

THE INTERNATIONAL  
SCIENTIFIC  
JOURNAL

ISSN 2079-1372



# *Problems of Tribology*

# *Проблеми трибології*

МІЖНАРОДНИЙ  
НАУКОВИЙ  
ЖУРНАЛ

---

4. 2014



# ПРОБЛЕМИ ТРИБОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Видається з серпня 1996 р.

Виходить 4 рази на рік

Хмельницький • ХНУ • 2014, № 4 (74)

Засновник:

Хмельницький національний університет

Головний редактор А.Г. КУЗЬМЕНКО

Відповідальний редактор О.В. ДИХА

Редакційна рада:

М.Є. Скиба, Р.І. Сілін, А.Г. Кузьменко, В.Г. Каплун, С.Г. Костогриз, О.В. Диха, Р.В. Сорокати

Редакційна колегія:

В.А. Войтов (Україна, Харків),  
Є.С. Венцель (Україна, Харків),  
Я.М. Гладкий (Україна, Хмельницький),  
В.І. Дворук (Україна, Київ),  
М. Дзимко (Словакія, Жиліна),  
М.Ф. Дмитриченко (Україна, Київ),  
Л. Добжанський (Польща, Глівіце),  
Я.М. Дрогомирецький (Україна, Івано-Франківськ),  
В. Д. Євдокімов (Україна, Одеса),  
Г.С. Калда (Україна, Хмельницький),  
М.В. Кіндрачук (Україна, Київ),  
Л.П. Кліменко (Україна, Миколаїв),  
С.Г. Костогриз (Україна, Хмельницький),  
Я.А. Криль (Україна, Івано-Франківськ),  
С. Питко (Польща, Краків),  
М.П. Мазур (Україна, Хмельницький),

Р.Г. Мнацаканов (Україна, Київ),  
В.П. Олександренко (Україна, Хмельницький),  
М. Опеляк (Польща, Люблін),  
М.І. Пашечко (Україна, Львів),  
В. Б. Рудницький (Україна, Хмельницький),  
М.Ф. Семенюк (Україна, Хмельницький),  
А. Сігал (США, Ванкувер),  
Т.С. Скобло (Україна, Харків),  
Л.А. Сосновський (Білорусь, Гомель),  
М.С. Стечишин (Україна, Хмельницький),  
В.П. Стрельников (Україна, Київ),  
М.Я. Хлопенко (Україна, Миколаїв),  
М.В. Чернець (Україна, Дрогобич),  
М.І. Черновол (Україна, Кіровоград),  
Ю.І. Шалапко (Україна, Хмельницький),  
В.В. Шевеля (Україна, Хмельницький),

Відповідальний секретар: О.П. ДИТИНЮК

Адреса редакції:

Україна, 29016, м. Хмельницький, вул. Інститутська 11, к. 4-401  
Хмельницький національний університет,  
редакція журналу "Проблеми трибології"  
тел. +380975546925, E-mail: tribosenator@gmail.com

Internet: <http://78.152.183.37/index.php/ProbTrib>

Зареєстровано Міністерством юстиції України

Свідоцтво про держреєстрацію друкованого ЗМІ: Серія КВ № 1917 від 14 березня 1996 року

(Журнал «Проблеми трибології (Problems of Tribology)» включений до міжнародних наукометричних баз: РІНЦ (Російський Індекс Наукового Цитування) згідно ліцензійної угоди №212-04 від 22.04.13 р.); Google Scholar.

Рекомендовано до друку рішенням вченої ради ХНУ, протокол № 5 від 27.11.2014 р.

© Хмельницький національний університет, 2014

© Редакція журналу "Проблеми трибології (Problems of Tribology)", 2014

# PROBLEMS OF TRIBOLOGY

INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL

*Published since August 1996, four times a year*

---

**Khmelnytskyi • KNU • 2014, № 4 (74)**

---

**Establisher:**

**Khmelnytskyi national university**

**Editor-in-Chief A.G. KUZMENKO**

**Executive editor O.V. DYKHA**

**Editorial boards:**

**M.E. Skyba, R.I. Silin, A.G. Kuzmenko, V.G. Kaplun, S.G. Kostogryz,  
O.V. Dykha, R.V. Sorokaty**

**Editorial advisory boards:**

V.A. Voitov (Ukraine, Kharkiv),  
E.S. Ventsel (Ukraine, Kharkiv),  
Y.M. Gladkiy (Ukraine, Khmelnytskyi),  
V.I. Dvoruk (Ukraine, Kiev),  
M. Dzimko (Slovakia, Zilina),  
M.F. Dmitrichenko (Ukraine, Kiev),  
L. A. Dobzhansky (Poland, Gliwice),  
Y.M. Drogomiretskyi (Ukraine, Ivano-Frankivsk),  
V. D. Evdokimov (Ukraine, Odessa),  
G.S. Kalda (Ukraine, Khmelnytskyi),  
M.V. Kindrachuk (Ukraine, Kiev),  
L.P. Klimenko (Ukraine, Mykolaiv),  
S.G. Kostogryz (Ukraine, Khmelnytskyi),  
Y.A. Kryl (Ukraine, Ivano-Frankivsk),  
S. Pytko (Poland, Krakow),  
M.P. Mazur (Ukraine, Khmelnytskyi),

R.G. Mnatsakanov (Ukraine, Kiev),  
V.P. Oleksandrenko (Ukraine, Khmelnytskyi),  
M. Opielak (Poland, Lublin),  
M.I. Pashechko (Ukraine, Lviv),  
V. B. Rudnitskiy (Ukraine, Khmelnytskyi),  
M.F. Semeniuk (Ukraine, Khmelnytskyi),  
A. Segall (USA, Vancouver),  
T.S. Skoblo (Ukraine, Kharkiv),  
L.A. Sosnovskiy (Belarus, Gomel),  
M.S. Stechishin (Ukraine, Khmelnytskyi),  
V.P. Strelnikov (Ukraine, Kiev),  
M.Y. Khlopenko (Ukraine, Mykolaiv),  
M.V. Chernets (Ukraine, Droboych),  
M.I. Chernovol (Ukraine, Kirovograd),  
Y.I. Shalapko (Ukraine, Khmelnytskyi),  
V.V. Shevelya (Ukraine, Khmelnytskyi).

**Executive secretary: O.P. DYTNUK**

**Editorial board address:**

International scientific journal "Problems of Tribology",  
Khmelnytsky National University,  
Institutskaia str. 11, Khmelnytsky, 29016, Ukraine  
**phone +380975546925**

**E-mail: [tribosenator@gmail.com](mailto:tribosenator@gmail.com)**

**Internet: <http://78.152.183.37/index.php/ProbTrib>**

**ЗМІСТ**

<b>Чернець М.В., Чернець Ю.М.</b> Дослідження умов зачеплення зубів циліндричної евольвентної передачі на контактну міцність, зношування і довговічність. Частина 2. Постійні умови взаємодії у коригованому зачепленні.....	6
<b>Дрогомирецький Я.М., Криль А.О.</b> Розрахунок ущільнюючого пристрою шарошкового долота.....	17
<b>Буряк А.В., Буряк В.Г.</b> Наукові основи до оцінки працездатності ріжучих інструментів за аналізом акустичних характеристик стану обробного і інструментального матеріалів.....	23
<b>Криштопа Л.І., Богатчук І.М.</b> Дослідження механізму поступлення газового середовища з зовні у міжконтактний простір поверхонь тертя. Частина 1.....	31
<b>Багрій О.В.</b> Аналіз впливу внутрішнього кулонового тертя на деформування композитних матеріалів.....	37
<b>Скобло Т.С., Романюк С.П., Сидашенко А.И., Мальцев Т.В. Олейник А.К.</b> Особенности износа дискового режущего инструмента, упрочненного нанопокрывтиями .....	44
<b>Чернець М.В., Чернець Ю.М.</b> Дослідження умов зачеплення зубів циліндричної евольвентної передачі на контактну міцність, зношування і довговічність. Частина 3. Змінні умови взаємодії у некоригованому зачепленні.....	49
<b>Романюк В. В.</b> Покращення точності у дискретній моделі відслідковування стану зносу з урахуванням похибок і зсувів у статистичних даних на основі міні-комітету бустингу двошарових перцептронів.....	55
<b>Писаренко В.Г., Медведчук Н.К.</b> Аналіз процесів тертя при високих швидкостях ковзання .....	59
<b>Диха О.В., Посонський С.Ф., Бабак О.П.</b> Обернена зносоконтактна задача для циліндричної напрямної ковзання.....	65
<b>Соколан Ю.С.</b> Влияние внешнего трения на деформационное старение стали с учетом ее термообработки.....	73
<b>Тітов Т.С., Ранський А.П., Диха О.В., Гордієнко О.А., Діденко Н.О.</b> Технологічний дизайн присадок до індустриальних олів, отриманих реагентною переробкою високотоксичних промислових відходів.....	81
<b>Дворук В.І., Борак К.В., Добранський С.С.</b> Підвищення зносостійкості конструкційної сталі при терті ковзання в масі незакріпленого абразиву методом електроерозійної обробки.....	90
<b>Шифрин Б.М.</b> О применимости моделей трения на пневмоколесе Келдыша-Неймарка-Фуфаева.....	96
<b>Нахайчук О.В., Пухтицкая Н.А.</b> Деформируемость заготовок в условиях сложного нагружения.....	102
<b>Писаренко В. Г., Савуляк В. В., Билічкіна В. Є.</b> Вплив різнововщинності листових зразків для випробувань на розтяг на поверхню граничних деформацій.....	106
<b>Кузьменко А.Г.</b> Трехфакторная модель масштабного фактора в износе. Часть I - Теория.....	112
<b>Кузьменко А.Г., Паламар А.М.</b> Трехфакторная модель масштабного фактора в износе. Часть II –Эксперимент.....	118
<b>Кузьменко А.Г.</b> Методы и результаты испытаний граничного слоя пластических смазок на износ.....	123
<b>Гладкий Я.Н., Харченко Е.В., Щепетов В.В.</b> Трение аморфно-кристаллических покрытий в условиях граничной смазки.....	134
<b>Вимоги до публікацій.....</b>	141

CONTENTS

<b>Chernets M.V., Chernets Ju. M.</b> Investigation of teeth engagement conditions of cylindrical involute gear on contact strength, wear and durability. Part 2. Constant interaction conditions in correlated engagement.....	6
<b>Drohomyretskyi Ya.M., Kryl A.O.</b> Calculation of the sealing device roller cone bit.....	17
<b>Buryak A.V., Buryak V.G.</b> Scientific grounds for assessment of work of cutting tools on the analysis of acoustic characteristics of the manufactured and instrumental materials .....	23
<b>Kryshtopa L.I., Bogatchuk I.M.</b> Research of mechanism of receipt of gas environment with outwardly in intercontact space of surfaces of friction. Part 1.....	31
<b>Bagriy O.V.</b> Analysis of influence of internal Coulomb friction on the deformation of composite materials.....	37
<b>Skoblo T.S., Romanyuk S.P., Sidashenko A.I., Maltsev T.V., Oleynik A.K.</b> Features of wear of the disc cutting tool, hardened by the nanocoatings.....	44
<b>Chernets M.V., Chernets Ju.M.</b> Investigation of teeth engagement conditions of cylindrical involute gear on contact strength, wear and durability. Part 3. Changeable interaction conditions in non-correlated engagement.....	49
<b>Romanuke V.V.</b> Accuracy improvement in wear state discontinuous tracking model regarding statistical data inaccuracies and shifts with boosting mini-ensemble of two-layer perceptrons.....	55
<b>Pisarenko V.G., Medvedchuk N. K.</b> Analysis of processes of friction at high-rate of sliding.....	59
<b>Dykha O.V., Posonsky S.F., Babak O.P.</b> Reverse wear contact task for the cylindrical sending sliding.....	65
<b>Sokolan J.S.</b> Effect of external friction on deformational aging of steel taking into consideration its thermal treatment.....	73
<b>Titov T. S., Ranskiy A. P., Dykha O. V., Gordienko O. A., Didenko N. O.</b> Technological design of additives to industrial oils obtained by reagent processing of toxic industrial waste.....	81
<b>Dvoruk V.I., Borak K.V., Dobranskyi S.S.</b> Improve the wear resistance of structural steel in friction slip into the mass of loose abrasive by electrical discharge machining.....	90
<b>Shifrin B.</b> Friction on air wheels: an applicability of Keldysh-Neymark-Fufaev models .....	96
<b>Nakhaychuk O.V., Pukhtytska N.O.</b> Deformability of blanks in conditions of complex loading.....	102
<b>Pisarenko V.G., Savulyak V.V., Bylichkina V.E.</b> Influence of different thickness of sheet standards is for tests on stretch on surface of maximum deformations.....	106
<b>Kuzmenko A.G.</b> Three-factor model of the scale factor (SF) in the wear. Part 1.....	112
<b>Kuzmenko A.G., Palamar A.M.</b> Three-factor model of the scale factor (SF) in the wear. Part 2.....	118
<b>Kuzmenko A.G.</b> Methods and results of tests of border layer of the plastic greasings.....	123
<b>Gladkiy Y.N., Kharchenko E.V., Shchepetov V.V.</b> Friction of amorphous - crystalline coatings under boundary lubrication conditions.....	134
<b>Rules of the publication</b> .....	141

Тітов Т.С.,\*  
 Ранський А.П.,  
 Диха О.В.,\*\*  
 Гордієнко О.А.,\*  
 Діденко Н.О.\*\*\*

\*Вінницький національний технічний  
 університет, м. Вінниця, Україна,  
 \*\*Хмельницький національний  
 університет, м. Хмельницький, Україна,  
 \*\*\*Вінницький національний медичний  
 університет ім. М. І. Пирогова, м. Вінниця,  
 Україна,  
 E-mail: tarastitov88@gmail.com

## ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ДИЗАЙН ПРИСАДОК ДО ІНДУСТРІАЛЬНИХ ОЛІВ, ОТРИМАНИХ РЕАГЕНТНОЮ ПЕРЕРОБКОЮ ВИСОКОТОКСИЧНИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

УДК 504.064.4 + 621.89.099

Досліджена можливість реагентної переробки високотоксичних промислових відходів з метою отримання поліфункціональних присадок до індустриальних олів. З використанням квантово-хімічних розрахунків для сульфурвмісних координаційних сполук, що мають хелатні вузли  $MS_4$  та  $MN_2S_2$  ( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ), проведена кореляція між протизношувальними властивостями досліджених присадок та іонним потенціалом  $\phi$ , а також сумарним зарядом ( $S^1+S^2$ ) сульфурвмісних органічних лігандів, що входять до їх структури. Встановлено, що протизношувальні властивості досліджених метал-хелатів залежать від іонності (ковалентності) хімічного зв'язку в координаційних вузлах  $MS_4$  та  $MN_2S_2$  наступним чином: чим більш іонним є хімічний зв'язок, тим гіршими є протизношувальні властивості досліджених присадок.

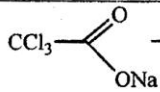
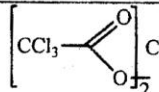
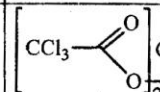
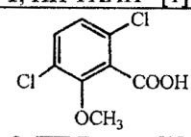
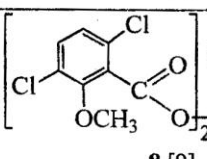
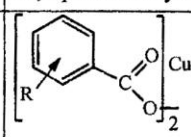
**Ключові слова:** реагентна переробка, присадки, сульфурвмісні ліганди, протизношувальні властивості, іонний потенціал, координаційний вузол.

### Вступ

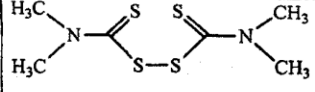
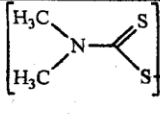
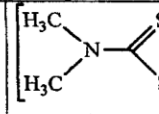
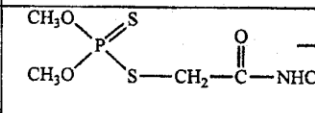
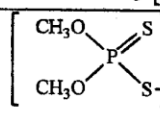
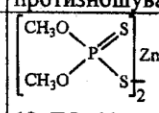
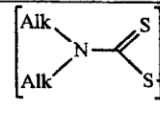
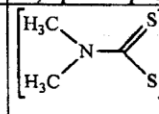
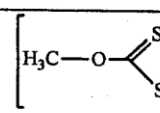
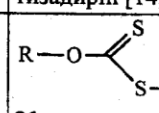
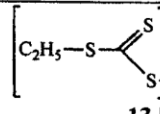
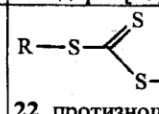
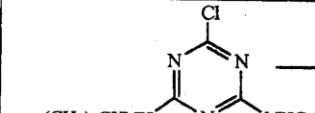
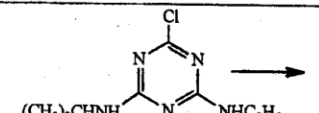
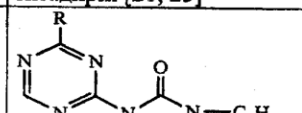
Раніше нами реагентною переробкою токсичних промислових відходів були вилучені трихлорацетат натрію **1** [1]; 3,6-дихлор-2-метоксибензойна кислота **2** [2]; тетраметилтіурамдисульфід **3** [3]; О,О-диметил-S-(N-метилкарбамоїл-метил)дитіофосфат **4** [4]; похідні від реагентної переробки головної фракції сирого бензолу **5**: дитіокарбамати **11**, ксантогенати **12** та тритіокарбонати **13** [5, 6], а також 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазин **6** [1], табл. 1. Виділені діючі речовини **1–5** промислових відходів при наступному хімічному модифікуванні утворюють потенційно активні поліфункціональні присадки до індустриальних та моторних олів **7–13** [6–16], які за хімічною структурою аналогічні або близькі до уже досліджених або промислових присадок **16–23** [17–24], табл. 1.

Таблиця 1

Структурні аналоги промислових відходів, їх модифікованих хімічних форм та промислових присадок до олів

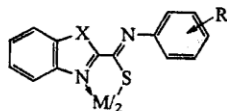
/п	Промислові відходи	Модифіковані хімічні форми (аналоги промисловим присадкам з протизношувальною та антифрикційною дією)	Промислові присадки (функціональна дія)
1	 <b>1</b> , ПП ТХАН* [1]	 <b>7</b> [7]	 <b>16</b> , протизношувальна [17]
2	 <b>2</b> , ПП Банвел [2]	 <b>8</b> [9]	 <b>17</b> , антиокислювальна [18, 19]

Продовження таблиці 1

3.	 <p>3, ПП ТМТД [3]</p>	 <p>9 [10]</p>	 <p>18, антиокислювальна, протизношувальна [20]</p>
4.	 <p>4, ПП Бі-58 [4]</p>	 <p>10 [11, 12]</p>	 <p>19, ДФ-11, антиокислювальна, протикорозійна [21, 22]</p>
5.	<p>5, Високотоксична головна фракція CS<sub>2</sub> [5, 6]</p>	 <p>11 [13-15], M = Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>; Alk = C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub></p>	 <p>20, протизношувальні, протизадирні [14, 15, 20]</p>
		 <p>12 [6]</p>	 <p>21, протизношувальні, протизадирні [23]</p>
		 <p>13 [16]</p>	 <p>22, протизношувальні, протизадирні [21, 23]</p>
6.	 <p>6, ПП Атразин [1]</p>	 <p>14 [8]</p>	 <p>23, антиокислювальна до ракетного палива [24]</p>

Примітка: \* – непридатний до використання пестицидний препарат (ПП) ТХАН.

Таким чином, згідно до фундаментальної залежності «структура–властивості», можна очікувати наявність у модифікованих хімічних форм 7–14 трибохімічних властивостей, що притаманні промисловим присадкам 16–23. Однак принцип структурної аналогії не завжди відповідає прогнозуванню та покращенню трибохімічних характеристик виділених із промислових відходів потенційних присадок до індустріальних та моторних олів, що може бути пов'язане із зміною їх просторової будови, утворенням аддуктів або інших форм координаційних сполук, різною ліпофільністю та цілим рядом інших факторів [25]. Враховуючи вищезазначене, нами зроблена спроба більш точного прогнозування трибохімічних властивостей отриманих потенційних присадок шляхом квантово-хімічних розрахунків їх будови та кореляції отриманих величин з їх протизношувальними властивостями в індустріальних оливах. Для встановлення більш об'єктивних залежностей в ряду «структура–протизношувальні властивості» хімічно модифіковані речовини 7–14 були додатково доповнені метал-хелатами купруму(II) та цинку на основі ароматичних та гетероциклічних тіоамідів:



15

де M = Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>; X = NH, S; R = 2-CH<sub>3</sub>, 2-OCH<sub>3</sub>, 2-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 2-Cl, 4-CH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>, 4-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 4-Cl.

Сполуки 15 були синтезовані нами окремо класичним або прямим методами синтезу [26, 27] і проявили високі протизношувальні та антифрикційні властивості [28, 29].

### Постановка задачі

Технологічний дизайн в розумінні авторів є розробка (конструювання) нових поліфункціональних присадок до індустріальних олів шляхом їх реагентного вилучення з високотоксичних промислових відходів та хімічного модифікування з врахуванням вже існуючих промислових структурних аналогів (табл. 1, рис. 1).

При цьому необхідно відмітити, що залежно від наявності у складі присадок того чи іншого структурного фрагменту, дуже суттєво залежить функціональне призначення самої присадки. Так, наявність алкілфенольного **24**, **25** або (фенольного + карбамідного) фрагментів **26** забезпечує промисловим присадкам антиокислювальні та протикорозійні властивості, в той час, як комплексні сполуки цинку та барію, що координовані дитіофосфатними лігандами (сполуки **27–30**), проявляють антиокислювальні, протизношувальні та протикорозійні властивості. Сполука **31**, що має у своєму складі кальцієву сіль арилкарбонної кислоти, надає олівам високі миючі та диспергуючі властивості, а похідні ксантогенової **32** та **33**, тритіокарбонної **34** та дитіокарбамінової **35** кислот – протизношувальні, протикорозійні та антифрикційні властивості. Між тим відомо [26], що трибохімічні властивості комплексних сполук **7–15**, які були об'єктом наших досліджень, сильно залежать, як від природи органічного ліганду, так і від центрального іону металу.

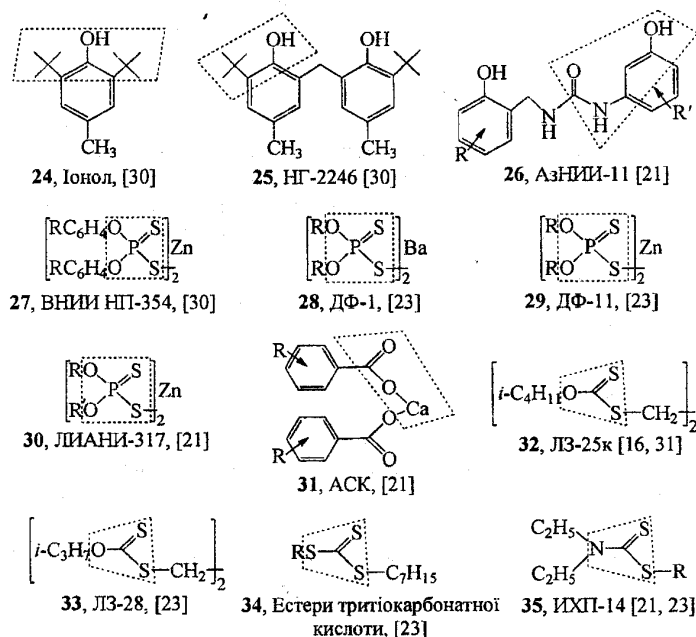


Рис. 1 – Промислові присадки **24–35** та означені структурні фрагменти, що визначають їх трибохімічні властивості

В зв'язку з вищезазначеним, нами проведені квантово-хімічні розрахунки будови потенційних присадок до індустріальних олів **7–13**, **15** та проведена кореляція отриманих величин зарядів на координуючих центрах Нітрогену та Сульфуру лігандів з їх протизношувальними властивостями.

### Експериментальна частина

Сполуки **1**, **2**, **3**, **4** та **5** були виділені або хімічно модифіковані, відповідно, до сполук **7**, **8**, **9**, **10** та **11–13**, як це описано в роботах [1–6]. Сполуки **15** були синтезовані класичним методом, виходячи із відповідних солей [26] або прямим методом із нульвалентних металів [27]. Склад та будову сполук **1–13** та **15** визначали елементним аналізом та спектральними (ІЧ, УФ) методами.

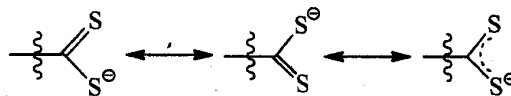
Протизношувальні властивості синтезованих сполук досліджували на чотирикульковій машині тертя та на машинах тертя СМЦ-2, МФТ-1 за методиками наведеними в роботах [14, 15, 26]. При цьому мастильні композиції готували гомогенізацією однієї із базових індустріальних олів (І-20, І-40, І-40А) з дослідженою присадкою в концентраціях 0,05 – 3,0 % мас. В деяких випадках для покращення розчинення досліджених метал-хелатів до композиції додавали диметилформамід в кількості до 3,0 % мас.

Квантово-хімічні розрахунки досліджених сполук виконували в програмному пакеті GAUSSIAN-09 [32, 33], до якого входить програма Gauss View версії 5.0 [34]. Оптимізацію геометрії молекул та комплексних сполук проводили з використанням напівемпіричних методів в приближенні RM6 [34, 35].



## Обговорення результатів роботи

Дослідження трибохімічних властивостей метал-хелатів (координаційні вузли  $MO_4$ ,  $MS_4$ ,  $MN_2O_2$  і  $MN_2S_2$ ;  $M = Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), як присадок до олів показали, що їх протизношувальна і антифрикційна дія має різну природу та реалізується у парі тертя «бронза – сталь» за різними механізмами. Протизношувальні властивості присадок до олів при до критичних або критичних ( $P_k$ ) навантаженнях визначаються можливістю формування на поверхнях тертя захисних прошарків різної природи: полімерних структур [36], координаційних сполук різної будови [26], сульфідів металів  $CuS$  і  $FeS$  [36] або мідної плівки на сталій поверхні тертя при реалізації ефекту вибіркового переносу [25]. В цьому випадку можна говорити про хемосорбційну взаємодію металеві поверхні тертя та координуючих центрів метал-хелатів (зарядово складово), що була розрахована нами квантово-хімічними методами (табл. 2). При цьому, в першу чергу, враховували заряди на центральному атомі металу та атомах, що утворюють метал-хелатний вузол  $MS_4$  та  $MN_2S_2$ . Сумарний заряд ( $S^1 + S^2$ ) наведено з врахуванням того, що дитіокарбокисильний фрагмент  $-C(=S)S^\ominus$  утворює ряд рівнозначних мезомерних структур:



При цьому, сумарний заряд ( $S^1 + S^2$ ) для досліджених лігандів коливається у досить широкому інтервалі від  $-0,468$  (біс(N-фенілбензтіазол-2-карботіамідато)цинку 47) до  $-1,682$  (диметоксидитіофосфат натрію 42). Отже, не дивлячись на близькість лігандних структур (хелатний вузол  $MS_4$  та  $MN_2S_2$ ), зарядова складова суттєво відрізняється, тобто можна очікувати різницю і в їх трибохімічних властивостях. Друга складова досліджених присадок стосувалась природи металу, яку ми характеризували іонним потенціалом  $\phi$ , визначеним за формулою [37]:

$$\phi = \frac{Z_{ef}}{r} = \frac{Z - S}{r},$$

де  $Z_{ef}$  – ефективний заряд ядра атома, eВ;

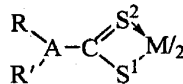
$Z$  – загальна кількість електронів у атомі;

$S$  – стала екранування зовнішнього електрона ядра атома іншими електронами;

$r$  – орбітальний радіус іона, м.

Таблиця 2

Розподіл зарядів на координуючих центрах метал-хелатів загальної формули\*:



Сполука	Замісники				Заряди на атомах					Заряд $\Sigma(S^1+S^2)^{***}$
	R	R'	A	$M^{n+}$	A	$C^{**}$	$S^1$	$S^{2***}$	M	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	H <sup>+</sup>	-0,131	0,263	-0,221	-0,528	+0,233	-0,749
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	Na <sup>+</sup>	-0,132	0,349	-0,710	-0,651	+0,773	-1,361
26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	Na <sup>+</sup>	-0,223	0,383	-0,715	-0,654	+0,771	-1,369
27	i-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	N	Na <sup>+</sup>	-0,218	0,380	-0,715	-0,654	+0,771	-1,369
28	CH <sub>3</sub>	-	O	Na <sup>+</sup>	-0,293	0,487	-0,711	-0,538	+0,786	-1,309
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	S	Na <sup>+</sup>	+0,008	0,215	-0,610	-0,496	+0,790	-1,106
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	Cu <sup>2+</sup>	-0,134	0,208	-0,398	-0,398	+0,707	-0,796
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	Cu <sup>2+</sup>	-0,221	0,235	-0,401	-0,401	+0,707	-0,802
32	i-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	N	Cu <sup>2+</sup>	-0,216	0,231	-0,402	-0,402	+0,708	-0,804
33	CH <sub>3</sub>	-	O	Cu <sup>+</sup>	-0,290	0,304	-0,220	-0,545	+0,516	-0,765
34	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	S	Cu <sup>+</sup>	-0,006	0,036	-0,121	-0,455	+0,484	-0,576
35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	Zn <sup>2+</sup>	-0,094	0,271	-0,425	-0,425	+0,553	-0,850
36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	Zn <sup>2+</sup>	-0,188	0,305	-0,429	-0,431	+0,546	-0,860
37	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	Ni <sup>2+</sup>	-0,213	0,216	-0,458	-0,456	+0,572	-0,914
38	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N	Co <sup>2+</sup>	-0,182	0,206	-0,479	-0,478	+0,594	-0,957
39	i-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	N	Zn <sup>2+</sup>	-0,182	0,301	-0,429	-0,432	+0,546	-0,861
40	CH <sub>3</sub>	-	O	Zn <sup>2+</sup>	-0,251	0,415	-0,324	-0,409	+0,549	-0,733

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
41	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	S	Zn <sup>2+</sup>	+0,111	0,111	-0,262	-0,321	+0,502	-0,582
42		-	S	Na <sup>+</sup>	-	1,460	-0,841	-0,841	+0,810	-1,682
43				Cu <sup>2+</sup>	-	1,428	-0,598	-0,670	+0,746	-1,268
44				Zn <sup>2+</sup>	-	1,456	-0,546	-0,693	+0,580	-1,239
45		-	S	Na <sup>+</sup>	-	0,294	-0,748	-0,388	+0,731	-1,186
46				Cu <sup>2+</sup>	-	0,228	-0,538	-0,116	+0,868	-0,654
47				Zn <sup>2+</sup>	-	0,216	-0,344	-0,124	+0,211	-0,468

Примітки: \* – окрім сполук 24–29, 42, 45; \*\* – для сполук 42–44 заряд на P; \*\*\* – для сполук 45–47 заряд на N<sup>1</sup>; \*\*\*\*\* – для сполук 45–47 заряд  $\Sigma(N^1+S^1)$ .

При цьому вважали, що орбітальний радіус складає відстань, яка відповідає головному максимуму функції радикального розташування електронної густини для основного стану атома, розрахованому Уолбергом і Кромером квантово-механічними методами [38]. Отримані розрахункові дані іонних потенціалів металів наведені в табл. 3 та на рис. 2.

Таблиця 3

Розраховані дані іонних потенціалів металів

Метал	Z	S	Z <sub>эф</sub>	r · 10 <sup>-10</sup> , м	φ, eВ
Na	11	8,80	2,20	0,278	7,91
K	19	16,80	2,20	0,592	3,72
Fe	26	22,25	3,75	0,370	10,14
Co	27	23,10	3,90	0,355	10,99
Ni	28	23,95	4,05	0,339	11,95
Cu	29	24,80	4,20	0,324	12,96
Zn	30	25,65	4,35	0,311	13,99

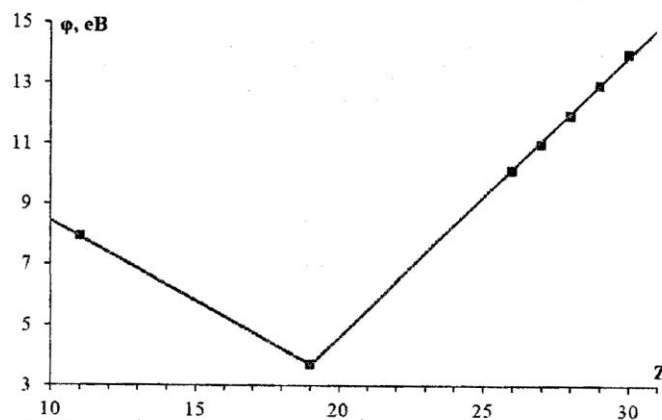


Рис. 2 – Залежність іонних потенціалів металів від їх порядкового номера Z в Періодичній системі елементів

Для досліджених метал-хелатів ML<sub>2</sub> (L = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NC(=S)S<sup>-</sup>; M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) на чотирикульковій машині тертя в індустриальній оливі I-40A були отримані дані по протизношувальним властивостям (табл. 4) та проведена їх кореляція із розрахованими нами іонними потенціалами для цих металів (табл. 3).

Таблиця 4

Іонні потенціали та протизношувальні властивості метал-хелатів загальної формули ML<sub>2</sub>

Комплекс	CoL <sub>2</sub>	NiL <sub>2</sub>	CuL <sub>2</sub>	ZnL <sub>2</sub>
Властивості				
φ, eВ	10,99	11,95	12,96	13,99
I, 1 · 10 <sup>-15</sup> г	0,08	12,44	15,30	34,50

Примітка: \* – умовне позначення ліганду L = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NC(=S)S<sup>-</sup>.

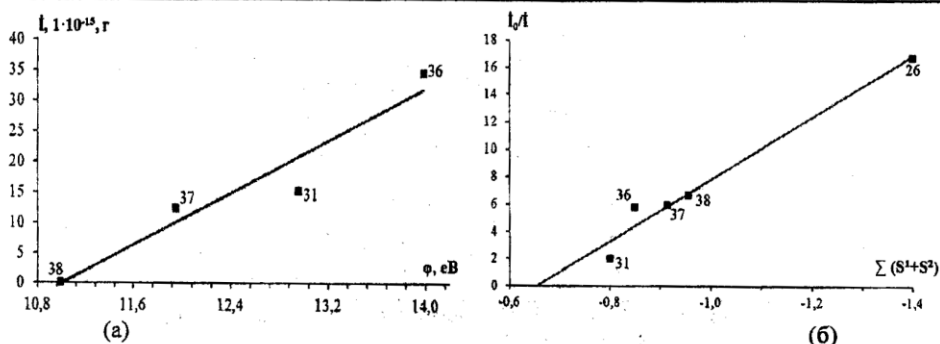


Рис. 3 – Залежність протизношувальних властивостей досліджених сполук: (а) від потенціалів іонізації металів, що входять до їх складу (чотирикулькова машина тертя), відповідно,  $38 > 37 > 31 > 36$ ; (б) від сумарного заряду ( $S^1+S^2$ ) на координуючих центрах органічних лігандів, що входять до їх складу (машина тертя СМЦ-2), відповідно,  $31 > 36 > 37 > 38 > 26$

Наведені дані (табл. 4, рис. 3а) показують, що між іонними потенціалами металів, що входять до складу комплексних сполук  $ML_2$  та їх зношувальними властивостями, існує прямий зв'язок: чим менше іонний потенціал центрального іону, тим кращі зношувальні властивості досліджених присадок. В першому приближенні це вказує на той факт, що в метал-хелатах, що забезпечують кращі протизношувальні властивості, хімічний зв'язок повинен бути більш ковалентним, або мати суттєво меншу іонну складову.

Даний висновок підтверджується також графічною (рис. 3б) залежністю між протизношувальними властивостями та сумарним зарядом ( $S^1+S^2$ ) на координуючих центрах досліджених присадок, що були розраховані квантово-хімічним методом.

Таким чином, наведені на рис. 3 дані показують, що чим більше зарядова складова на центральному іоні металу ( $\phi$ ) та на лігандній частині ( $S^1+S^2$ ), тим більш іонним є хімічний зв'язок в досліджених метал-хелатах і тим гіршими є протизношувальні властивості досліджених присадок. Це можна пояснити тим, що іонні сполуки практично нерозчинні в індустриальних оливах, в полярних або слабо полярних розчинниках знаходяться у вигляді іонів, а тому можуть мати зовсім інший механізм протизношувальної дії в досліджених парах тертя.

На рис. 4 наведено дані дослідженої залежності протизношувальних властивостей, відповідно, цинкових та мідних комплексів на основі сульфурвмісних лігандів різної природи, що мають єдині координаційні центри  $MS_4$  та  $MN_2S_2$  від сумарного заряду ( $S^1+S^2$ ) на цих центрах.

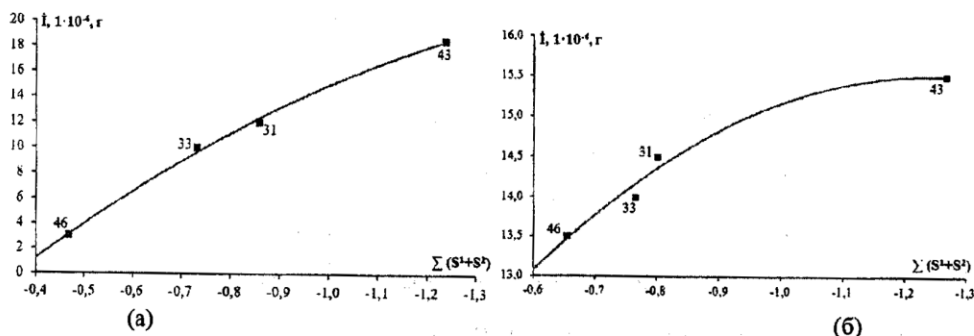
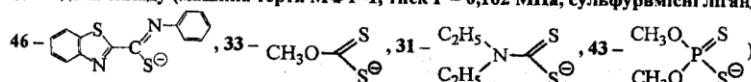


Рис. 4 – Залежність протизношувальних властивостей комплексних сполук Цинку (а) та Купруму (б), відповідно,  $46 > 43 > 31 > 43$  від сумарного заряду ( $S^1+S^2$ ) на координуючих центрах сульфурвмісних лігандів (для сполуки 46 – від ( $N^1 + S^1$ ), що входять до їх складу (машина тертя МФТ-1, тиск  $P = 0,102 \text{ МПа}$ , сульфурвмісні ліганди:



Як і очікувалось, встановлені графічні залежності (рис. 4) мають однаковий характер. Лише у випадку цинкових комплексів різниця у зношуванні пари тертя становить  $3 \div 18,5 \cdot 10^{-4} \text{ r}$ , тоді як для мідних – лише  $13,5 \div 15,0 \cdot 10^{-4} \text{ r}$ , що можна пояснити природою металу. Для Цинку ( $4s^2$ -елемент) фізико-хімічні характеристики отриманих комплексних сполук суттєво відрізняються, тоді як для Купруму ( $3d^{10}4s^1$ ) така залежність менш характерна.

### Висновки

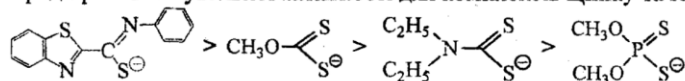
1. В рамках фундаментальної залежності «структура–властивості» досліджена можливість цілеспрямованої реагентної переробки високотоксичних промислових відходів з метою отримання поліфункціональних присадок до індустріальних олів.

2. Проведені квантово–хімічні розрахунки сульфурвмісних координаційних сполук, що мають хелатні вузли  $MS_4$  та  $MN_2S_2$  ( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ).

3. На машинах тертя СМЦ–2, МФТ–1 та чотирикульковій машині в індустріальній оліві І–40А досліджені протизношувальні властивості присадок із класу координаційних сполук, що містять хелатні вузли  $MS_4$  та  $MN_2S_2$ .

4. Встановлено, що протизношувальні властивості досліджених метал–хелатів залежать від іонності (ковалентності) хімічного зв'язку в координаційних вузлах  $MS_4$  та  $MN_2S_2$  наступним чином: чим більш іонним є хімічний зв'язок, тим гіршими є протизношувальні властивості досліджених присадок.

5. Проведена задовільна кореляція між протизношувальними властивостями досліджених присадок та іонним потенціалом  $\Phi$ , а також сумарним зарядом ( $S^1+S^2$ ) сульфурвмісних органічних лігандів, що входять до структури координаційних сполук (присадок). Залежно від природи сульфурвмісних лігандів, отримано наступний ряд протизношувальної активності для комплексів Цинку та Купруму:



### Література

1. Гайдидей Ольга Владиславовна. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Гайдидей Ольга Владиславовна. – Днепропетровск, 2003. – 197 с.
2. Гордієнко Ольга Анатоліївна. Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до олів : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Гордієнко Ольга Анатоліївна. – К, 2012. – 200 с.
3. Тхор Ірина Іванівна. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Тхор Ірина Іванівна. – К., 2008. – 212 с.
4. Петрук Роман Васильович. Комплексний метод переробки фосфорвмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивації забруднених ґрунтів : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Петрук Роман Васильович. – К, 2013. – 176 с.
5. Технологические аспекты реагентной переработки сероуглерода головной фракции сырого бензола коксохимических предприятий / [А. П. Ранский, Т. С. Титов, О. А. Гордиенко, А. К. Балалаев] // Экологический вестник России. – 2013. – № 4. – С. 48–51.
6. Ранский А. П. Получение ксантогенатов металлов реагентной переработкой сероуглерода головной фракции коксохимических предприятий / А. П. Ранский, Т. С. Титов, Т. Н. Авдиенко] // Экологический вестник России. – 2013. – № 11. – С. 18–21.
7. Регенерация и повторное использование солей трихлоруксусной кислоты / [А. П. Ранский, М. П. Сухой, А. Г. Панасюк, О. В. Гайдидей] // Охрана окружающей среды. – 1995. – Вып. 1. – С. 23–25.
8. Пат. 75668 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим–триазинів / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В., Лук'яненко В. В., Сандомирський О. В.; заявник і патентовласник ДВНЗ «Український державний хіміко–технологічний університет»; № 2004010063; заявл. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
9. Пат. 75667 Україна, МПК6 В09В 3/00, А62D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси–, арил– та алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г.; заявник і патентовласник ДВНЗ «Український державний хіміко–технологічний університет»; № 2004010057; заявл. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
10. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату «Фентіурам» та його деривату тетраметилтіурамдисульфід / І. І. Тхор, В. Г. Петрук, А. П. Ранський // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2006. – № 553. – С. 204–209.
11. Ранський А. П. Повний лужний гідроліз некондиційного пестицидного препарату диметоат з отриманням екологічно безпечних продуктів / А. П. Ранський, Р. В. Петрук // Вісник Національного авіаційного університету. – 2012. – № 1 – С. 258–265.
12. Ранський А. П. Дослідження присадних матеріалів на основі фосфорорганічних сполук / А. П. Ранський, О. В. Диха, Р. В. Петрук // Проблеми трибології. – 2012. – № 3. – С. 26–31.
13. Дослідження дітіокарбаматів металів як присадок до індустріальної оліві І–40А / [Т. С. Тітов, А. М. Дудка, А. П. Ранський, В. І. Ситар] // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 1. – С. 185–186.
14. Дослідження протизношувальних властивостей N,N–діалкілдітіокарбаматів деяких 3d–металів як додатків до індустріальних олів / [Т. С. Тітов, О. В. Диха, О. А. Гордієнко, О. В. Груздева]



// Проблеми трибології. – 2013. – № 1. – С. 105–113.

15. Тітов Т. С. Дослідження триботехнічних властивостей N,N-діалкілдитіокарбаматів як продуктів реагентної переробки сірковуглецю коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Т. М. Авдієнко / Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 246–247.

16. Виноградова И. Э. Противозносные присадки к маслам / И. Э. Виноградова. – М. : Химия, 1972. – 272 с.

17. Химическое модифицирование поверхностей трения присадками на основе действующих веществ неостребованных пестицидов / [О. В. Побирченко, А. П. Ранский, И. Г. Плошенко, А. С. Мамонтов] // Вопросы химии и химической технологии. – 1998. – № 4. – С. 27–29.

18. Кужаров А. С. Влияние медьсодержащих добавок на триботехнические свойства пластичной смазки ЦИАТИМ-201 / А. С. Кужаров, О. В. Фисенко // Трение и износ. – 1992. – Т. 13, № 2. – С. 317–323.

19. Радикальные процессы при трении в сложных эфирах / [Г. П. Барчан, Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко и др.] // Трение и износ. – 1983. – Т. 4, № 2. – С. 194–201.

20. Окислительные свойства дитиофосфатов и дитиокарбаматов цинка и молибдена / [А. Б. Виппер, О. П. Паренаго, В. А. Золотов и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 2. – С. 30–33.

21. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А. М. Кулиев. – Л. : Химия, 1985. – 312 с.

22. Юдіна Віта Василівна. Розроблення технологій отримання цинк-барійвмісного дитіофосфату та моторної оливи до високофорсованих двигунів : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Юдіна Віта Василівна. – К., 2012. – 162 с.

23. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [Ранський А. П., Бойченко С. В., Гордієнко О. А. та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.

24. Исследование ингибирующего действия карбамидных производных сим-триазина при окислении реактивного топлива / [В. И. Келарев, И. А. Голубева, О. Г. Грачева, М. А. Силин] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 8. – С. 21–26.

25. Механізм вибіркового переносу з точки зору резонансного потенціалу за Нечаєвим [електронний ресурс] / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4. – 5 с. Режим доступу до журн.: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1277/658>

26. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2002. – 327 с.

27. Ranskiy A. Direct synthesis of cuprum(II) complex compounds based on thioamide ligands / A. Ranskiy, N. Didenko // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 4. – P. 371–378.

28. Ранський А. П. Химия тиоамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламидов бензимидазол-2-тиокарбонной и галогенсодержащих кислот и их исследование как присадок к смазочным маслам / А. П. Ранский, О. Г. Панасюк, А. А. Митрохин // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 36–41.

29. Поліфункціональні властивості тіоамідних комплексів у складі індустриальних олив / [Н. О. Діденко, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва] // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів : V міжнар. науково-практ. конф., жовтень 2014р. : тези допов. – К, 2014. – С. 336–337.

30. Семенидго Е. Г. Моторные и реактивные масла и жидкости / Е. Г. Семенидго; под ред. К. К. Попок. – М. : Химия, 1964. – 704 с.

31. Присадки к маслам и допливам / М. : Гостоптехиздат, 1961. – 396 с.

32. Handbook of Computational Chemistry / [J. Leszczynski, A. Kaczmarek-Kędziera, M. G. Papadopoulos et al.]. – Springer Science+Business Media. – 2012. – Vol. 2. – 1430 p.

33. Сєрба П. В. Квантово-хімієські розрахунки в програмі GAUSSIAN по курсу «Фізика низкорозмерних структур» / П. В. Сєрба, С. П. Мирошніченко, Ю. Ф. Блинов. – Таганрог : ТТИ ЮФУ. – 2012. – 100 с.

34. Introduction Gaussian 09 and how to GaussView 5 Programs [електронний ресурс] / Режим доступу: <http://wendang.baidu.com/view/b798b53a87c24028915fc31b.html>.

35. Мокрушин В. С. Основы химии и технологии биоорганических и синтетических лекарственных веществ / В. С. Мокрушин, Г. А. Вавилов. – Санкт-Петербург : Проспект Науки, 2009. – 496 с.

36. Заславский Ю. С. Трибология смазочных материалов / Ю. С. Заславский. – М. : Химия, 1991. – 239 с.

37. Дей К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. – М. : Химия, 1969. – 432 с.

38. Свойства неорганических соединений. Справочник / [под ред. Ефремова А. И.]. – Л. : Химия, 1983. – 392 с.

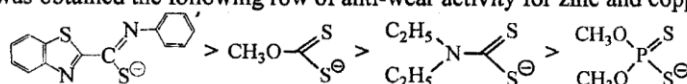
Надійшла в редакцію 27.11.2014

Titov T. S., Ranskiy A. P., Dykha O. V., Gordienko O. A., Didenko N. O. **Technological design of additives to industrial oils obtained by reagent processing of toxic industrial waste.**

As part of the fundamental dependence «structure-properties» was explored the possibility of reagent processing of highly toxic industrial waste with obtaining multifunctional additives to industrial oils. Also quantum-chemical calculations were made for sulfur-containing coordination compounds with chelating units  $MS_4$  and  $MN_2S_2$  ( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ).

Using friction machines SMC-2, MFT-1 and four-ball machine in industrial oil I-40A were explored the anti-wear properties of the additives of the class of coordination compounds containing chelating units  $MS_4$  and  $MN_2S_2$ . It is established that anti-wear properties depend on ionicity (covalence) of chemical bonds in coordination units  $MS_4$  and  $MN_2S_2$  as follows: the more ionic chemical bond is, the worse is the anti-wear properties of the investigated additives.

Correlation was made between anti-wear properties of the studied additives and their ionic potential  $\phi$  and total charge ( $S^1+S^2$ ) of sulfur-containing organic ligands in their structure. Depending on nature of sulfur-containing ligands, there was obtained the following row of anti-wear activity for zinc and copper complexes:



**Keywords:** reagent processing, additives, sulfur-containing ligands, anti-wear properties, ionic potential, coordination unit.

#### References

- Gajdidej O. V. Kompleksnaja pererobka jekologicheski opasnyh hlorsoderzhashhih pesticidnyh preparatov : PhD thesis : 21.06.01, Dnepropetrovsk, 2003, 197 p.
- Gordienko O. A. Tehnologii' pererobky hlorsoderzhashhih pesticidnyh preparativ z oderzhanjam prysadok do olyv : PhD thesis : 05.17.07, K., 2012, 200 p.
- Thor I. I. Reagentna pererobka ta racional'ne vykorystannja ekologichno nebezpechnykh sirkovmisnykh pesticidnyh preparativ : PhD thesis : 21.06.01, K., 2008, 212 p.
- Petruk R. V. Kompleksnyj metod pererobky fosforvmisnykh pesticidiv do ekologichno bezpechnykh produktiv ta rekultyvacii' zabrudnenykh gruntiv : PhD thesis : 21.06.01, K., 2013, 176 p.
- Ranskiy A. P., Titov T. S., Gordienko O. A., Balalaev A. K. Tehnologicheskie aspekty reagentnoj pererobki serougleroda golovnoj frakcii syrogo benzola koksohimicheskikh predpriyatij, *Ekologicheskij vestnik Rossii*, 2013, P. 48–51.
- Ranskiy A. P., Titov T. S., Avdienko T. N. Poluchenie ksantogenatov metallov reagentnoj pererobkoj serougleroda golovnoj frakcii koksohimicheskikh predpriyatij, *Ekologicheskij vestnik Rossii*, 2013, № 11, P. 18–21.
- Ranskiy A. P., Suhoj M. P., Panasjuk A. G., Gajdidej O. V. Regeneracija i povtornoje ispol'zovanie solej trihloruksusnoj kisloty, *Ohrana okruzhajushhej srody*, 1995, № 1, P. 23–25.
- Ranskiy A. P., Panasjuk O. G., Burmistr M. V., Luk'janenko V. V., Sandomirskij O. V. Pat. 75668 Ukraina, MPK6 V09V 3/00. Sposib pererobki pesticidnyh preparativ na osnovi zamishhenih sim-triaziniv, zajavnik i patentovlasnik DVNZ «Ukrains'kij derzhavnij himiko-tehnologichnij universitet», № 2004010063, filed 08.01.04 ; published 15.05.06, *Bjul.* № 5.
- Ranskiy A. P., Panasjuk O. G. Pat. 75667 Ukraina, MPK6 V09V 3/00, A62D 3/00. Sposib pererobki pesticidnyh preparativ na osnovi pohidnih ariloksi-, aril- ta alkilkarbonovyh kislot, zajavnik i patentovlasnik DVNZ «Ukrains'kij derzhavnij himiko-tehnologichnij universitet», № 2004010057 ; filed 08.01.04 ; published 15.05.06, *Bjul.* № 5.
- Thor I. I., Petruk V. G., Ranskiy A. P. Tehnologichni shemi reagentnoj pererobki pesticidnogogo preparatu «Fentiuram» ta jogo derivatu tetramiltiuramidul'fidu, *Visnik nacional'nogo universitetu «L'vivs'ka politehnika»*, 2006, № 553, P. 204–209.