Ewa OLEWNIK-KRUSZKOWSKA Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu e-mail: olewnik@umk.pl

Wpływ kompatybilizatora na właściwości termiczne kompozytów na bazie polilaktydu naświetlanych promieniowaniem UV–C

Streszczenie. Folie zawierające polilaktyd jako osnowę polimerową, montmorylonit jako napełniacz oraz poli (ε -kaprolakton) jako kompatybilizator naświetlano promieniowaniem UV-C (max 254nm) w odstępach dwu godzinnych do 16 godzin. Wpływ napełniacza oraz obecności kompatybilizatora na proces fotodegradacji analizowano przeprowadzając badania właściwości termicznych, zarówno wyjściowych materiałów jak i po różnych czasach ekspozycji na UV. Pod uwagę brano między innymi następujące parametry: stabilność termiczną, temperaturę zeszklenia czy stopień krystaliczności. Otrzymane wartości wskazują, iż wprowadzenie poli (ε -kaprolaktonu) jak i montmorylonitu powoduje wzrost stopnia krystaliczności materiałów, co jest jednym z kluczowych czynników wpływających na proces fotodegradacji. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż obecność napełniacza podobnie jak i kompatybilizatora poprawia odporność kompozytów polilaktydowych na działanie promieniowania UV. Słowa kluczowe: polilaktyd, montmorylonit, poli(ε -kaprolakton), degradacja UV

EFFECT OF A COMPATIBILIZONG AGENT ON THERMAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE-BASED COMPOSITES EXPOSED TO UVC RADIATION

Summary. Films consisting of polylactide as polymer matrix, montmorillonite as filler and poly (ε -caprolactone) as compatibilizing agent were irradiated with UV (254 nm) at intervals of 2–16 hours. Effect the presence of filler and compatibilizing agent has got on photodegradation process was analyzed by examination of thermal properties of both the starting material and the material after various times of exposure to UV radiation. The following parameters were taken into account: thermal stability, temperature of glass transition as well as degree of crystallinity. Determined values indicate that the introduction of a compatibilizing agent and a nanofiller into polymer matrix increases degree of crystallinity of obtained materials. Degree of crystallinity is an important factor influencing photodegradation process. Based on obtained results it has been established that the presence of a nanofiller as well as a compatibilizing agent improves thermal stability of polylactide composites exposed to UV radiation.

Keywords: polylactide, montmorillonite, poly(*\varepsilon*-caprolactone), UV degradation

1. WSTĘP

Wprowadzenie do osnowy polimerowej napełniaczy krzemowych najczęściej ma na celu poprawę właściwości mechanicznych, barierowych czy stabilności termicznej. Coraz częściej przeprowadza się również badania mające za zadanie zdiagnozowanie czy wprowadzone dodatki wpływają na procesy rozkładu materiałów kompozytowych a jeśli tak, to w jaki sposób. Ma to szczególne znaczenie w przypadku materiałów biodegradowalnych, gdzie każda zmiana składu materiału może oznaczać ograniczenia w zastosowaniu.

Często poza napełniaczem do osnowy polimerowej wprowadza się kompatybilizator, który ma na celu poprawę dyspersji dodatku w polimerze. A zatem po wprowadzeniu do kompozytu kompatybilizatora, zmienia się nie tylko skład ale i struktura materiału, które to decydują o właściwościach oraz zachowaniu się kompozytu w określonych warunkach środowiskowych.

Jako kompatybilizatory najczęściej stosuje się modyfikowany bezwodnikiem maleinowym polietylen lub polipropylen, poli(tlenek etylenu), poli (ε-kaprolakton) jak również hiperrozgałęziony poliester (HBP) otrzymany w wyniku polikondensacji 1,4-butanodiolu, 1, 2, 4-butanotriolu i estru dimetylowego kwasu adypinowego [1–3].

Obecnie wiadomo, iż krzemiany warwpływają na szybkość fotodestwowe kompozytów gradacji polilaktydowych. W czasie badań prowadzonych w zakresie UVA i UVB stwierdzono iż wprowadzony do polilaktydu krzemian warstwowy pod nazwą sepiolit przyspiesza rozkład polilaktydu, sugerowano iż może mieć to związek z obecnością zanieczyszczeń jonami metalu [4]. Podobne spostrzeżenie zostały poczynione w pracy A. Araujo [5] w której jako dodatek zastosowano krzemiany modyfikowane związkami organicznymi o nazwie handlowej: Cloisite 30B i Cloisite 15A. Również dla kompozytów zawierających powyższe napełniacze zaobserwowano wzrost szybkości rozkładu osnowy polilaktydowej. W przypadku materiałów zawierających C30B wzrost szybkości fotodegradacji tłumaczono obecnością grup hydroksylowych w strukturze modyfikatora oraz nieznacznie większą zawartością jonów metali. Natomiast działanie Cloisite 15A jako prodegradanta przypisuje się rozkładowi niestabilnego jonu amoniowego.

Badania dowiodły iż obecne w strukturze napełniacza jony metali (np. jony żelaza) w istotny sposób wpływać na przyspieszenie degradacji makrocząsteczek, głównie na drodze rozkładu wodoronadtlenków [6] co przedstawiają poniższe reakcje (1,2):

$$ROOH + M^{n+} \rightarrow RO^{\bullet} + M^{(n+1)^+} + HO^{-} \qquad (1)$$

$$ROOH + M^{(n+1)+} \to RO^{\bullet} + M^{n+} + H^{+}$$
(2)

Powyższe reakcje wydają się odgrywać najważniejszą rolę w przypadku degradacji PLA napełnionego montmorylonitem zawierającym znaczne ilości zanieczyszczeń jonami żelaza. Ponadto szybkość fotodegradacji kompozytów PLA-MMT jest związana z wielkością powierzchni międzyfazowej polimer-napełniacz. Stwierdzono, iż powierzchnia ta uzależniona jest zarówno ilości wprowadzonych nanocząstek do osnowy polimerowej, jak również od ich stopnia dyspersji [5,6].

Ostanie doniesienia wskazują również iż wpływ na proces rozkładu kompozytów PLA-MMT ma również rodzaj promieniowania UV. W przypadku zastosowania promieniowania UVA i UVB wprowadzone dodatki przyspieszają proces degradacji polilaktydu, natomiast materiały kompozytowe wystawione na działanie promieniowania UVC ulegały rozkładowi wolniej niż czysty polimer [7,8].

Wzwiązku z powyższymi dywagacjami w prezentowanej pracy omówiono wpływ napełniacza w postaci montmorylonitu jak również kompatybilizatora w postaci poli(ε-kaprolaktonu) na proces rozkładu polilaktydu jako osnowy polimerowej pod wpływem promieniowania UVC. Pod uwagę zostały wzięte parametry termiczne takie jak stabilność termiczna, stopień krystaliczności oraz temperatura zeszklenia, które są kluczowe na etapie zastosowania danych materiałów na bazie polimerów termoplastycznych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Analizowane materiały zostały przygotowane w Instytucie Inżynierii Materiałów i Barwników w Toruniu. Do tego celu wykorzystano: — polilaktyd typu 2002D (NatureWorks®, USA), zawartość merów D 3,5%,

montmorylonit–K-10 (Acros Organice, Belgia),
posiadający pomiędzy płytkami kation sodu
poli (ε-kaprolakton)– PCL (56), typ CAPA
6506 (Solvay Caprolactones, Wielka Brytania).

Analizę właściwości termicznych przed i po różnym czasie naświetlania promieniowaniem UVC przeprowadzono dla czystego polilaktydu (L), polilaktydu napełnionego niemodyfikowanym montmorylonitem (S) oraz materiałów z dodatkiem kompatybilizatora w postaci poli (ε-kaprolaktonu) (K). Skład poszczególnych materiałów oraz ich nazwy przedstawiono w tabeli 1.

Complete and the state	Skład badanych próbek (%wag)			
Symbol probki –	PLA	MMT	PCL	
L	100	-	-	
LK	100	-	5	
LS5	100	5		
LS5K	100	5	5	

Tabela 1. Skład badanych materiałówTable 1. The composition of the tested materials

Badanie właściwości termicznych wyjściowych materiałów, jak również po różnych czasach naświetlania (2h, 4h, 8h, 16h).wykonano za pomocą dwóch technik badawczych: różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz analizy termograwimetrycznej (TG).

Analizy DSC wykonano w zakresie temperatur 25÷180°C w atmosferze azotu na aparacie Epson, Polymer Laboratories. Krzywe DSC stanowiły podstawę oznaczeń takich parametrów jak: temperatura zeszklenia (T_g^{PLA}), temperatura krystalizacji (T_c^{PLA}), entalpia krystalizacji (ΔH_c^{PLA}), temperatura topnienia ($T_m^{PLA}iT_m^{PCL}$) oraz entalpia topnienia ($\Delta H_m^{PLA}i\Delta H_m^{PCL}$). Wykorzystując poniższy wzór (3) [9] obliczono stopień krystaliczności polilaktydu (X_c^{PLA}) przed i procesach naświetlania.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0 * X_{PLA}} * 100\%$$
(3)

Gdzie: ΔH_m – entalpia topnienia, X_{PLA} –ułamek wagowy polilaktydu, ΔH° – entalpia PLA w 100% krystalicznego (109 J/g) [10].

Analizę termograwimetryczną wykonano z wykorzystaniem termoanalizatora Simultaneous TGA-DTA Thermal Analysis firmy TA Instruments typ SDT 2960. W trakcie pomiaru próbki ogrzewano ze stałą szybkością równą 10°C/min w zakresie temperatury od 25°C do 600°C. Badania przeprowadzono w atmosferze powietrza.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Uzyskane wyniki przed i po różnym czasie procesu fotodegradacji z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej przedstawiono w postaci tabeli 2 oraz dla pełniejszego zobrazowania zachodzących zmian w obecności kompatybilizatora w postaci rysunków 1 i 2.

Otrzymane rezultaty wskazują iż wprowadzenie do osnowy polimerowej napełniacza nie wpływa na temperaturę zeszklenia, za to przyczynia się w istotny sposób do wzrostu entalpi krystalizacji i topnienia, a co za tym idzie również do zmiany stopnia krystaliczności. A zatem wskazuje to, iż montmorylonit pełni rolę składnika zarodkującego powstawanie krystalitów. Powszechnie wiadomo, iż degradacji ulegają szybciej obszary amorficzne niż krystaliczne, w związku z tym kompozyt LS5 posiadający stopień krystaliczności 26.8% ulegał wolniej rozkładowi pod wpływem UV niż czysty polimer, którego stopień krystaliczności wynosił tylko 15.1%. Istotnym jest również fakt i obecność płytek nanonapełniacza w osnowie polimerowej może ograniczać dyfuzję tlenu do wnętrza próbki i w ten sposób spowalniać degradację fotoutleniającą polilaktydu. Potwierdzają to wartości poszczególnych parametrów termicznych zawartych w tabeli 2.

Na rysunku 1 warto zwrócić uwagę na to, iż pik krystalizacji, jak również topnienia polilaktydu widoczne są dla próbki LS5 również po 2 i 4 godzinach ekspozycji na UVC, podczas gdy dla czystego polilaktydu obie przemiany nie są już obserwowane po czasie 4 godzin naświetlania. Za to zarówno dla próbki polilaktydu jak i kompozytu LS5 wystawionych na działanie UV obserwuje się bimodalne piki topnienia, co oznacza iż obecne są dwie frakcje polimeru o różnych masach cząsteczkowych.

Próbka	T _g PLA	T _c ^{PLA}	ΔH_{c}^{PLA}	T _m PLA	ΔH_m^{PLA}	T _m ^{PCL}	ΔH_m^{PCL}	X _c ^{PLA}
	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]	[%]
L-0h	66.6	127.1	-14.4	152.5	16.5	-	-	15.1
L-2h	51.0	112.3	-13.8	129.80/137.0	15.0	-	-	13.8
L-4h	46.1	-	-	-	-	-	-	-
L-8h	-	-	-	-	-	-	-	-
L-16h	-	-	-	-	-	-	-	-
LS5-0h	66.4	119.3	-25.0	150.9	27.7	-	-	26.8
LS5-2h	53.0	105.5	-21.8	132.47/139.57	25.6	-	-	24.7
LS5-4h	48.7	104.6	-7.9	124.7/132.6	10.0	-	-	9.7
LS5-8h	-	-	-	-	-	-	-	-
LS5-16h	-	-	-	-	-	-	-	-
LK-0h	65.7	109.6	-15.0	152.8	22.8	-	-	22.0
LK-2h	50.2	93.4	-19.9	121.5/133.6	27.2	60.7	1.7	26.3
LK-4h	47.2	92.6	-6.7	117.8/123.1	12.3	57.3	1.4	11.9
LK-8h	-	-	-	-	-	56.5	3.8	-
LK-16h	-	-	-	-	-	55.3	1.3	-
LS5K-0h	61.8	104.6	-18.1	146.0/153.5	23.3	-	-	23.8
LS5K-2h	47.9	98.5	-21.6	124.70/140.27	28.0	-	-	28.5
LS5K-4h	39.7	95.5	-1.5	87.5	14.5	57.4	15.4	14.8
LS5K-8h	-	84.3	-5.1	-	-	-	-	-
LS5K-16h	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 2. Wyniki analizy DSC dla badanych materiałów	
Table 2. The results of the DSC analysis for the materials teste	d



Rys. 1. Termogramy przed i po różnych czasach fotodegradacji dla próbki L i LS5

Fig. 1. Thermograms before and after various times of photodegradation of the sample L and LS5

Wprowadzenie do osnowy polimerowej poli (ε-kaprolaktonu) jako kompatybilizatora, również w istotny sposób zmienia wartości parametrów termicznych, zarówno przed jak i po różnych czasach naświetlania (Tab. 2). Dla próbki składającej się wyłącznie z obu polimerów (PLA i PCL) zaobserwowano nieznacznie obniżenie temperatury zeszklenia, co może być spowodowane uplastyczniającymi właściwościami poli (ɛ-kaprolaktonu). Ponadto dla wyjściowej próbki LK obniżeniu uległa temperatura zimnej krystalizacji przy jednoczesnym wzroście wartości entalpii krystalizacji i topnienia oraz stopnia krystalizacji. Podobnie jak w przypadku kompozytu LS5 znaczy wzrost stopnia krystaliczności próbki LK istotnie wpływa rozkład badanego materiału, gdzie poszczególne parametry termiczne widoczne są na termogramie (Rys. 2) nadal po 4 godzinach naświetlania, a ponadto obserwuje się dodatkowy pik pochodzący od temperatury topnienia PCL. Dla kompozytu zawierającego w swoim składzie kompatybilizator obserwuje się znaczące obniżenie temperatury zeszklenia i krystalizacji. Ponadto obserwuje się wzrost entalpii krystalizacji i topnienia w stosunku do czystego polimeru, jednak wartości te są niższe niż dla próbki LS5 i wyższe niż dla materiału LK. A zatem można by się spodziewać, iż rozkład kompozytu LS5K będzie zachodził wolniej niż układu PLA-PCL (LK) i szybciej niż układu PLA-MMT (LS5). Okazuje się jednak iż proces krystalizacji PLA jest widoczny na termogramie LS5K nawet po 8 godzinach ekspozycji na UVC (Rys. 2). Wskazuje to jednoznacznie, iż poza stopniem krystalizacji istotną rolę odgrywa poprawa dyspersji napełniacza w osnowie polimerowej, co zostało potwierdzone we wcześniejszej publikacji [2]. A zatem dobrze zdyspergowany napełniacz stanowi istotną barierę dla promieniowania UVC, a tym samym przyczynia się do poprawy odporności materiału na promieniowanie UV o długości fali 254 nm.



Rys. 2. Zestawienie termogramów DSC dla materiałów zawierających poli (ε-kaprolakton) przed i po różnym czasie ekspozycji na UVC



Poza analizą DSC wykonano badania stabilności termicznej omawianych materiałów za pomocą analizy termograwimetrycznej. W celu porównania właściwości poszczególnych materiałów pod uwagę zostały wzięte: temperatury przy 10-cio (T_{10%}) i 50-cio (T_{50%}) procentowym ubytku masy oraz dodatkowy parametr ΔT , który stanowił różnicę pomiędzy wyjściowymi temperaturami $T_{10\%}$ i $T_{50\%}$ a wartościami tych temperatur uzyskanymi po 16 godzinach naświetlania promieniowaniem UVC (Tab. 3 i 4). W tabeli 3 zestawiono wartości poszczególnych temperatur oraz wartość parametru AT dla czystego polilaktydu (L) oraz polilaktydu z dodatkiem montmorylonitu (LS5). Porównując wyjściowe wartości T_{10%} widać wyraźnie iż kompozyt posiada znacząco niższą stabilność termiczną, natomiast po 16 godzinach ekspozycji na UVC temperatury T_{10%} osiągnęły niemal taki same wartości dla czystego polimeru i jego kompozytu. Co oznacza, że T_{10%} obniżyła się dla polilaktydu o 69.6 stopnia, natomiast dla próbki LS5 tylko o 49.1, czyli niemal o 20 stopni mniej. Co potwierdza iż napełniacz istotnie wpływa na proces fotodegradacji polilaktydu.

Tabela 3. Wyniki analizy TG dla czystego polilaktydu (L) i jego kompozytu (LS5) Table 3. The results of the Tg of pure polylactide (L) and composite (LS5)

Czas	L		LS5		
naświetlania	Temperatura (°C) ubytku masy				
(h)	10%	50%	10%	50%	
0	334.4	358.7	312.6	346.1	
2	315.9	352.3	307.2	345.6	
4	300.9	346.7	294.5	339.7	
8	276.0	334.3	266.0	329.6	
16	264.8	334.4	263.5	328.1	
ΔT	69.6	24.3	49.1	18.0	

Po wprowadzeniu do powyższych materiałów kompatybilizatora w postaci poli (ε -kaprolaktonu) wartości poszczególnych temperatur ($T_{10\%}$ i $T_{50\%}$) oraz wartość ΔT uległy znacząco zmianie (Tab 4). Wyjściowe wartości poszczególnych temperatur nieznacznie zmalały w porównaniu do czystego polilaktydu, ale na szczególną uwagę zasługuje ΔT , bowiem zarówno dla próbki LK jak i LS5K wartość ta uległa podwyższeniu. Co wydaje się być w sprzeczności z wynikami uzyskanymi za pomocą analizy DSC.

Tabela 4. Wyniki analizy TG dla materiałów zawierających poli (ε-kaprolakton)

Table 4. The results of the Tg of the material containing poly (ε-caprolactone)

Czas	L	K	LS5K		
naświetlania	Temperatura (°C) ubytku masy				
(h)	10%	50%	10%	50%	
0	332.6	358.9	317.4	352.7	
2	310.4	348.8	308.6	348.4	
4	295.9	345.8	294.6	342.9	
8	269.9	333.8	277.9	336.3	
16	248.4	327.9	265.8	327.2	
ΔΤ	84.2	31.0	51.6	25.5	

Jednakże w przypadku analizy termograwimetrycznej należy zwrócić uwagę na to, iż na termogramach TG nie ma możliwości rozróżnienia temperatury rozkładu dla polilaktydu i polikaprolaktamu, a zatem nie można ocenić, który ze składników rozkłada się szybciej (Rys 3)

W podobny sposób zachowują się kompozyt LS5 i próbka LS5K z dodatkiem PCL (Rys 4), gdzie i w tym przypadku na krzywych TG rozkład obu polimerów (PLA i PCL) zachodzi jednoetapowo.



Rys. 3. Termogramu próbek L i LK przed i po różnych czasach naświetlania Fig. 3. Thermograms of samples L and LK before and after various times of exposure



Rys. 4. *Krzywe TG przed i po różnych czasach wystawienia na działanie UVC próbek LK i LS5K. Fig.* 4. *The curves of TG before and after various times of exposure to UVC samples LK and LS5K.*

4. PODSUMOWANIE

- Wprowadzenie zarówno napełniacza jak i kompatybilizatora do osnowy polilaktydowej znacząco wpływa na stabilność termiczną zarówno wyjściowych materiałów jak i podczas ekspozycji na UV.
- Dodatek 5% wg montmorylonitu powoduje wzrost stopnia krystaliczności materiału, a co za tym idzie opóźnia proces rozkładu badanej próbki
- Wprowadzenie PCL do polilaktydu, podobnie jak MMT, powoduje wzrost stopnia krystaliczności i wolniejszy rozkład polilaktydu.

Obecność poli(ε-kaprolaktonu) w kompozycie wpływa na poprawę dyspersji napełniacza w osnowie polimerowej co poprawia odporność materiału na promieniowanie UVC.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/D/ST8/04126.

5. LITERATURA

- 1. Olewnik E., Krajenta M., Czerwiński W.: Wpływ ilości kompatybilizatora na właściwości kompozytów na bazie polietylenu, Przetwórstwo Tworzyw, 2012, nr 3 s. 254-257
- 2. Olewnik E., Richert J.: Effect of the compatibilizing agent on the structure, mechanical and thermal properties of polylactide filled with modified and unmodified montmorillonite, Polymer Composites, 2014, nr 35 s. 1330-1337.
- 3. Roy P.K., Hakkarainen M., Albertsson A.C.: Nanoclay effects on the degradation process and product patterns of polylactide, Polymer Degradation and Stability, 2012, nr 97 s. 1254–1260.

- 4. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Frache A., Geobaldo F.: Polylactic acid and po*lylactic acid-based nanocomposite photooxidation,* Biomacromolecules, 2010, nr 11 s. 2919–2926.
- 5. Araujo A., Botelho G.L., Silva M., Machado A.V.: UV stability of poly(lactic acid) nanocomposites, Journal of Materials Science and Engineering B, 2013, nr 2 s. 75-83.
- 6. Bocchini S., Frache A.: Comparative study of filler influence on polylactide photooxidation, eXPRESS Polymer Letters, 2013, nr 7 s. 431-442.
- 7. Kumanayaka T.O., Parthasarathy R., Jollands M.: Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites, Polymer Degradation and Stability, 2010, nr 95 s. 672-676.
- 8. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopinska-Wiśniewska J., Richert J.: Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015, nr 311 s. 144–153.
- 9. Chow W.S., Lok S.K.: Thermal properties of poly(lactic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, nr 95 s. 627-632.
- 10. Sosnowski S.: Poly(L-lactide) microspheres with controlled crystallinity, Polymer, 2001, nr 42 s. 637-643.

Publikację przyjęto do druku: 13-03-16



Studia podyplomowe

"Materiały i Technologie Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych" http://ipp.pcz.pl/pl/studiapodyplomowe

Zakład Przetwórstwa Polimerów Instytutu Technologii Mechanicznych Politechniki Częstochowskiej

zaprasza na IV edycję STUDIÓW PODYPLOMOWYCH "Materiały i Technologie Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych"

Studia obejmują 2 semestry - od października 2016 r. do czerwca 2017 r. i są prowadzone w systemie studiów niestacjonarnych. Zajęcia będą odbywały się w soboty i niedziele w godzinach od 9.00 do 18.00. Program studiów obejmuje 180 godzin zajęć dydaktycznych. Zajęcia podzielone są na wykłady, zajęcia laboratoryjne i projektowe.

Tematyka zajeć:

- Materiały polimerowe i ich kompozyty
- Wybrane zagadnienia z fizykochemii polimerów
- Technologie przetwórstwa i obróbki tworzyw
- Maszyny i urządzenia do przetwórstwa tworzyw
- Narzędzia do przetwórstwa tworzyw
- Symulacje w procesach przetwórstwa i ich analiza
- Recykling tworzyw sztucznych
- Badania i kontrola jakości materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych
 - Seminarium przygotowujące do egzaminu końcowego

KONTAKT:



Kierownik Studiów Podyplomowych: dr inż. Tomasz Stachowiak e-mail: stachowiak@ipp.pcz.pl el.: 34 32-50-539 http://ipp.pcz.pl/pl/studiapodyplomowe