

УДК 620.194

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.151>

*Світлана ГАЛАЙЧАК, Мирослав ГОЛОВЧУК, Богдан ДАЦКО,  
Михайло ЯЦИШИН, Сергій КОРНІЙ*

## **МОРФОЛОГІЯ ТА ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ СИНТЕТИЧНОГО ЦЕОЛІТУ, МЕХАНОХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО КАТІОНАМИ Ca, Zn I Mn(II)**

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5, 79601 Львів, Україна  
e-mail: svityliagolovey@gmail.com*

*Досліджено дисперсність та морфологію комплексних пігментів на основі синтетичного цеоліту та монофосфатів кальцію, цинку і мангану. Встановлено, що модифікація цеолітів монофосфатами металів механохімічним способом у кульовому млині протягом 60 хв за швидкості 200 об/хв призводить до зменшення фракції до 2,0 мкм на ~44%...64% та збільшення від 2,0 до 10,0 мкм на ~60%. Фракція до 2,0 мкм представлена частинками неправильної глобулярної форми, >10,0 мкм – агрегатами. Термогравіметричні дослідження показали, що всі синтезовані комплексні пігменти характеризуються термічною стійкістю. Модифікація монофосфатами металів збільшує термічну стійкість пігментів у послідовності Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Термоліз зразків в інтервалі температур від 15 до 700 °С відбувається впродовж чотирьох стадій, найінтенсивніше за температури до 400 °С. При механохімічному диспергуванні цеолітів монофосфатами кальцію, цинку і мангану кількість фізично-адсорбованої води зростає на ~18...~41%, а хімічно сорбованої води зменшується на ~19...~41%. Питома площа поверхні цеоліту Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> зростає на ~8%, а Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і Na-A: Mn (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> зменшується на ~50 % і ~22 % відповідно. Це може бути пов'язано з радіусами катіонів металів та вмістом фракції до 2,0 мкм при розмілі цеолітів.*

*Ключові слова: цеоліти, модифікація, механохімічний синтез, монофосфат, термогравіметрія.*

Цеоліти – алюмосилікати лужних та лужноземельних металів з характерною кристалічною будовою, яка характеризується наявністю трьохвимірного алюмосилікатного тетраедричного аніонного каркасу, з системами порожнин та каналів, які заповнені катіонами натрію, калію, кальцію і магнію та молекулами води [1–7]. Хімічний склад цеолітів дозволяє модифікувати їх фізикохімічні властивості для одержання матеріалів з необхідними характеристиками.

Важливим напрямком нових технологій протикорозійного захисту металів є застосування інгібувальних пігментів, які є толерантними до навколишнього середовища, мають високу ефективність та можуть замінити хромати [8–13]. Найпоширенішим протикорозійним пігментом у промисловості на сьогодні є фосфат цинку

[14–16], який вводять у полімерні смоли для сповільнення корозійних процесів. Однак, його захисні властивості є недостатніми, внаслідок низької швидкості розчинення [17, 18]. В останні роки в області створення нових лакофарбових матеріалів перспективу отримали «розумні» покриття, які генерують інгібітор лише тоді, коли корозивне середовище потрапляє на поверхню металу, спричинюючи підплівкову корозію. Ці покриття створені на основі багатофункціональних мікро- або наноконтейнерів, які присутні у полімерній матриці та забезпечують активний протикорозійний захист [8, 19–21]. В якості таких наноконтейнерів можуть бути використані цеоліти. З метою модифікації їх структури та зміни фазового складу проводять механохімічний синтез за різного часу і швидкості диспергування. Цей метод дозволяє зменшити розміри мікрористалічних блоків до нанорозмірів, що сприяє підвищенню швидкості дифузійних процесів і зміні термодинамічних параметрів речовини, а також призводить до зміни площі питомої поверхні та розміру частинок [22–26].

Мета роботи – модифікувати синтетичний цеоліт монофосфатами кальцію, цинку і мангану механохімічним синтезом, визначити дисперсність та морфологію одержаних комплексних пігментів та їх термічні характеристики.

#### Методика експерименту

Досліджували синтетичний цеоліт структурного типу Na-A,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Хімічний склад вихідного цеоліту Na-A за результатами рентгеноспектрального мікроаналізу, мас. %: O (54,10), Si (20,98), Al (14,06), Na (9,71), Fe (0,65), Cu (0,3), K (0,19).

Модифікацію цеоліту монофосфатами цинку, кальцію і мангану здійснювали методом механохімічного синтезу на планетарному кульовому млині Retsch PM 100. Тривалість розмелу становила 60 та 120 хв, частота обертання циліндра – 200 об/хв, маса суміші 10 г. Масове співвідношення між цеолітом і монофосфатом металу становило 1:1.

Морфологічні дослідження та енергодисперсійний аналіз цеолітів виконували на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP фірми Carl Zeiss (Німеччина) з системою мікроаналізу INCA Energy 350 Oxford Instruments (Англія). Морфологію та дисперсність одержаних пігментів розраховували за допомогою програмного забезпечення «Image Analysis – Media Cybernetics – ImagePro Plus 6.0».

Диференційно-термічне та термогравіметричне дослідження цеолітів проводили на зі швидкістю нагрівання  $10^\circ/\text{хв}$  в атмосфері повітря. Використовували корундові тиглі, а як еталон – порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Термічний аналіз зразків проводили під кварцовою склянкою. Отримували криві термогравіметричного аналізу (ТГ), диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГ) і диференціального термічного аналізу (ДТА). Маса зразків становила 500 мг, чутливість за шкалою ТГ – 100 мг.

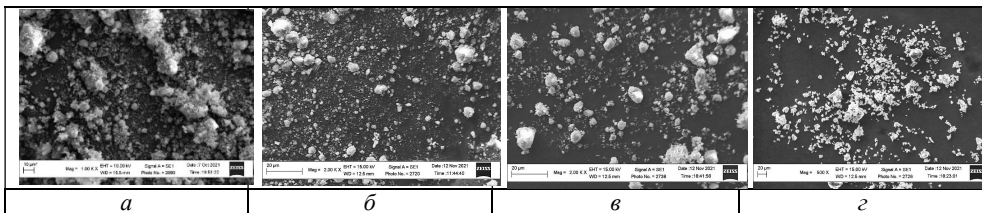
Питому площу поверхні цеолітів визначали за даними ТГ-кривих, за формулою [27, 28]:

$$S_{\text{пит}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{N_0}{m_0} \times S_0 = \frac{4,65 \times 10^{-3}}{18} \times \frac{6,023 \times 10^{23}}{0,5} \times 0,21 \times 10^{-18} = 65,33 \text{ м}^2/\text{г},$$

де:  $S_0$  – площа, яка припадає на одну хемосорбовану молекулу води;  $N_0$  – стала Авогадро;  $m(\text{H}_2\text{O})$  – маса хемосорбованих молекул води;  $m_0$  – маса зразка.

**Результати досліджень та обговорення**

Цеоліт, модифікований фосфатом  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , після диспергування в кульовому млині (рис. 1 а), складається на ~25,5% з дрібнодисперсних кристалів глобулярної форми розміром до 2,0 мкм, ~64,0% із частинок розмірами від 2,0 до 10,0 мкм неправильної форми, решта їх більші агломерати [29]. Цеоліт, модифікований фосфатом цинку (рис. 1 б) на ~27,1% представлений кристалами неправильної глобулярної форми, подекуди витягнутої, розміром до 2,0 мкм та на ~61,8% частинками від 2,0 до 10,0 мкм, решту складають агломерати. Цеоліт, модифікований фосфатом мангану (рис. 1 в), включає ~17,5% кристалів неправильної глобулярної форми, розміром до 2,0 мкм та ~61,3% частинок розмірного діапазону від 2,0 до 10,0 мкм, решту складають агломеровані частинки. Відтак модифікація неправильної глобулярної форми, призводить до зменшення фракції до 2,0 мкм на ~47%, ~44%, ~64 % та збільшення від 2,0 до 10,0 мкм на ~62%, ~61%, і ~60% для цеоліту модифікованого монофосфатом кальцію, цинку і мангану відповідно.



**Рис. 1.** SEM-зображення порошку цеоліту (Na-A) після диспергування в кульовому млині з часом помелу 60 хв при 200 об/хв: а –Na-A; б –Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; в – Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; з – Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

**Fig. 1.** SEM image of zeolite powder (Na-A) after dispersion in a ball mill with grinding time of 60 min at 200 rpm: a -Na-A; b – Na-A: Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; c – Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; d – Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу термоліз зразків цеолітів відбувається впродовж чотирьох стадій в інтервалі температур від 15 до 700 °С. Результати термолізу зразків показано на рис. 2 та наведено у таблиці. Досліджувані цеоліти відзначаються достатньою термічною стійкістю. Згідно кривих ТГ (рис. 2а), модифікація цеолітів фосфатами збільшує їх термічну стійкість, найістотніше на цеоліті Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

За температур 15–200 °С на цеолітах спостерігається інтенсивна втрата маси зразків, пов'язана з видаленням фізично-адсорбованої води. Модифікація монофосфатами збільшує швидкість цих процесів на ~18%, ~36 і ~41% для Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na-A: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na-A: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> відповідно. На кривих ДТА (рис. 2в) це супроводжується появою ендотермічного піку з чітко вираженим максимумом за температури ~150 °С. Ендотермічний ефект зростає у наступній послідовності Na-A; Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Вигляд кривої ДТГ (рис. 2б) в цій температурній області свідчить про явно виражену внутрішньо-пористу структуру мінералу [30]. Втрати маси зростають у наступній послідовності: Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) – Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Таблиця

## Втрати маси зразка цеолітів залежно від температури

Table

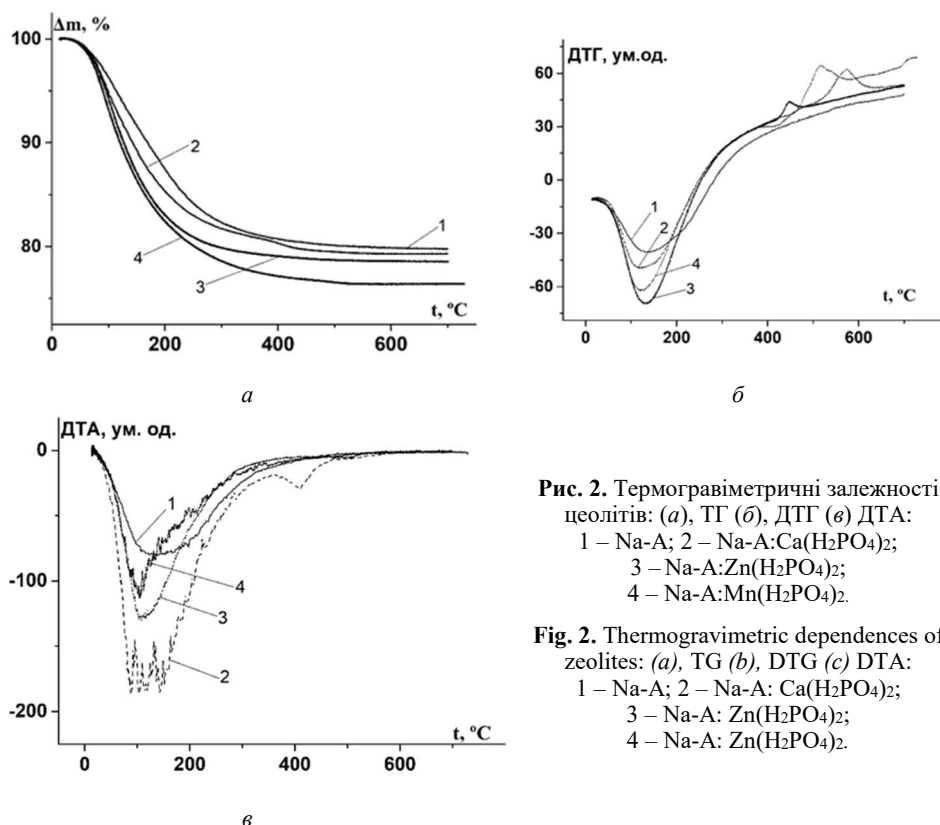
The mass loss of the zeolite sample depending on the temperature

Зразок	Стадія процесу	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	Втрата маси, мг	Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г
Na-A:	I	15...200	12,44	62,2	65,33
	II	200...400	6,86	34,3	
	III	400...500	0,58	2,9	
	IV	500...700	0,35	1,75	
Na-A:Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	I	15...200	16,96	84,8	31,61
	II	200...412	4,03	20,15	
	III	412...501	0,30	1,5	
	IV	501...700	0,15	0,75	
Na-A:Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	I	15...200	14,71	73,55	70,25
	II	200...353	4,48	22,4	
	III	353...476	1,36	6,8	
	IV	476...700	0,27	1,35	
Na-A:Mn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	I	15...200	17,56	87,8	51,28
	II	200...400	5,54	27,7	
	III	400...450	0,33	1,65	
	IV	450...700	0,4	2,0	

У температурному інтервалі 200–412 °С відбувається друга стадія термолізу зразків, яка відповідає виділенню хімічно сорбованої (лігандної) води і значної частини асоційованих гідроксильних груп. Порівняно з немодифікованим цеолітом її втрата зменшується на ~35%, ~41 і ~19% для Na-A: Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na-A: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na-A: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> відповідно.

Згідно даних ДТА кривих (рис. 2в) третя стадія термолізу ZeO відбувається в інтервалі температур 400...500 °С, Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 412...501 °С, Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 353...476 °С, Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 400...500 °С. Для кальцій і манган вмісних цеолітів у цій ділянці спостерігається чіткий ендомаксимум, який має чітко виражену активаційну природу і характеризує процес дегідроксилювання поверхні за рахунок відщеплення ОН груп. Для цеоліту складу Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> пік дегідроксилювання плавно переходить у інший екзомаксимум, найбільш імовірно пов'язаний з фазовими переходами елементів і аморфізацією кристалічної структури цеоліту, оскільки втрата маси є дуже малою (1,5 мг). Для зразків Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ендоефект, який відповідає четвертій стадії термолізу, є глибше виражений і зміщений в область вищих температур (450...700 °С) що свідчить про їх більшу енергію зв'язків. Для немодифікованого цеоліту і Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> у діапазоні температур 500...700 °С відбувається аморфізація кристалічної структури цеоліту за рахунок спікання мікрочисталів.

Питома поверхня цеоліту механічно модифікованого монофосфатом цинку зменшується в два рази, що свідчить про його кращу інтеркаляцію в структуру цеоліту. Модифікація монофосфатом мангану зменшує S<sub>пит</sub> на ~22%, а монофосфатом кальцію збільшує на ~7,5%. Це може бути пов'язано з радіусами катіонів (r<sub>Ca</sub>>r<sub>Zn</sub>>r<sub>Mn</sub>) і вмістом найменшої фракції при розмелі цеолітів (d<sub>Zn</sub>>d<sub>Ca</sub>>d<sub>Mn</sub>).



**Рис. 2.** Термогравіметричні залежності цеолітів: (а), ТГ (б), ДТГ (в) ДТА: 1 – Na-A; 2 – Na-A:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 3 – Na-A:Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 4 – Na-A:Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

**Fig. 2.** Thermogravimetric dependences of zeolites: (a), TG (b), DTG (c) DTA: 1 – Na-A; 2 – Na-A: Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 3 – Na-A: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 4 – Na-A: Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### Висновки

Синтезовано механохімічним диспергуванням у кульовому млині за швидкості механічної обробки 200 об/хв протягом 60 хв композиційні пігменти на основі цеоліту і монофосфатів кальцію, цинку і мангану. Показано, що одержані пігменти представлені кристалами неправильної глобулярної форми, подекуди витягнутої, розміром до 2,0 мкм, неправильної форми з фракцією 2,0...10,0 мкм, та агломератами з розмірами понад 10,0 мкм.

Модифікація монофосфатами металів цеолітів збільшує їх термічну стійкість в інтервалі температур 15...700  $^{\circ}\text{C}$ . Термоліз характеризується 4 стадіями, які відповідають видаленню фізично-адсорбованої води, хімічно сорбованої води, дегідроксилюванню поверхні за рахунок відщеплення ОН груп, і фазовим переходам. Питомою площею поверхні при інтеркаляції цеоліту монофосфатом цинку і мангану зменшується, а монофосфатом кальцію зростає. Це, найімовірніше, пов'язане з розмірами частинок після диспергування і радіусами відповідних катіонів металів. Відтак, синтезовані цеоліти можна рекомендувати для подальших досліджень їх інгібувальних властивостей в якості пігментів у складі лакофарбових покриттів.

Робота виконана в рамках проєкту №2020.02/0063 «Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів» Національного фонду досліджень України.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Biletsky V.S., Suyarko V.G., Ishchenko L.V.* Mineralogical and petrographic dictionary. Book 1: Mineralogical dictionary. – Kharkiv: NTU. KhPI, 2018. 444 p. (in Ukrainian).
2. *Wanga S., Peng Y.* Natural zeolites as effective adsorbents in water and waste water treatment. *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 156. P. 11–24. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>).
3. *Akhalbedashvili L.G.* Catalytic and ion exchange properties of modified zeolites and superconducting cuprates: dis. Dr. Chem. Sciences: 02.00.04 / LG Akhalbedashvili. – Tbilisi, 2006. 248 p.
4. *Ates A., Hardacre C.* The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *J. Colloid Interf. Sci.* 2012. Vol. 372. P. 130–140. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.017>).
5. *Ozin G.A., Kuperman A., Stein A.* Advanced zeolite, materials science. *Angewandte Chemie International Edition in English.* 1989. Vol. 28(3). P. 359–376. (<https://doi.org/10.1002/anie.198903591>).
6. *Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M.* Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. *CatalysisToday.* 2016. Vol. 135(1). P. 50–58. (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>).
7. *Khataee A., Bozorg S., Khorram S., Fathinia M.* Conversion of natural clinoptilolite microparticles to nanorods by glowdis charge plasma: anovelte-impregnated nanocatalysts for the heterogeneous fenton process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52. P. 18225–18233. (<https://doi.org/10.1021/ie403283n>).
8. *Nazeer A., Madkour M.* Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 253. P. 11–22. (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.027>).
9. *Gharbi O., Thomas S., Smith C., Birbilis N.* Chromate replacement: What does the future hold? *NPJ Mater. Degrad.* 2018. Vol. 2. P. 1–8. (<https://doi.org/10.1038/s41529-018-0034-5>).
10. *Kendig M., Jeanjaquet S., Addison R., Waldrop J.* Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. *Surface and Coatings Technology.* 2001. Vol. 140(1). P. 58–66. ([https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01099-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01099-4)).
11. *Sinko J.* Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. *Progress in organic coatings.* 2001. Vol. 42. P. 267–282. ([https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00202-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00202-8)).
12. *Shao Y., Jia C., Meng G., Zhang T., Wang F.* The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel. *Corrosion Science.* 2009. Vol. 51. P. 371–379. (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.015>).
13. *Gimeno M., Puig M., Chamorro S., Molina J.* Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments assessed by NSS and ACET. *Prog. Org. Coat.* 2016. Vol. 95. P. 46–53. (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.005>).
14. *Attar M.M.* Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta.* 2005. Vol. 50(24). P. 4645–4648. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.015>).
15. *Hao Y., Liu F., Han E., Anjum S., Xu G.* The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating. *Corrosion Science.* 2013. Vol. 69. P. 77–86. (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.025>).

16. Shao Y., Jia C., Meng G., Zhang T., & Wang F. The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel. *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. P. 371–379. (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.015>).
17. Pokhmurs'kyi V.I., Kwiatkowski L., Zin I.M., Lyon S.B., Bilyi L.M., Ratushna M.B. Corrosion protection of aluminum alloys by inhibiting pigments alloy. *Mater. Sci*. 2006. Vol. 42(5). P. 573–578. (<https://doi.org/10.1007/s11003-006-0118-1>).
18. Gimeno M., Puig M., Chamorro S., Molina J. Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments assessed by NSS and ACET. *Prog. Org. Coat*. 2016. Vol. 95. P. 46–53. (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.005>).
19. Zheludkevich M., Tedim J., Ferreira M. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 82. P. 314–323. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.095>).
20. Korniy S., Zin I., Danyliak M.-O., Khlopyk O., Protsenko V., Bilyi L., Golovchuk M., Zin Ya. Protective properties of mechanochemically obtained zeolite/phosphate anti-corrosion pigments for paints and varnishes. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. Vol. 3. P. 107–112. (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-136-3-107-112>).
21. Korniy S., Zin I., Khlopik O., Golovchuk M., Danyliak M.-O., Halaichak S. Modification of synthetic zeolite by metal cations to increase its anti-corrosion efficiency. *Physico-chemical mechanics of materials*. 2021. Vol. 57(1). P. 110–118. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.1007/s11003-021-00521-6>).
22. James S., Adams C. J., Bolm, Braga D., Collie P., Friscic T., Grepioni F, Harris K, Hyett G., Jones W., Krebs A., Mack J., Maini L., Orpen A., Parkin I., Shearouse W., Steed J., Waddell D. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev*. 2012. Vol. 41(1). P. 413–447. (<https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>).
23. Morris R.E., James S.L. Solventless synthesis of zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. Vol. 52(8). P. 2163–2165. (<https://doi.org/10.1002/anie.201209002>).
24. Xu C., De S., Balu A. M., Ojeda M., Luque R. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chem. Commun*. 2015. Vol. 51(31). P. 6698–6713. (<https://doi.org/10.1039/C4CC09876E>).
25. Szczęśniak B., Borysiuk S., Choma J., Jaroniec M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Mater. Horiz*. 2020. Vol. 7(6). P. 1457–1473. (<https://doi.org/10.1039/D0MH00081G>).
26. Cliffe M.J., Mottillo C., Stein R.S., Bucar D.K., Friscic T. Accelerated aging: a low energy, solvent-free alternative to solvothermal and mechanochemical synthesis of metal-organic materials. *Chem. Sci*. 2012. Vol. 3(8). P. 2495–2500. (<https://doi.org/10.1039/C2SC20344H>).
27. Mikhaïlik O., Povstugar V., Mikhailova S., Lyakhovich A., Fedorenko O., Kurbatova G., Shklovskaya N., Chuiko A. Surface structure of finely dispersed iron powders I. Formation of stabilizing coating. *Colloids and surfaces*. 1991. Vol. 52. P. 315–324. ([https://doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80024-I](https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80024-I)).
28. Yagolnyk S., Kochubey V., Trotsky V. Investigation of thermal stability of natural clinoptilolite with different degrees of fragmentation. Lviv Politechnic Publishing House. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2006. Vol 553. P. 222–225. (in Ukrainian).
29. Buzimov A.Y., Kulkov S.N., Kurovics E., Eckl W., Pappert S. Influence of mechanical activation on the properties of natural zeolites from Tokaj Mountain. – IOP Conf. Ser.: *Mater. Sci. Eng.*, Miskolc, Hungary, 3 March – 7 October 2016, Vol. 175. P. 1–5. (<https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012033>).
30. Pokhmurskii V.I., Zin I.M., Bily L.M., Vynar V.A., Zin Y.I. Aluminium alloy corrosion inhibition by chromate-free composition of zinc phosphate and ion-exchanged zeolite. *Surf. and interf. analys.* 2013. Vol. 45(10). P. 1474–1478. (<https://doi.org/10.1002/sia.5275>).

## SUMMARY

*Svitlana HALAICHAK, Myroslav GOLOVCHUK, Bohdan DATSKO,  
Mykhailo YATSYSHYN, Sergiy KORNIY*

**MORPHOLOGY AND THERMAL PROPERTIES OF ZEOLITE MECHANOCHEMICALLY  
MODIFIED BY Ca, Zn AND Mn(II) CATIONS**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
Naukova str., 5, 79601 Lviv, Ukraine  
e-mail: svityliagolovey@gmail.com*

An important direction of new technologies of corrosion protection of metals is the use of inhibitory pigments in the composition of paints and varnishes, which are tolerant to the environment, have high efficiency and can replace chromates. Promising anti-corrosion pigments for paints and varnishes are ion-exchange substances, in particular modified zeolites, which will provide optimal selective resistance to aggressive environmental influences.

In this work the dispersion and morphology of complex pigments based on synthetic zeolite and monophosphates of calcium, zinc and manganese are investigated. It was found that the modification of zeolites by metal monophosphates by mechanochemical method in a ball mill for 60 min at a speed of 200 rpm leads to decrease in fraction to 2.0  $\mu\text{m}$  by ~44%... 64% and an increase from 2.0 to 10.0  $\mu\text{m}$  by ~60%. The fraction up to 2.0  $\mu\text{m}$  is represented by particles of irregular globular shape > 10.0  $\mu\text{m}$  - agglomerates.

Thermogravimetric studies have shown that all synthesized complex pigments are characterized by thermal stability. Thermolysis is characterized by 4 stages, which correspond to the removal of physically adsorbed water, chemically sorbed water, dehydroxylation of the surface by cleavage of OH groups, and phase transitions. Modification with metal monophosphates increases the thermal stability of pigments in the sequence Na-A:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  - Na-A:  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  - Na-A:  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Thermolysis of samples in the temperature range from 15 to 700  $^\circ\text{C}$  is took place during four stages, most intensively at temperatures up to 400  $^\circ\text{C}$ . During mechanochemical dispersion of zeolites with calcium, zinc and manganese monophosphates, the amount of physically adsorbed water increases by ~18... ~41%, and chemically sorbed water decreases by ~19... ~41%. The specific surface area of zeolite Na-A:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  increases by ~8%, and Na-A:  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  and Na-A:  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  decreases by ~50% and ~22%, respectively. This may be due to the radii of the metal cations and the fraction content up to 2.0  $\mu\text{m}$  when grinding zeolites. Based on the obtained results, the synthesized zeolites can be recommended for further studies of their inhibitory properties as pigments in the composition of paints and varnishes.

*Keywords:* zeolites, modification, mechanochemical synthesis, monophosphate, thermogravimetry.

Стаття надійшла 27.05.2022.  
Після доопрацювання 10.07.2022.  
Прийнята до друку 30.09.2022.