



INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW
POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW

Oxoviflex[®] - wyniki badań aplikacyjnych w formulacjach PVC

Oddział Farb i Tworzyw
44-100 Gliwice, ul. Chorzowska 50A

Grażyna Rymarz
Izabela Gajlewicz



1. Poli(chlorek winylu) i zastosowanie.
2. Środki pomocnicze – ich rola w światowym przemyśle tworzyw polimerowych (definicja, podział).
3. Charakterystyka środków pomocniczych stosowanych do PVC.
 - plastyfikatory,
 - stabilizatory termiczne,
 - modyfikatory,
 - środki smarne,
 - środki barwiące,
 - napełniacze.
4. Ograniczenia w stosowaniu środków pomocniczych.
5. Wyniki badań Oxoviflexu i biobursztynian bis(2-etyloheksylu).
6. Podsumowanie
7. Literatura





- **PVC** – (około **34** mln ton PVC → 2009 r., **40** mln ton → 2016r.),
- jako wszechstronne termoplastyczne tworzywo o najszerszym spektrum zastosowań
- zajmuje tonażowo drugie miejsce
- niezwykle wdzięczny obiekt badań
- czuły na drobne zmiany parametrów
- modyfikacja za pomocą różnych dodatków → możliwość otrzymywania dużej liczby produktów o bardzo zróżnicowanych właściwościach

✓ Zastosowania:





Środki pomocnicze stosowane do tworzyw polimerowych.

- różnorodny zakres substancji chemicznych
- modyfikują określone właściwości polimerów ➡ nie powodując zmian struktury molekularnej polimeru.

Środki pomocnicze ➡ *substancje o różnych stanach skupienia, często podlegające przemianom fizycznym i chemicznym w polimerze, zwłaszcza w czasie przetwórstwa.*

- światowa produkcja: ok. 10 mln ton co stanowi wartość ponad 19 mld \$



Podział środków pomocniczych:







- *modyfikujące właściwości fizyczne polimerów* (plastyfikatory, środki antyprzyczepne, napelniacze, modyfikatory wielkocząsteczkowe, związki sprzęgające, pigmenty, antystatyki, środki rozjaśniające),
- *chroniące polimer przed degradacją i starzeniem* (stabilizatory cieplne, przeciwutleniacze, stabilizatory świetlne, środki opóźniające palenie i środki grzybobójcze).





Charakterystyka środków pomocniczych stosowanych do PVC.

PVC: niemożliwy do stosowania bez dodatków bo  kruchy i twardy







-  elastyczność: plastyfikatory;
-  pigmenty, związki antystatyczne, modyfikatory, stabilizatory (łatwopalne);
-  uniepalniacze (tylko PVC-P) (wzmagają wydzielanie dymu;
-  środki przeciwdymne;
-  biocydy (bakterie);
-  pozwala otrzymać materiał o wymaganych, zróżnicowanych parametrach przetwórczych i użytkowych, co poszerza możliwości jego wykorzystania.



W przetwórstwie PVC zużywa się około 70 % wszystkich środków pomocniczych

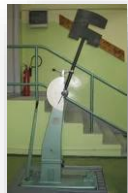
- *plastyfikatory*: umożliwiają termoplastyczne przetwórstwo polimeru, nadając tworzywu odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i elastyczność (55 %);
- *stabilizatory* zapobiegają degradacji polimeru podczas przetwórstwa (ok. 35 %);
- inne dodatki: związki o działaniu smarującym (ok. 15 %), wypełniacze, pigmenty, środki zmniejszające palność (ok. 12 %), antystatyki, środki spieniające;
- modyfikatory udarności i płynięcia (ok. 35 %).



Środek pomocniczy	Funkcja
<p>Stabilizatory termiczne (cynoorganiczne np.: merkaptyny butylo-, oktylo- i metylocyny, mieszaniny stabilizatorów na bazie metali – (stearyniany Ca, Zn, Ba, Mg itp.), organiczne)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •przeciwdziałają termicznej degradacji, • zwiększają trwałość polimeru zapobiegając jego degradacji w czasie użytkowania • zapobiegają lub ograniczają utlenianie lub degradację pod wpływem światła i promieniowania nadfioletowego
<p>Środki barwiące (pigmenty nieorganiczne i organiczne)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •aby nadać walory estetyczne •wymagania wysokiej odporności na podwyższone temperatury i trwałości wybarwienia podczas eksploatacji
<p>Modyfikatory udarności (CPE, ABS, MBS, kopolimer EVA, polimery akrylowe)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • odporność materiału na uderzenia • podnoszą opory przetwarzania PVC, przyspieszają żelowanie, zwiększają elastyczność
<p>Modyfikatory płynięcia (metakrylany lub akrylany lub kopolimery styrenu zawierające metakrylan (np. MMA/EA),</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • poprawiają właściwości reologicznych • obniżają temperaturę przetwórstwa, • redukują defekty i niedoskonałości powierzchni, • poprawiają połysk.
<p>Napełniacze (syntetyczne i naturalne węglany wapnia, kaoliny, mączki drzewne, dolomitowe, talk)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •stosowane z powodów ekonomicznych
<p>Smary (smary zewnętrzne: parafiny, woski polietylenowe, smary wewnętrzne: alkohole tłuszczowe, kwasy dikarboksyłowe i estry gliceryny)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • aby zapewnić właściwe warunki przetwarzania kompozycji (PVC-P: korzystne, PVC-U: niezbędne.) •redukcja tarcia i przylegania kompozycji do powierzchni metalowych urządzeń przetwórczych



- **Plastyfikatory** – to ciekłe lub stałe, obojętne związki organiczne, o małej prężności par, które oddziałują fizycznie na polimer, tworząc z nim układ homogeniczny
- siły międzycząsteczkowe w łańcuchu → ↓ T_g → ↓ temperatury żelowania
↓ i formowania = ↑ elastyczność, udarność i odporność na niskie temperatury.



Podział ze względu na mieszalność z matrycą polimerową:

- **Pierwszorzędowe** – otrzymany z bezwodnika ftalowego oraz alkoholi „oxo” zawierających w cząsteczce od 4 do 13 atomów węgla (C4 do C13) np. DEHP, DINP, DIDP, DPHP oraz plastyfikatory będące uwodornionymi pochodnymi estrów ftalanowych np. DINCH i estry produkowane na bazie innych niż BKF kwasów tj. np. DEHT, Charakteryzujące się szybkim żelowaniem polimeru, umożliwiające przetwórstwo w typowych temperaturach; można je stosować pojedynczo i nie ulegają znacznemu wypacaniu.
- **Drugorzędowe** - alifatyczne i aromatyczne węglowodory chlorowane (np. chlorowane parafiny o zróżnicowanej zawartości chloru) oraz epoksydowane estry nienasyconych kwasów tłuszczowych pozyskiwanych z roślin. (elastyczność w niskich temperaturach, zmniejszenie palności, obniżenie ceny) (tylko łącznie z I rzędowymi: sebacyniany DOS, adypiniany DOA, azaleiniany)
- mieszanina I i II – rzędowych → ↓ migrację, ↑ wytrzymałość w obniżonych temp.



Zastosowania:

- *Estry alifatycznych kwasów di karboksylowych:* w mieszaninach z ftalanami, do poprawy uduwności w obniżonych temp. wyrobów z miękkiego PVC.
- *Fosforany:* otrzymywanie artykułów technicznych o zmniejszonej palności.
- *Estry fenolowe kwasów alkilosulfonowych:* minimalna lotność, dobra odporność na starzenie w warunkach atmosferycznych, pomimo lekkiego żółknięcia.
- *Cytryniany:* specjalne zmiękczacze do określonych produktów spełniających wymagania przepisów dot. bezpośredniego kontaktu z żywnością.
- *Trójmelitany:* przeznaczone do wyrobów narażonych na długotrwałe działanie podwyższonej temperaturze.



- *Produkty epoksydowe: (PVC-P)* działanie współplastyfikujące, przy czym ich wyłączne użycie w większej ilości może doprowadzić do wypacania.
- *Zmiękczacze poliestrowe, oligomeryczne i polimeryczne:* oprócz ograniczonej lotności mają dobrą odporność na ekstrakcję tłuszczami, olejami i paliwami.



Ograniczenia w stosowaniu dodatków do PVC

Plastyfikatory

Dyrektywa 2005/84/WE

DEHP, DBP, BBP

➤ odnosząca się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych, zostały uznane za substancje działające szkodliwie na rozrodczość i tym samym sklasyfikowane jako substancje działające szkodliwie na rozrodczość kategorii 2.

DINP, DIDP, DNOP

➤ albo brak jest informacji naukowych, albo są one sprzeczne, jednak nie można wykluczyć, że substancje te stanowią potencjalne ryzyko, jeżeli są stosowane w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci, które z definicji są dla nich produkowane.



Stabilizatory

Dyrektywa 67/548/EWG

Pb, Cd

dotycząca klasyfikacji, opakowania i oznakowania niebezpiecznych materiałów, - większość związków Pb została zakwalifikowana jako zagrożające rozmnażaniu, szkodliwe dla zdrowia; niebezpieczne dla środowiska i obarczone ryzykiem działań kumulujących
Pb i Cd odporne na rozkład biologiczny
- związki Cd zostały zakwalifikowane jako szkodliwe dla zdrowia i niebezpieczne dla środowiska, inne jako trujące lub bardzo trujące (rakotwórcze kat.2)
(Cd: dyrektywa 91/338/EWG)



„**DEHP, DBP, BBP** nie mogą być stosowane jako substancje lub składniki preparatów, w stężeniu większym niż 0,1 % w stosunku do masy materiału z dodatkiem plastyfikatorów, w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci. Takie zabawki i artykuły pielęgnacyjne dla dzieci zawierające te ftalany w stężeniu przekraczającym powyższy limit nie mogą być wprowadzane do obrotu.”

„**DINP, DIDP, DNOP** nie mogą być stosowane jako substancje lub składniki preparatów, w stężeniu większym niż 0,1 % w stosunku do masy materiału z dodatkiem plastyfikatorów, w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci, które mogą być przez nie brane do ust. Takie zabawki i artykuły pielęgnacyjne dla dzieci zawierające te ftalany w stężeniu przekraczającym powyższy limit nie mogą być wprowadzane do obrotu.”

Rodzaj PVC	Rodzaj dodatku	Poziom migracji SML (mg/kg)
PVC-U	Stabilizator cynoorganiczny (związki monooktylu)	1,2
PVC-U	Stabilizator cynoorganiczny (związki dioktylu)	0,04
PVC-P	Plastyfikator DEHA - monomeryczny	18
	- polimeryczny	30

Dopuszczalne poziomy migracji specyficznej niektórych dodatków stosowanych w wyrobach PVC (dyrektywa 2002/72/EC).





Rozwiązanie → plastyfikatory bezftalanowe



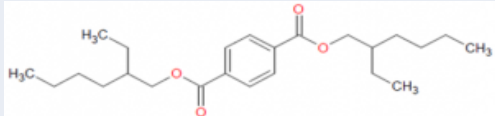
Firma	plastyfikator
Grupa Azoty ZAK S.A.	Oxoviflex™ - DEHT - ester bis(2-etyloheksylu) kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego → alternatywa dla ftalanów, jest stosowany do produkcji wykładzin, tapet winylowych, giętkich rur (sanitarnych), peszli i otulin kablowych, sztucznych skór, folii i opakowań, powłok z PVC, produktów dla dzieci, itd.
BASF	Hexamoll DINCH – pod względem toksykologicznym - obojętny, stosowany w produktach dla dzieci (wpisany w UE 2002/72EC, nieznaczna korekta w recepturowaniu).
Eastman	Eastman 168 (DEHT) - m.in. w produkcji zabawek, artykułów pielęgnacyjnych dla dzieci, urządzeń medycznych oraz wielu innych Benzoflex – pochodna kwasu benzoesowego (produkcja klejów, uszczelniaczy, wykładziny)
Lanxess	Mesamoll TP – do produkcji wykładzin, pokrycia ścienne → alternatywa dla DBP, BBP
Perstrop	Pevalen - plastyfikator poliestrowy, powstał z myślą o zastosowaniach wrażliwych, nadaje się do produktów mających bezpośredni kontakt ze skórą (wykładziny podłogowe, tkaniny powlekane i zabawki).



DEHT – najszybciej rozwijający się plastyfikator w Europie



Ogólna charakterystyka

Substancja	ester bis(2-etyloheksylu) kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego	
Produkcja	2-etyloheksanol + PTA	DEHT
REACH	Zarejestrowany	Brak obostrzeń aplikacyjnych



Celem pracy była ocena nowych nieftalanowych plastyfikatorów do **PVC** takich jak: **OXOVIFLEX (OXO)** i **biobursztynian bis(2-etyloheksylu) (BDO)** w porównaniu z plastyfikatorami **DEHP, DINP** oraz opracowanie ramowych receptur z udziałem wymienionych plastyfikatorów

- ❖ przeprowadzono badania porównawcze właściwości badanych plastyfikatorów w porównaniu z tradycyjnymi plastyfikatorami;
- ❖ sporządzono mieszanki z PVC suspensyjnego z różnym udziałem badanych plastyfikatorów i przeprowadzono badania właściwości fizyko – mechanicznych wyprasek z nich wykonanych;
- ❖ sporządzono pasty z PVC emulsyjnego z różnym udziałem ocenianych plastyfikatorów i przeprowadzono badania właściwości fizyko – mechanicznych otrzymanych powłok.



Plastyfikatory:

- oznaczanie zawartości części lotnych;
- analiza termogravimetryczna w pełnym zakresie temperaturowym;
- chłonność plastyfikatorów w temperaturze pokojowej.

Mieszanki:

mieszanki PVC przygotowano w mieszalniku szybkoobrotowym gorąco – zimnym, ilość obrotów mieszadła w mieszalniku gorącym - 1500 obr/min, zaś w zimnym ok. 450 obr/min.

- twardość wg Shore'a A ;
- chłonność wody po 1 i 7 dniach (PN-EN ISO 62:2000);
- ubytek masy (80°C, 168h);
- migracja plastyfikatora po 1, 3, 7 dniach w 80°C (PN-EN ISO 177:2003);
- wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu (PN-EN ISO 527-2:1998);
- wytrzymałość na rozdzieranie (PN EN-ISO 6383-1:2005).





Pasty:

- lepkość past metodą *Brookfielda* po 1, 3 i 168 h;

Pasty poddano żelowaniu w $T = 150^{\circ}\text{C}$ w $t = 15$ minut

Rodzaje badań plastizoli

- chłonność wody po 1 i 7 dniach;
- ubytek masy (80°C , 168h));
- migracja plastyfikatora po 1, 3, 7 dniach;
- wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu;
- wytrzymałość na rozdzieranie.





Lotność (130°C, 3 h)

Oxoviflex – 0,07 %

BDO - 0,43 %



mieszanki:

- ✓ polichlorek winylu suspensyjny S-70;
- ✓ plastyfikatory: OXO, BDO, DINP i DEHP;
- ✓ Kreda strącana Extra;
- ✓ stabilizator Ca– Zn BP MC 8656 KA– ST “BEARLOCHER”;
- ✓ epoksydowany olej sojowy - prod. Chemtura, (Brenntag);
- ✓ mikrowosk;
- ✓ antyutleniacz (pochodna fenolowa).





pasty

- ✓ polichlorek winylu emulsyjny – SABIC 703 (Brenntag);
- ✓ plastyfikatory: OXO, BDO, DINP i DEHP;
- ✓ epoksydowany olej sojowy – prod. Chemtura, (Brenntag);
- ✓ stabilizator Lancromark LZC 393 prod. Akcros Chemicals;
- ✓ środek odpowietrzający BYK 3160;
- ✓ reduktor lepkości Visco BYK 5100.



Receptury mieszanek



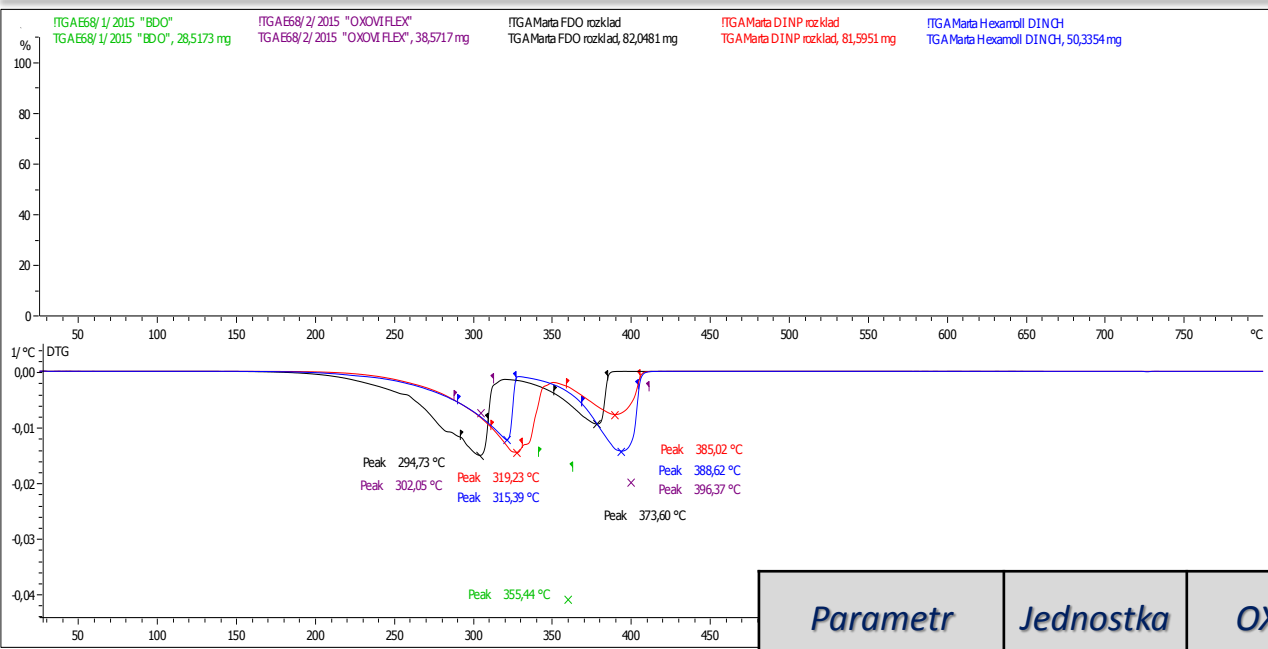
l.p	mieszanka		OXO EX/1		BDO EX/1		DEHP EX/1		DINP EX/1	
	Składniki	cz. wag.								
1.	PVC S70		100		100		100		100	
2.	Plastyfikator		50	70	50	70	50	70	50	70
3.	Kreda Extra 1		10		10		10		10	
4.	Stabilizator Ca-Zn BPMC 8656 KA-ST		4,5		4,5		4,5		4,5	
5.	mikrowosk		0,3		0,3		0,3		0,3	
6.	antyutleniacz		0,15		0,15		0,15		0,15	

l.p	mieszanka		OXO EX/2		BDO EX/2		DEHP EX/2		DINP EX/2	
	Składniki	cz. wag.								
1.	PVC S70		100		100		100		100	
2.	Plastyfikator		50	70	50	70	50	70	50	70
3.	Kreda Extra 1		10		10		10		10	
4.	Stabilizator Ca-Zn BPMC 8656 KA-ST		4,5		4,5		4,5		4,5	
5.	ESBO olej sojowy		2,5		2,5		2,5		2,5	
6.	antyutleniacz		0,15		0,15		0,15		0,15	

Receptury pasty



Nr próbki	PVC-E	OXO	BDO	DINP	DEHP	Stab. Ca/Zn	Epoksydowany olej sojowy	Środek odpowietrzający	Reduktor lepkości
1	100	50	-	-		3	3	1	0,7
2	100	-	50	-	-	3	3	1	0,7
3	100	-	-	50	-	3	3	1	0,7
4	100				50	3	3	1	0,7
5	100	70				3	3	1	0,7
6	100		70			3	3	1	0,7
7	100			70		3	3	1	0,7
8	100				70	3	3	1	0,7
9	100	90				3	3	1	0,7
10	100		90			3	3	1	0,7
11	100			90		3	3	1	0,7
12	100				90	3	3	1	0,7

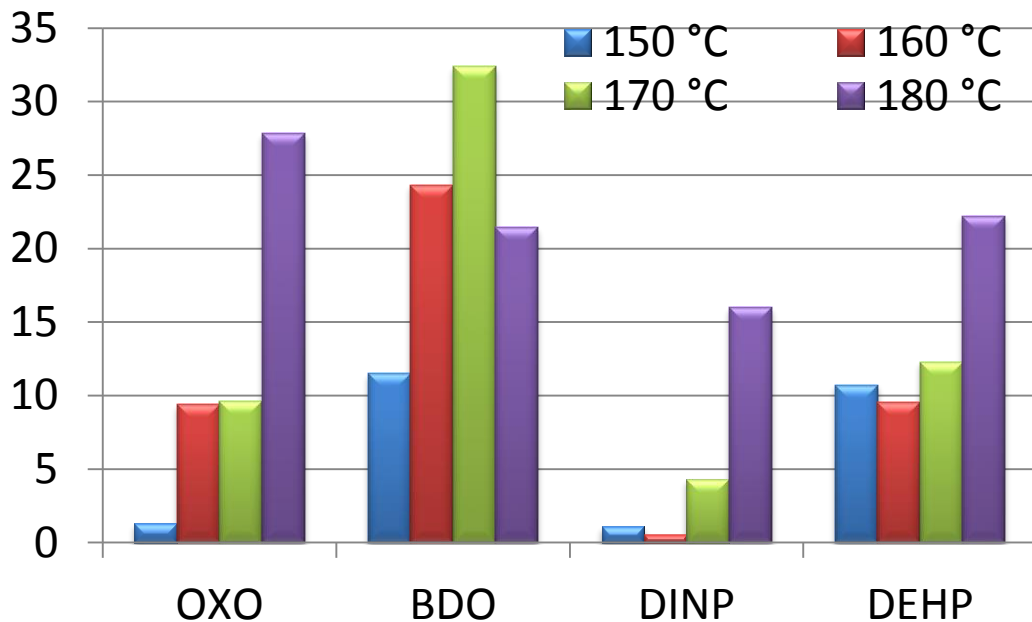


analiza
termograwimetryczna

Laboratorium Analizy Termicznej: METTLER

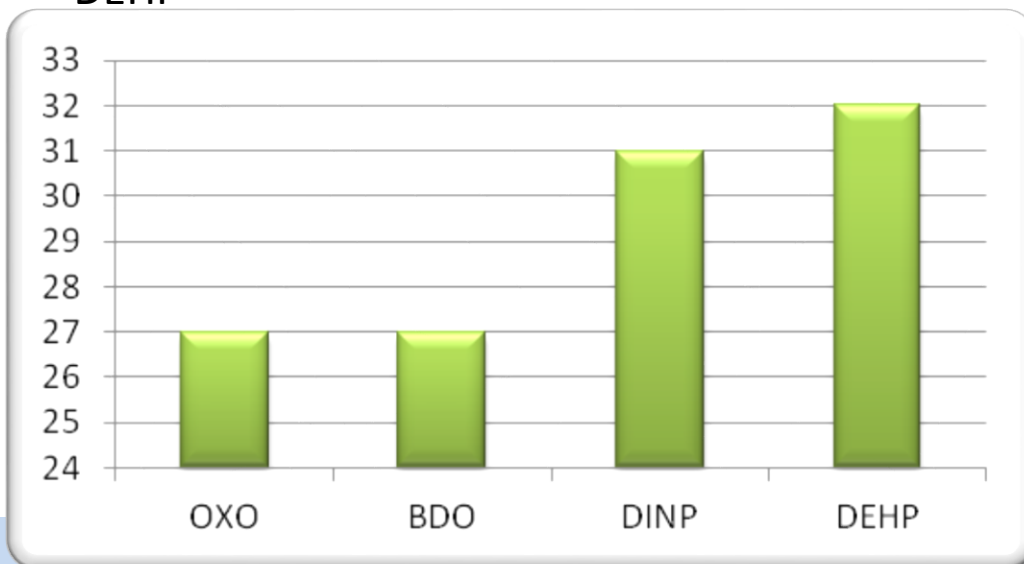
Zestawienie termogramów TGA dla badanych plastyfikatorów

Parametr	Jednostka	OXO	BDO	DINP	DEHP
temperatura I rozkładu	°C	302,05	355,44	319,23	294,73
% I rozkładu	%	29,19	99,84	71,37	68,43
temperatura II rozkładu	°C	396,37	-	385,02	373,60
% II rozkładu	%	70,56	-	28,12	30,80
pozostałość po rozkładzie	%	0,13	0,03	0,25	0,77



Ubytki masy badanych plastyfikatorów w zależności od temperatury

Chłonność plastyfikatorów

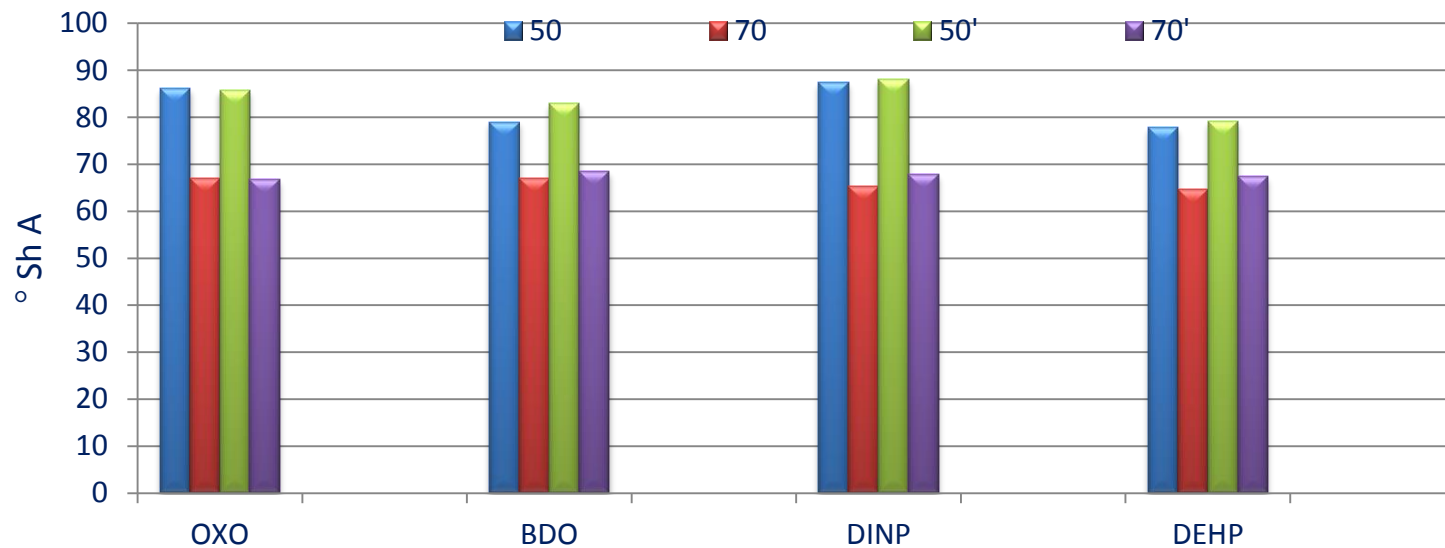




Wyniki badań fizyko-mechanicznych wyprasek z przygotowanych mieszanek

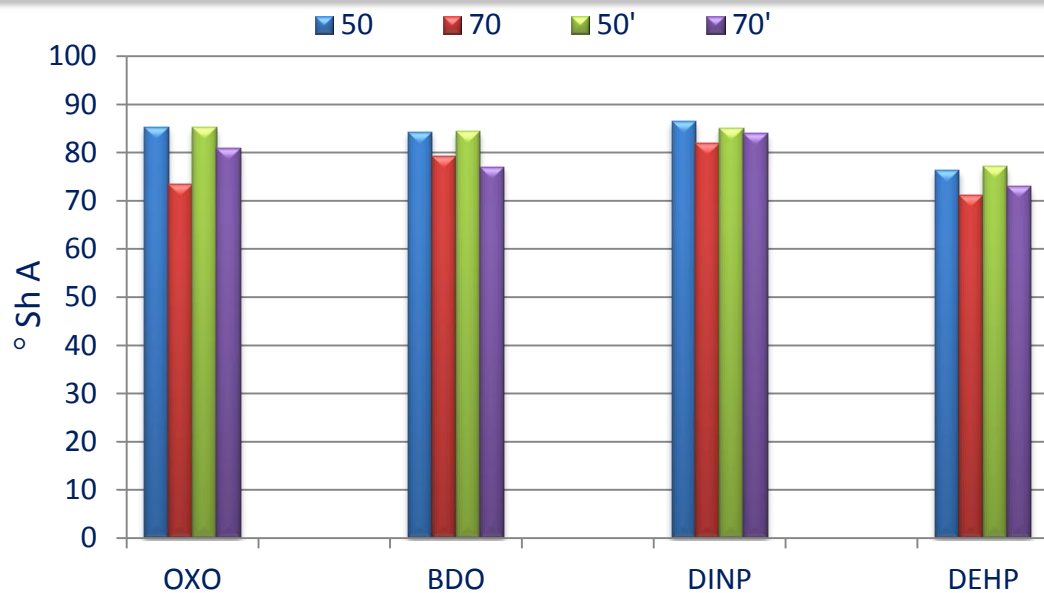


Wyniki badań mieszanek – twardość

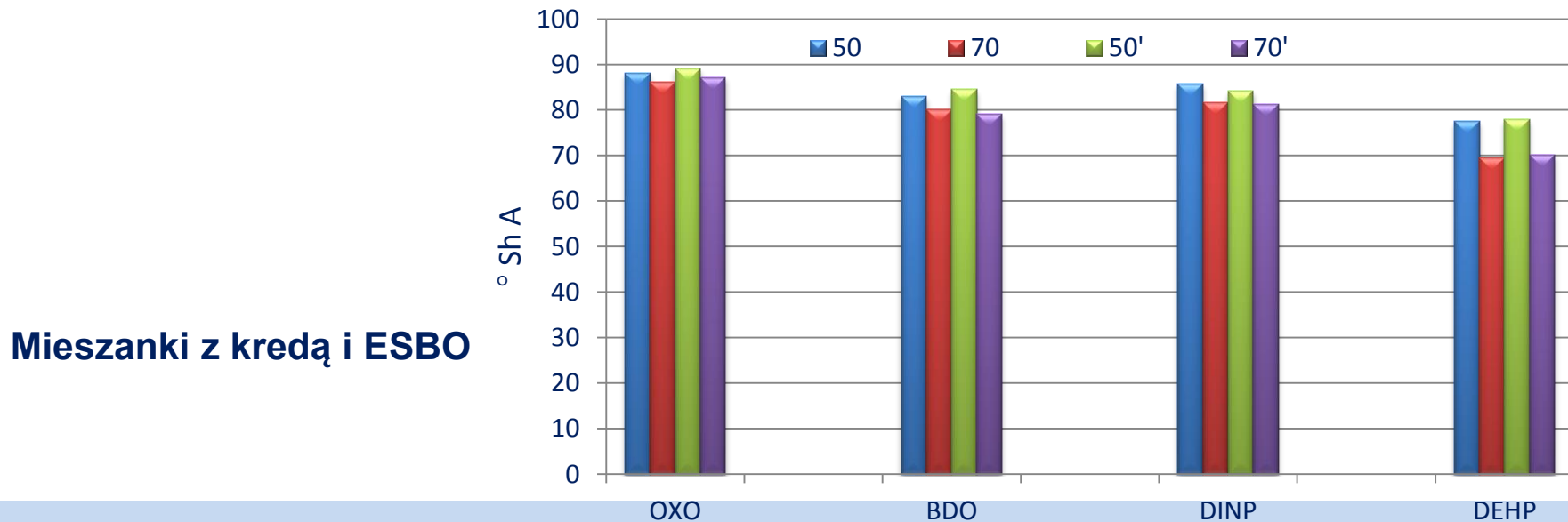


mieszanki bez dodatków

Wyniki badań mieszanek – twardość

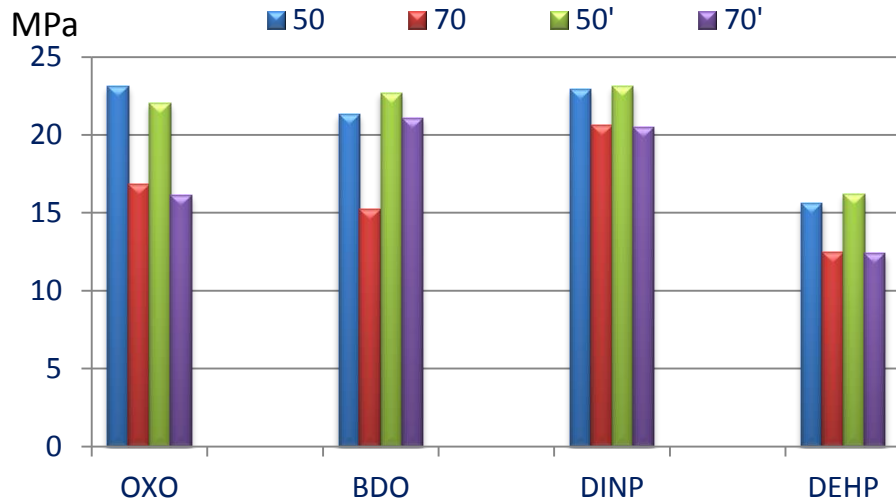


**Mieszanki z kredą
i mikrowoskiem**

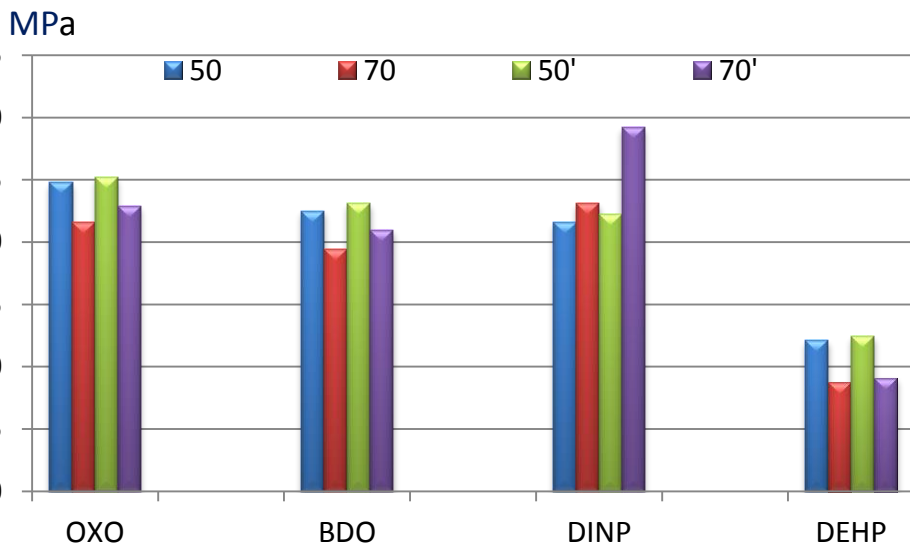


Mieszanki z kredą i ESBO

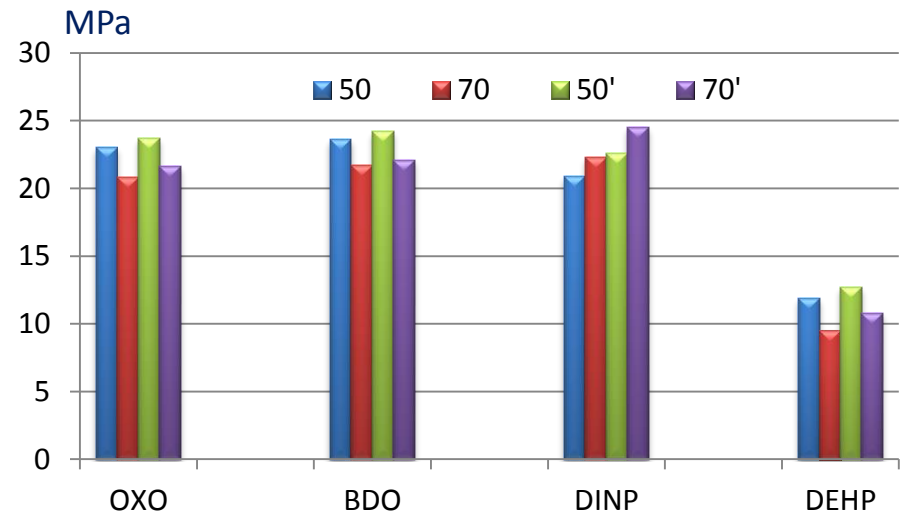
Wyniki badań mieszanek – wytrzymałość na rozciąganie



mieszanki PVC bez dodatków

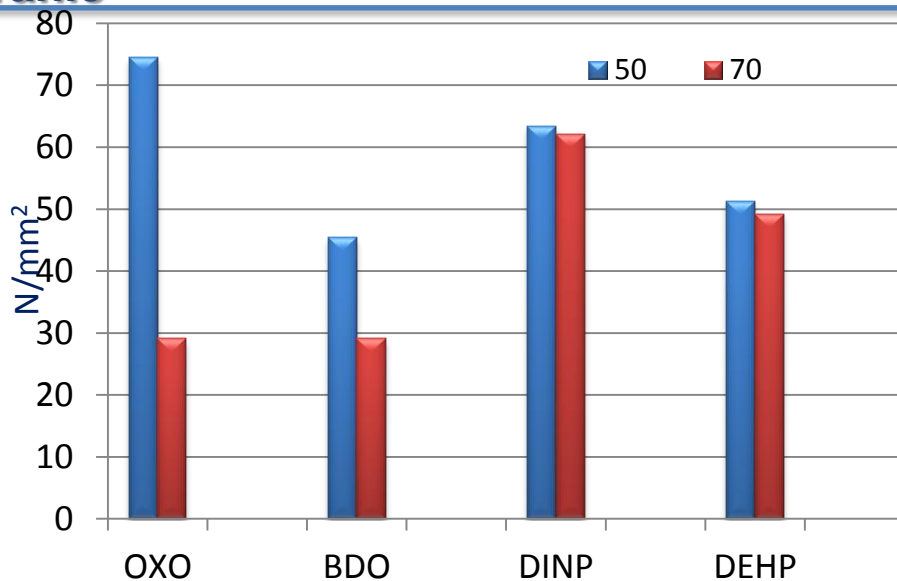


mieszanki PVC z kredą i mikrowoskiem

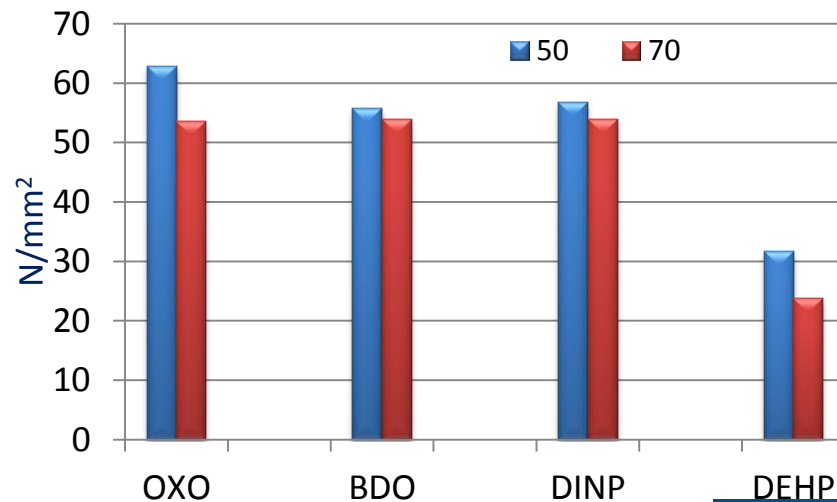
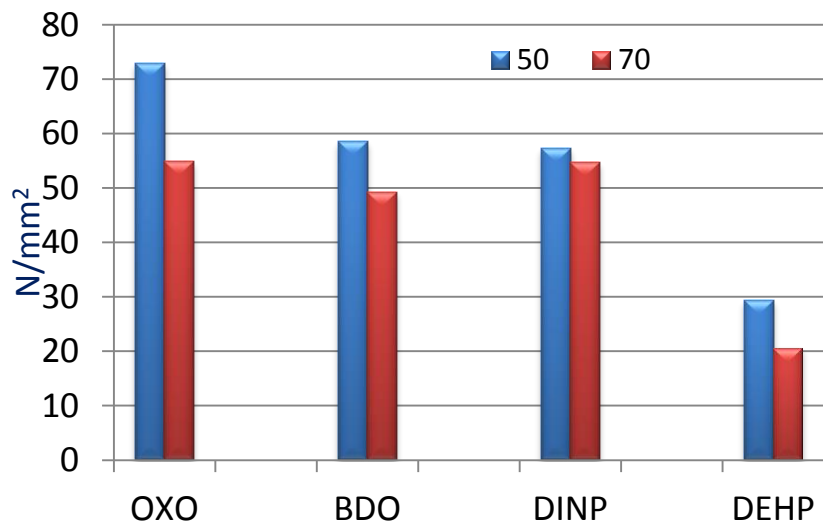


mieszanki PVC z kredą i ESBO

Wyniki badań mieszanek – wytrzymałość na rozdzieranie



*mieszanki PVC
bez dodatków*

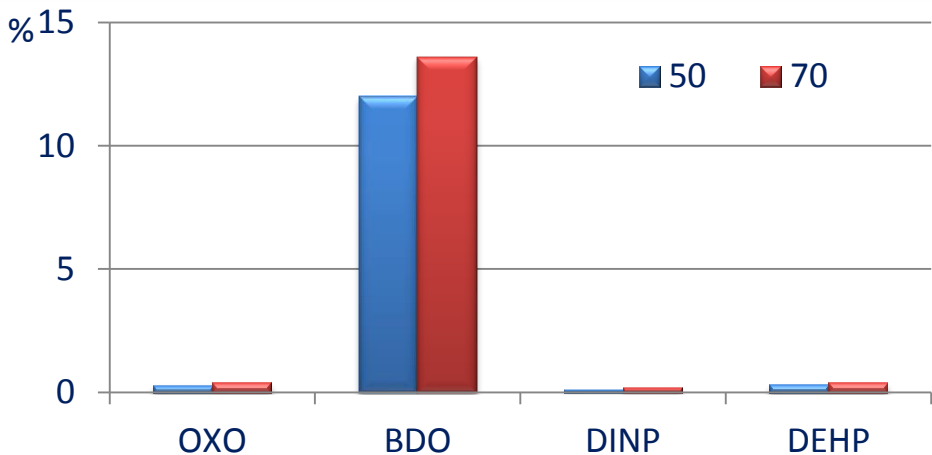


mieszanki PVC z kredą i mikrowoskiem

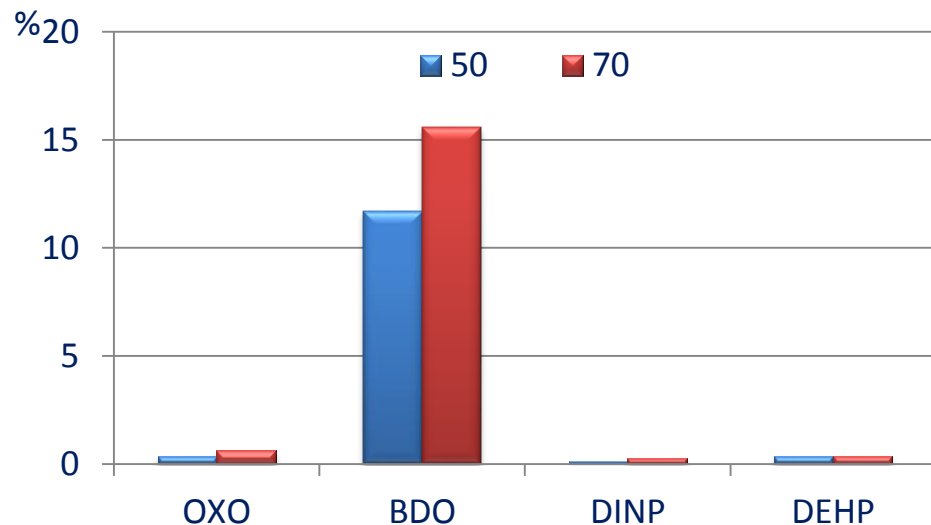
mieszanki PVC z kredą i ESBO



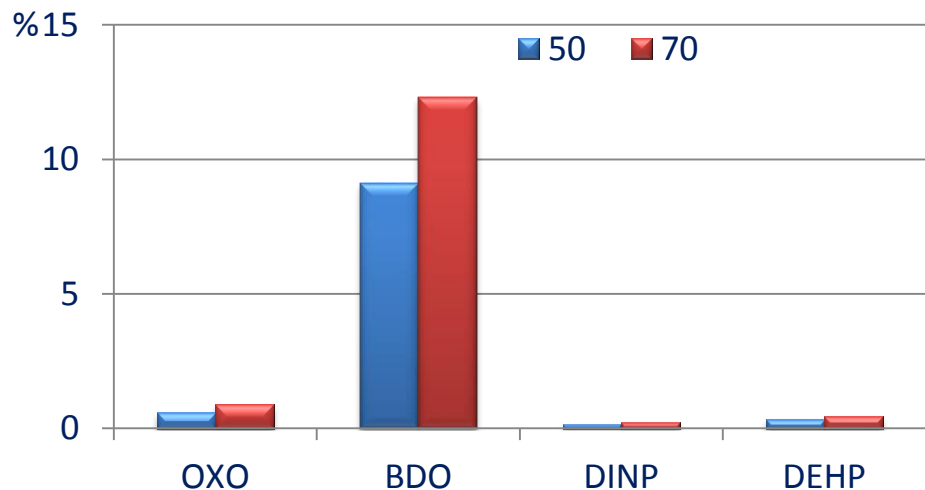
Wyniki badań mieszanek – ubytki masy



mieszanki PVC bez dodatków po 7 dniach



mieszanki PVC z kredą i ESBO



mieszanki PVC z kredą i mikrowoskiem

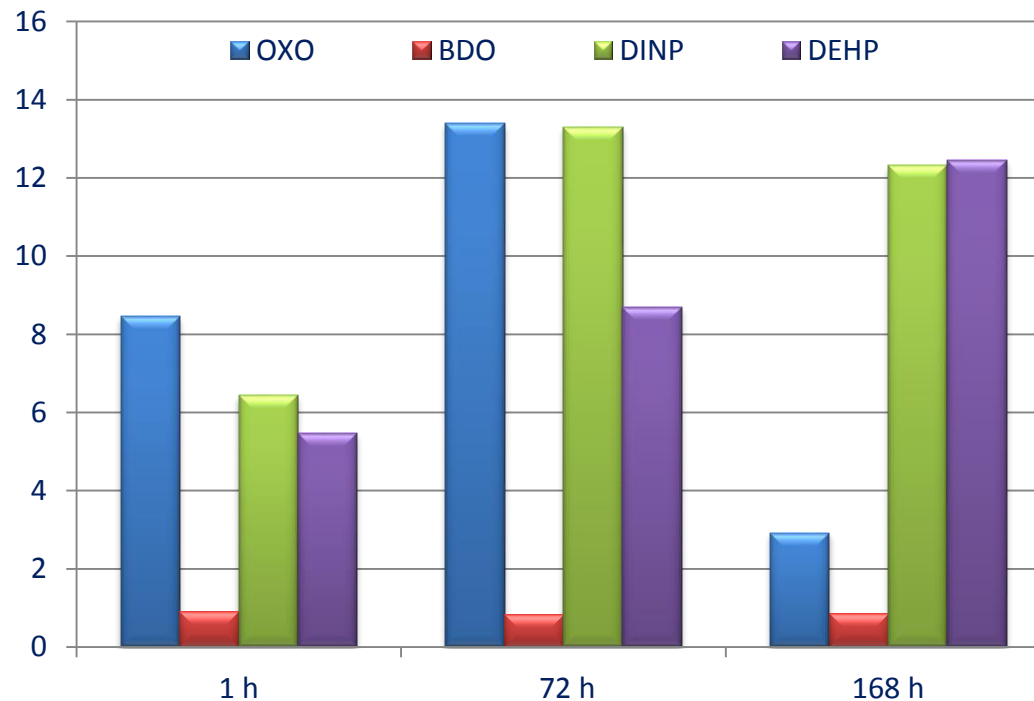


Wyniki badań fizyko-mechanicznych powłok plastizolowych

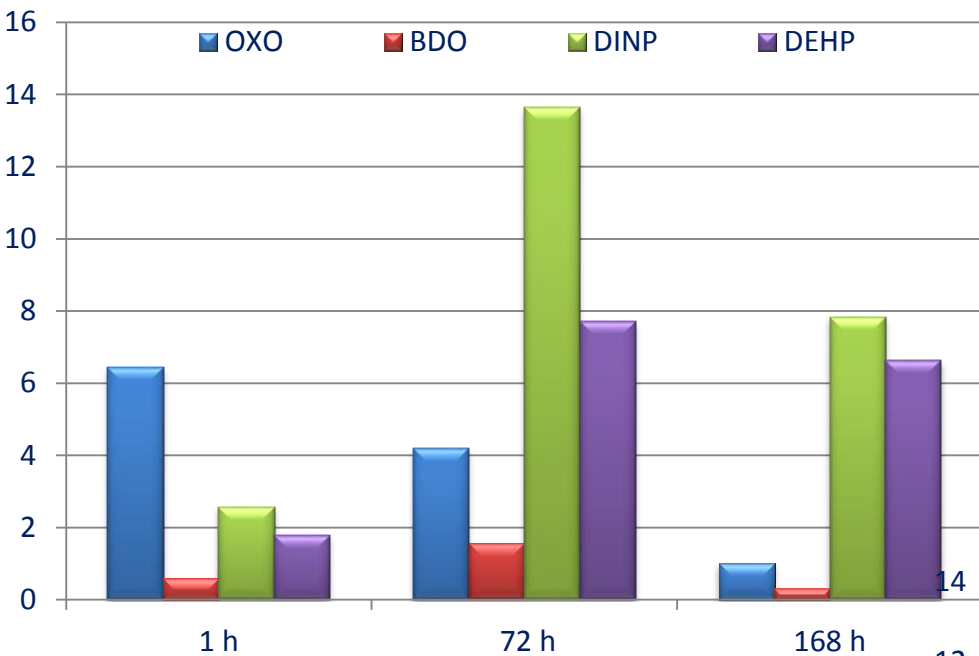




Lepkość pozorną metodą Brookfielda PN-ISO 2555:1999

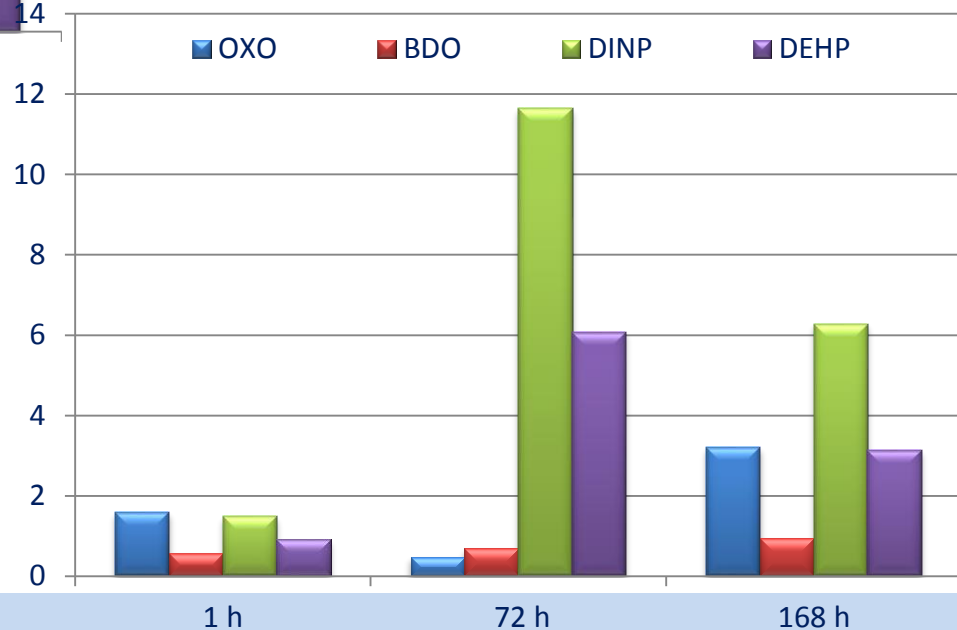


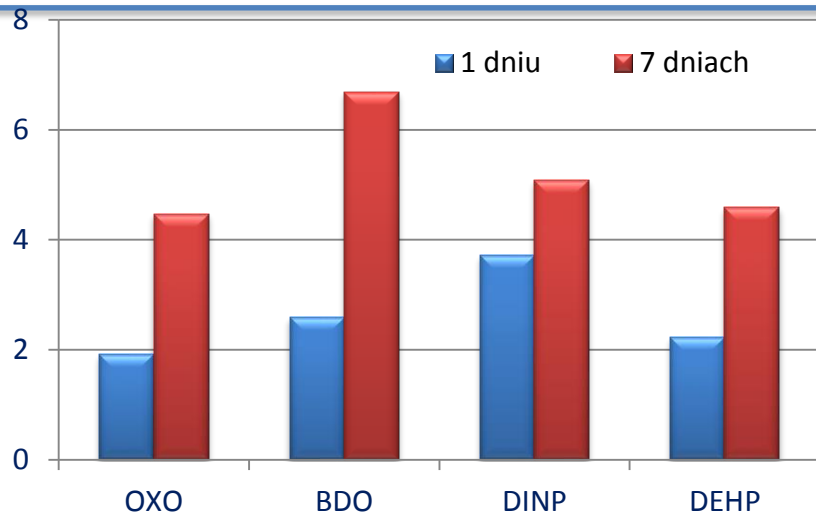
Zmiana lepkości w czasie past zawierających 50 części plastyfikatora [Pas]



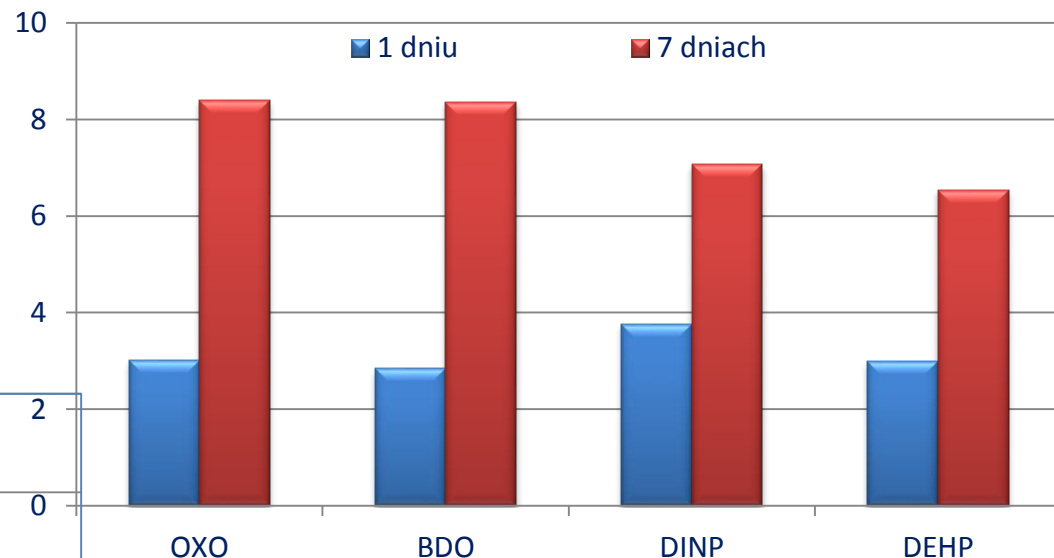
Zmiana lepkości w czasie past zawierających 70 części plastyfikatora [Pas]

Zmiana lepkości w czasie past zawierających 90 części plastyfikatora [Pas]

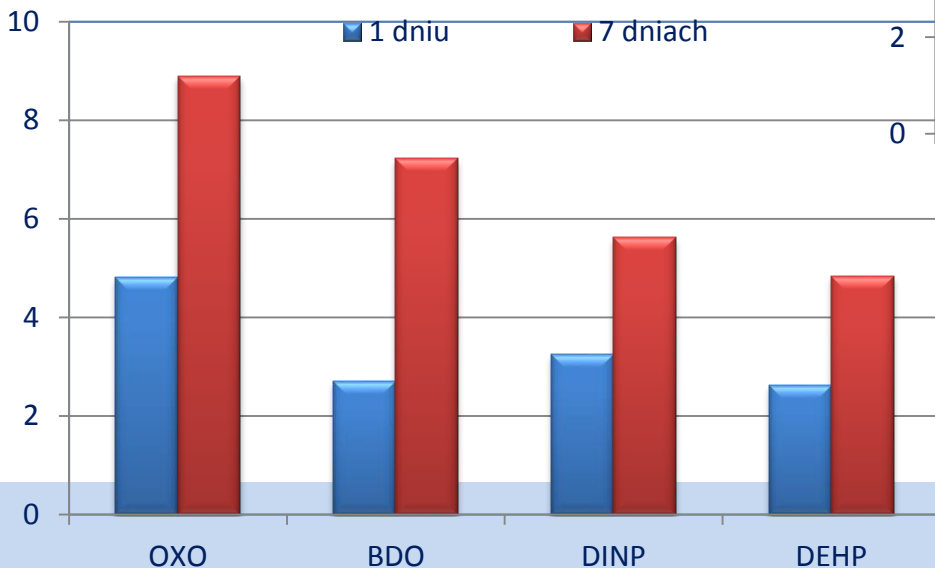




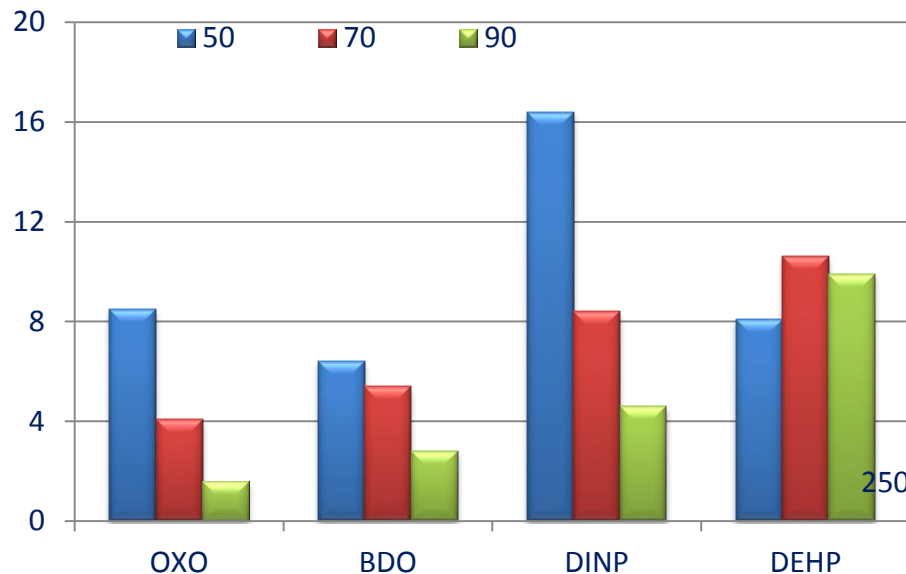
chłonnaść wody powłok zawierających 50 części plastyfikatora [%]



chłonnaść wody powłok zawierających 70 części plastyfikatora [%]

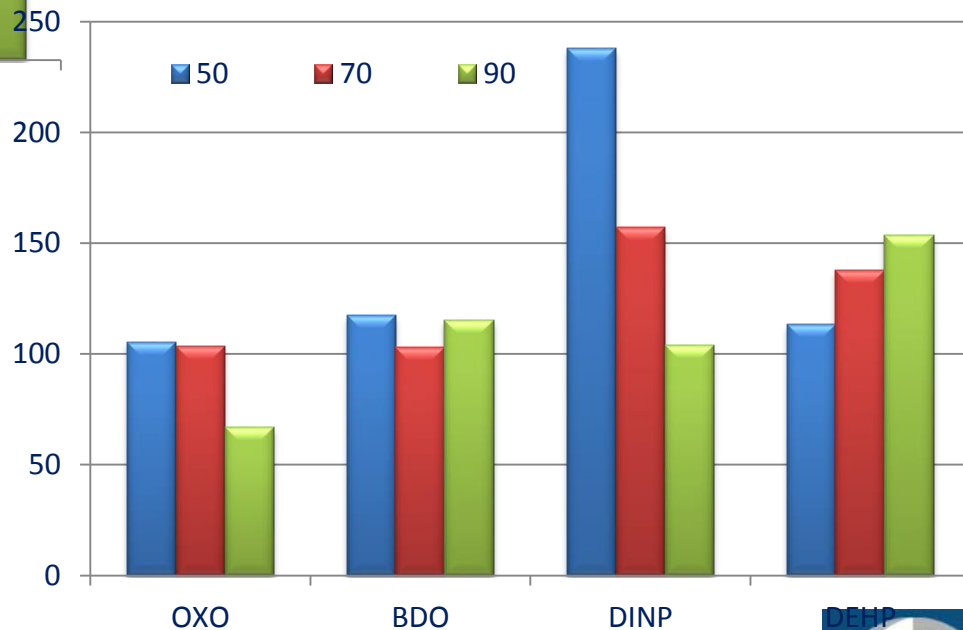


chłonnaść wody powłok zawierających 90 części plastyfikatora [%]



Wytrzymałość na rozciąganie badanych past z różną zawartością plastyfikatora [MPa]

Wydłużenie względne przy zerwaniu badanych past z różną zawartością plastyfikatora [%]





Wyroby PVC-P:

- wyroby kalandrowane – folie, płyty, wykładziny podłogowe;
- wyroby wytłaczane – węże, uszczelki, przewody;
- polwiplasty na podeszwy obuwia sportowego;
- folie rozciągliwe

-Plastizole

- tkaniny powlekane, sztuczne skóry;
- powlekanie metali;

-Inne

- kleje
- uszczelnienia lateksowe
- tusze, lakiery nitro o podwyższonej odporności na ścieranie

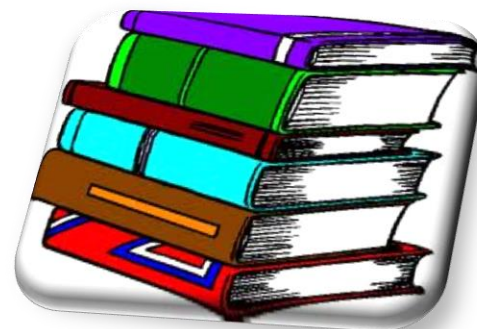


- Ograniczenia i regulacje dotyczące bezpiecznego stosowania stawiają przed przemysłem chemicznym oraz przetwórcami tworzyw wyzwanie, by znaleźć zamienniki w pełni zastępujące ftalany pod względem technicznym i ekonomicznym.
- Nieftalanowe plastyfikatory zostały opracowane z myślą o wymagających zastosowaniach, w produktach takich jak sprzęt medyczny, zabawki i opakowania żywności itp., a obecnie w coraz szerszym zakresie są stosowane do zastosowań ogólnych.
- Duża różnorodność rodzajów plastyfikatorów i ich funkcjonalności prowadzi do coraz to większych oczekiwań w stosunku do uzyskiwanych dzięki nim właściwości wyrobów.
- Alternatywne plastyfikatory zastępujące ftalany są często droższe, ale ze względu na REACH przemysł PVC podejmuje działania w kierunku ich stosowania.

*Faktem pozostaje, że PVC jest tworzywem uniwersalnym, niedrogim i prawdopodobnie nie zostanie zastąpione w niedalekiej przyszłości **dlatego priorytetowym kierunkiem badań jest synteza wysokowydajnych plastyfikatorów w pełni zastępujących toksyczne jak się okazało ftalany.** - w dalszym ciągu trwają badania w celu udoskonalenia ich właściwości i efektywności zmiękczenia.*



- [1]. K. Bortel, „Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw polimerowych”, cz.1, „Przetwórstwo Tworzyw”, 5/(125)/14, s.133-137, 2008
- [2]. K. Bortel, „Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw polimerowych”, cz.2, „Przetwórstwo Tworzyw”, 6/(126)/14, s.148-153, 2008
- [3]. Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels, Mark T. Berard, „PVC Handbook”, 2005
- [4]. Saechtling H., „Tworzywa sztuczne. Poradnik”, Warszawa 1955,2000
- [5]. Obłój-Muzaj M., Świerż-Motyśia B., Szabłowska B., „Polichlorek winylu”, Warszawa 1997
- [6]. „Plasticizers”, Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, vol. 19, 1996, 258-290
- [7]. „Plasticizers”, Ullmann’s Encyclopaedia of Ind. Chem./ vol. A20, 439-458,1 992
- [8]. J. Surgiewicz: „Zagrożenia organicznymi związkami metali w procesach produkcji przetwarzania poli(chloru winylu)”, Bezpieczeństwo pracy - nauka i praktyka, 2006, nr 5, s. 28-30
- [9]. www.specialchem.com
- [10]. www.phthalates.com
- [11]. www.plasticisers.org
- [12]. <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/legislation/>
- [13]. www.ecpi.org
- [14]. <http://grupaazoty.com/pl/wydarzenia/626> (Grupa Azoty)
- [15] Marta Lenartowicz, Izabela Gajlewicz „Aby „zmiękczyć” tworzywo Plastyfikatory w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, Plast News 12/2013





Dziękuję za uwagę

