.6	1,00	89,00	10,00
14	Домішка форм. 1.7	0,75	89,25	10,00
15	Домішка форм. 1.7	1,00	89,00	10,00
16	Домішка форм. 1.8	0,75	89,25	10,00
17	Домішка форм. 1.8	1,00	89,00	10,00
18	Домішка форм. 1.9	0,75	89,25	10,00
19	Домішка форм. 1.9	1,00	89,00	10,00
20	Домішка форм. 1.10	0,75	89,25	10,00
21	Домішка форм. 1.10	1,00	89,00	10,00
22	Домішка форм. 1.11	0,75	89,25	10,00
23	Домішка форм. 1.11	1,00	89,00	10,00
24	Домішка форм. 1.12	0,75	89,25	10,00
25	Домішка форм. 1.12	1,00	89,00	10,00

*використаний ПА-6, інше - поліетилен.

Таблиця 2

Коефіцієнт тертя антифрикційних покриттів, отриманих у відповідності до прикладів №1-25

№ досліду	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Коефіцієнт тертя	0,056	0,054	0,044	0,055	0,047	0,051	0,046	0,084	0,058	0,071
№ прикладу	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Коефіцієнт тертя	0,048	0,061	0,049	0,057	0,047	0,068	0,054	0,069	0,051	0,066
№ прикладу	21	22	23	24	25					
Коефіцієнт тертя	0,053	0,068	0,059	0,082	0,051					

Таблиця 3

Значення інтенсивності зносу окремих антифрикційних покриттів

№ дослідю	1	3	5	7	9	11	13	15	19	21	23	25
Знос, мг/км	0,0100	0,0046	0,0042	0,0059	0,0060	0,0047	0,0063	0,0057	0,0059	0,0060	0,0065	0,0053

Значення мікротвердості для антифрикційних покриттів, отриманих за дослідями 2-25, лежить в межах від 200 до 232МПа.

Аналіз наведених в таблиці даних показує наступне. Оптимальними властивостями (коефіцієнт тертя на 22% менше, ніж у найближчого аналога), має антифрикційне покриття, отримане в дослідях №3. При введенні до складу модифікуючої домішки в кількості менше за оптимальне значення (приклад №2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22), відбувається підвищення показників зносостійкості і коефіцієнта тертя, внаслідок нездатності системи утворити сервовітну плівку.

Високий рівень антифрикційних властивостей покриття зберігається при відсутності антифрикційної домішки, але менше, ніж у найближчого аналога.

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

Таким чином, наведені дані показують про на-

ступні переваги комплексних сполук міді (II) на основі амідів бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти, що заявляються в складі антифрикційного покриття перед найближчим аналогом:

1. Коефіцієнт тертя запропонованого покриття на 22% менше, ніж у покриття - найближчого аналога.

2. Запропонована композиція відрізняється також підвищеною зносостійкістю і твердістю. Значення зносостійкості підвищується в 2,4 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.