

extrémplast
www.extremplast.hu

ADAGOLÓK HŰTŐK DARÁLÓK SZÁRÍTÓK MELEGCSATORNA VEZÉRLŐK KEVERŐK

TEMPERÁLÓK ROBOTOK ALAPANYAG FELHORDÓK

INDUSTRY 4.0

SHINI

8000 Székesfehérvár, Osztrák u. 2.
+36 70 327 0746
info@extremplast.hu

GÓCKÉPZŐK HATÁSA A POLITEJSAV TULAJDONSÁGAIRA

HAJBA SÁNDOR¹
DR. TÁBI TAMÁS^{1,2}

NEMZETI KUTATÁSI FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS HÍVATAL
AZ INNOVÁCIÓ LENDÜLETE
AZ NKFI ALAPBÓL
MEGVALÓSULÓ PROJEKT

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a környezettudatosság és a fenntartható fejlődés eszméjének térhódításával a műanyagiparban egyre nagyobb figyelmet szentelnek a megújuló erőforrásból előállítható és egyben biológiailag lebontható polimereknek (röviden: biopolimerek). A biopolimerek legigéretesebb képviselője a politejsav (PLA, poly(lactic acid)), amely egy hőre lágyuló, részben kristályos alifás poliészter. Így feldolgozható az ömledékállapotú feldolgozási technológiákkal, mint például a fröccsöntés vagy az extrúzió [1-6]. A politejsav nagy hátránya, hogy ömledék állapotról hűtve homogén göcképződés esetén kis kristályosodási sebesség jellemzi, így egyes típusoknál előfordulhat, hogy már ≥ 5 °C/perc hűtési sebességnél közel teljesen amorf PLA jön létre.

A politejsav esetében a kristályosítás körülményeitől függően négyféle kristályos szerkezet is kialakulhat. A gyakorlatban legtöbbször ömledékből történő hűtésnél a kristályosodási hőmérséklettől függően eltérő szerkezet alakul ki. 120 °C felett az α kristálymódosulat, míg 100 °C alatt a kevésbé tökéletes α' , illetve 100-120 °C közötti kristályosítás esetén a kettő keveréke van jelen. Ezek aránya jelentősen befolyásolhatja a PLA termék tulajdonságait. Ezen kívül létezik a PLA-nak ritkábban előforduló két másik kristálymódosulata is, a β és γ változat. A β módosulat emelt hőmérsékletű nyújtás mellett alakul ki, ilyen például a PLA szálak gyártása, míg a γ módosulat a PLA hexametil-benzol szubsztráton történő, 140 °C alatti epitaxiális kristályosítása során jön létre [3-5].

A göcképződés és a kristályosodás sebességének növekedése elősegíthető különböző göcképző adalékokkal (heterogén göcképződés), valamint kis D-laktid tartalmú PLA alkalmazásával (taktikusság). Az egyes göcképzők inhomogenitásokként jelennek meg a PLA-ban, amelyek a kristályosodás megindulásához szükséges gócpontokat biztosíthatják. Felhasználhatók szerves (savak, amidok, foszfátok sói, hidrazidok, grafén származékok stb.) vagy szervetlen anyagok (talkum, hidroxidok, kalcium karbonát, szilikát stb.) is göcképzőként [7-22]. Alkalmazásukkal növelhető a PLA kristályossága a fröccsöntés során. Kutatásunkban a többféle göcképző hatását vizsgáltuk különböző D-laktid tartalmú PLA alapanyagok esetében.

2. ALAPANYAGOK, MÉRÉSI MÓDSZEREK

Kísérleteinkhez a Natureworks (USA) három, eltérő D-laktid tartalmú politejsavát, a 3100HP (0,5%), a 3001D (1,4%) és a 3052D (4%) típust használtuk fel. Kristályos göcképző adalék-ként négyféle, eltérő hatékonyságú, aromás foszfonátot (Nissan Chemicals, Ecopromote), talkumot (Imi Fabi, HTPultra5), kálium-dimetil-5-szulfonátot (Takemoto Oil & Fat Co., LAK301) és orotsavat (TCI Europe N.V, O0065) választottunk. A minták előállítására a politejsavat 80 °C-on 6 óráig keresztül szárítottuk.

A göcképzőket 0,5; 1 és 2 tömegszázalékban adagoltuk a PLA-hoz egy Brabender Plastograph típusú belső keverő segítségével. A feldolgozási hőmérséklet 190 °C, az alkalmazott rotor fordulatszám 50 1/perc, a keverés ideje 5 perc volt. A göcképző hatását, illetve hatékonyságát DSC (differenciál pásztázó kalorimetria, TA Instruments Q2000) mérésekkel, fűt-hűt-fűt-hűt-fűt ciklussal vizsgáltuk. Az első fűtéssel csak a minta előéletét töröltük, míg az első hűtési ciklus sebessége 5 °C/perc, addig a második hűtési ciklus sebessége 50 °C/perc volt. A fűtési ciklusok sebessége mindegyik esetben 5 °C/perc volt.

A kísérleti munka második felében a DSC mérések alapján leg-
hatékonyabbnak ítélt göcképzővel extrúzióval és fröccsöntéssel 2 tömegszázalék göcképzőt tartalmazó mintákat készítettünk, elemezve a göcképző hatását a fröccsöntéssel készült próbatesten. Az extrúzióhoz egy Labtech LTE 26-44 típusú ikercsigás extrudert használtunk. Az extrudálás hőmérséklete 190 °C, a csiga fordulatszáma 20 1/perc volt. A szabványos 1A típusú próbatestek fröccsöntéséhez egy Arburg Allrounder 270S 400-170 típusú fröccsöntő gépet használtunk. A gyártási paramétereket az 1. táblázat tartalmazza. Az elkészített próbatesteket DSC, szakító, hajlító és hőalakítási vizsgálatoknak vetettük alá.

1. táblázat. Próbatestek fröccsöntési paraméterei

Fröccsöntési paraméterek	
ömledék hőmérséklet [°C]	190
szerszám hőmérséklet [°C] (emelt hőmérséklet)	25 (90, 100, 110, 120)
adagolási térfogat [cm ³]	44
átkapcsolás [cm ³]	12
fröccsöntési sebesség [cm ³ /s]	50
fröccsöntési nyomás [bar]	-1200
utónyomás [bar]	600
utónyomás ideje [s]	20
maradék hűtési idő [s] (emelt szerszám hőm.)	40 (180)
csigaforgási sebesség [m/perc]	15
törlnyomás [bar]	30
dekompreszió [cm ³]	5

¹ doktorandusz
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

² tudományos munkatárs
MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

RESINEX

Distribution of Plastics & Elastomers

TÖMEGMŰANYAGOK				
LLDPE C4-C6-C8, mLLDPE, HDPE, LDPE, EVA, PP, PP kompaundok, PET, POP, PLA, GPPS, HIPS				
MŰSZAKI MŰANYAGOK				
ABS, ASA, SAN, PC, PC/ABS, POM, PA6, PA66, PA66/6, PA11, PA12, PA4.6, PA6.10, PPA, LCP, LFC, PBT, PCT, PMMA, PPS, PVDF				
ELASZTOMEREK, KAUCSUK ALAPANYAGOK				
TPE-A, TPE-S, TPE-V, TPE-U, TPE-O, TPE-C, EPDM, SBR, POE, BR, NBR, TSR-10, TSR-20, CV, RSS, Latex, SIO2				

IRODA: RESINEX HUNGARY KFT. 1117 Budapest, Hengermalom u. 47/a

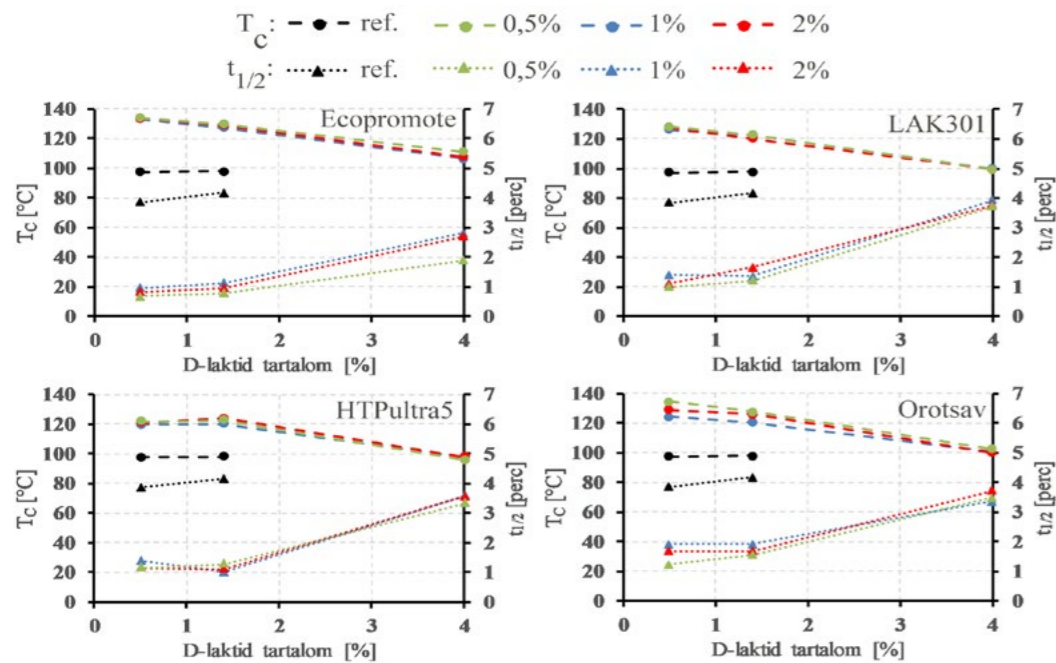
web: www.resinex.hu

Telefon: +36 1 371 1831

RAKTÁR: TRANS-SPED KFT. 2890 Tata, Barina u. 1

web: www.trans-sped.hu

Telefon: +36 34 586 622

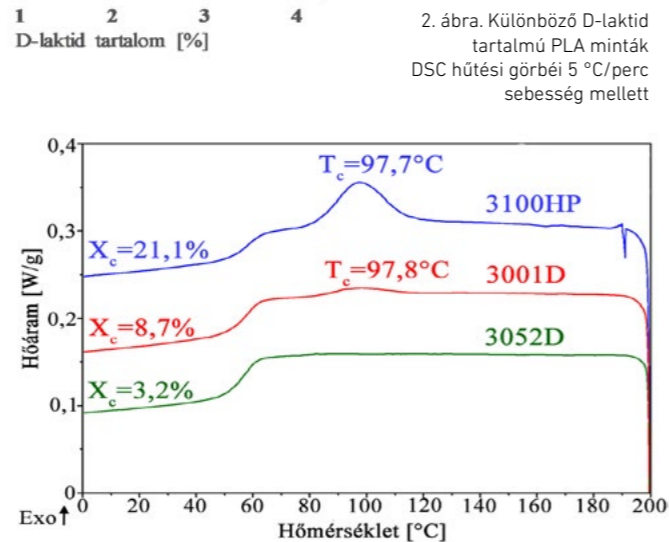


1. ábra. Különböző típusú gócképzők hatása különböző D-laktid tartalmú PLA minták kristályosodási csúcs-hőmérsékletére és kristályosodási félidejére

3.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

Az egyes gócképzők hatékonyságának minősítésére a DSC hűtési görbéket használtuk fel, ahol a kristályosodáshoz tartozó exoterm csúcsból meghatározható kristályosodási félidőt ($t_{1/2}$, a hűtési görbén a kristályosodáshoz tartozó csúcs félértékessége) és kristályosodási csúcshőmérsékletet (T_c) vettük alapul (1. ábra). Már a gócképzőt nem tartalmazó minták esetében is jól megfigyelhető a D-laktid tartalom hatása az 5 °C/perc hűtés esetében (2. ábra), ahol a 4% D-laktidot tartalmazó PLA DSC görbéjén már nem tapasztalható a kristályosodást jelző exoterm csúcs. A D-laktid tartalom csökkenésével a kristályosodáshoz tartozó exoterm csúcs egyre jelentősebb lesz, a kristályosodási félidő 4 percre a kristályosodási csúcshőmérséklet 98 °C-ra adódik. A minták kristályos részaránya a D-laktid tartalom 0,5%-ról 4%-ra növelésével 21,1%-ról 3,2%-ra csökkent.

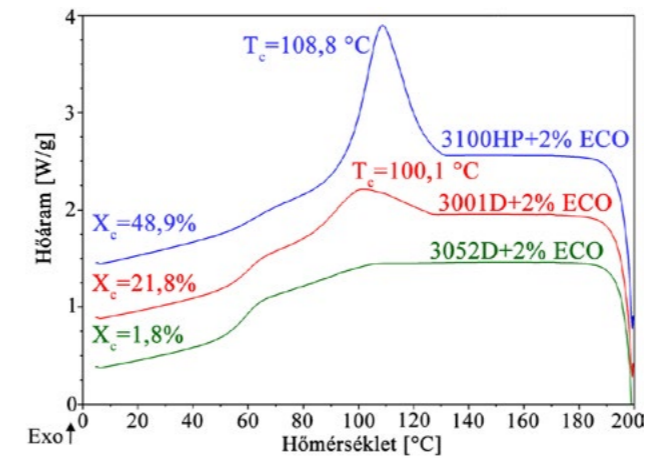
A gócképzők segítségével a lassú kristályosodás ellensúlyozható, 5 °C/perc sebességű hűtés esetében már fél tömegszázalék gócképző hozzáadásával jelentősen, 4 percről 1 perc környékére csökken a kristályosodási félidő értéke, illetve a kristályosodási hőmérséklet egyes esetekben akár több mint 30 °C-kal is növelhető. A gócképzők mennyiségének növelése azonban további jelentős változást már nem okoz. A D-laktid tartalom függvényében megfigyelhető, hogy mindegyik felhasznált gócképző hatékonysága csökken a D-laktid tartalom növekedésével. A kristályosodási csúcshőmérséklet a kisebb értékek felé tolódik lineáris trendet követve, míg a kristályosodási félidő jelentősen megnő 1,4% D-laktid tartalom felett. A 2 m% gócképző tartalom mellett a kristályosodási csúcs maximuma ($T_c=134$ °C) és a kristályosodási félidő ($t_{1/2}=0,68$ perc) alapján az alábbi négy gócképző közül az aromás foszfonát (Ecopromote) bizonyult a leghatékonyabbnak. A mérési eredmények alapján látható az is, hogy 2 m% gócképző sem tudja ellensúlyozni a D-laktid tartalom hatását. Mivel a hagyományos hőre lágyuló feldolgozási technológiák esetén a hűtési sebességek lényegesen nagyobbak, így az elkészített mintákat a rendelkezésre álló DSC berendezés elérhető maximális hűtési sebességével



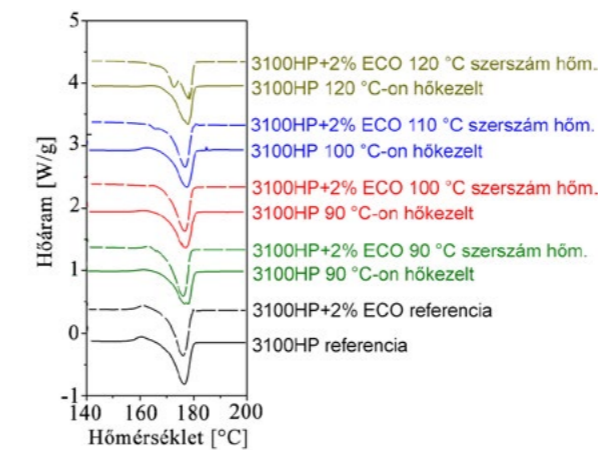
2. ábra. Különböző D-laktid tartalmú PLA minták DSC hűtési görbéi 5 °C/perc sebesség mellett

(50 °C/perc) is vizsgáltuk (3. ábra). A növelt hűtési sebesség mellett már az 1,4% D-laktid tartalmú PLA minta esetében is csak kismértékben figyelhető meg a kristályosodás a 2 m% Ecopromote használatának ellenére. Ellenben a legkisebb, 0,5% D-laktid tartalmú PLA-nál továbbra is megfigyelhető a kristályosodás a hűtési sebesség növelése mellett. Eltérést tapasztaltunk továbbá a kristályosodási csúcshőmérsékletében, amely közel 30 °C-kal kisebb (1. ábra). Összességében megállapítható, hogy a gócképzők hatékonysága között nincs jelentős különbség a növelt, 50 °C/perc-es hűtési sebesség esetében, illetve 0,5% D-laktid tartalom felett jelentősen csökken a hatékonyságuk. A nagyobb hűtési sebességek mellett a 2 m% Ecopromote gócképzővel készített minták DSC-vel meghatározott kristályosodási csúcsa 1,8%, 21,8% és 48,9% volt rendre a 4%, az 1,4% és a 0,5% D-laktid tartalmú PLA esetében.

A legjobbnak bizonyult Ecopromote gócképző felhasználásával, 2 m% gócképzővel piskóta alakú próbatesteket fröccsöntöttünk 25 °C-os és emelt hőmérsékletű, a PLA üvegesedési átmeneti hőmérsékleténél nagyobb, 90-120°C-os szerszámba. Ezt követően vizsgáltuk a gócképző hatását az alapanyag tulajdonságaira, ahol összehasonlítás alapként a töltetlen, utólagosan hőkamrában, azonos hőmérsékleten hőkezeléssel kristályosított mintákat vettük.



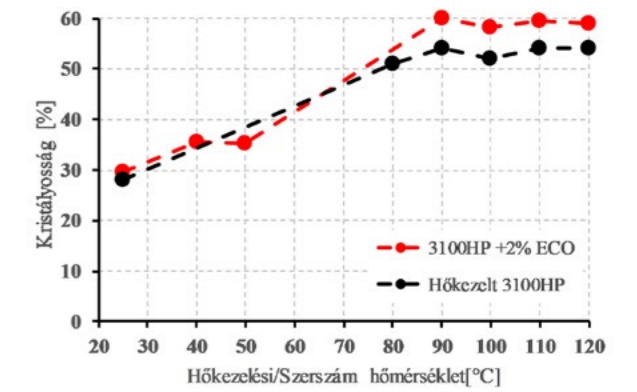
3. ábra. Különböző D-laktid tartalmú PLA minták DSC hűtési görbéi 50 °C/perc sebesség mellett



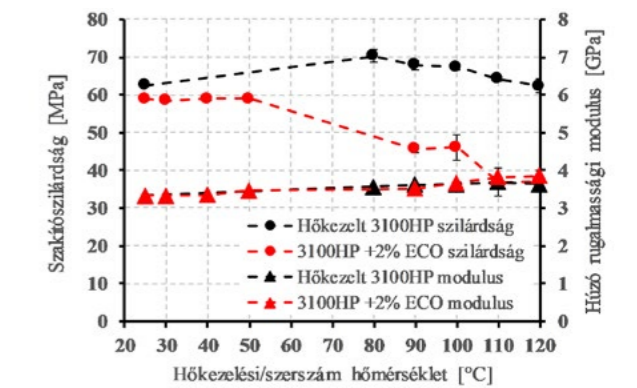
4. ábra. Hőkezelt és 2 m% gócképzőt tartalmazó PLA minták első DSC fűtési görbéi

A mérési görbék alapján látható, hogy mind a hőkezelés, mind az emelt hőmérsékletű szerszámba fröccsöntött, egyben gócképzőt tartalmazó minta esetében eltűnik a hidegkristályosodási csúcs, amely azt jelzi, hogy a minták kikristályosodtak (4. ábra). Eltérés a maximálisan elért kristályos részarányban és a kialakult kristályos szerkezetben tapasztalható. A maximális kristályos részarány a hőkezelt minták esetében 52%, a gócképzőt tartalmazó mintáknál pedig 60% körülire adódik (5. ábra). A referencia és a 90-120 °C-on hőkezelt minták esetében a kristályolvadás előtt megfigyelhető egy exoterm csúcs, amely a PLA kristályos szerkezetének átalakulását ($\alpha' \rightarrow \alpha$) jelzi. A 110-120 °C-os szerszámba fröccsöntött, gócképzőt tartalmazó minták esetében viszont már kettős olvadási csúcs látható a DSC fűtési görbéken, amely azt mutatja, hogy ezen körülmények között az α' kristálymódosulat tökéletesedése megy végbe.

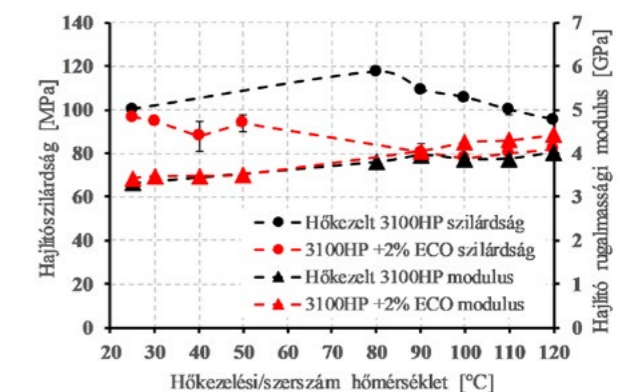
A szakító és hajlító vizsgálatok (6. és 7. ábra) tekintetében a modulus értékekben nincs szignifikáns különbség a hőkezelt, illetve a gócképzőt tartalmazó esetben, értéke a hőkezelési/szerszám hőmérséklet növelésével átlagosan 3 GPa-ról 4 GPa-ra növekedett. Ellenben a szilárdsági értékek a gócképzőt tartalmazó mintáknál az üvegesedési hőmérséklet feletti szerszám hőmérsékletek alkalmazásával jelentős csökkenést mutatnak, amit a túl nagy kristályos részarány és az α kristálymódosulat jelenléte okoz.



5. ábra. Hőkezelt és 2 m% gócképzőt tartalmazó PLA minták kristályosága

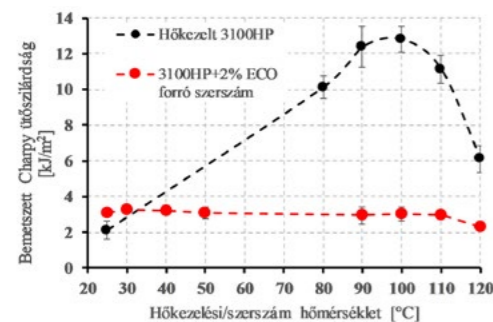


6. ábra. Hőkezelt és 2 m% gócképzőt tartalmazó PLA minták húzószilárdsága és rugalmassági modulusza



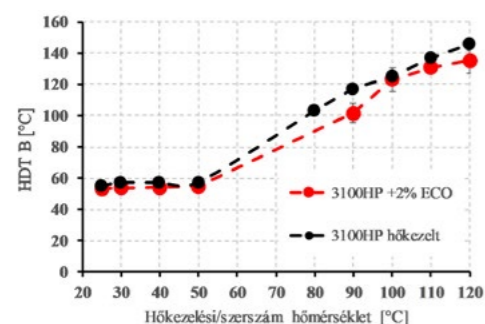
7. ábra. Hőkezelt és 2 m% gócképzőt tartalmazó PLA minták hajlítószilárdsága és rugalmassági modulusza

A bemetszett Charpy ütőszilárdság (8. ábra) tekintetében a hőkezelt mintáknál jelentős növekmény tapasztalható, amely 100 °C-os hőkezelés után csökkenő trendet mutat, ennek oka, hogy 100 °C-os hőkezelésig csak az α' kristálymódosulat van jelen, ami előnyösebb az ütőszilárdság szempontjából. Ennél nagyobb hőkezelések esetében fokozottabban megy végbe a kristálymódosulat tökéletesedése, egyre inkább az α módosulat van jelen, amely ridegedéshez vezet. Ugyanakkor az emelt hőmérsékletű szerszámba fröccsöntött mintáknál nem tapasztaltunk növekedést a bemetszett ütőszilárdságban.



8. ábra. Utólagosan hőkezelt, valamint 2 m% göcképzőt tartalmazó, emelt hőmérsékletű szerszámba fröccsöntött PLA minták Charpy ütőszilárdsága

A hálaktartás (9. ábra) mind az utólagosan hőkezelt, mind a göcképzőt tartalmazó, emelt hőmérsékletű szerszámba fröccsöntött minták esetén jelentős növekedést mutat köszönhetően a 30%-ról a duplájára növelt kristályos részarányának. A két kristályosítási metódus között jelentős eltérés nem tapasztalható, mivel a hálaktartást tekintve azt elsősorban a kristályos részarány mennyisége befolyásolja, amely közel azonos a hőkezelt és a göcképzőt tartalmazó minták esetében is.



9. ábra. Hőkezelt és 2 m% göcképzőt tartalmazó PLA minták hálaktartása

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleti munkánk során különböző göcképzők kristályosodásra gyakorolt hatását vizsgáltuk a politejsav D-laktid tartalmának függvényében. Megállapítottuk, hogy már 0,5 m% mennyiségű göcképző is jelentősen csökkenti a kristályosodási félidőt, illetve növeli a kristályosodási csúcshőmérsékletet. A 4%-os D-laktid tartalmú PLA minta esetében a göcképzők hatékonysága jelentősen lecsökken, nem tudja ellensúlyozni a nagyobb D-laktid tartalom kristályosodásra gyakorolt hátrányos hatását.

Munkánk második felében az általunk leghatékonyabbnak ítélt Ecopromote göcképzővel 2 m% tartalommal a PLA üvegesedési átmeneti hőmérséklete feletti hőmérsékletű szerszámba próbatesteket fröccsöntöttünk. Ezek főbb tulajdonságait összevetettük a 25 °C-os szerszámba fröccsöntött, egyben hőkamrában utólagos hőkezeléssel kristályosított, töltetlen PLA próbatestekkel. A 2 m% göcképzőnek és az emelt szerszám hőmérsékletnek köszönhetően a fröccsöntés során, ha kicsit hosszabb hűtési idő mellett, de kikristályosodtak a próbatestek. Ez hasonlóan az utólagosan hőkezelt próbatestekhez a hálaktartás szignifikáns növekedését eredményezte, amely átlagosan 55 °C-ról 140 °C-ra nőtt. A szilárdsági és ütőszilárdsági tulajdonságok tekintetében, ugyanakkor az utólagosan hőkezelt próbatestek jelentősen felülmúlták a göcképzővel fröccsöntött próbatesteket az eltérő kristálymódosulatok miatt.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatást az „Értéknövelt, multifunkcionális biopolimer csomagolási rendszer kifejlesztése és gyártástechnológiájának megtervezése” című, NVKP_16-1-2016-0012 azonosító számú projekt támogatta.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G.: Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277, 1-24 (2000).
- [2] Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S.: Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives, *Journal of Polymers and Environment*, 19, 637-676 (2011).
- [3] Garlotta, D.: A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-84 (2001).
- [4] Lim, L-T.; Auras, R.; Rubino, M.: Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, 33, 820-852 (2008).
- [5] Carrasco, F.; Pages, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O. O.; Maspoch, M. L.: Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 116-125 (2010).
- [6] Sin, L. T.; Rahman, A. R.; Rahman, W. A. W. A.: Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications, Elsevier, Oxford (2012).
- [7] Wen, L.; Xin, Z.: Effect of a novel nucleating agent on isothermal crystallization of poly(L-lactic acid), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18, 899-904 (2010).
- [8] Wen, L.; Xin, Z.; Hu, D.: A new route of manipulation of poly(L-lactic acid) crystallization by self-assembly of p-tert-butylcalix[8]arene and toluene, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 48, 1235-1243 (2010).
- [9] Pan, P.; Liang, Z.; Cao, A.; Inoue, Y.: Layered metal phosphonate reinforced poly(L-lactide) composites with highly enhanced crystallization rate, *Applied Materials and Interfaces*, 1, 402-411 (2009).
- [10] Song, P.; Chen, G.; Wei, Z.; Chang, Y.; Zhang, W.; Liang, J.: Rapid crystallization of poly(L-lactic acid) induced by a nanoscaled zinc citrate complex as nucleating agent, *Polymer*, 53, 4300-4309 (2012).
- [11] Pan, P.; Yang, J.; Shan, G.; Bao, Y.; Weng, Z.; Inoue, Y.: Nucleation effects of nucleobases on the crystallization kinetics of poly(L-lactide), *Macromolecular Materials and Engineering*, 297, 670-679 (2012).
- [12] Harris, A. M.; Lee, E. C.: Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2246-2255 (2008).
- [13] Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A.: Melt preparation and nucleation efficiency of polylactide stereocomplex crystallites, *Polymer*, 47, 2030-2035 (2006).
- [14] Kawamoto, N.; Sakai, A.; Hoikoshi, T.; Urushihara, T.; Tobita, E.: Nucleating Agent for poly(L-lactic acid) – An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 198-203 (2007).
- [15] Kawamoto, N.; Sakai, A.; Hoikoshi, T.; Urushihara, T.; Tobita, E.: Physical and mechanical properties of poly(L-lactic acid) nucleated by dibenzoylhydrazide compound, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 244-250 (2007).
- [16] Bai, H.; Huang, C.; Xiu, H.; Zhang, Q.; Fu, Q.: Enhancing mechanical performance of polylactide by tailoring crystal morphology and lamellae orientation with the aid of nucleating agent, *Polymer*, 55, 6924-6934 (2014).
- [17] Song, P.; Wei, Z.; Liang, J.; Chen, G.; Zhang, W.: Crystallization behavior and nucleation analysis of poly(L-lactide) with a multiamide nucleating agent, *Polymer Engineering and Science*, 52, 1058-1068 (2012).
- [18] Saeidlou, S.; Huneault, M. A.; Li, H.; Park, C. B.: Effect of nucleation and plasticization on the stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acids), *Polymer*, 54, 562-570 (2013).
- [19] Li, C.; Dou, Q.: Non-isothermal crystallization kinetics and spherulitic morphology of nucleated poly(lactic acid): Effect of dilithium hexahydrophthalate as novel nucleating agent, *Thermochimica Acta*, 594, 31-38 (2014).
- [20] Qui, Z.; Li, Z.: Effect of orotic acid on the crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(L-lactide) as an efficient nucleating agent, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 12299-12303 (2011).
- [21] Nam, J. Y.; Okamoto, M.; Okamoto, H.; Nakano, M.; Usuki, A.; Matsuda, M.: Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide, *Polymer*, 47, 1340-1347 (2006).
- [22] Fundador, N. G. V.; Enomoto-Rogers, Y.; Takemura, A.; Iwata, T.: Xylan esters as bio-based nucleating agents for poly(L-lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1064-1071 (2013).



Snetor

Celanese

The chemistry inside innovation™

DISTRIBUTOR OF PLASTICS AND CHEMICALS

Snetor Distribution a következő Celanese PA és PP termékek hivatalos forgalmazója:

NILAMID® - FRIANYL® - ECOMID® - NYLFOR® - NIVIONPLAST®
POLIFOR® - TECNOPRENE® - TALCOPRENE®

VÁLLALÁSAINK:



Minőségi műanyag termékek széles választéka



Folyamatos raktárkészlet



Kiemelkedő logisztikai háttér ügyfeleink részére



Garantált, a nemzetközi szabályozásnak megfelelő minőségi és technikai háttér



Helyi értékesítői jelenlét és kiemelt ügyfélszolgálat

Celanese®, registered C-ball design and all other trademarks identified herein with ® are trademarks of Celanese or its affiliates. Nilamid® and Nylfor® polyamides are only available for sale in the European Union

KAPCSOLAT

Email: europe@snetor.fr

Cím: 11 avenue Dubonnet - 92407 Courbevoie - FRANCE

Telefon: +33 1 49 04 88 88



Snetor

distribution