

MAŁGORZATA ZUBIELEWICZ

ORCID: 0000-0003-1487-2494

EWA LANGER

ORCID: 0000-0002-8193-1987

BARTOSZ KOPYCIŃSKI

ORCID: 0000-0002-8317-0552

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Centrum Farb i Tworzyw, Gliwice

AGNIESZKA KRÓLIKOWSKA

ORCID: 0000-0002-0378-0386

LESZEK KOMOROWSKI

ORCID: 0000-0002-9203-7147

DAMIAN WOJDA

ORCID: 0000-0002-8043-5113

Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa

URSZULA PASZEK

ORCID: 0000-0002-6137-9099

IWONA GRANICZNA-GAJECKA

Polskie Stowarzyszenie Korozyjne

ŁUKASZ RADOSIŃSKI

ORCID: 0000-0002-9267-1113

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

Polskie Stowarzyszenie Korozyjne

SŁAWOMIR PIŁAT

Polskie Stowarzyszenie Korozyjne

DOI: 10.15199/40.2024.10.3

Praktyczne aspekty projektów CORNET realizowanych przez PSK we współpracy z jednostkami badawczymi

Practical aspects of CORNET projects carried out by PSK in cooperation with research centers

Omówiono wyniki badań przeprowadzonych podczas zakończonych i będących w realizacji projektów wykonywanych w ramach Inicjatywy CORNET: BioCoat (2014–2016), DuraCoat (2015–2017), ZincPower (2017–2019), EcoWaterZinc (2021–2023), ColourTune (2022–2024), MicroSafeCoatings (2023–2025). W projektach CORNET uwzględnia się zarówno cele naukowe, jak i praktyczne. Uzyskane wyniki pozwalają na poznanie roli mechanizmów działania powłok antykorozyjnych. W praktyce umożliwiają analizę nowych, ekologicznych rozwiązań w zakresie ochrony przed korozją, a także dostarczają wskazówek dotyczących projektowania i badania powłok w celu uzyskania jak najlepszych właściwości antykorozyjnych i dekoracyjnych.

Słowa kluczowe: ochrona przed korozją, grunty cynkowe, właściwości ochronne, właściwości dekoracyjne, powłoki proszkowe

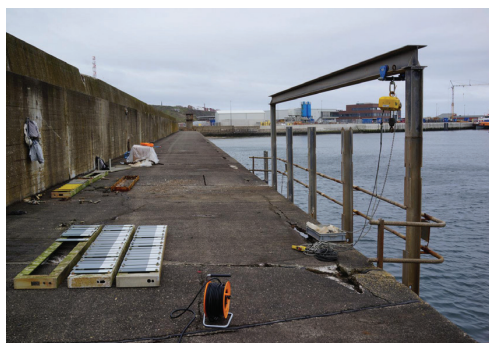
The results of research completed and ongoing projects carried out as part of the CORNET Initiative were discussed: BioCoat (2014–2016), DuraCoat (2015–2017), ZincPower (2017–2019), EcoWaterZinc (2021–2023), ColourTune (2022–2024), MicroSafeCoatings (2023–2025). CORNET projects have both scientific and practical aspects. The results obtained contribute to understanding the role of the mechanisms of anticorrosive coatings. In practice, they provide the opportunity to learn about new, ecological solutions in the field of corrosion protection, as well as guidelines on designing and testing of coatings to obtain the best anticorrosive and decorative properties.

Keywords: corrosion protection, zinc primers, protective properties, decorative properties, powder coatings

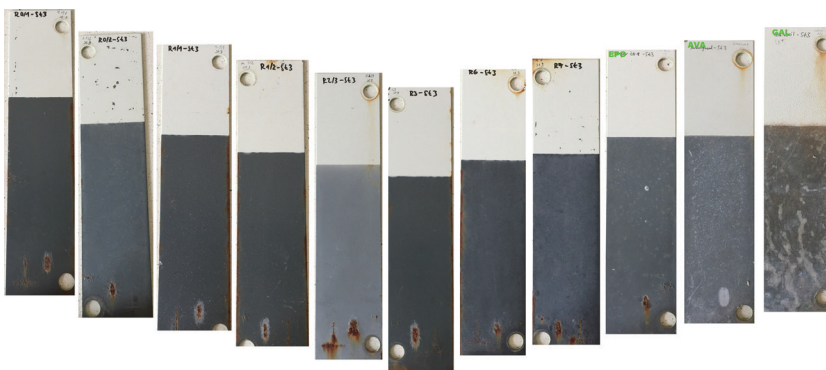
1. Wprowadzenie

Polskie Stowarzyszenie Korozyjne od 2014 r. realizuje projekty międzynarodowe CORNET. Są wykonywane we współpracy z krajowymi jednostkami badawczymi. W każdym projekcie biorą udział dwa instytuty: Łukasiewicz – IMPIB i IBDIM. W realizacji ostatniego

z projektów zaangażowały się także Politechnika Rzeszowska i Łukasiewicz – IChP. Partnerami zagranicznymi w każdym projekcie są Fraunhofer Institute for Manufacturing Engineering and Automation (IPA) oraz Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e.V. (FPL). W realizacji BioCoat brały również udział Coating Research Institute (CoRI) z Belgii i Materia Nova (MN).



Fot. 1. Ekspozycja próbek w strefie rozprysku wody morskiej w Helgoland (fot. Lukas Aktas, Fraunhofer IPA, Stuttgart)



Fot. 2. Powłoki na stali przygotowanej do St3 po roku ekspozycji w strefie rozprysku wody morskiej w Helgoland (u dołu płytek specjalnie wykonane uszkodzenia)

Zakończone i prowadzone projekty CORNET to:

- BioCoat – Cost-Effective Biopolymer Interior Coatings (2014–2016);
- DuraCoat – Criteria and Guidelines for Evaluation and Selection of Paint Anticorrosive Systems for Steel Structures (2015–2017);
- ZincPower – New Generation of Zinc Primers with Improved Anticorrosion, Application and Ecological Properties (2017–2019);
- EcoWaterZinc – Waterbased, Environmental Friendly Zinc Rich Primer Systems (2021–2023);
- ColourTune – Tuning the Colour of Topcoats: Method for Selection of Pigments and Safeguarding Colour Stability (2022–2024);
- MicroSafeCoatings – Novel Antimicrobial Protection in Powder Coating for Composite Materials (2023–2025).

2. Zastosowanie wodnych dyspersji poliuretanowych opartych na biosurowcach w farbach dla budownictwa – projekt BioCoat

Wyczerpywanie się paliw kopalnych i zmiany klimatyczne to jedne z głównych sił napędowych rozwoju w dziedzinie nowych surowców dla przemysłu farb. Prowadzi się obecnie wiele badań nad możliwością zastąpienia polimerów pochodzenia petrochemicznego polimerami opartymi na surowcach ze źródeł odnawialnych. W farbach można wykorzystać wiele różnego rodzaju polimerów otrzymanych z surowców rolniczych, takich jak proteiny [1–4], stosowane jako biospoiva, czy oleje roślinne [5–25], używane jako składniki spoiw. Żywyce oparte na biosurowcach mogą znaleźć zastosowanie w poliesterowych farbach proszkowych [25–28], farbach przeciwporostowych [29] i wodnych [30, 31], w tym utwardzanych UV [31].

W wyniku realizacji projektu opracowano farby do wymalowań wewnętrznych, w których spoiwem były dyspersje poliuretanowe otrzymane z opartych na biosurowcach polioli i alifatycznych diizocyanianów. W niektórych wyrobach zastosowano biopolimer jako samodzielne spoiwo (np. użyto polioliu Veopur 80 MSU 15-117), a w niektórych w połączeniu z innymi żywicami, np. alkidową – biopolimery o wysokiej temperaturze przejścia szklistego (T_g) mogą być stosowane jedynie w połączeniu z innymi.

3. Właściwości ochronne systemów powłokowych w naturalnych i laboratoryjnych warunkach korozyjnych – projekt DuraCoat

Jest wiele metod przyspieszonych badań właściwości ochronnych powłok organicznych. Różne są w nich warunki prowadzenia ba-

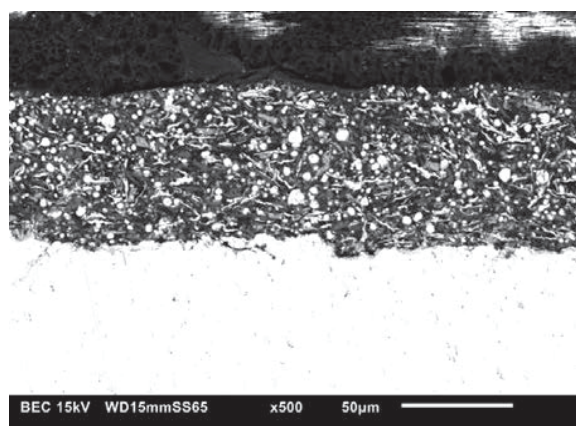
dań (rodzaj środowiska, temperatura, czas trwania, warunki stałe/zmienne, natrysk itp.) i sposób oceny wyników (wizualny, instrumentalny) [32–39]. Ze względu na różnorodność powłok i czynników wpływających na ich skuteczność ochronną w środowisku korozyjnym żadna z metod badań przyspieszonych nie jest na tyle uniwersalna, aby stosować ją jako jedyną. Najbardziej wiarygodne wyniki uzyskuje się w badaniach terenowych, jednak ze względu na ich długi czas trwania nie są one przydatne do szybkiej oceny powłok, szczególnie w wypadku systemów powłokowych do długoletniej ochrony przed korozją.

W projekcie DuraCoat zastosowano odwrotny schemat badań niż stosowany powszechnie do oceny zachowania się systemów powłokowych w określonych warunkach korozyjnych – zamiast sprawdzania wiarygodności metod laboratoryjnych w warunkach naturalnych oceniono systemy powłokowe eksploatowane już wiele lat na obiektach mostowych w środowisku o kategorii korozyjności C4/C5 i dobrano przyspieszone metody badań tak, aby uzyskać podobny stopień zniszczeń jak w wypadku powłok ocenianych na mostach.

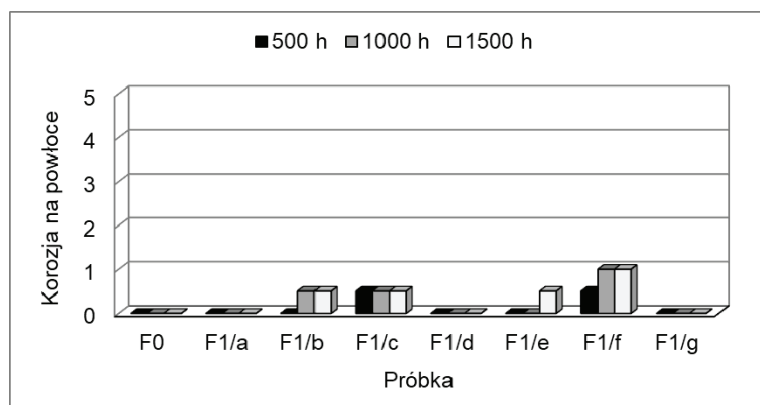
Stwierdzono, że wszystkie systemy powłokowe na wybranych mostach zachowały dobre właściwości ochronne po 15–20 latach – uszkodzenia korozyjne zaobserwowano jedynie w obszarach krytycznych, głównie w szczelinach lub w miejscach wyraźnych błędów aplikacyjnych. Podobne wyniki uzyskano w badaniach takich samych systemów powłokowych w warunkach laboratoryjnych: do uszkodzeń doszło tylko na powłokach zarysowanych. Wyniki badań laboratoryjnych odpowiadają więc w dużym stopniu rzeczywistemu zachowaniu się powłok po kilkunastu latach eksploatacji w środowisku naturalnym o kategorii korozyjności C4/C5.

4. Grunty antykorozyjne o zmniejszonej zawartości cynku – projekt ZincPower

Do ochrony przed korozją konstrukcji stalowych w typowych trójpowłokowych systemach przeciwkorozyjnych stosuje się bardzo często wysokocynkowe farby do gruntowania. W początkowym etapie ochrony cynk w powłoce działa jako anoda protektorowa (etap ochrony katodowej), a w dalszym etapie eksploatacji tworzą się produkty korozji cynku, które uszczelniają powłokę (etap ochrony barierowej). Powłoka chroni podłoże katodowo, dopóki potencjał korozyjny cynku mierzony względem NEK (nasyconej elektrody kalomelowej) jest mniejszy niż $-0,86\text{ V}$ [40, 41]. Powyżej tego potencjału powłoka chroni podłoże barierowo.



Rys. 1. Obraz SEM przekroju poprzecznego powłoki z farby zawierającej płatki i pył cynkowy bez obróbki organicznej oraz fosforan cynku (500-krotne powiększenie)



Rys. 2. Uszkodzenia korozyjne powłok gruntów pigmentowanych cynkiem zaobserwowane po 500 h, 1000 h i 1500 h ekspozycji w komorze solnej

Do ochrony katodowej za pomocą powłok zawierających cynk niezbędny jest wzajemny kontakt cząstek cynku, a tym samym jego duża zawartość w powłoce (ponad 80%) [42–46]. Tak duża zawartość cynku w powłokach powoduje często zmniejszenie kohezji, jak również pogorszenie się giętkości, odporności na uderzenie i na inne czynniki mechaniczne.

Pigmenty cynkowe są stosowane w farbach do gruntowania od ponad 50 lat, ale ciągle dąży się do poprawy właściwości antykorozyjnych powłok. Analizuje się, jaki wpływ na właściwości antykorozyjne mają wielkość i kształt cząstek cynku [44, 47–51], modyfikacja pigmentów cynkowych [42, 52–54], wprowadzanie do farb wysokocynkowych nieorganicznych pigmentów niemetalowych, takich jak fosfomolibdenian cynku i borokrzemian wapnia [55], oraz dodatek nanocząstek [56–65].

W wyniku badań przeprowadzonych w ramach projektu ZincPower opracowano epoksydowe grunty antykorozyjne o ponad dwukrotnie niższej zawartości cynku w przeliczeniu na farbę niż wymagana dla farb wysokocynkowych, a jednocześnie o porównywalnych lub nawet lepszych właściwościach antykorozyjnych i mechanicznych, nawet w silnie korozyjnych warunkach w strefie rozprysku wody morskiej (fot. 1 i 2). Grunty o najlepszych właściwościach zawierały: pył cynkowy z obróbką chemiczną (dzięki temu rozwarzanie się Zn jest wolniejsze, co przedłuża okres ochrony katodowej, zwiększa się także kompatybilność Zn ze spoiwem, co poprawia właściwości barierowe), pył cynkowy z dodatkiem nanorurek węglowych (dochodzi do wydłużenia czasu ochrony katodowej), mieszaninę drobnych i grubszych cząstek pyłu cynkowego (wpływającą na lepsze upakowanie pigmentu zwiększającą ochronę barierową), mieszaninę płatków cynku, pyłu cynkowego i fosforanu cynku, który opóźnia rozwarzanie się cynku i wydłuża okres ochrony katodowej. Opracowane farby wykazują bardzo dobre właściwości antykorozyjne zarówno na podłożu przygotowanym do stopnia Sa 2½, jak i St3.

5. Wodne grunty antykorozyjne o zmniejszonej zawartości cynku – projekt EcoWaterZinc

Od wielu lat znane są wodne nieorganiczne farby pigmentowane cynkiem zawierające krzemianowe lub fosforanowe polimery nieorganiczne [66–71]. Powłoki oparte na spoiwach krzemianowych mają jednak wady, takie jak porowatość, a tym samym gorsze właściwości barierowe, czy kruchość [72]. Poprawę właściwości mecha-

nicznych powłok cynkowych farb opartych na spoiwach nieorganicznych można uzyskać dzięki modyfikacji emulsji krzemianowych [73–75]. Prowadzone są również prace nad zmniejszeniem zawartości Zn w farbach opartych na spoiwach krzemianowych [76].

Pomimo wielu prac nad antykorozyjnymi farbami pigmentowanymi cynkiem brakuje wciąż na rynku wodnych gruntów cynkowych opartych na spoiwach organicznych, które dorównywałyby pod względem właściwości gruntom rozpuszczalnikowym. W związku z opracowywaniem nowych pigmentów cynkowych podejmowane są jednak badania nad wodnymi epoksydowymi farbami pigmentowanymi cynkiem [56, 77–83].

Celem projektu EcoWaterZinc było otrzymanie wysokojakościowych, ekologicznych, wodnych systemów powłokowych pigmentowanych cynkiem dzięki optymalizacji składu recepturowego, jak również opracowaniu funkcjonalnej modyfikacji powierzchni pigmentów cynkowych [84, 85]. Modyfikacja powierzchniowa pigmentów cynkowych silanami zapobiega reakcji cynku z wodą, w wyniku której wydziela się wodór.

W ramach realizacji projektu opracowano wodne grunty charakteryzujące się równomiernym rozkładem pigmentów cynkowych dzięki odpowiednio dobranym środkom dyspergującym (rys. 1). Powłoki odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami fizykochemicznymi i ochronnymi. Odporność powłok na czynniki korozyjne przy zmniejszonej zawartości cynku (35% mas.) poprawia się, gdy farby zawierają pigmenty cynkowe o zróżnicowanym kształcie cząstek (płatkowym i ziarnistym), a ponadto niewielki dodatek fosforanu cynku (rys. 2, próbka F1/d). Na poprawę właściwości antykorozyjnych powłok wpływa korzystnie również obróbka powierzchniowa pigmentów cynkowych silanami na mokro (rys. 2, próbka F1/e i F1/g).

6. Wpływ czynników atmosferycznych na zmianę właściwości dekoracyjnych powłok lakierowych – projekt ColourTune

Głównym zadaniem powłok ochronnych na konstrukcje stalowe jest zapewnienie długoletniej ochrony przed korozją, ale ważne jest również, aby zachowały w długim okresie użytkowania swoje właściwości dekoracyjne. Celem projektu jest określenie, który z czynników atmosferycznych w największym stopniu wpływa na zmianę właściwości dekoracyjnych (UV, woda czy wahania temperatury i wilgotności) oraz w jaki sposób należy modyfikować po-

włoki nawierzchniowe, aby poprawić ich odporność na warunki atmosferyczne, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości optycznych (zachowania połysku i barwy).

Do badań wytypowano dwa spoiwa poliuretanowe o zróżnicowanej odporności na czynniki atmosferyczne i pigmenty z trzech grup kolorystycznych (żółte, czerwone i niebieskie) o zróżnicowanej odporności na światło (tabela 1). Opracowane farby poddawano narażeniom w warunkach laboratoryjnych: w komorach z ksenonowymi lampami łukowymi (BP1, BP2) oraz z fluorescencyjnymi lampami UV (P1 do P5), a także w komorze klimatycznej o zmiennej temperaturze i wilgotności (P6). Przebieg badań został schematycznie ujęty na rys. 3.

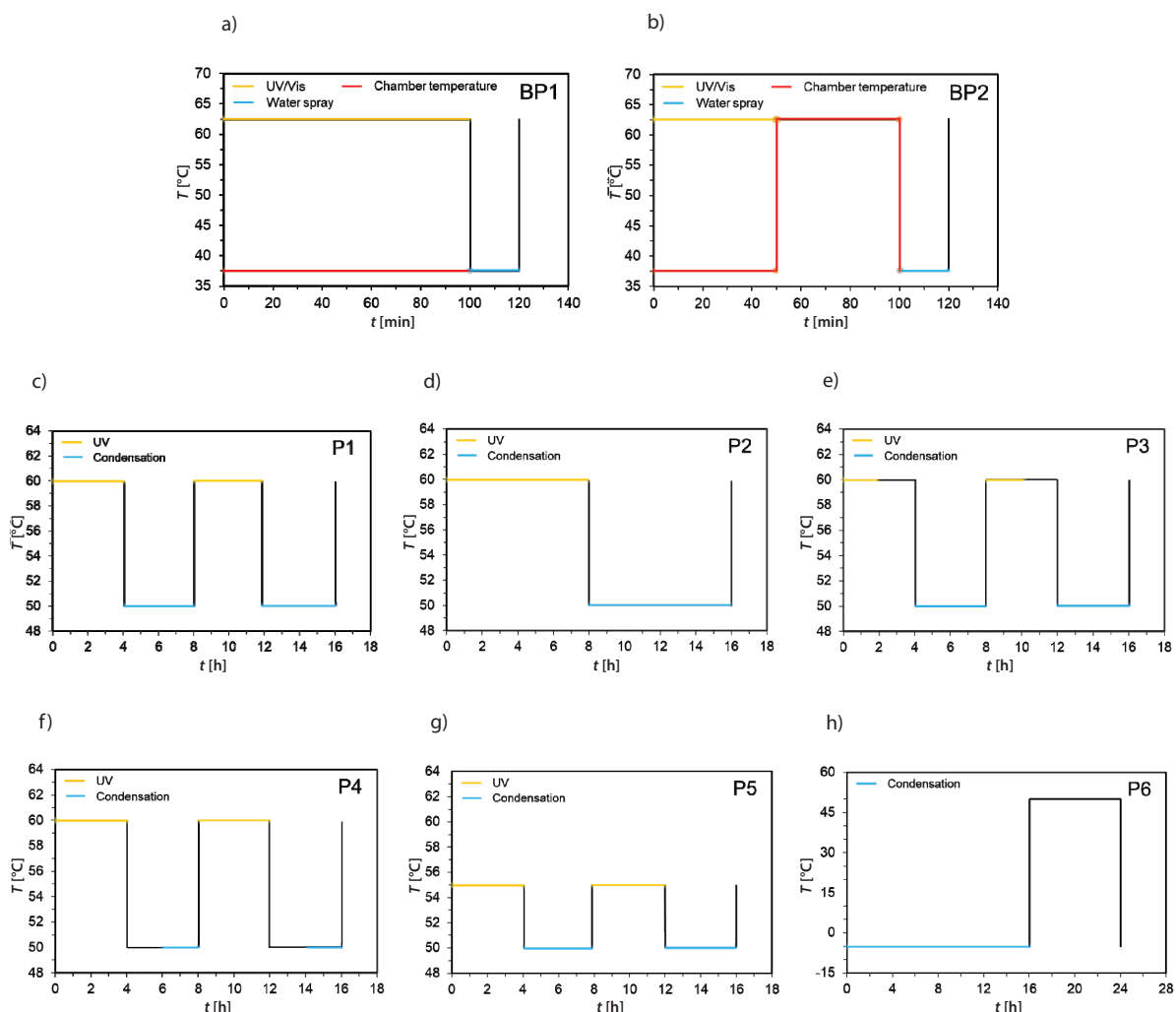
Tabela 1. Spoiwa i pigmenty wytypowane do badań

Spoiwo	Pigment		
	żółty	niebieski	czerwony
Dwuskładnikowe żywice poliuretanowe: Setalux D A 160 X (akrylowa) Setalux D A 870 BA (akrylowo-poliestrowa)	Monolite Yellow 107407	Monolite Blue 515303	Monolite Red 325402
	Lysopac Yellow 5110C	Monolite Blue 3R-H	Bonithol Red M 4844C
	Lysopac Yellow 3810C	Nubicoat HTS	Lysopac Red 7030C

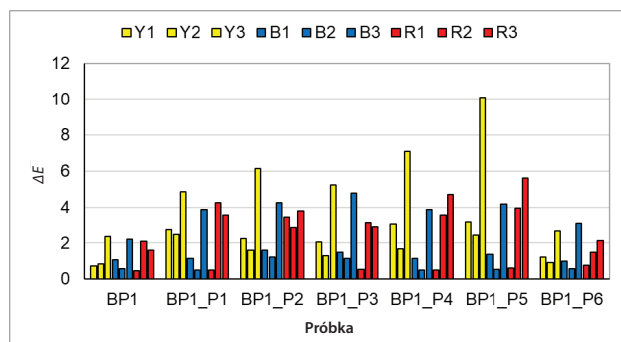
Na podstawie uzyskanych dotychczas wyników badań stwierdzono, że najmniej odporne na UV są powłoki z pigmentami oznaczonymi cyfrą 3 – z grupy pigmentów chinolinowych i nieorganicznych (rys. 4). Najmniejsze zmiany właściwości dekoracyjnych powoduje zmienna wilgotność i temperatura bez działania promieniowania UV (cykl P6). Farby, których powłoki wykazały największe zmiany, poddano modyfikacji stabilizatorami i absorberami UV. Niektóre receptury zmodyfikowano również środkami hydrofobowymi.

7. Nowe przeciwbakteryjne farby proszkowe do zabezpieczania materiałów kompozytowych – projekt MicroSafeCoatings

Celem projektu jest opracowanie przyjaznych dla środowiska farb proszkowych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, przeznaczonych do zabezpieczania kompozytów polimerowych. Obecnie w tego typu powłokach stosuje się najczęściej srebro, także w postaci nanocząstek. Pomimo dużej aktywności przeciwdrobnoustrojowej używanie srebra w wyrobach lakierowych nie jest optymalnym rozwiązaniem, m.in. ze względu na wysoki koszt metalu szlachetnego i jego ograniczone zasoby, potencjał



Rys. 3. Schemat przebiegu laboratoryjnych badań odporności powłok na zmienne warunki atmosferyczne – cykle a–g różnią się czasem trwania oraz temperaturą naświetlania i nawilżania



Rys. 4. Zmiana barwy na skutek działania promieniowania UV

immunotoksyczny oraz biokumulację. W farbách proszkowych, będących przedmiotem projektu, zostaną wykorzystane naturalne i syntetyczne substancje o właściwościach biobójczych, w tym pochodne chitozanu, aminokwasy i peptydy, które dodatkowo będą immobilizowane na nośnikach warstwowych, takich jak monomerylonit, hydrotalkit i modyfikowane związki tytanu. Interkalacja biocydu przyczyni się do zwiększenia jego aktywności przeciwdrobnoustrojowej i poprawy stabilności termicznej oraz ułatwi zdyspergowanie środka biobójczego w farbie proszkowej. Kontrolowane uwalnianie się biocydu z nośnika wydłuży czas działania przeciwdrobnoustrojowego.

Powłoki są oceniane pod względem aktywności biobójczej, struktury, stopnia zdyspergowania środka biobójczego, właściwości mechanicznych i odpornościowych, w tym odporności na promieniowanie UV i absorpcję wody. Uzyskane wyniki pozwolą na wytypowanie obiecującej koncepcji otrzymywania farb proszkowych utwardzanych w niższych temperaturach niż konwencjonalnie stosowane, charakteryzujących się dobrymi właściwościami biobójczymi i ochronnymi, które mogą być ekologiczną alternatywą dla rozpuszczalnikowych farb przeciwdrobnoustrojowych zawierających srebro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. T. P. Derksen, F. P. Cuperus, P. Kolster. 1996. "Renewable Resources in Coatings Technology: A Review." *Progress in Organic Coatings* 27(1-4): 45-53. DOI: 10.1016/0300-9440(95)00518-8.
- [2] J. T. P. Derksen, F. P. Cuperus, P. Kolster. 1995. "Paints and Coatings from Renewable Resources." *Industrial Crops and Products* 3(4): 225-236. DOI: 10.1016/0926-6690(94)00039-2.
- [3] J. M. Raquez, M. Deléglise, M. F. Lacrampe, P. Krawczak. 2010. "Thermosetting (Bio)Materials Derived from Renewable Resources: A Critical Review." *Progress in Polymer Science* 35(4): 487-509. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001.
- [4] N. Reddy, Y. Yang. 2007. "Novel Protein Fibres from Wheat Gluten." *Biomacromolecules* 8(2): 638-643. DOI: 10.1021/bm0608840.
- [5] E. Can, R. P. Wool, S. Küsefoğlu. 2006. "Soybean- and Castor-Oil-Based Thermosetting Polymers: Mechanical Properties." *Journal of Applied Polymer Science* 102(2): 1497-1504. DOI: 10.1002/app.24423.
- [6] L. Montero de Espinosa, M. A. R. Meier. 2011. "Plant Oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer Science?!" *European Polymer Journal* 47(5): 837-852. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020.
- [7] S. Pramanik, R. Konwarh, K. Sagar, B. K. Konwar, N. Karak. 2013. "Bio-Degradable Vegetable Oil Based Hyperbranched Poly(Ester Amide) as an Advanced Surface Coating Material." *Progress in Organic Coatings* 76(4): 689-697. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.12.011.
- [8] H. Deka, N. Karak. 2009. "Bio-Based Hyperbranched Polyurethanes for Surface Coating Applications." *Progress in Organic Coatings* 66(3): 192-198. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.07.005.
- [9] S. Thakur, N. Karak. 2013. "Castor Oil-Based Hyperbranched Polyurethanes as Advanced Surface Coating Materials." *Progress in Organic Coatings* 76(1): 157-164. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.09.001.
- [10] M. Ł. Mamiński, P. G. Parzuchowski, A. Trojanowska, S. Dziwulski. 2011. "Fast-Curing Polyurethane Adhesives Derived from Environmentally Friendly Hyperbranched Polyglycerols - The Effect of Macromonomer Structure." *Biomass and Bioenergy* 35(10): 4461-4468. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.09.012.
- [11] J. Lu, S. Khot, R. P. Wool. 2005. "New Sheet Molding Compound Resins from Soybean Oil. I. Synthesis and Characterization." *Polymer* 46(1): 71-80. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.060.
- [12] F. S. Güner, Y. Yağcı, A. T. Erciyes. 2006. "Polymers from Triglyceride Oils." *Progress in Polymer Science* 31(7): 633-670. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001.
- [13] V. Sharma, P. P. Kundu. 2006. "Addition Polymers from Natural Oils - A Review." *Progress in Polymer Science* 31(11): 983-1008. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.09.003.
- [14] J. Lu, R. P. Wool. 2008. "Additive Toughening Effects on New Bio-Based Thermosetting Resins from Plant Oils." *Composites Science and Technology* 68(3-4): 1025-1033. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.07.009.
- [15] L. M. Bonnaillie, R. P. Wool. 2007. "Thermosetting Foam with a High Bio-Based Content from Acrylated Epoxidized Soybean Oil and Carbon Dioxide." *Journal of Applied Polymer Science* 105(3): 1042-1052. DOI: 10.1002/app.26182.
- [16] S. Panigrahi, X. Li, S. Panigrahi, R. L. Kushwaha, H. N. Dhakal. 2010. "Development of Flax Oil-Based Biopolymer for Biocomposites." *Commercial Vehicles* 2(2): 123-130. DOI: 10.4271/2009-01-2869.
- [17] M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad. 2014. "Vegetable Oil Based Eco-Friendly Coating Materials: A Review Article." *Arabian Journal of Chemistry* 7(4): 469-479. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.12.023.
- [18] S. Yadav, F. Zafar, A. Hasnat, S. Ahmad. 2009. "Poly (Urethane Fatty Amide) Resin from Linseed Oil - A Renewable Resource." *Progress in Organic Coatings* 64(1): 27-32. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.07.006.
- [19] X. Kong, G. Liu, H. Qi, J. M. Curtis. 2013. "Preparation and Characterization of High-Solid Polyurethane Coating Systems Based on Vegetable Oil Derived Polyols." *Progress in Organic Coatings* 76(9): 1151-1160. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.03.019.
- [20] M. C. C. Ferrera, D. Babb, A. J. Ryan. 2008. "Characterisation of Polyurethane Networks Based on Vegetable Derived Polyol." *Polymer* 49(15): 3279-3287. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.05.017.
- [21] S. Dutta, N. Karak, T. Jana. 2009. "Evaluation of *Mesua ferrea* L. Seed Oil Modified Polyurethane Paints." *Progress in Organic Coatings* 65(1): 131-135. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.10.008.
- [22] C. Philipp, S. Eschig. 2012. "Waterborne Polyurethane Wood Coatings Based on Rapeseed Fatty Acid Methyl Esters." *Progress in Organic Coatings* 74(4): 705-711. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.09.028.
- [23] G. Das, N. Karak. 2010. "*Mesua ferrea* L. Seed Oil-Based Epoxy Resins." *Journal of Applied Polymer Science* 118(1): 128-134. DOI: 10.1002/app.32283.
- [24] M. Y. Shan, S. Ahmad. 2012. "Waterborne Vegetable Oil Epoxy Coatings: Preparation and Characterization." *Progress in Organic Coatings* 75(3): 248-252. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.05.001.
- [25] M. Moreno, M. Goikoetxea, M. J. Barandiaran. 2014. "Waterborne Coatings Based on Sunflower Oil Derivatives." *Advances in Coatings Technology, 12th International Conference ACT'14, Sosnowiec, Poland* 1: 14-20.
- [26] E. Gubbels, J. P. Drijfhout, C. Posthuma-van Tent, L. Jasińska-Walc, B. A. J. Noordover, C. E. Koning. 2014. "Bio-Based Semi-Aromatic Polyesters for Coating Applications." *Progress in Organic Coatings* 77(1): 277-284. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.09.012.
- [27] B. A. J. Noordover, A. Heise, P. Malanowski, D. Senatore, M. Mak, L. Molhoek, R. Duchateau, C. E. Koning. 2009. "Biobased Step-Growth Polymers in Powder Coating Applications." *Progress in Organic Coatings* 65(2): 187-196. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.001.
- [28] B. Gorzoliński, J. Verlaak. 2014. "Sustainable Powder Coatings." *12th International Conference Advances in Coatings Technology ACT'14, Sosnowiec, Poland* 30: 444-449.
- [29] D. Carteau, K. Vallée-Réhel, I. Linossier, F. Quiniou, R. Davy, C. Compère, M. Delbury, F. Fay. 2014. "Development of Environmentally Friendly Antifouling Paints Using Biodegradable Polymer and Lower Toxic Substances." *Progress in Organic Coatings* 77(2): 485-493. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.11.012.
- [30] M. Moreno, J. I. Miranda, M. Goikoetxea, M. J. Barandiaran. 2014. "Sustainable Polymer Latexes Based on Linoleic Acid for Coatings Applications."

- tions." *Progress in Organic Coatings* 77(11): 1709–1714. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.05.016.
- [31] J. Dai, S. Ma, X. Liu, L. Han, Y. Wu, X. Dai, J. Zhu. 2015. "Synthesis of Bio-Based Unsaturated Polyester Resins and Their Application in Waterborne UV-Curable Coatings." *Progress in Organic Coatings* 78: 49–54. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.007.
- [32] U. Schulz. 2009. *Accelerated Testing: Nature and Artificial Weathering in the Coatings Industry*. Hannover: Vincentz.
- [33] D. A. Claydon. 2003. "Performance Testing of Anticorrosive Coatings." *Coatings World* 2: 26–33.
- [34] P. Schutyser, D. Y. Perera. 1992. "New Approaches for Testing Coating Durability." *Proceedings XXI FATIPEC Congress* 3: 1.
- [35] M. J. Crewdson, P. Brennan. 1995. "Outdoor Weathering: Basic Exposure Procedures." *Journal of Protective Coating and Linings* 12(9): 17–25.
- [36] L. D. Vincent. 2009. "Ask the Coatings Experts: Coating Performance Test Methods for Offshore Service Compared to Actual Service Life." *Materials Performance* 48(8): 54–58.
- [37] B. S. Skerry, C. H. Simpson. 1993. "Accelerated Test Method for Assessing Corrosion and Weathering of Paints for Atmospheric Corrosion Control." *Corrosion* 49(8): 663–674. DOI: 10.5006/1.3316098.
- [38] J. Andrews, F. Anwar, B. J. Carlozzo, M. Dileonzo, R. A. Glover, S. L. Grossman, C. J. Knauss, J. McCarthy, B. Mysza, R. Patterson, R. Raymond, B. S. Skerry, P. M. Sličko, W. Stipkovich, J. C. Weaver, M. Wolfe. 1996. "Correlation of Accelerated Exposure Testing and Exterior Exposure Sites. Part II: One-Year Results." *Journal of Coatings Technology* 68(858): 47–61.
- [39] E. C. Ferlauto, M. Emami, J. Galante-Fox, M. Grivna, E. Habeck, L. Jones, L. Wood. 1994. "Selection of Corrosion Test Methods Based on Mechanism Principles." *Journal of Coatings Technology* 66(835): 85–97.
- [40] H. Undrum. 2006. "Silicate and Epoxy Zinc Primers: A Review." *Journal of Protective Coatings and Linings* 23(6): 52–57.
- [41] O. Ø. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjørdal. 2005. "Zinc-Rich Primers – Test Performance and Electrochemical Properties." *Progress in Organic Coatings* 54(3): 224–229. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.06.009.
- [42] J. H. Park, T. H. Yun, K. Y. Kim, Y. K. Song, J. M. Park. 2012. "The Improvement of Anticorrosion Properties of Zinc-Rich Organic Coating by Incorporating Surface-Modified Zinc Particle." *Progress in Organic Coatings* 74(1): 25–35. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.09.012.
- [43] N. Hammouda, H. Chadli, G. Guillemot, K. Belmokre. 2011. "The Corrosion Protection Behaviour of Zinc Rich Epoxy Paint in 3% NaCl Solution." *Advances in Chemical Engineering and Science* 1(2): 51–60. DOI: 10.4236/aces.2011.12009.
- [44] J. R. Vilche, E. C. Bucharsky, C. A. Giudice. 2002. "Application of EIS and SEM to Evaluate the Influence of Pigment Shape and Content in ZRP Formulations on the Corrosion Prevention of Naval Steel." *Corrosion Science* 44(6): 1287–1309. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00144-5.
- [45] C. H. Hare. 2001. *Paint Film Degradation: Mechanisms and Control*. Pittsburgh, Pennsylvania: Society for Protective Coatings.
- [46] Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, S. P. Pappas. 1999. *Organic Coatings: Science and Technology*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience.
- [47] A. Kalendová. 2003. "Effects of Particles Sizes and Shapes of Zinc Metal on the Properties of Anticorrosive Coatings." *Progress in Organic Coatings* 46(4): 324–332. DOI: 10.1016/S0300-9440(03)00022-5.
- [48] R. N. Jagtap, R. Nambiar, S. Z. Hassan, V. C. Malshe. 2007. "Predictive Power for Life and Residual Life of the Zinc Rich Primer Coatings with Electrical Measurement." *Progress in Organic Coatings* 58(4): 253–258. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.08.015.
- [49] G. Decelles. 2018. "Corrosion Protection Systems Based on Lamellar Zinc Pigments." European Corrosion Congress EUROCORR 2018, Kraków.
- [50] L. H. Yang, F. C. Liu, E. H. Han. 2005. "Effect of P/B on the Properties of Anticorrosive Coatings with Different Particle Size." *Progress in Organic Coatings* 53(2): 91–98. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.01.003.
- [51] P. Benda, A. Kalendová. 2013. "Anticorrosion Properties of Pigments Based on Ferrite Coated Zinc Particles." *Physics Procedia* 44: 185–194. DOI: 10.1016/j.phpro.2013.04.023.
- [52] R. N. Jagtap, P. P. Patil, S. Z. Hassan. 2008. "Effect of Zinc Oxide in Combating Corrosion in Zinc-Rich Primer." *Progress in Organic Coatings* 63(4): 389–394. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.06.012.
- [53] S. Feliú, Jr., M. Morcillo, J. M. Bastidas Rull. 1991. "Zinc Reactivity in Zinc-Rich Coatings Co-Pigmented with Di-Iron Phosphide." *Journal of Coatings Technology* 63: 31–34.
- [54] A. Kalendová, P. Kalenda, D. Veselý. 2006. "Comparison of the Efficiency of Inorganic Nonmetal Pigments with Zinc Powder in Anticorrosion Paints." *Progress in Organic Coatings* 57(1): 1–10. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.05.015.
- [55] T. Hawkins, J. Davis, J. Virtanen. 2016. "Nanoscale Coatings for Cathodic Protection of Steel." *Materials Performance* 55(4): 34–39.
- [56] B. Ramezanzadeh, M. H. Mohamadzadeh Moghadam, N. Shohani, M. Mahdavian. 2017. "Effects of Highly Crystalline and Conductive Polyaniline/Graphene Oxide Composites on the Corrosion Protection Performance of a Zinc-Rich Epoxy Coating." *Chemical Engineering Journal* 320: 363–375. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.061.
- [57] S. F. Fancy, M. A. Sabbir, K. Lau, D. DeFord. 2017. "Corrosion Performance of Nano-Particle Enriched Epoxy Primer for Marine Highway Bridge Application." CORROSION 2017, New Orleans, Louisiana: NACE-2017-9539.
- [58] B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, M. Mahdavian, E. Changizi, M. H. Mohamadzadeh Moghadam. 2015. "Characterization of Covalently-Grafted Polyisocyanate Chains onto Graphene Oxide for Polyurethane Composites with Improved Mechanical Properties." *Chemical Engineering Journal* 281: 869–883. DOI: 10.1016/j.cej.2015.07.027.
- [59] A. Ahmadi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian. 2016. "Hybrid Silane Coating Reinforced with Silanized Graphene Oxide Nanosheets with Improved Corrosion Protective Performance." *RSC Advances* 6: 54102–54112. DOI: 10.1039/C6RA04843A.
- [60] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, A. Ghanbarzadeh. 2014. "Evaluating Protection Performance of Zinc Rich Epoxy Paints Modified with Polyaniline and Polyaniline-Clay Nanocomposite." *Progress in Organic Coatings* 77(8): 1299–1308. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.009.
- [61] Y. Cubides, S. S. Su, H. Castaneda. 2016. "Influence of Zinc Content and Chloride Concentration on the Corrosion Protection Performance of Zinc-Rich Epoxy Coatings Containing Carbon Nanotubes on Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Environments." *Corrosion* 72(11): 1397–1423. DOI: 10.5006/2104.
- [62] A. Gergely, T. Török, Z. Pászti, I. Bertóti, J. Mihály, E. Kálmán. 2013. *Zinc-Rich Paint Coatings Containing Ether Ionic Surfactant-Modified or Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube-Supported Polypyrrole Utilized to Protect Cold-Rolled Steel against Corrosion*. In: A. K. Mishra (ed.). *Applications of Carbon Nanotubes*. New York: Nova Science Publisher.
- [63] K. Schaefer, A. Miszczyk, D. J. Mills, K. Darowicki. 2012. "Influence of Zinc Particle Size on Electrochemical Action of Zinc Rich Paints by Means of Microscopic and Electrochemical Methods." European Corrosion Congress EUROCORR 2012, Istanbul.
- [64] K. Schaefer, A. Miszczyk. 2013. "Improvement of Electrochemical Action of Zinc-Rich Paints by Addition of Nanoparticulate Zinc." *Corrosion Science* 66: 380–391. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.10.004.
- [65] N. Arianpouya, M. Shishesaz, M. Arianpouya, M. Nematollahi. 2013. "Evaluation of Synergistic Effect of Nanozinc/Nanoclay Additives on the Corrosion Performance of Zinc-Rich Polyurethane Nanocomposite Coatings Using Electrochemical Properties and Salt Spray Testing." *Surface and Coatings Technology* 216: 199–206. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.036.
- [66] L. Chen, Z. Q. Wang, T. Wei, C. J. Xiao. 2015. "Research on the Modification of Water-Borne Inorganic Zinc-Rich Coatings and its Performances." *Advanced Materials Research* 1095: 626–630. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1095.626.
- [67] M. Izquierdo, X. R. Nóvoa, G. Pena, L. Espada. 1992. "The Mechanism of Protection of Zinc-Rich Inorganic Coatings: A Study Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)." *Materials Science Forum* 111–112: 257–268. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.111-112.257.
- [68] A. Thomas. 2009. "Waterborne Silicates as Coatings and Construction Materials. Part 1: Coatings." *Surface Coatings Australia* 46(3): 10–18.
- [69] L. Cheng, C. Liu, D. Han, S. Ma, W. Guo, H. Cai, X. Wang. 2019. "Effect of Graphene on Corrosion Resistance of Waterborne Inorganic Zinc-Rich Coatings." *Journal of Alloys and Compounds* 774: 255–264. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.315.
- [70] M. Naser Kakaie, I. Danaee, D. Zaarei. 2013. "Evaluation of Cathodic Protection Behavior of Waterborne Inorganic Zinc-Rich Silicates Containing Various Contents of MIO Pigments." *Anti-Corrosion Methods and Materials* 60(1): 37–44. DOI: 10.1108/00035591311287438.
- [71] X. Yang, W. Zhu. 2017. "The Performance of a Waterborne Zinc-Rich Coating from Sodium Silicate Solution Catalyzed by Ammonium Acetate." *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 53(2): 299–305. DOI: 10.1134/S2070205117020277.
- [72] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, H. R. Faridi. 2011. "Synthesis and Evaluating Corrosion Protection Effects of Emeraldine Base PANI/Clay Nanocomposite as a Barrier Pigment in Zinc-Rich Ethyl Silicate Primer." *Progress in Organic Coatings* 70(1): 39–44. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.09.016.

- [73] J. Wang, Y. Qi, X. Zhao, Z. Zhang. 2020. "Electrochemical Investigation of Corrosion Behavior of Epoxy Modified Silicate Zinc-Rich Coatings in 3.5% NaCl Solution." *Coatings* 10(5): 444. DOI: 10.3390/coatings10050444.
- [74] G. M. Wu, Z. W. Kong, J. Chen, S. P. Huo, G. F. Liu. 2014. "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane/Epoxy Resin Composite Coating from Anionic Terpene-Based Polyol Dispersion." *Progress in Organic Coatings* 77(2): 315–321. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.10.005.
- [75] S. Shengchuang. 2017. *Study on Preparation and Performance of Waterborne Silicate Inorganic Zinc-Rich Anticorrosive Coatings*. Master's thesis. Southwest Petroleum University, Chengdu, China.
- [76] L. Zhang, A. Ma, J. Jiang, D. Song, J. Chen, D. Yang. 2012. "Anti-Corrosion Performance of Waterborne Zn-Rich Coating with Modified Silicon-Based Vehicle and Lamellar Zn (Al) Pigments." *Progress in Natural Science: Materials International* 22(4): 326–333. DOI: 10.1016/j.pnsc.2012.07.001.
- [77] S. Liu, L. Gu, H. Zhao, J. Chen, H. Yu. 2016. "Corrosion Resistance of Graphene-Reinforced Waterborne Epoxy Coatings." *Journal of Materials Science and Technology* 32(5): 425–431. DOI: 10.1016/j.jmst.2015.12.017.
- [78] S. Huang, G. Kong, B. Yang, S. Zhang, C. Che. 2020. "Effects of Graphene on the Corrosion Evolution of Zinc Particles in Waterborne Epoxy Zinc-Containing Coatings." *Progress in Organic Coatings* 140: 105531. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105531.
- [79] B. Healy, T. Yu, A. da Silva Alves, C. B. Breslin. 2020. "Review of Recent Developments in the Formulation of Graphene-Based Coatings for the Corrosion Protection of Metals and Alloys." *Corrosion and Materials Degradation* 1(3): 296–327. DOI: 10.3390/cmd1030015.
- [80] Z. Chen, Y. Cai, Y. Lu, Q. Cao, P. Lv, Y. Zhang, W. Liu. 2022. "Preparation and Performance Study of Carboxy-Functionalized Graphene Oxide Composite Polyamine Modified Water-Based Epoxy Zinc-Rich Coatings." *Coatings* 12(6): 824. DOI: 10.3390/coatings12060824.
- [81] F. Heine, P. Bouuaert, N. Wauters, J. Elmore, B. Erdem, D. Crawford. 2012. "Waterborne Epoxy Zinc-Rich Primers: There Are Viable Options." *Paint and Coatings Industry*. <https://www.pcimag.com/articles/96850-waterborne-epoxy-zinc-rich-primers-there-are-viable-options-> (dostęp: 4.09.2012).
- [82] <http://www.qr-polymers.com/portfolio/waterborne-zinc-rich-primers/> (dostęp: 7.05.2021).
- [83] H. Xu, F. Tavares, A. Natesh, J. Li. "Novel CNSL-Based Waterborne Zn-Rich Primer Systems for Protective Coatings." *American Coatings Association*. <https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/novel-cnsl-based-waterborne-zn-rich-primer-systems-for-protective-coatings/> (dostęp: 15.09.2022).
- [84] A. Królikowska, L. Komorowski, M. Urbański, M. Zubielewicz, E. Langer, K. Krawczyk, L. Aktas, M. Wanner, I. Gajecka. 2022. „Trudności i sukcesy w recepturowaniu wodnych gruntów cynkowych”. *Ochrona przed Korozją* 65(10): 316–320. DOI: 10.15199/40.2022.10.2.
- [85] M. Zubielewicz, E. Langer, A. Królikowska, L. Komorowski, S. Piłat. 2022. „Wodne grunty antykorozyjne pigmentowane cynkiem. Wpływ rodzaju pigmentów cynkowych na właściwości powłok”. *Przemysł Chemiczny* 101(12): 1087–1093. DOI: 10.15199/62.2022.12.3.



FARBY PRZEMYSŁOWE

www.grejspol.com.pl www.grejspol.pl

GRUPA FIRM GREJSPOL

GREJSPOL GLIWICE
44-103 Gliwice,
ul. Sikorskiego 101B
Tel.: +48 (32) 332 10 66
Tel. kom. +48 507 02 17 14
spredaz.gliwice@grejspol.com.pl

GREJSPOL KRAK
31-589 Kraków, ul. Sikorki 31
Tel.: +48 (12) 684 25 08
Tel. kom. +48 508 189 144
krakow@grejspol.pl

GREJSPOL KRAK
37-100 Łańcut, Wola Dalsza 530
woj. podkarpackie
Tel. kom. +48 501 568 989
i.babiarz@grejspol.pl

FARBY ANTYKOROZYJNE I OGNIOPHONNE

AUTORYZOWANY DYSTRYBUTOR FIRM:



We protect and beautify the world™





ZABEZPIECZENIA OGNIOPHONNE:





Każdy kolor wg palety: RAL, NCS i innych, na życzenie w 10 minut.

Świadczymy pełen zakres usług doradztwa technicznego, doboru i projektowania systemów antykorozyjnych oraz zabezpieczenia kompleksowych dostaw materiałów malarskich.

Napełniamy w pojemniki „spray” farby, niezbędne do szybkich napraw powłok na budowie.