

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA REHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MOULOD MAMMERI DE TIZI OUZOU
FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



En vue d'obtention d'un Diplôme (Master II) académique en Génie Mécanique

Option : Comportement et Mise en Forme des Matériaux (CMFM)

*Caractérisation des défauts obtenus sur les préformes en PET
lors du processus d'injection*

Encadré par :

Pr. ABERKANE.M

Co -promotrice :

M^{lle} SADEG Lydia

Présenté par :

M^{lle} MEKID Salima

Promotion 2014

Dédicaces:

Je dédie ce travail à :

*Celle qui ma donné la vie, et qui n'a jamais
cessée de croire en moi, je te dis merci ma chère
mère : Nadia*

*Mon père : Boussad pour qui je souhaite la
guérison;*

*A ma grande mère : Faroudja à qui je souhaite
une longue vie;*

*A ma très cher sœur Nouara, son mari Kamel
et leurs filles : Mélissa et Léna ;*

*Mes très chers frères : Youcef, Hamid, Chafik,
Kamel, Samir, sa femme et son fils Ghiles;*

A toute ma famille : cousins et cousines ;

*A mes amies: Zakia; Wiza ; Thanina, et tous mes
amis de la FAC ;*

Remerciements

Tout d'abord je remercie le bon dieu de m'avoir donné le courage d'aller au bout de mes objectifs.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à toutes les personnes qui ont contribuées de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Je voudrais particulièrement remercier :

Le professeur ABERKANE Méziane pour son encadrement et le bon suivi de mon travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes remerciements à ma Co-promotrice M^{lle} SADEG Lydia, pour ses encouragements et le bon suivi, et pour les déplacements qu'elle a faits pour me faciliter la tâche.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes encadreurs à CEVITAL : M^R BECHAR. Lyes et M^R SAIB. Rabah, et tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail : Toufik et Salim en particulier.

Mes vifs remerciements vont à M^R NECHICHE et M^R FERHOUM. R chargés de cours à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour leur aide lors de l'interprétation de mes résultats.

Je tiens à remercier les membres du jury: M^R AZEM. S, M^R HACHOUR. K, M^R FERHOUM. R, d'avoir accepté de juger notre travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mes chers parents et à toute ma famille, pour leurs encouragements et leur constant soutien.

Table des matières

PRESENTATION DE L'ENTREPRISE..... 01

INTRODUCTION GENERALE..... 02

CHAPITRE I : Généralité sur les Polymères

I Introduction..... 04

II Quelques généralités 04

II.1.Définition des polymères 04

II.2 La cristallinité du polymère dans l'emballage 05

III Polyéthylène téréphtalate PET 06

III.1 La définition du PET 06

III.2 Historique sur le PET 06

III.3 Synthèse du PET 07

III.4 L'analyse thermique du PET 07

III.5 Bi-orientation des polymères semi-cristallins 08

III.6 Les éléments clefs à l'origine du succès du PET..... 10

III.7 Domaine d'utilisation du PET. 10

CONCLUSION 11

CHAPITRE II Processus d'injection des préformes

I. Introduction..... 12

II. Le cycle d'injection 12

III. Processus d'obtention des bouteilles en PET. 14

III-1 Injection des préformes 16

Table des matières

III.1.1 Le procédé optimal	16
III.1.2 Le procédé utilisé par l'entreprise	17
❖ L'hydrolyse de PET	17
a) La déshumidification du PET	18
➤ Le processus	18
➤ La régénération	18
❖ Description de la presse d'injection	21
b) Alimentation et injection du PET	21
IV. Les paramètres à respecter au cours du processus	23
CONCLUSION	23

CHAPITRE III Procédure expérimentale

I Introduction	24
II Matériau de l'étude	24
II.1 Polymère étudié	24
II.2 Mode d'obtention des bouteilles en PET	24
II.3 Les essais réalisés à l'entreprise	25
a) Le test éclatement	25
Le principe	25
b) Les essais physiques	25
c) Analyses Thermiques	26
➤ L'objectif de l'analyse thermique du PET	26
➤ Analyse par calorimétrie différentielle à balayage, Différentiel Scanning Calorimetry (DSC)	27
➤ Le protocole expérimental	28
➤ L'appareil utilisé	29
➤ Méthode de détermination expérimentale de la transition vitreuse	30

Table des matières

d) La caractérisation chimique.....	30
➤ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
1. Le Principe de la spectroscopie infra- rouge	31
2. Appareillage	31
3. Mode d'obtention des pastilles	32
e) Caractérisation morphologique du polyéthylène.....	33
➤ Le microscope électronique à balayage.....	33
➤ Présentation de la technique d'observation.....	33
<i>CHAPITRE IV <u>Les résultats expérimentaux et discussion</u></i>	
Introduction.	35
I. Présentation de défauts	36
II. Dimensionnement de quelques préformes en mm	40
III. Résultat test éclatement	43
IV. Résultats de la DSC	44
➤ L'interprétation de la DSC	47
V. Résultats de la spectroscopie IRTF	49
➤ Interprétation des spectres de l'IRTF	51
VI. Présentation des morphologies des défauts et les interprétations	52
Types de défaut observés	52
➤ La carbonisation	52
➤ La cristallisation du point d'injection	53
➤ Préforme de défaut inconnu	54

Table des matières

CONCLUSION..... 55

CONCLUSION GENERALE 56

CEVITAL SPA

CEVITAL SPA, compte parmi les entreprises Algériennes qui ont vu le jour dès l'entrée de notre pays en économie du marché, elle a été créée par des fonds privés en 1998.

CEVITAL SPA contribue largement au développement de l'industrie agroalimentaire national, elle vise à satisfaire le marché national et à exporter le surplus en offrant une large gamme de produit de qualités.

Présentation de l'unité d'eau minérale « LALLA KHEDIDJA » :

L'unité d'eau minérale « LALLA KHEDIDJA » du groupe CEVITAL SPA située au pied du mont Djurdjura dans la commune d'AGOUNI GUEGHRANE, à environ 35 Km au sud-ouest du chef lieu de la wilaya de TIZI OUZOU, puise son eau de source THINZER située au flan du mont KOURIET.

L'eau de LALLA KHEDIDJA prend son origine au plus haut sommet du Djurdjura, pour parler de ses caractéristiques, il s'agit d'une eau oligominérale non gazeuse, riche en minéraux essentielles à la vie, réputée pour sa légèreté et sa pureté. C'est une eau de montagne dont le parcours géologique est protégé contre toute pollution. Elle est ainsi directement embouteillée sans subir aucun traitement chimique. En Juillet 2007 la célèbre eau minérale prend sa place sur le marché.

Depuis sa mise au point, le polyéthylène téréphtalate (PET) est devenu un des polymères les plus industrialisés. Son aptitude à l'étirage et ses bonnes propriétés électriques, chimiques et physiques en ont fait un polymère fortement utilisé par les industries du film, des fibres et de l'emballage

Les procédés utilisés pour la mise en forme des bouteilles sont l'extrusion-soufflage, l'injection soufflage, le soufflage avec bi-orientation, etc. Le procédé d'injection soufflage est constitué de deux étapes. Dans un premier temps une préforme, de quelques millimètres d'épaisseur et d'une dizaine de centimètres de longueur, est réalisée par injection après un séchage rigoureux de la matière (pour éviter toute hydrolyse lors de la mise en œuvre). Le corps de la préforme est, quant à lui, dimensionné pour guider l'étape de soufflage ultérieure, les conditions d'injection sont choisies pour conserver le matériau dans un état amorphe.

La préforme est ensuite refroidie complètement avant le formage de la bouteille. La seconde étape débute donc par le chauffage, dans un four infra rouge, du corps de la préforme au dessus de la transition vitreuse du polymère mais en dessous de sa température de cristallisation, soit entre 90 °C et 115 °C.

Suite à des doléances de l'unité de conditionnement d'eau minérale LALLA KHEDIDJA sur les différentes anomalies rencontrées lors de l'injection des préformes, des défauts apparaissent sur celles-ci, ce qui provoque l'éclatement des bouteilles au cours du processus de soufflage de ces préformes.

Ce mémoire a pour objectif, de définir ces anomalies et de cibler toutes les causes provoquant ces défauts et d'apporter les solutions adéquates.

Parmi ces défauts on peut citer :

- pièces incomplètes ;
- poids de pièce non conforme : bulles, retassures, dimensions non conformes ;
- déformation des pièces par rapport aux côtes du moule : écart dimensionnel ;
- défauts de surface : retassures, bavures, aspect ;
- brûlure des pièces ;

Nous représentons ici les images de quelques défauts rencontrés à CEVITAL :

Introduction générale



Bulle d'air



corps étranger



Préforme brulée



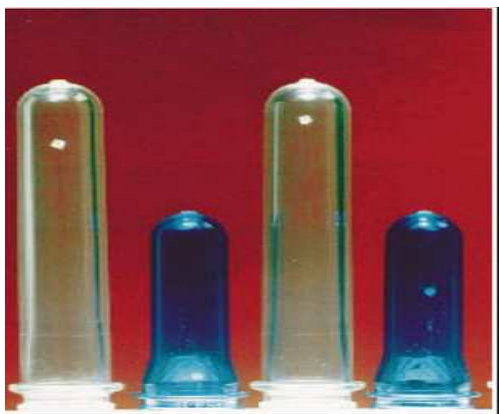
Matière brulée



Préforme dégradée



Trace d'humidité



Les infondus



crystallisation du point d'injection

Ce travail a été structuré de la manière suivante :

La première partie : représente une étude bibliographique suivant deux chapitres principaux :

- Le premier chapitre s'intéresse aux généralités sur les polymères, en se basant sur le polyéthylène téréphtalate (PET) ;
- Le deuxième chapitre, est consacré à l'étude du processus d'injection des préformes, ainsi que celui d'obtention des bouteilles en PET ;

La deuxième partie : représentera une étude expérimentale suivant deux chapitres principaux :

- Le troisième chapitre, présentera le protocole expérimental ainsi que toutes les techniques expérimentales qui ont été utilisées afin de caractériser le matériau
- Le quatrième chapitre constitue le corps du mémoire et synthétise les résultats expérimentaux obtenus. Il regroupe :
 - Test éclatement,
 - Les essais physiques,
 - L'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage, Différentiel Scanning Calorimetry (DSC),
 - La caractérisation chimique à l'aide d'une spectrophotométrie infrarouge (IR),
 - La caractérisation morphologique à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB),

Enfin, les enseignements essentiels tirés de cette étude sont résumés dans la conclusion générale.

Chapitre I : Généralités sur les polymères

I. Introduction :

Les polymères, appelés plus communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires.

Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers

Les polymères ont un comportement viscoélastique. En effet, ils démontrent simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux.

Les polymères fabriqués à partir d'un seul type de monomère sont désignés par homopolymère (exemples : polyéthylène, polystyrène). Dès qu'au moins deux types de monomère participent à la formation des macromolécules, on parlera de copolymères (cas du styrène-butadiène). La variété des copolymères est très importante. On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères : la polymérisation en chaîne ou polyaddition (pour produire par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène) et la polymérisation par étapes ou polycondensation (pour synthétiser par exemple le polyéthylène téréphtalate). [1]

II. Quelques généralités:

II.1 Définition des polymères: [2]

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour

donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés). Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plusieurs sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides...

II.2 La cristallinité du polymère dans l'emballage:

Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase amorphe et d'une phase cristalline (figure I.1).

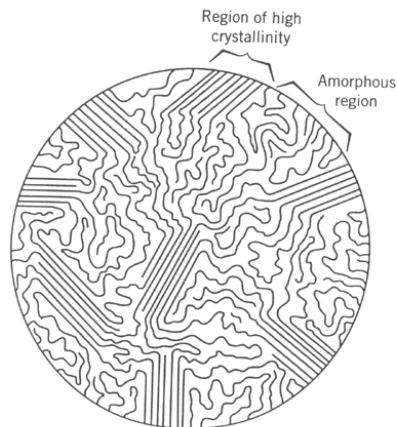


Fig. I.1 Structure Semi-cristalline

La phase cristalline est composée par un assemblage ordonné des chaînes polymériques liées entre elles. Les chaînes de la phase amorphe sont plus ou moins désordonnées et jouent le rôle de liaison entre les cristallites qui constituent la phase cristalline.

La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en diminuant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. En effet, la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes et allonge le chemin de diffusion. C'est pour cette raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion. De plus, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité [3].

III. Le Polyéthylène Téréphtalate:

III.1 Définition :

Le PET (Polyéthylène Téréphtalate) est une matière plastique du groupe des polyesters. Le PET est produit à 100% à partir du pétrole. Près de 1,9 kg de pétrole brut donnent environ 1 kg de PET. Très léger, il est incassable et recyclable à 100%. Grâce à ses propriétés exceptionnelles, les possibilités d'utilisation du PET sont pratiquement illimitées. De ce fait, la croissance du plastique PET, ces dernières années, a atteint des taux incroyables. La production annuelle mondiale de bouteilles en PET atteint quelques 120 milliards de cols [4].

III.2 Historique :

Le PET a été synthétisé en 1941 par British Petroleum. Les premières productions industrielles et applications commerciales ont débutés dans les années 1950. La FDA (*Food and Drug Administration* américaine) l'autorise en 1976 pour le conditionnement des boissons. Les premières souffleuses avec bi-orientation pour le PET apparaissent à la fin des années 1970. Les années 1980 voient le début de l'essor commercial du PET pour le conditionnement des boissons, d'abord carbonatées puis pour les eaux minérales. Les années 1990 voient le développement de nouvelles applications (jus de fruits, remplissage à chaud, flacons plats, bière...). Les cadences maximales des souffleuses passent de 3 600 bouteilles par heure en 1980 à plus de 70 000 aujourd'hui [5].

III.3 Synthèse du PET :

Le PET est un thermoplastique semi-cristallin de la famille des polyesters saturés. Il est obtenu par polycondensation à partir d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol. La figure I.2 illustre sa formule chimique [6].

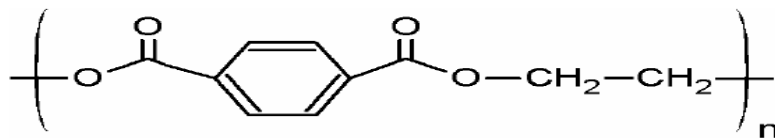


Fig. I.2 Unité constitutive du polyéthylène téréphtalate (PET)

Cette réaction de synthèse peut avoir lieu en plusieurs étapes selon la longueur moyenne des chaînes recherchées dans les diverses applications. En général, le degré de polymérisation est compris entre 240 et 300 monomères pour le PET utilisé au formage des bouteilles [7].

Les paramètres de la polymérisation sont déterminants pour les caractéristiques physico-chimiques du polymère. En fonction des applications, les critères de qualité sont différents. Ainsi, pour un PET dédié aux bouteilles, outre la masse molaire, sont analysés, par exemple, la teneur en groupements terminaux carboxyliques (COOH), qui rend compte de la dégradation de la matière et de sa sensibilité à l'hydrolyse, et le taux de diéthylène glycol (DEG), produit d'une réaction secondaire, reconnu pour ralentir les cinétiques de cristallisation. La colorimétrie, soit la luminance et la couleur du polymère, fait aussi partie des contrôles effectués couramment [8].

III.4 Analyse thermique du PET [2]

Au cours des procédés industriels de transformation, le PET traverse différentes plages de températures où des comportements différents sont mis en évidence par l'analyse enthalpique différentielle AED (*Differential Scanning Calorimetry* DSC). La figure I.3 montre un thermogramme DSC d'un échantillon quasi amorphe prélevé sur une préforme. On peut y déterminer trois températures représentatives de phénomènes particuliers.

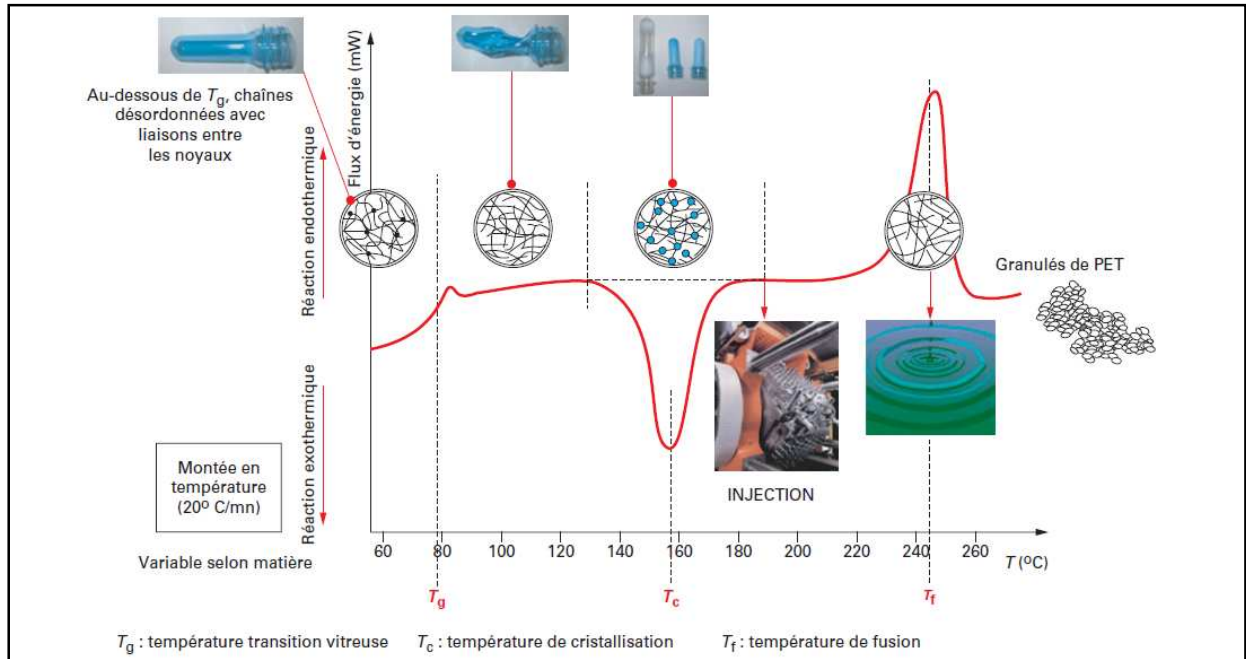


Fig. I.3 Histoire thermique du PET amorphe au cours de la transformation [2]

Le passage de la phase amorphe d'un état vitreux à un état caoutchoutique (et inversement) correspond à la température de transition vitreuse notée T_g ; cela traduit l'apparition de premiers mouvements de longs segments de chaînes.

La température de cristallisation T_c correspond au maximum du pic exothermique de cristallisation

La température de fusion T_f est la température à laquelle les cristaux ont tous fondu ; cela correspond au désordre maximal dans la matière.

III.5 Bi-orientation des polymères semi-cristallins :

L'effet de l'étirage d'un polymère semi-cristallin dans les conditions adéquates est plus complexe à interpréter que celui d'un polymère amorphe.

À l'état naturel, un polymère semi-cristallin se compose d'une phase amorphe dans laquelle sont dispersées de façon plus ou moins aléatoire des zones cristallines (lamelles, sphérolites...).

Les lamelles cristallines sont de petites dimensions, de l'ordre de grandeur de la dizaine de nanomètres. Les sphérolites sont des structures plus complexes créées lors du refroidissement du polymère fondu.

Dès que la taille et le nombre des sphérolites augmentent, la lumière est diffusée du fait des variations locales d'indice de réfraction. Ainsi, les polymères initialement transparents à l'état amorphe, deviennent opalescents, puis opaques à dominante blanche par effet de cristallisation sphérolitique.

Dans les polymères semi-cristallins, l'étirage accélère et favorise la formation de cristallites ordonnées dans le sens de l'étirage. Ces cristallites ont une taille plus petite et une structure différente des sphérolites mentionnés précédemment (figure I.4). Ainsi, les possibilités d'obtenir une structure finale homogène et ordonnée sont d'autant plus élevées que le plus grand nombre possible de cristallites est formé, orienté et développé dans les mêmes conditions.

C'est ainsi que l'on peut obtenir une bouteille à taux de cristallinité élevé, et pourtant transparente. [2]

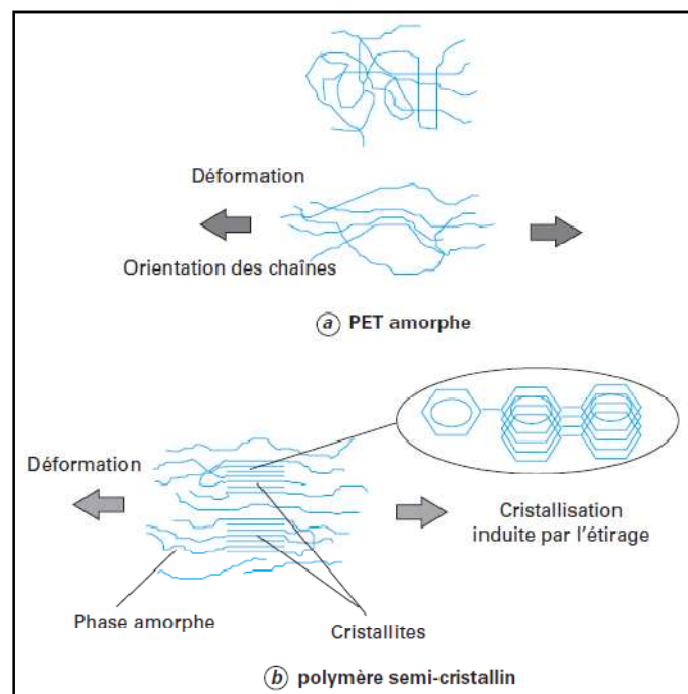


Fig. I.4 Schéma de l'évolution de la microstructure d'un polymère semi-cristallin par bi-étirage

Cela implique que la cristallinité du polymère avant l'opération d'étirage doit être la plus faible possible. La bi-orientation d'un polymère semi-cristallin demande donc non seulement la maîtrise des conditions d'étirage comme dans le cas des polymères amorphes, mais aussi la maîtrise des phénomènes de cristallisation thermique.

III.6 Eléments clefs à l'origine du succès du PET :

Lors de la fabrication d'une bouteille par injection-soufflage, le PET est utilisé dans son état amorphe. Dans cet état, le PET présente la capacité de promouvoir, sous l'action de la déformation, une phase cristalline induite née de l'orientation moléculaire. Cette phase cristalline est à l'origine du renforcement considérable des propriétés mécaniques de la bouteille (comme cela a été expliqué dans le paragraphe III.5). L'utilisation du PET a permis la réalisation de bouteilles 30% plus légères que celles fabriquées à partir de polychlorure de vinyle (PVC) à résistance mécanique équivalente. D'autre part, le PET offre une grande transparence optique. En effet, la taille des cristaux formés lors de la déformation (quelques dizaines de nanomètres) est suffisamment faible par rapport aux longueurs d'ondes du rayonnement visible pour garantir une bonne transparence de la bouteille. Le PET présente aussi des propriétés barrières au CO₂ très attractives, ce qui a contribué à son succès sur le marché du conditionnement des boissons carbonatées [3].

Le PET orienté convient car il a les qualités suivantes:

- Apparence du verre ;
- Solidité / résistance aux chocs ;
- Bonnes propriétés barrières (CO₂, O₂, et H₂O) ;
- Conforme aux exigences alimentaires ;
- Economique (faible coût).

III.7 Domaines d'utilisation du PET :

Le PET s'est d'abord développé dans le domaine du textile (fils et fibres) et du film (emballage, arts graphiques, photos, audio et vidéocassettes), puis dans les fils industriels (bandes transporteuses, renforts pour pneumatiques, tissus pour sérigraphie) et aujourd'hui, de plus en plus, dans les corps creux, grâce à la parfaite maîtrise de la cristallisation (cinétique et

morphologie cristalline) qui permet de concilier transparence et propriétés thermomécaniques [7].

Conclusion :

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au processus de mise en forme des bouteilles en PET par injection-soufflage dans le but d'étudier les différents défauts obtenus au cours de la réalisation des préformes. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire le processus de mise en forme des bouteilles en PET par injection-soufflage.

Chapitre II : Processus d'injection des préformes

I. Introduction :

La transformation des matières plastiques par injection consiste à remplir les cavités froides d'un moule avec de la matière plastique à l'état fondu, puis à démouler la pièce obtenue après refroidissement et solidification de la matière plastique.

Dans ce chapitre, nous parlerons du processus d'obtention des bouteilles d'eau minérale en PET par injection-soufflage, en se basant sur celui de l'injection des préformes, voir le procédé utilisé par l'entreprise, et les paramètres à respecter au cours de la réalisation de ces préformes.

II. Le cycle d'injection :

Le cycle d'injection minimal est décrit sur la figure II.1. Pour réaliser ce cycle, les principales fonctions d'une presse à injecter sont [9] :

- L'ouverture et la fermeture du moule ;
- Le verrouillage du moule ;
- L'injection de la matière fondue dans le moule ;
- Le maintien de la matière fondue sous pression dans les empreintes ;
- L'éjection des pièces après refroidissement ;
- La fonte de la matière.

En partant de la matière plastique sous forme de granulés pour aboutir aux pièces injectées, le cycle de transformation de la matière plastique est celui décrit sur la figure II.2.

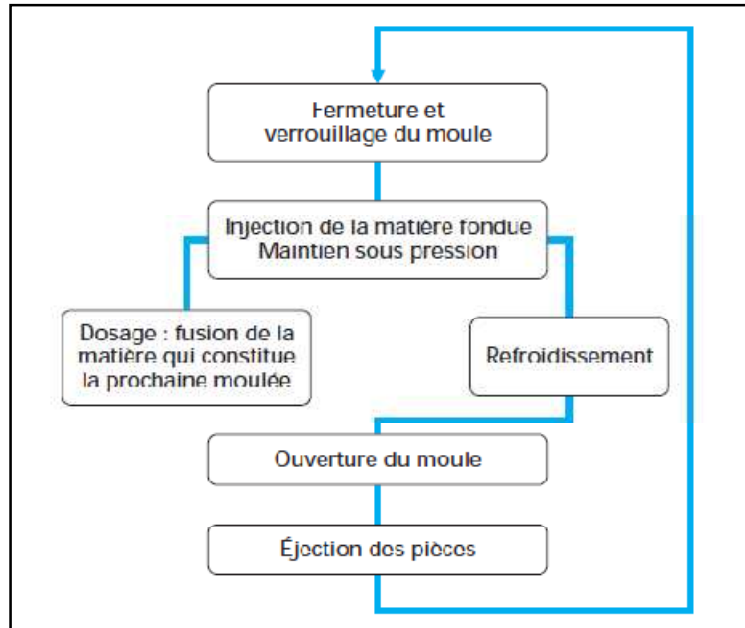


Fig. II.1 Le cycle d'injection, aspect produit [9]

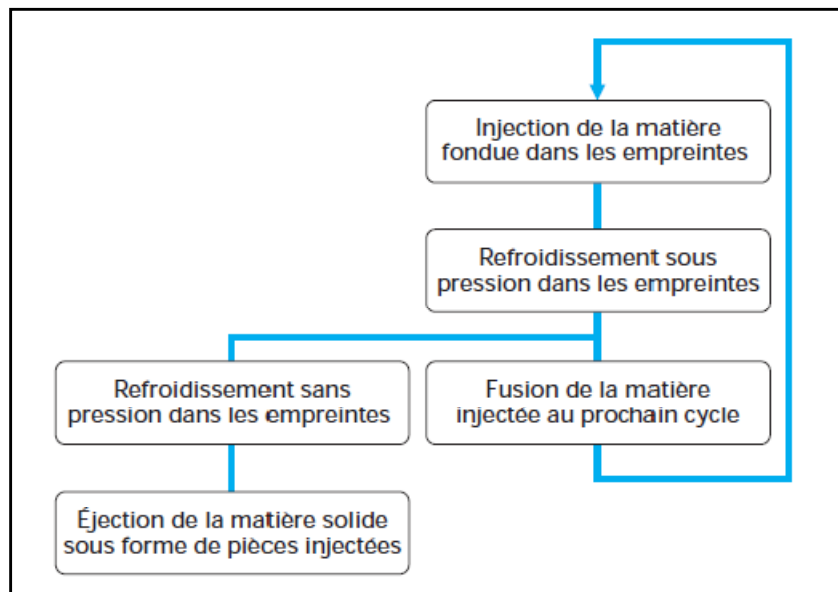


Fig. II.2 Cycle d'injection, aspect matière [9]

Pour réaliser ce cycle, les fonctions suivantes sont nécessaires :

- Alimenter la presse en granulés ;
- Faire fondre les granulés ;
- Doser le volume de matière fondue qui va être introduit dans le moule ;
- Introduire la matière fondue dans le moule fermé et verrouillé ;

- Exercer une pression sur la matière fondue placée dans le moule ;
- Ajouter de la matière fondue pour compenser la diminution de volume lors du refroidissement ;
- Démouler les pièces.

III. Processus d'obtention des bouteilles en PET :

La fabrication des bouteilles en PET peut être décrite en trois étapes : l'injection à partir des granulés, le moulage de la matière fondue pour obtenir la préforme et le soufflage de celle-ci.

Les granulés de PET fondus sont injectés dans un moule afin d'obtenir une préforme qui est presque complètement amorphe. Dans cette étape, le polymère est soumis à des températures supérieures à 280°C.

La préforme est dans un deuxième temps réchauffée puis introduite dans un moule ayant la forme de la bouteille. Ce moule est refroidi à une température de 11 °C.

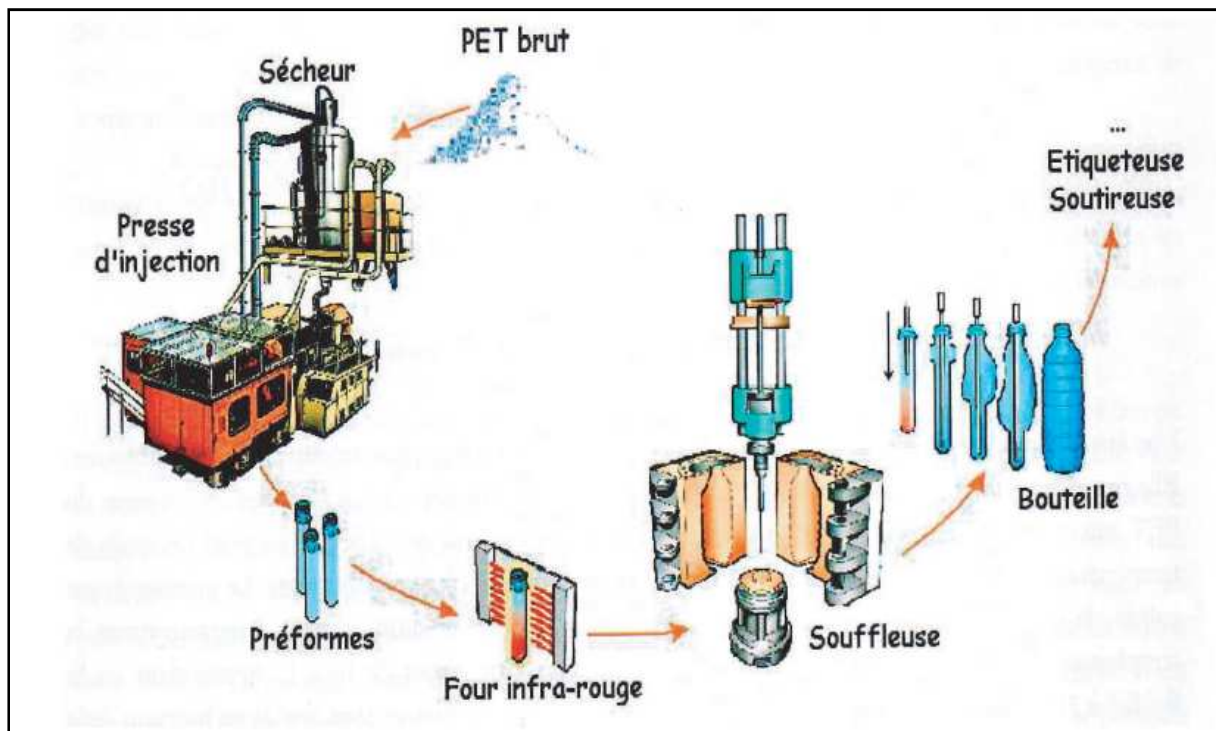


Fig. II.3 Illustration du procédé de mise en forme des bouteilles en PET [10]

Le soufflage de la bouteille se fait en trois étapes :

- Une tige métallique est d'abord introduite dans la préforme et pousse le fond (à une vitesse de l'ordre de 1m/s).
- Une pression d'air de 5 à 9 bar (0,5 à 0,9 MPa) est ensuite insufflée dans la préforme alors que l'étirage continue un instant, puis cesse.
- La pression est enfin augmentée à 40 bars (4 MPa) pour plaquer le matériau contre le moule froid qui refroidit le PET. Cette étape dure quant à elle, 4 s.

La préforme amorphe épaisse est ainsi transformée en une bouteille semi-cristalline mince (300 à 500 mm).

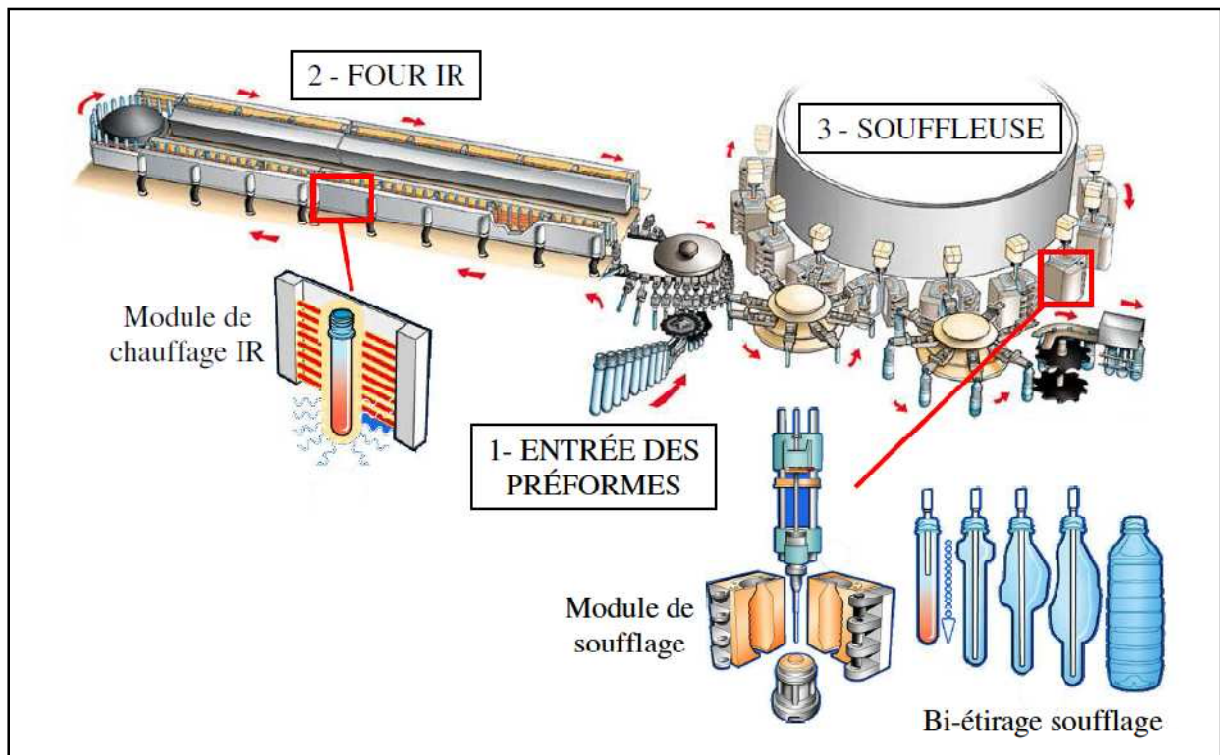
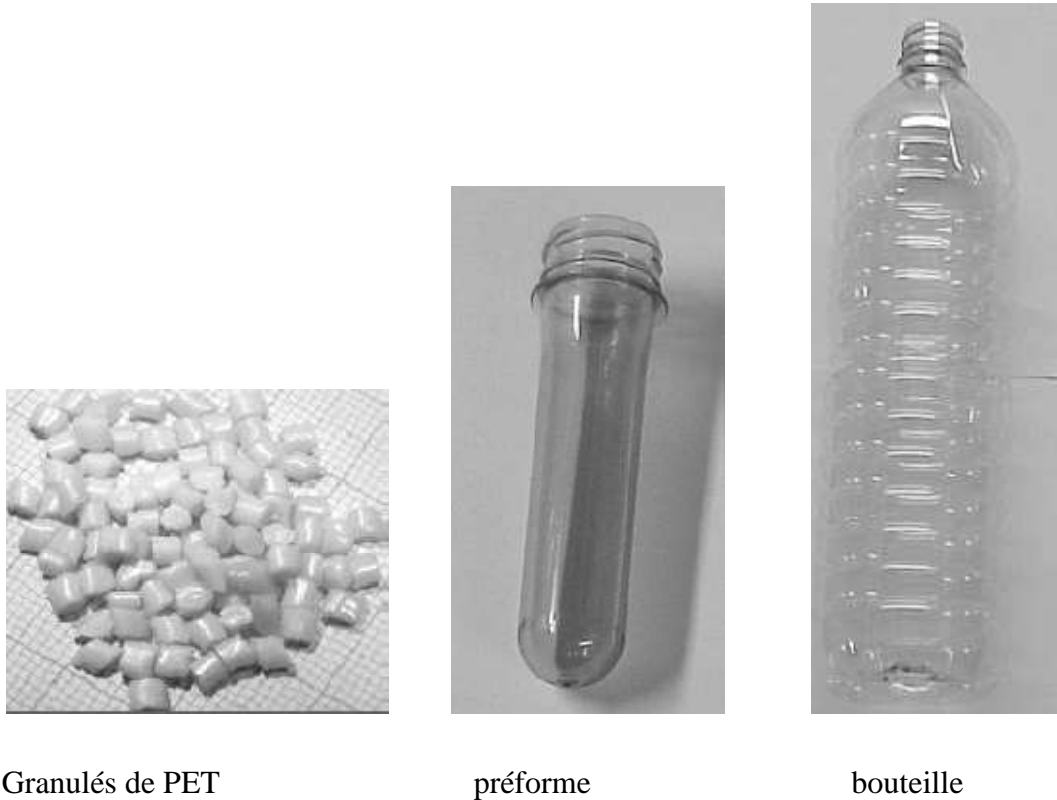


Fig. II.4 Illustration du procédé de soufflage des bouteilles en PET



Granulés de PET

préforme

bouteille

Fig. II.5 Les différents états du polyéthylène téréphtalate (PET)

III.1 Injection des préformes :

La préforme est un simple tube en PET, elle ressemble à une éprouvette dont le col et l'obturation ont déjà la forme définitive (figure II.5). Ces préformes sont facile à transporter contrairement aux bouteilles.

III.1.1 Le procédé optimal [5]:

Les granulés de PET sont très hygroscopiques et doivent être sécher pour pouvoir être transformés en préformes.

Les particularités pour l'injection des préformes sont les suivant :

- Séchage des granulés cristallisés dans un sécheur à air sec pendant 4 à 6 h à une température de 160 à 175 °C permet d'amener leur taux d'humidité résiduelle à moins de 25 ppm environ;
- la plastification dans une vis d'extrusion est conçue pour minimiser le cisaillement et la stagnation de la matière ;

- les presses comportent la plupart du temps un pot de transfert pour séparer les fonctions plastification et injection (amélioration de la cadence et de la qualité) ;
- Le distributeur de moule à canaux chauds (manifold) est conçu pour minimiser la stagnation de matière (réduisant ainsi le taux d'acétaldéhyde) et équilibrer le remplissage des empreintes du moule. Ils sont le plus souvent avec obturateurs du point d'injection de chaque cavité ;
- le moule avec robot d'extraction des préformes, et souvent des dispositifs de post-refroidissement (tubes de maintien, noyaux...) permet de poursuivre un refroidissement maîtrisé des préformes en dehors du moule et d'augmenter ainsi la cadence.

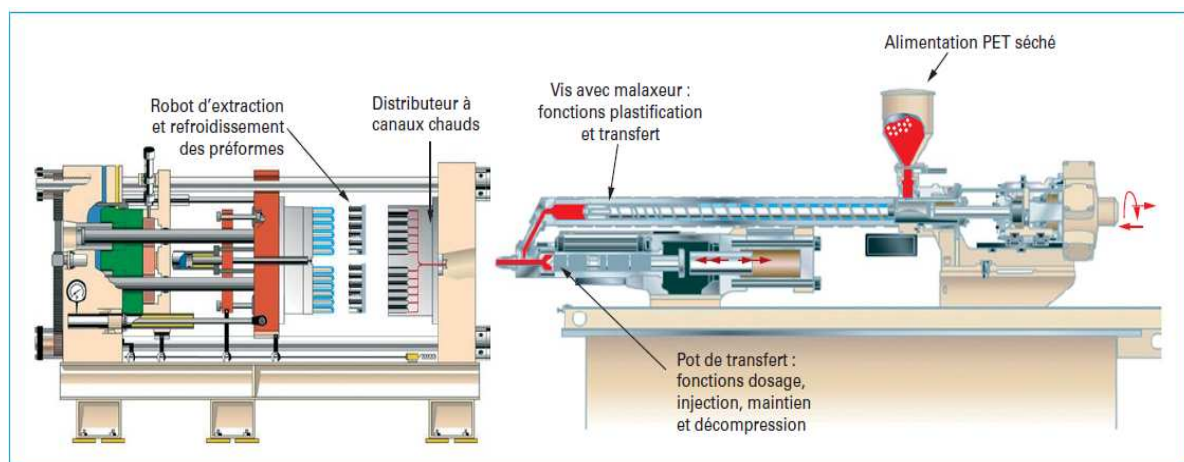


Fig. II.6 Schéma d'une presse d'injection PET

III.1.2 Le procédé utilisé par l'entreprise :

Les granulés en PET, stockés dans un silo, sont chargés d'humidité. Ils doivent impérativement, après dosage et mélange, être séchés, afin de garantir une qualité de la préforme.

❖ L'hydrolyse du PET [3] :

L'hydrolyse du PET consiste en la scission des liaisons esters de la chaîne du polymère en présence des molécules d'eau. Chaque coupure de chaîne entraîne la formation des groupements terminaux d'acides carboxyliques et hydroxyles.

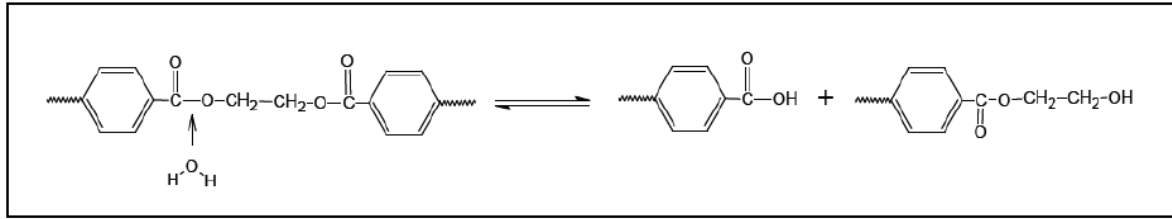


Fig. II.7 Dégradation par hydrolyse du PET

Cette réaction s'avère être très rapide quand le polymère est dans son état fondu, donc pendant le processus de fabrication de la préforme. Afin d'éviter les coupures des chaînes par hydrolyse, il est important de réaliser un séchage adéquat du polymère avant de l'emmener à son état fondu. Cette opération se déroule à l'aide de sécheur.

a) La déshumidification du PET :

➤ **Le processus :**

Les pompes M_1 et M_2 aspirent l'air chaud et humide du silo, le flux d'air passe par les filtres AF_1 et AF_2 pour éliminer la poussière qui peut être contenue dans la matière, puis par des refroidisseurs WC_1 et WC_2 . (Figure II.8)

Le vérin à deux positions s'ouvre du côté de la tour (L) dans laquelle le processus est activé, et laisse passer l'air frais et humide, à la rencontre du silica ce dernier cède son humidité, puis est chauffé par des résistances, ensuite envoyé vers le silo chaud et sec.

Une fois le silica est saturé en humidité, et cela est déterminé par des sondes qui mesurent le point de rosé, la tour (L) passe à la régénération et la tour (R) active à son tour le processus en faisant basculer la position d'ouverture des deux vérins (V_{1a} et V_{1b}).

➤ **La régénération :**

La régénération de la tour (L) se fait en aspirant l'air ambiant par la pompe M_8 , le faire passer par le filtre AF_3 , puis le chauffer par la résistance (EH_2) et l'envoyer vers la tour. Au contact du silica, ce dernier cède son humidité. L'air est refroidit par le refroidisseur WC_3 a chaque passage jusqu'à ce qu'il soit saturé en eau a ce moment là, l'air est éjecté vers l'extérieur et un nouveau flux d'air est aspiré.

Les vérins V_{3b} et V_{3a} s'ouvrent et se ferment au même temps, quand ils sont ouverts V_{3b} aspire l'air ambiant, et V_{3a} éjecte l'air chaud et humide vers l'extérieur.

La figure suivante représente le flux général de la déshumidification.

Le séchage du PET se fait en huit heures si la matière n'est pas traitée (il n'y a pas de matière dans le silo, c'est la première quantité de PET à sécher), et six heures si elle est déjà traitée. Le programme de déshumidification de la matière est le suivant :

Si la matière est déjà traitée:

100°C —————> 60 min

140°C —————> 120 min

180°C —————> 120 min

Si la matière n'est pas traitée :

100°C —————> 120 min

140°C —————> 240 min

180°C —————> 120 min

❖ Description de la presse d'injection :

La presse d'injection est composée de trois sections principales (voir la figure II.10) :

- a. L'unité d'injection PET à deux étages ;
- b. L'unité de fermeture hydromécanique ;
- c. L'unité de commande électrique, qui consiste en l'interface humain-machine (IHM) et l'armoire électrique.

b) Alimentation et injection du PET :

Au cours de l'étape d'alimentation en granulé, la vis-piston de l'extrudeuse prépare le granulé pour l'injection. Le granulé entre dans l'extrudeuse par une ouverture d'alimentation et coule dans les pas de la vis-piston. Le moteur hydraulique de l'extrudeuse fait tourner la vis, et deux pistons de transfert hydraulique font allonger et reculer la vis. Pendant l'alimentation, la vis tourne pour remplir de plastique les pas de sa section d'alimentation. Lorsqu'une quantité suffisante de plastique est accumulée, l'extrudeuse est prête pour la plastification.

Pendant l'étape de la plastification, le granulé est transformé en plastique fondu par des procédés de cisaillement, de chauffage et de compression. A mesure que la vis tourne elle exerce un effort de cisaillement sur le granulé qui commence à se réchauffer. Les rubans montés sur le fourreau continu à réchauffer le granulé jusqu'à ce que les températures précisées par L'IHM soient atteintes (environ 290°C). En même temps, les pistons de transfert attachés à la vis par un arbre à cannelures exercent une contre pression sur le plastique. Cette pression exercée chauffe, comprime, et mélange le plastique pour le préparer pour le transfert au cylindre doseur.

Lorsque la vis atteint la position de transfert, le plastique en fusion passe du fourreau au pot d'injection où il s'accumule jusqu'à ce qu'il y ait suffisamment de plastique pour l'injecter dans le moule. Pour faire avancer le plastique dans le fourreau, les pistons de transfert se détendent, forçant la vis en avant. L'écoulement du plastique dans le pot d'injection continue jusqu'à ce que la quantité soit suffisante pour l'injection. Cette quantité est appelé la charge d'injection. Lorsque la charge d'injection est atteinte, le transfert du plastique cesse et la charge est alors injectée dans le moule.

Une fois les préformes sont refroidit par un système de refroidissement, elles sont éjectée et transportée vers les souffleuses pour qu'elles se transforment en bouteilles.



Fig. II.9 Moule d'injection



Fig. II.10 Vis d'injection

IV. Les paramètres à respecter au cours du processus d'injection [11] :

- la force de verrouillage du moule suffisamment élevée pour éviter d'ouvrir le moule, même en cas d'erreur de réglage ;
- la température matière au minimum de la plage conseillée par le fabricant ;
- la température du moule la plus basse possible conseillée par le fournisseur et que les régulateurs peuvent garantir. On choisira une température uniforme. On prévoira la possibilité de créer une différence de température entre le côté injection et le côté éjection, de façon à pouvoir corriger des différences de flux de chaleur ;
- la course d'ouverture moule plus longue que nécessaire ;
- la vitesse d'ouverture moule plus lente qu'estimée ;
- la vitesse de fermeture plus lente que l'optimal estimé, pour sécuriser le fonctionnement de la sécurité de fermeture moule ;
- le réglage de sécurité fermeture moule un peu trop sensible ;
- la course d'éjection plus longue que la course minimale calculée ;
- la vitesse d'éjection plus lente que la vitesse optimale estimée ;
- le temps d'attente moule ouvert plus long que le nécessaire estimé ;
- le temps de refroidissement plus long que le nécessaire estimé ;
- le temps de maintien plus long que le nécessaire estimé ;
- la course de la vis telle que les empreintes soient remplies à moitié lors de la phase de remplissage ;
- la vitesse d'injection volontairement trop basse, pour limiter le risque de bavure.

Conclusion :

La technique d'injection-soufflage met en forme la matière injectée dans un moule sous l'action d'une pression d'air, mais sans allongement de l'ébauche injectée.

Ces techniques, dans leur mise en œuvre, n'influencent que faiblement la configuration des chaînes macromoléculaires.

La préforme chauffée dans la plage convenable de température de bi-orientation est introduite dans une station de soufflage comportant le moule, des moyens d'introduction et de sortie des préformes, de verrouillage, d'étirage et de soufflage. Le cycle de soufflage subi par la préforme comporte les étapes d'étirage et l'introduction d'air comprimé.

Chapitre III : Procédure expérimentale

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de notre matériau qui est le polyéthylène téréphtalate (PET). Dans un premier temps nous parlerons des essais réalisés sur la bouteille et les préformes à l'entreprise. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation physico-chimique du PET, en effectuant la spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier (IRTF), une analyse thermique DSC (Différentiel Scanning Calorimetry), et les observations au MEB (microscope électronique à balayage). Nous décrirons l'appareillage analytique et les protocoles utilisés pour la réalisation de ces essais.

II. Matériaux de l'étude :

II.1 Polymères étudiés

Le matériau utilisé dans cette étude est le polyéthylène téréphtalate, PET (SKYPET et OCTALPET) fourni sous forme de granulés, importé par l'entreprise NOLIS située à (Alger). Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, comportant une phase amorphe et une phase cristalline, se présentant sous forme d'un agrégat sphéroïtique. Les températures de fusion pour OCTALPET et SKYPET sont respectivement de 248 °C et de 246°C.

II.2 Mode d'obtention des bouteilles en PET [12]

La fabrication des bouteilles en PET consiste en trois étapes : l'injection à partir des granulés, le moulage de la matière fondue pour obtenir la préforme et le soufflage de celle-ci.

Les granulés de PET fondus sont injectés dans un moule afin d'obtenir une préforme qui est presque complètement amorphe. Dans cette étape, le polymère est soumis à des températures supérieures à 280°C.

Le soufflage de la préforme est effectué par bi-étirage radial et axial à des températures comprises entre 100°C et 125°C.

II.3 Les essais réalisés à l'entreprise

a. Test éclatement :

le but de ce test est de déterminer la pression que peut supporter la bouteille.

Le principe : il consiste à placer la bouteille en PET dans un appareil "TEST ECLATEMENT " ou " BURST TESTER ", la remplir d'eau jusqu'à son éclatement.



Fig. III.1 Test éclatement (usine Lalla khadidja)

b. Essais physiques

Les essais physiques permettent de vérifier le dimensionnement des préformes après injection, en mesurant les différentes zones de quelque préforme.

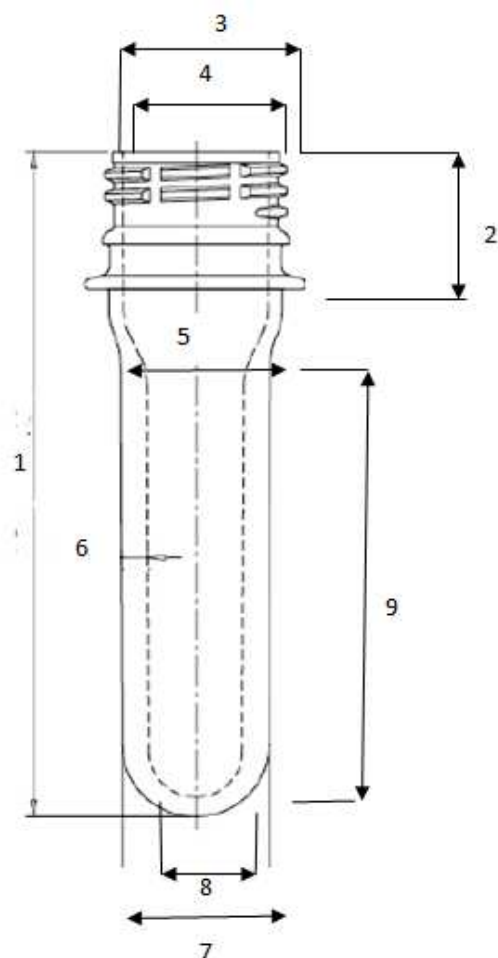


Fig. III.2 Les différentes zones mesurées

c. **Analyses Thermiques :**

➤ **Objectif de l'analyse thermique du PET :**

Cette technique quantitative donne des mesures qui permettent d'observer et de quantifier les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques, qui accompagnent un changement d'état physique du matériau telle qu'une évolution structurale (transition vitreuse) ou une réaction chimique. En effet, le calorimètre mesure le flux de chaleur à apporter à l'échantillon testé pour le maintenir à la même température qu'un échantillon de référence. Le signal ainsi enregistré est proportionnel à la différence de flux de chaleur (dH/dT) entre l'échantillon testé et la référence.

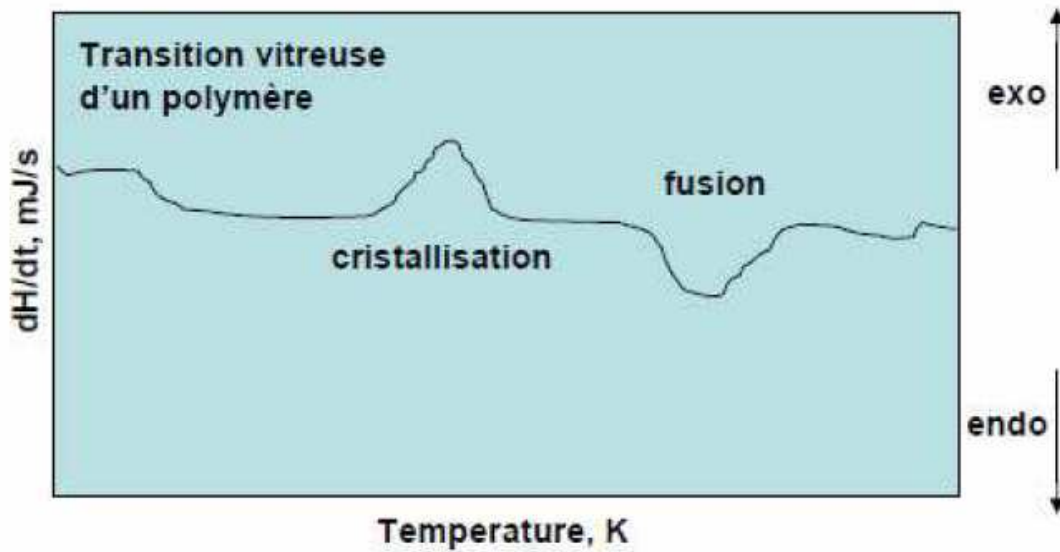


Fig. III.3 Graphe représentant la variation de l'enthalpie en fonction de la température.

➤ Analyse par calorimétrie différentielle à balayage, Differential Scanning Calorimetry (DSC)

C'est une technique d'analyse, de quantification des phénomènes thermiques, basée sur la mesure de la variation de la différence de température ΔT entre l'échantillon à analyser (S) et l'échantillon de référence (R), inerte, soumis, à la même loi d'échauffement ou de refroidissement. Son principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la différence de température. Cette différence de température étant proportionnelle au flux de chaleur de l'échantillon, l'appareil enregistre donc le flux de chaleur Dh/Dt de l'échantillon en fonction du temps pour un mode isotherme et en fonction de la température pour un mode dynamique [13].

Dans les systèmes de mesure de DSC à flux de chaleur, les creusets contenant l'échantillon et la référence reposent sur le disque ayant une bonne conductivité thermique qui est relié à un four massif dont la température est programmable. Sur chaque creuset sont placés des thermocouples connectés en série permettant la mesure précise de ΔT . Lorsque une transition à lieu, la chaleur émise ou absorbée par l'échantillon (S) modifie le flux de chaleur

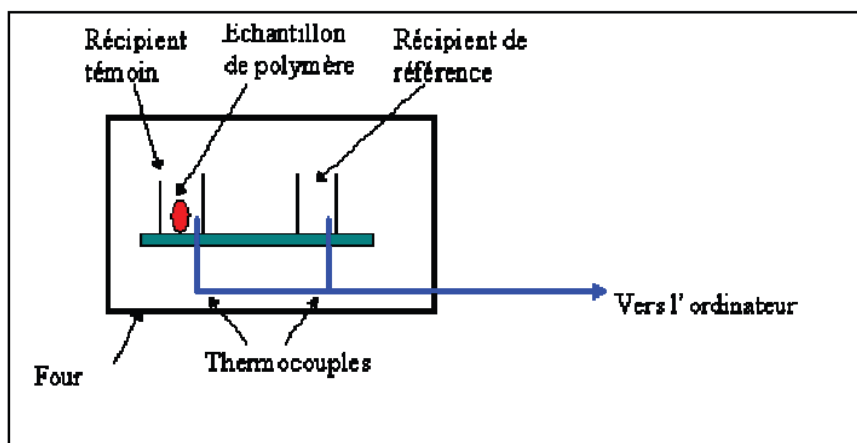


Fig. III.4 Schéma de principe de la DSC

L'échantillon est placé dans un récipient témoin. Les deux récipients sont chauffés et l'ordinateur convertit la différence de température, qui existe entre les deux récipients, en flux de chaleur. La courbe qui suit l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température peut alors être tracée. Pour l'étude nous avons utilisé un appareil **NETZSCH STA 409PC**.

La transition de phase est le passage de la substance d'une phase à une autre qui se traduit par une modification de la structure interne de la substance, ce changement de phase s'accompagne d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. En pratique, le protocole d'essai est décrit par la norme *ISO 11357-2*. La température de transition vitreuse est indiquée par un saut de courbe expérimentale. Ce changement brutal est fortement influencée par la vitesse d'échauffement ; les travaux réalisés sur la mesure de l'énergie totale de réaction en fonction de la vitesse de chauffe montrent que la vitesse optimale est de l'ordre de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dans des mesures effectuées en chauffage à partir de l'état solide, le polymère vient de franchir la température de transition vitreuse (T_g). Le changement n'apparaît pas soudainement, mais a lieu sur une plage de température.

➤ **Protocole expérimental :**

Tous les tests sont effectués sous azote afin d'éviter une dégradation thermo-oxydative pendant les manipulations

Les échantillons de PET sont pesés précisément (5 à $10 \pm 0,1$ mg) et placés dans une capsule d'aluminium hermétique. Ces échantillons sont analysés par calorimétrie différentielle modulée en température (MDSC 2920 de TA Instruments). Le débit de gaz inerte de balayage (N_2) est fixé à 50 ml/min. La vitesse de chauffe moyenne est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de la température

ambiante jusqu' à 300°C, la période d'oscillation de la température est fixée à 60 s et son amplitude à 0,796°C.



Control de gaz **enceinte chauffante** **creuset en aluminium**



Fig.III.5 L'appareil DSC.

➤ **Appareil utilisé :**

Les analyses thermiques DSC sont effectuées à l'aide de l'appareil de type STA NETZSCH 409, qui se trouve à l'unité de recherche, Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE) de l'université des sciences de l'ingénieur de Boumerdes. Constitué de deux cellules

identiques (échantillon et référence) scellées dans un bloc hermétique programmé en température et équipé d'une balance pour l'analyse thermogravimétrique.

L'analyse est effectuée sur les deux types d'échantillons. La vitesse d'échauffement lors des essais de l'analyse thermique est de 10 °C/min de la température ambiante jusqu'à 300°C avec retour. Pour ces essais, nous avons pris comme référence une capsule vide.

➤ **Méthode de détermination expérimentale de la transition vitreuse :**

La transition de phase est le passage de la substance d'une phase à une autre qui se traduit par une modification de la structure interne de la substance, ce changement de phase s'accompagne d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. En pratique, le protocole d'essai est décrit par la norme *ISO 11357-2*. La température de transition vitreuse est indiquée par un saut de courbe expérimentale. Ce changement brutal est fortement influencée par la vitesse d'échauffement ; les travaux réalisés sur la mesure de l'énergie totale de réaction en fonction de la vitesse de chauffe montrent que la vitesse optimale est de l'ordre de 5°C/min. Dans des mesures effectuées en chauffage à partir de l'état solide, le polymère vient de franchir la température de transition vitreuse (T_g). Le changement n'apparaît pas soudainement, mais a lieu sur une plage de température. L'appréciation de la valeur est relevée au milieu de la pente de façon à obtenir une valeur moyenne de la T_g (comme indiqué sur la figure 2.8) [14]

d. Caractérisation chimique

Afin de voir si notre matériau a subi des modifications au niveau des groupements chimiques, nous avons réalisé au Laboratoire de Recherche de Chimie à l'Université Mouloud Mammeri un examen par infrarouge à transformée de Fourier. L'analyse a été effectuée sur les deux types d'échantillons (SKY PET et OKTAL PET).

L'IRTF a été utilisée pour déterminer la nature chimique et l'état structural du polymère

➤ **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une technique de mesure basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

L'IRTF a été utilisée pour déterminer la nature chimique et l'état structural du polymère. Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : $T = -\ln I/A$) en fonction du nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde).

1. Le Principe de la spectroscopie infra- rouge

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison [15].

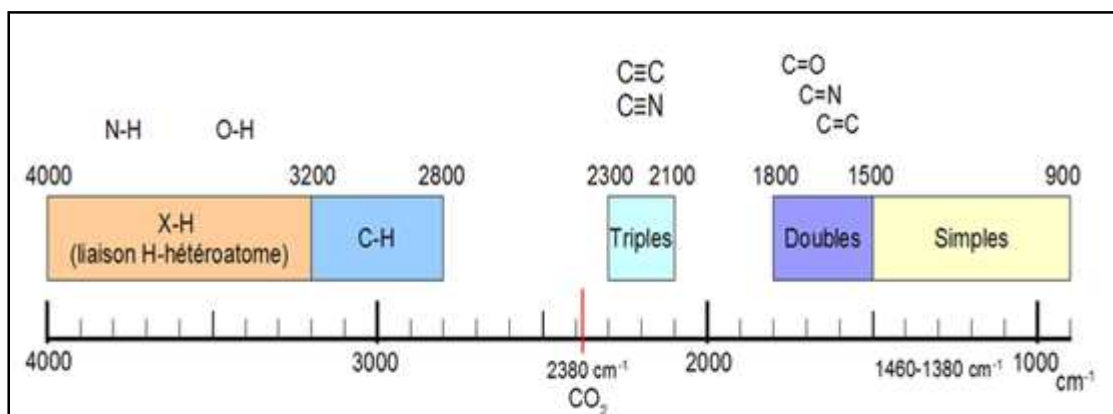


Fig. III.6 Domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques

2. Appareillage

L'appareil utilisé au sein de Laboratoire de Recherche de Chimie de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou est de type **FTIR-4800** piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel **SHIMADZU**. Les spectres ont été mesurés dans le domaine allant de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹. Chaque spectre a été enregistré à la suite de 32 balayages avec une résolution d'un pas de 2cm, La figure suivante représente un Spectrophotomètre IRTF utilisé dans notre caractérisation chimique.



Fig. III.7 Spectrophotomètre IRTF

3. Mode d'obtention des pastilles

Le procédé consiste à broyer une quantité d'échantillon avec un sel purifié (le **KBr** dans notre cas) à raison d'un milligramme à deux milligrammes de polymère (PET) pour **(100mg)** de **KBr** afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux.

Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse pour fournir une pastille translucide à travers laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.



Fig. III.9 Différentes étapes de préparation de la pastille.

e. Caractérisation morphologique du polyéthylène

Des observations microscopiques sont réalisées au moyen d'un Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de type Quanta 400 de chez FEI en mode Electrons Secondaires (SE), avec une tension d'accélération de 15 à 20kV et une distance de travail de 10 mm, cet appareil se trouve au laboratoire de recherche de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Les clichés obtenus permettent d'observer l'état de surface des défauts.

➤ **Le microscope électronique à balayage [16]**

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et un détecteur permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière



Fig. III.10 Microscope Electronique à Balayage

➤ **Présentation de la technique d'observation**

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est le suivant : quant le faisceau d'électrons primaires balaie la surface de largeur l de l'échantillon et atteint un point de coordonnées (x, y) , il y a émission en ce point de divers types de signaux générés par

l'interaction des électrons primaires et les atomes de l'échantillon situé au point (x,y) . Un détecteur approprié recueille un de ces signaux et le pré amplifie. Le signal final alors amplifié module la brillance de point (x, y) de l'écran cathodique d'observation. En d'autres termes plus le signal émis est intense, plus le point homologue (x, y) de l'écran cathodique sera brillant. En balayant toute la surface de l'échantillon de largeur l on obtient une image agrandie de la structure sur l'écran, dont la brillance des pixels pourra passer du noir au blanc en passant par tout les niveaux de gris.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Introduction :

Après avoir présenté le matériau de l'étude ainsi que le procédé d'injection-soufflage dans les précédents chapitres, Nous allons nous intéresser dans cette partie du travail aux défauts que nous avons rencontré au cours de notre stage à l'entreprise.

Deux matériaux ont été étudiés, celui avec lequel les préformes présentent le plus d'anomalies (l'OCTAL PET) et celui avec lequel les défauts sont moins présents (le SKY PET).

Les défauts souvent rencontrés sont d'origine mécanique, tel que la présence de bavures et la déformation de la pièce, ou des défauts dus au processus de fabrication tels que la présence de bulles d'air, la cristallisation du point d'injection, dimensions non conformes, etc. En plus des pertes engendrées au cours de la fabrication des préformes, si ces défauts ne sont pas observés et que les préformes passent dans la deuxième étape de formage, les préformes éclatent au cours du soufflage et des pertes plus importantes suivront.

Nous allons passer dans ce qui suit aux différents essais et observations qui ont été faits à savoir, la caractérisation chimique et thermique de nos deux matériaux octal PET et SKY PET et l'observation au MEB, nous présenterons les résultats obtenus et les interprétations, pour pouvoir déterminer les causes de défauts présentés ci-dessous.

I. Présentation des défauts :

Fig.IV.1 Présence de bavures

La présence de bavures qui est un défaut mécanique peut être due à la pénétration de la matière fluide dans un interstice de l’empreinte (dans le plan de joint). La matière pénètre dans l’interstice parce qu’elle est trop fluide, ou que la pression d’injection est trop grande ou que la largeur de l’entrefer est trop grande.

Pour notre cas, la cause de ce défaut est probablement une des deux premières possibilités, on élimine la troisième possibilité car des préformes saines sont généralement obtenues.

Résultats et discussion



Fig.IV.2 Point d'injection allongé

Le point d'injection allongé peut être dû au fait qu'il est trop froid pour qu'il puisse se détacher correctement, ou à la matière qui s'échappe du point d'injection après l'ouverture du moule, cela est dû à la décompression insuffisante de la préforme, ou bien à la mauvaise fermeture des obturateurs.

Résultats et discussion



Fig.IV.3 Présence de Corps étranger ou matière dégradée

Le corps étranger peut être de la matière dégradée, ou de résidus de matière étrangère comme du papier ou du carton. Ça peut aussi être de la matière dégradée restante d'une précédente production.

Résultats et discussion



Fig.IV.4 Déformation causée par l'extraction des préformes

La formation d'un copeau de matière après refroidissement peut être causé par une contre dépouille à l'éjection ou à l'ouverture du moule.



Fig.IV.5 Présence de bulles d'air

Résultats et discussion

Des bulles ou de petites cavités apparaissent dans l'épaisseur de la préforme, cela s'explique par une diminution très importante de la viscosité du PET, ou bien la présence d'humidité causée par un séchage insuffisant, ou la mauvaise alimentation de la vis.

II. Dimensionnement de quelques préformes en mm :

Dans ce test nous avons pris quelques préformes (18g), chaque zones de la préforme montré sur la figure ci-dessous a été mesurée plusieurs fois, puis on a calculé la moyenne. Le calcul de l'erreur relative nous permet de voir si les mesures obtenues sont conforme à celles de la fiche technique.

L'erreur relative = la moyenne – la valeur relative/ v. relative

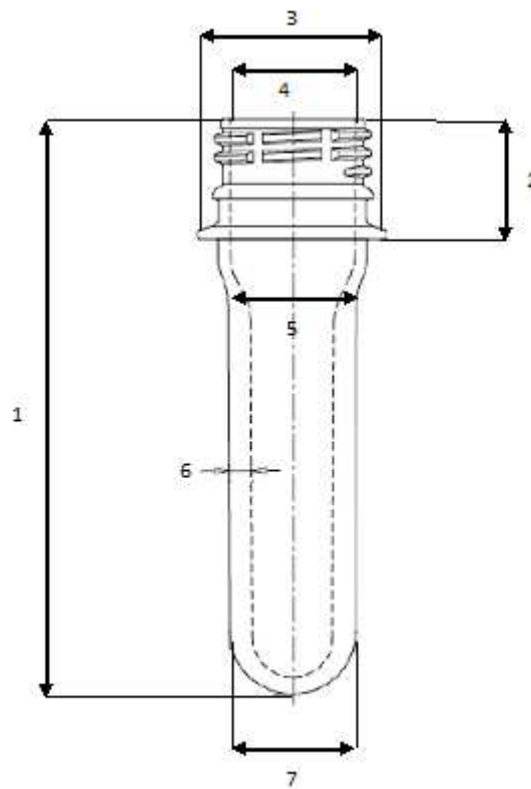


Fig.IV.6 Les différentes zones mesurées

 Résultats et discussion

	1 ^{er} essai (mm)	2 ^{eme} essai (mm)	3 ^{eme} essai (mm)	4 ^{eme} essai (mm)	La moyenne (mm)	Valeur Référence (mm)	L'erreur Relative 100 %
Zone 1	120.98	120.99	120.84	120.86	120, 92	120.66	0.0021
Zone 2	18.66	18.58	18.62	18.72	18, 64	18.50	0.0075
Zone 3	34.06	34.00	34.03	34.08	34, 04	34.00	0.0011
Zone 4	24.99	25.10	25.08	25.09	25, 06	25.10	0.0016
Zone 5	21.17	21.13	21.17	21.41	21, 22	21.12	0.0047
Zone 6	2.96	2.90	2.80	2.80	2, 86	3.14	0.089
Zone 7	25.31	25.61	25.37	25.79	25, 52	26.00	0.018

Fig.IV.7 tableau des résultats de dimensions

En comparant ces résultats avec ceux de la fiche technique de la préforme (18 g) (figure IV.8), on constate qu'elles sont quasiment pareil. Ce qui indique que les empreintes du moule n'ont subi aucune transformation et qu'elles ne sont pas la cause des défauts obtenus sur les préformes. Le moule n'est pas la cause de défauts (la forme est respectée) mais il n'est tout de même pas éliminé car sa température joue un rôle important dans l'état des préformes.

III. Résultats test éclatement

Nous avons pris quelques bouteilles sur lesquelles nous avons effectué des essais d'éclatement au niveau de l'entreprise, dans le but de vérifier si les bouteilles saines obtenue sont dans les normes, ce test est effectué généralement dans le but de savoir si elles résistent aux conditionnements de stockage et de transport.



Fig.IV.9 Résultats test éclatement

Comme c'est représenté sur la figure IV.9, la pression maximale que peut supporter la bouteille est de 9,28 bars.

D'après les différents essais qu'on a pu effectuer, nous constatons que cette pression est supérieure à la valeur maximale retrouvée dans la bibliographie qui est 7bars [17], ceci nous fait dire que la raison pour laquelle les bouteilles n'ayant pas de défauts apparents n'éclatent pas pendant le soufflage est l'épaisseur importante des bouteilles.

Résultats et discussion

Les préformes ayant des défauts visibles ne passent même pas dans la souffreuse, car celles-ci éclateront aussitôt.

Ceci nous amène à nous intéresser davantage aux matériaux utilisés par l'entreprise, et à effectuer différents essais sur les matériaux.

IV. Résultats de la DSC :

Les résultats de l'analyse enthalpique différentielle DSC montrent des graphes représentant le flux de chaleur (en mw) en fonction de la température dans les figures ci-dessous.

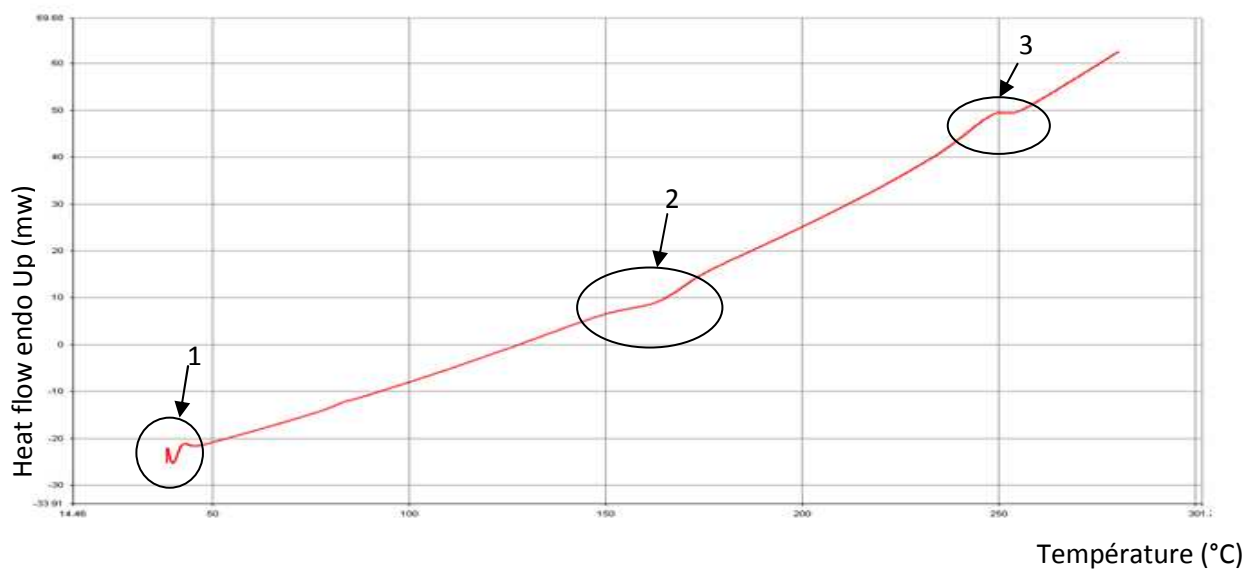


Fig.IV.10 Thermogramme d'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PET OCTAL

Résultats et discussion

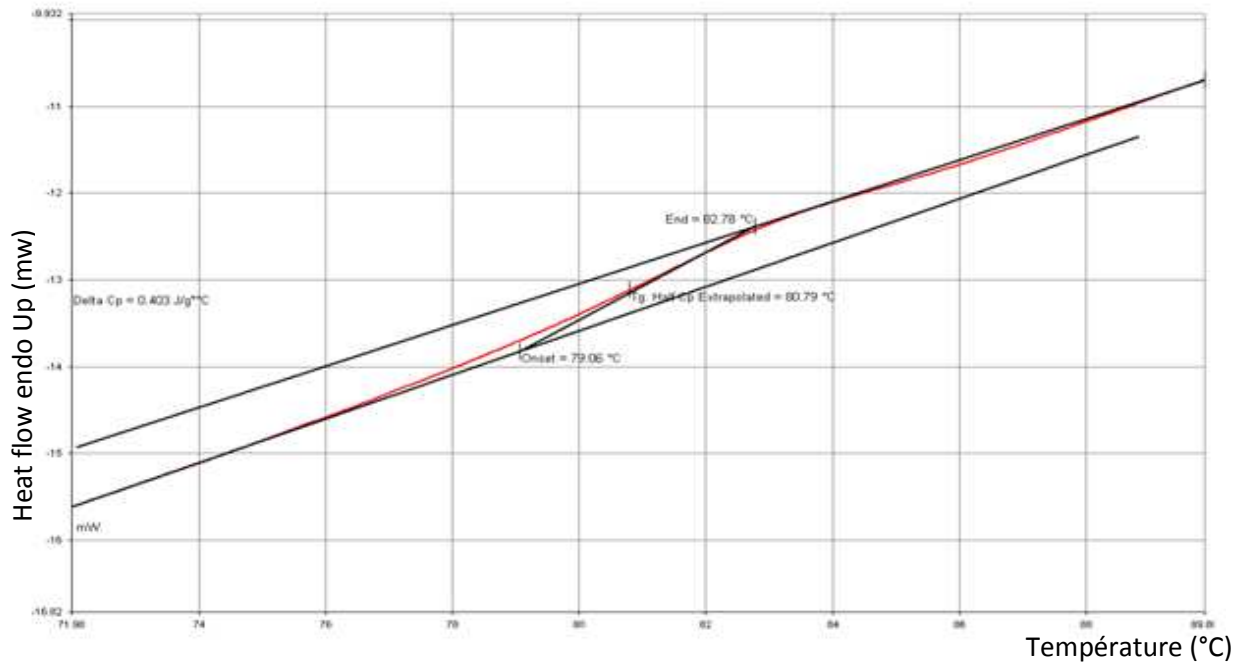


Fig.IV.11 Agrandissement du pic de la T(°C) de transition vitreuse d'OCTAL PET zone 1

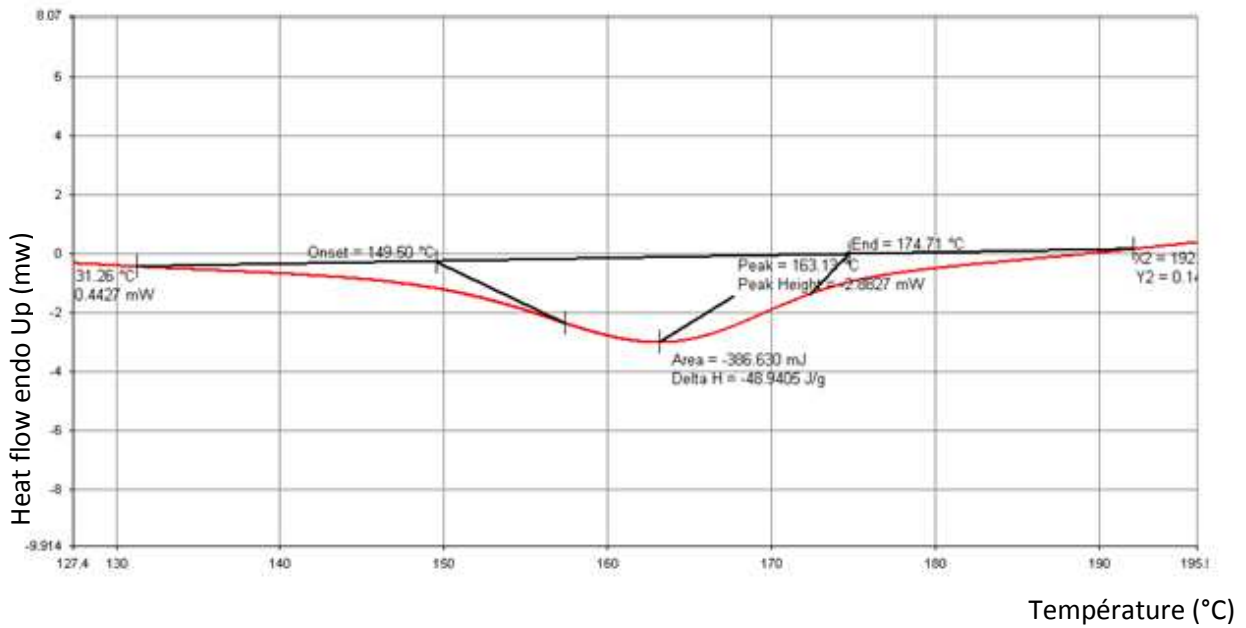


Fig.IV.12 Agrandissement du pic de la T(°C) de cristallisation d'OCTAL PET zone 2

Résultats et discussion

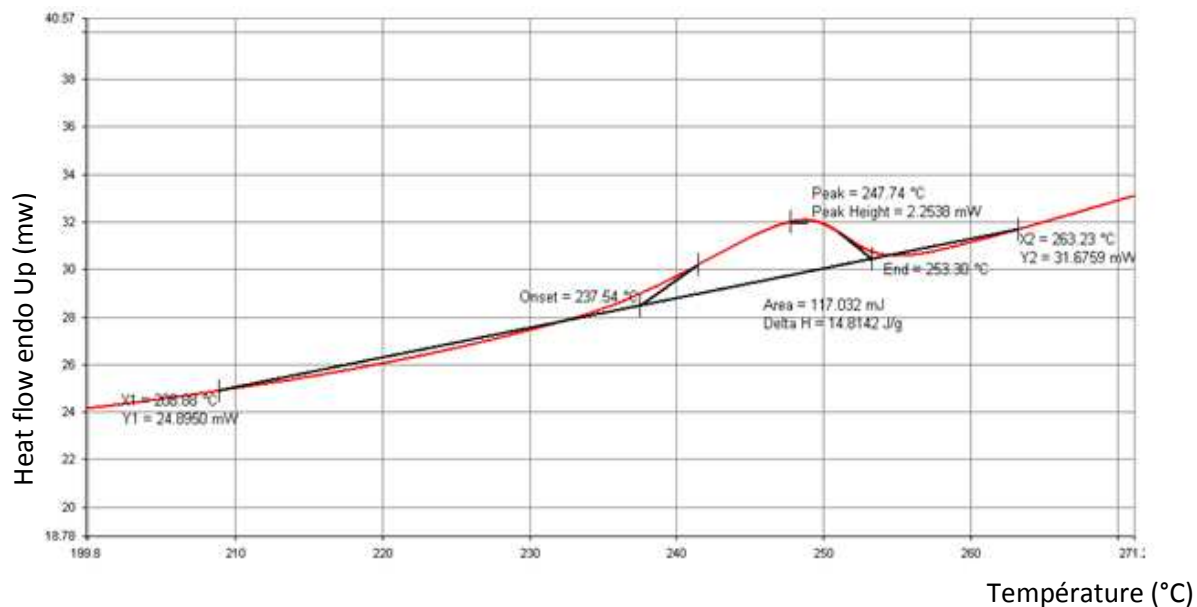


Fig.IV.13 Agrandissement du pic de la $T(^{\circ}\text{C})$ de fusion d'OCTAL PET zone 3

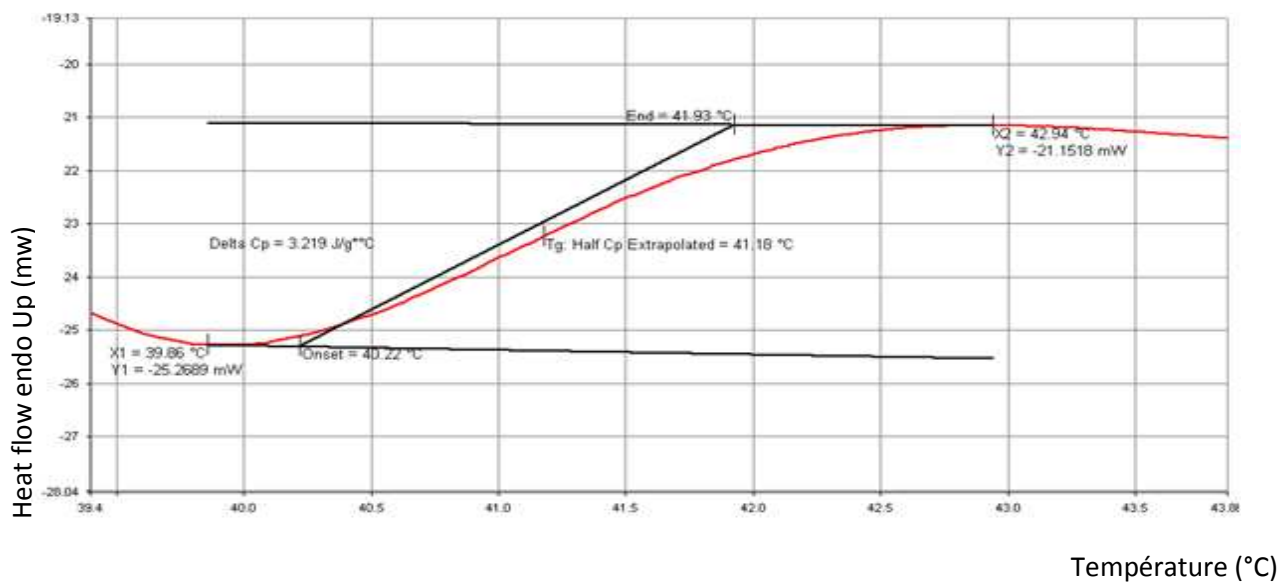


Fig.IV.14 Agrandissement du deuxième pic de la $T(^{\circ}\text{C})$ de transition vitreuse d'OCTAL PET zone 1

➤ **L'interprétation de la DSC**

Nous avons des pics exothermiques de cristallisation à 163,13°C, endothermique de fusion à 247,74°C et de transition vitreuse à 80,79°C.

Le fait d'avoir deux transitions vitreuses, nous fait dire que le matériau est impur, qu'il y a présence d'un autre composant dans ce PET, ceci explique aussi la diminution de la température de fusion

D'après Christian Detrois, et Thomas Steinbauer [18], la température de fusion du PET diminue avec l'ajout d'autres composants dans le matériau.

La diminution de la température de fusion de PET peut être favorable dans le processus d'injection (gain en temps et en énergie).

➤ **Calcul du taux de cristallinité**

$$X_C = \Delta H / \Delta H_0$$

D'où : $\Delta H = 14,8142 \text{ J/g}$ l'enthalpie de fusion mesuré du PET OCTAL

$$\Delta H_0 = 147,7 \text{ J/g}$$
 l'enthalpie de fusion théorique du PET

$$X_C = 10 \%$$

Les essais DCS ont été effectués sur la matière première, le PET sous forme de granulés, le taux de cristallinité obtenu entre dans l'intervalle normalisé, c'est-à-dire ne dépasse pas 15% de cristallinité

Nous constatons par le taux de cristallinité obtenu que le problème ne réside pas dans le taux de cristallinité de la matière première, et ceci nous amène à nous intéresser davantage au processus d'injection des préformes.

Résultats et discussion

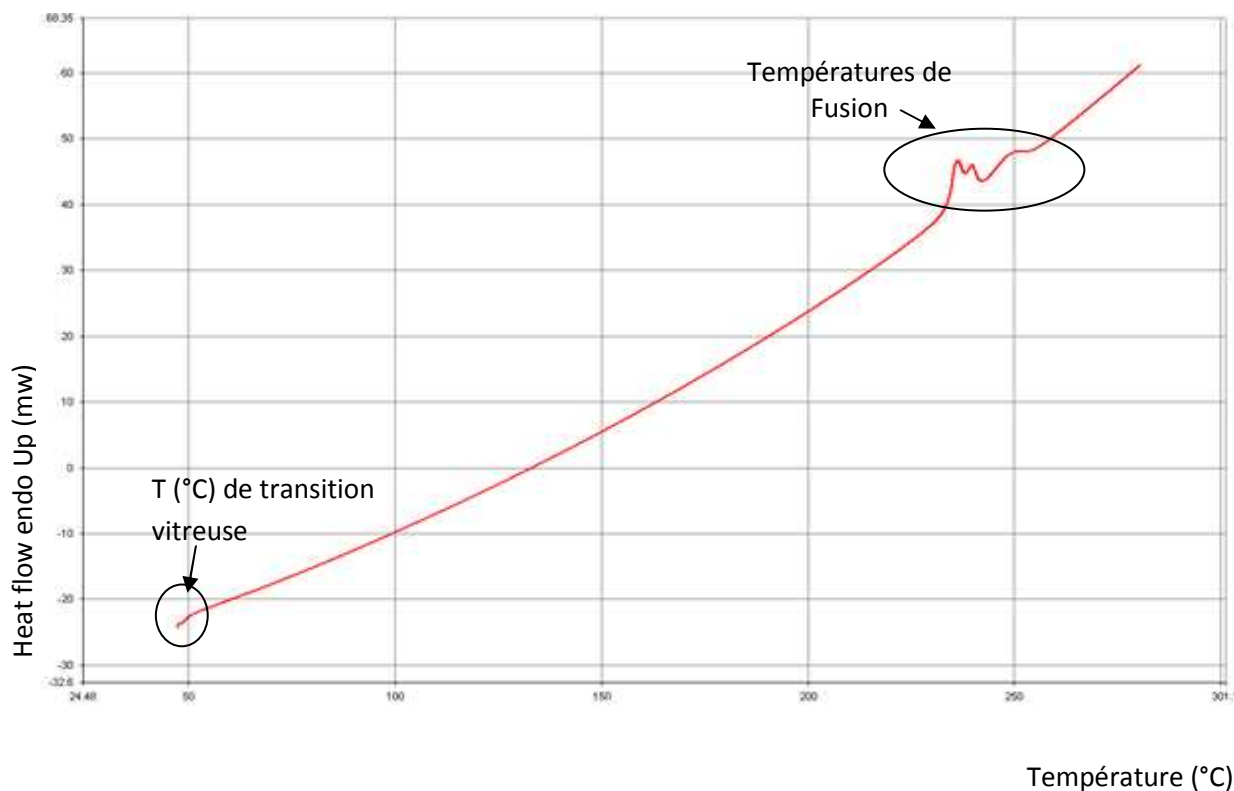


Fig.IV.15 thermogramme d'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PET SKY

D'après les analyses DSC qui ont été faites sur SKY PET nous avons les résultats suivant :

Deux températures de transition vitreuses sont observées, une à 49,35°C et une deuxième qu'on n'a pas pu observer qui doit être entre 70°C et 80°C. Cela est dû probablement au fait que notre matériau n'est pas pur.

On observe aussi trois pics endothermiques caractéristiques de fusion d'un PET qui n'est certainement pas pur, la première température est à 237,5°C, la deuxième est à 243,75°C, et la troisième est à 249°C.

En comparant les températures de fusion de SKY PET et OCTAL PET, nous constatons que celle du SKY est inférieure à celle d'octal (gain en temps et en énergie pour SKY), donc celui-ci est meilleur qu'OCTAL.

V. Résultats de la spectroscopie IRTF

Les figures ci-dessous représentent respectivement les spectres de transmittance des ondes infrarouges pour les échantillons préformes avec et sans coloration, granulés OKTAL et SKY PET.

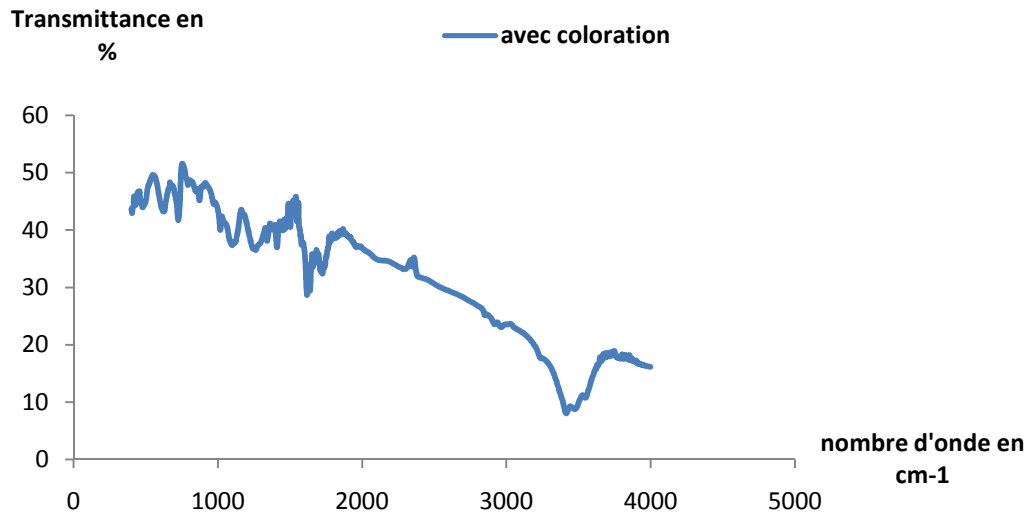


Fig.IV.16 Spectre IRTF d'une préforme avec coloration

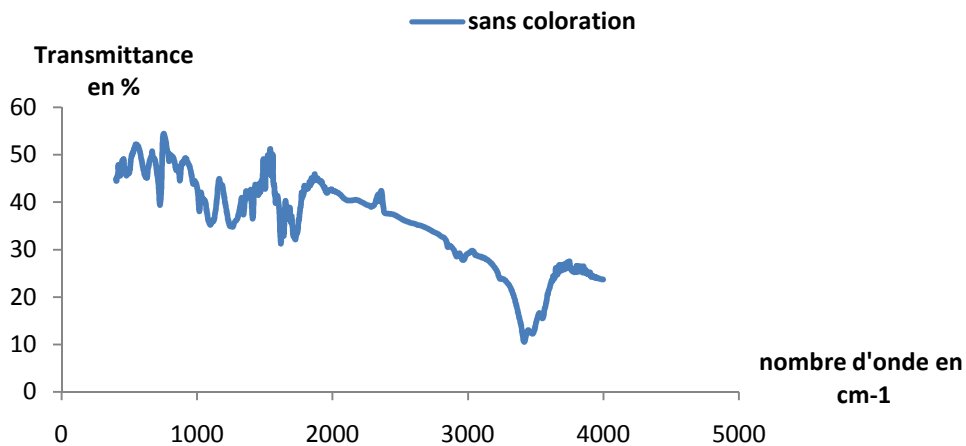


Fig.IV.17 Spectre IRTF d'une préforme sans coloration

Résultats et discussion

D'après les fig.IV.16 et 17, on constate que l'ajout du colorant au PET n'as pas d'influence sur la composition chimique du matériau. Ce qui nous dit que le colorant ajouté n'est pas la cause des défauts.

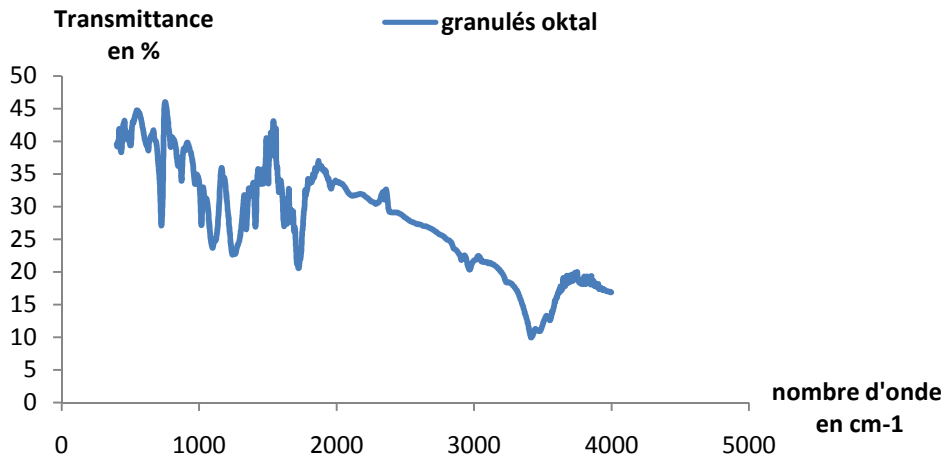


Fig. IV.18 Spectre IRTF des granulés d'OCTAL PET

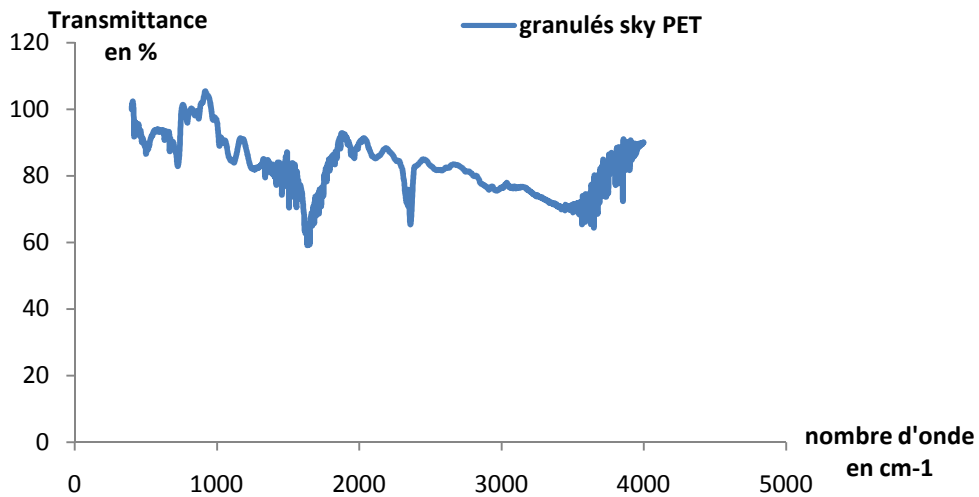


Fig. IV.19 Spectre IRTF des granulés SKY PET

Résultats et discussion

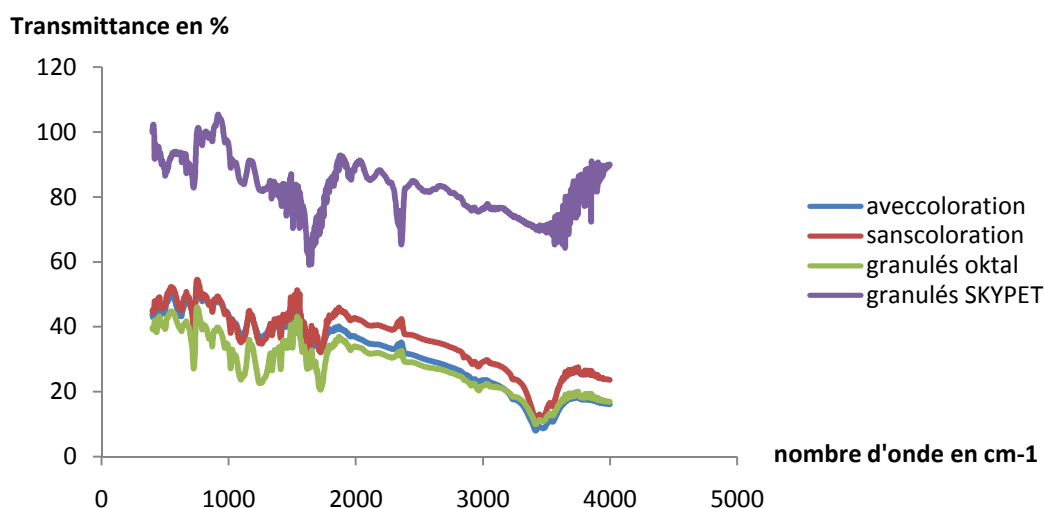


Fig. IV.20 Superposition des spectres IRTF

➤ **Interprétation des spectres :**

La figure IV.20 montre la superposition des spectres de 4 types d'échantillon de PET : préformes avec et sans coloration, granulés OKTAL et SKY PET.

Les bandes caractéristiques du PET, sont observées au voisinage du 1700cm^{-1} , 2250cm^{-1} attribuées aux liaisons C=C, et C-H respectivement. Et à 3550cm^{-1} attribué au groupe hydrolyse du PET.

La superposition des 4 spectres montre que l'intensité des bandes de vibration des liaisons C-H et C=C ne sont pas influencé par la coloration elle reste quasiment inchangée.

La présence des groupes hydrolyse (OH) dans notre matériau est dus à la présence d'humidité dans le PET

Ainsi les spectres obtenus montrent clairement que les deux types de matériaux sont de même nature polymérique: le polyéthylène téréphtalate.

VI. Présentation des morphologies des défauts

❖ Les types de défauts observés

Pour mieux comprendre l'effet du processus d'injection et le refroidissement des préformes sur la morphologie de ces dernières, nous avons étudié l'état de surface de quelques défauts observés sur des préformes avec des différentes plages d'agrandissement.

➤ La carbonisation :

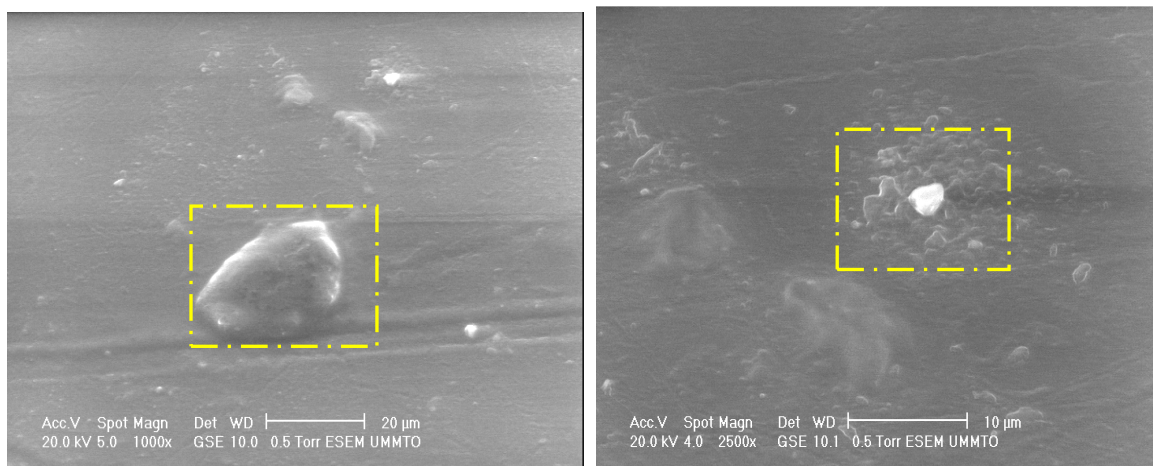


fig (a)

fig (b)

Fig.IV.21 Clichés MEB de la surface d'une préforme carbonisée avec un agrandissement de 1000 et 2500

En observant la fig.IV.21, nous constatons qu'à l'échelle du μm ; la microstructure présente des microcavités de diamètre de $20\mu\text{m}$ fig. (a), et /ou des microparticules qui peuvent être du PET ou des impuretés fig. (b).

Les traits observés sur la fig. (a) sont probablement dues à des contraintes de relaxation lors de refroidissement

➤ *Cristallisation du point d'injection :*

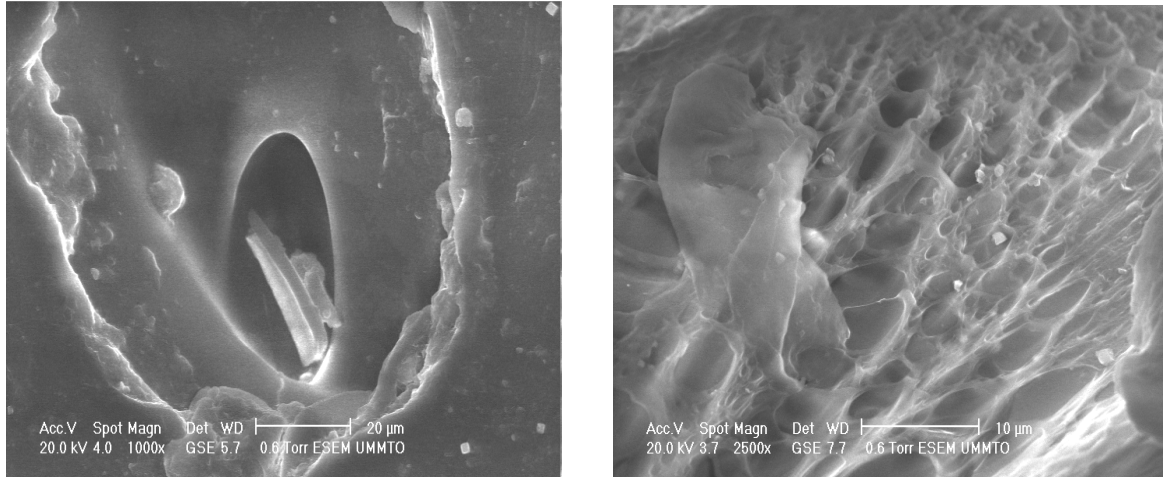


Fig.IV.22 Clichés MEB de la surface d'une préforme ayant un point d'injection cristallisé avec un agrandissement de 1000 et 2500

Sur la fig.IV.22 on voit la présence de défauts de type porosités ou en forme de tissus de pore profond dans la zone d'injection (point d'injection)

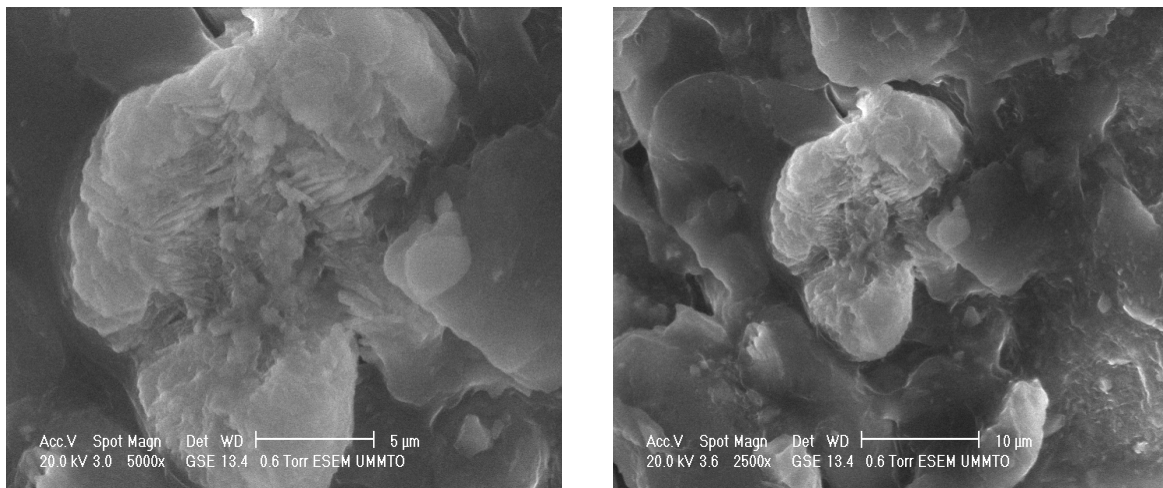


Fig.IV.23 Clichés MEB de la surface d'une préforme ayant un point d'injection cristallisé avec un agrandissement de 5000 et 2500

On remarque la présence de particule au niveau du défaut (pore). Cette particule présente des zones en forme aciculaire et des zones étalées

Résultats et discussion

➤ Préforme de défaut inconnu :

Nous avons pris au niveau de l'entreprise Lalla Khadidja des préformes d'apparence saine, aucun défauts n'a été observé dessus (pas de bavures, de bulles d'air, de cristallisation ni aucun autre défaut apparent), cela dit, lorsque ces préformes sont étirées-soufflées celles-ci éclatent dans la machine. Nous nous sommes intéressé à ces préformes et voici les micrographies obtenues :

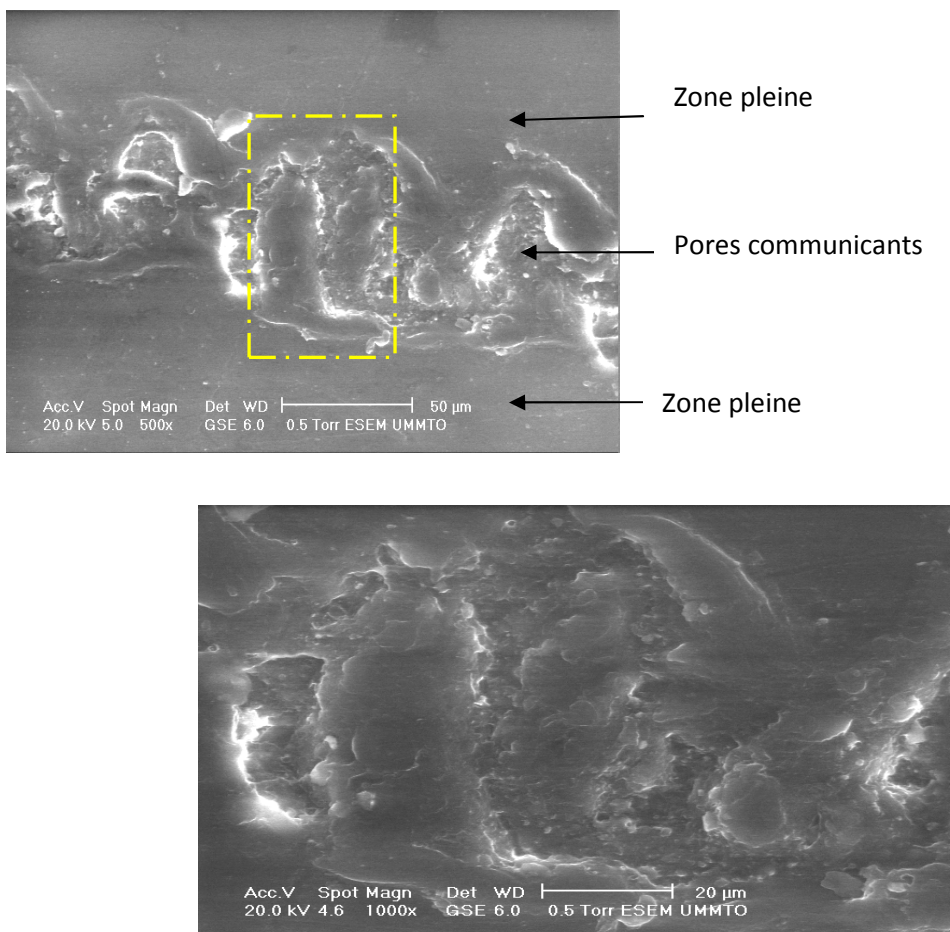


Fig.IV.24 Clichés MEB de la surface d'une préforme avec un agrandissement de 500 et 1000

La microstructure de cette préforme montre la présence d'une chaîne de pores et ceci pourrait expliquer l'éclatement des bouteilles dans la machine d'étirage-soufflage.

Si nous revenons aux résultats de la DSC, la température de fusion a été retrouvée 247°C, alors que la température utilisée par l'entreprise est 280°C. Ce qui surchauffe la matière et des anomalies telles que celles observées surviennent dans les préformes.

Résultats et discussion

Conclusion :

Diverses études expérimentales ont été entreprise pour l'étude des défauts obtenus sur les préformes en PET lors du processus d'injection, nous avons, pour notre investigation pu réaliser plusieurs essais, à savoir :

- Les essais physiques, qui ont été réalisé au niveau de l'entreprise même ;
- Les essais chimiques, la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier au niveau du Laboratoire de Recherche de Chimie de l'Université Mouloud Mammeri ;
- Les Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) à l'Université Mouloud Mammeri ;
- Les analyses thermiques DSC (Différentiel Scanning Calorimetry) au niveau de l'école militaire polytechnique.

Ces essais nous ont amené à des résultats, qui sont parfois positifs, ils nous permettent d'éviter les défauts rencontrés, et d'autres sont négatifs, favorisant leur apparition.

Le tableau suivant montre ces points positifs et les points négatifs :

Points positifs	Points négatifs
<ul style="list-style-type: none"> - Dimensions des empreintes du moule respectées ; - L'impureté du SKY PET ; - Diminution de la température de fusion pour les deux matériaux par rapport à celle utilisée à l'entreprise ; - Un faible taux de cristallinité 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupe hydrolyse (OH) - présence de microcavités et de microparticules sur les préformes - Impureté des matériaux - Mauvaise manipulation de la température

Conclusion générale

Notre étude est portée sur la caractérisation des défauts obtenus sur les préformes en PET lors de l'injection à l'unité de conditionnement d'eau minérale LALLA KHEDIDJA. Et ces défauts provoquent l'éclatement des bouteilles au cours du processus de soufflage. Pour cibler ces anomalies et voir les causes qui les provoquent, nous avons fait appel à des essais de caractérisation de notre matériau qui est le PET SKY et PET OCTAL.

Les résultats des tests physique, montrent qu'en les comparant avec ceux de la fiche technique de la préforme (18 g), nous retrouvons quasiment les mêmes dimensions. Ce qui indique que les empreintes du moule n'ont subi aucune transformation et qu'elles ne sont pas la cause des défauts obtenus sur les préformes. Le moule n'est pas la cause de défauts (la forme est respectée) mais il n'est tout de même pas éliminé car sa température joue un rôle important dans l'état des préformes. Et pour le test éclatement on déduit que la pression maximale que peut supporter la bouteille est de 9,28 bars, cette pression est supérieure à la valeur maximale retrouvée dans la bibliographie, ceci nous fait dire que la raison pour laquelle les bouteilles n'ayant pas de défauts apparents n'éclatent pas pendant le soufflage est l'épaisseur importante des bouteilles.

Les résultats obtenus pour l'IRTF montrent que les deux matériaux sont de même nature polymérique, et ceux obtenus de la DSC montrent que les deux matériaux sont impurs, ce qui nous fait dire ça c'est l'observation de deux pics de transition vitreuse pour l'OCTAL et trois pics de fusion concernant le SKY PET. Nous avons aussi observé une différence de température de fusion pour les deux matériaux, le SKY aux environ de 237°C, et celle de l'OCTAL à 247°C.

Ces observations indiquent que les deux matériaux ne doivent pas être traités de la même façon, que les paramètres d'injection doivent correspondre aux caractéristiques de chaque matériau.

Les températures de fusion utilisées par l'entreprise (280°C) sont bien loin de celles obtenus dans les tests DSC (237 à 247°C), ce qui pourrait expliquer en partie les défauts observés, tel que la présence des bulles d'air ainsi que la brulure des préformes.

Au MEB, nous avons pu observer les différents défauts ; la déformation des préformes, les impuretés, les pores, ainsi que les cavités.

Conclusion générale

À partir de toutes ces observations, nous pouvons constater que les défauts obtenus sont la conséquence de trois paramètres principaux qui sont, la manipulation de la température, la pression d'injection, et le refroidissement.

Et pour y remédier, nous proposons de respecter les paramètres d'injection tel que la vitesse d'éjection ; il faut qu'elle soit plus lente que celle estimée, le temps de maintien pour que les préformes puissent se refroidir convenablement, respecter aussi les températures de fusion des deux matériaux en utilisant celles obtenus à la DSC pour éviter les brûlures des préformes et les bulles d'air.

Perspectives :

Il serait intéressant que cette étude soit poussée à l'avenir ceci en effectuant par exemple des observations au polariscope afin d'observer la répartition et la concentration des contraintes au niveau des préformes.

La question qui se pose est quelle est la nature des autres composants qui ont été observés dans les résultats de la DSC, sont-ils de nature polymérique ou non ? Une analyse chimique par absorption atomique doit être faite dans les prochaines études.

Il serait aussi intéressant de développer des plans d'expériences afin d'étudier l'influence des paramètres d'injection sur l'état des préformes afin d'optimiser la production

Liste des figures

Fig. I.1 *'Structure Semi-cristalline'*

Fig. I.2 *'Unité constitutive du polyéthylène téréphtalate (PET)'*

Fig. I.3 *'Histoire thermique du PET amorphe au cours de la transformation'*

Fig. I.4 *'Schéma de l'évolution de la microstructure d'un polymère semi-cristallin par bi-étirage'*

Fig. II.1 *'Le cycle d'injection, aspect produit'*

Fig. II.2 *'Cycle d'injection, aspect matière'*

Fig. II.3 *'Illustration du procédé de mise en forme des bouteilles en PET'*

Fig. II.4 *'Illustration du procédé de soufflage des bouteilles en PET'*

Fig. II.5 *'Les différents états du polyéthylène téréphtalate (PET)'*

Fig. II.6 *'Schéma d'une presse d'injection PET'*

Fig. II.7 *'Dégradation par hydrolyse du PET'*

Fig. II.8 *'Processus du flux général de déshumidification'*

Fig. II.9 *'Moule d'injection'*

Fig. II.10 *'Vis d'injection'*

Fig. III.1 *'Test éclatement'*

Fig. III.2 *'Les différentes zones mesurées'*

Fig. III.3 *'Graphe représentant la variation de l'enthalpie en fonction de la température'*

Fig. III.4 *'Schéma de principe de la DSC'.*

Fig. III.5 *'L'appareil DSC'.*

Fig. III.6 *'Domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques'*

Fig. III.7 *'Spectrophotomètre FTIR'*

Fig. III.9 *'Différentes étapes de préparation de la pastille'.*

Fig. III.10 *'Microscope Electronique à Balayage'*

Liste des figures

Fig.IV.1 'Présence de bavures'

Fig.IV.2 'Point d'injection allongé'

Fig.IV.3 'Présence de Corps étranger ou matière dégradée'

Fig.IV.4 'Déformation causée par l'extraction des préformes'

Fig.IV.5 'Présence de bulles d'air'

Fig.IV.6 'Les différentes zones mesurées'

Fig.IV.7 'tableau des résultats de dimensions'

Fig.IV.8 'Fiche technique de la préforme'

Fig.IV.9 Résultats test éclatement

Fig.IV.10 'thermogramme d'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PET OCTAL'

Fig.IV.11 'Agrandissement du pic de la $T(^{\circ}\text{C})$ de transition vitreuse d'OCTAL PET'

Fig.IV.12 'Agrandissement du pic de la $T(^{\circ}\text{C})$ de cristallisation d'OCTAL PET'

Fig.IV.13 'Agrandissement du pic de la $T(^{\circ}\text{C})$ de fusion d'OCTAL PET'

Fig.IV.14 'Agrandissement du deuxième pic de la $T(^{\circ}\text{C})$ de transition vitreuse d'OCTAL PET'

Fig.IV.15 'thermogramme d'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PET SKY'

Fig.IV.16 'Spectre IRTF d'une préforme avec coloration'

Fig.IV.17 'Spectre IRTF d'une préforme sans coloration'

Fig. IV.18 'Spectre IRTF des granulés d'OCTAL PET'

Fig. IV.19 'Spectre IRTF des granulés SKY PET'

Fig. IV.20 'Superposition des spectres IRTF'

Fig.IV.21 'Clichés MEB de la surface d'une préforme carbonisée avec un agrandissement de 1000 et 2500'

Liste des figures

Fig.IV.22 ‘Clichés MEB de la surface d’une préforme ayant un point d’injection cristallisé avec un agrandissement de 1000 et 2500’

Fig.IV.23 ‘Clichés MEB de la surface d’une préforme ayant un point d’injection cristallisé avec un agrandissement de 5000 et 2500’

Fig.IV.24 ‘Clichés MEB de la surface d’une préforme avec un agrandissement de 500 et 1000’

Références bibliographiques

- [1] **Alain DESSARTHE** *'Introduction aux plastiques et composites en mécanique'* B5170
Technique d'ingénieur
- [2] **DETERRE R., FROYER G.**, *'Introduction aux matériaux et polymères'*. Techniques et documentations, 1997, PARIS
- [3] **J.P QUENTIN**, *'PET ou polyéthylène téréphtalate'*, j6488, Techniques de l'ingénieur, 2004
- [4] *'Etude des systèmes technique industriels, soufflage et embouteillage des eaux'*, dossier technique, septembre 2003.
- [5] **BERNARD PLANTAMURA**, *'Soufflage de corps creux bi-orientés'*, am3700, technique de l'ingénieur, 2012, PARIS.
- [6] **M. BORDIVAL**, *'Modélisation et optimisation numérique de l'étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles en PET par injection-soufflage'*, 2009
- [7] **M. PICARD**, *'Evolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage; corrélation au durcissement structural'*, octobre 2008.
- [8] **ELISE. DELOYE**, *'Effet de l'architecture de chaine sur le comportement en injection soufflage de Co-polyesters PET'* étude expérimentale, Février 2006
- [9] **THOMAS MUNCH**, *'presses à injecter, fonction et solutions constructives'*, am3671, 2009
- [10] **BENOIT COSSON**, *'Modélisation et simulation numérique du procédé de soufflage par bi-orientation des bouteilles en PET: évolution de microstructure, évolution de comportement'*, Novembre 2008
- [11] **THOMAS MUNCH**, *'Presse à injecter, choix et optimisation du process'*, am3673, Technique de l'ingénieur, Mars 2009
- [12] **CRISTINA BACH**, *'Etude physico-chimique des bouteilles d'eau conditionnées en poly (éthylène téréphtalate), matériaux and technique'*, 2011.
- [13] **M. LABROSSE**, *'Essais physico-chimiques généraux, traite plastique et composites'*, A352, Technique de l'ingénieur, 2 publications, ISBN: 978-0-12-386984-5, 2011
- [14] **D. RATNA**, *'Handbook of thermoset resins, smithers rapra'*, 2009, ISBN: 978-1-84735-410-5, P. 30-34.
- [15] **P. LARKIN**, *'Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation, elsevier'*
- [16] **PLUMMER**, *'caractérisation des polymères par microscopie électronique,'* am3282-2, Technique de l'ingénieur, plastiques et composites.

Références bibliographiques

[17] **Christian Detrois, and Thomas Steinbauer**, '*PET Beverage Bottles*', formerly with Kronos AG, chapitre I, ELSEVIER, 2012

[18] **Laura Martin, formerly with Husky Injection Molding Systems and Ottmar Brandau** '*PET Preforms*' Chapitre II, ELSEVIER, 2012


SK Chemicals

 840-1, Daehe 3-Comp, Kinyan-Ae,
 Seoul 151-280, Korea
 TEL : 82-2-2028-2175
 FAX : 82-2-2028-2179

SKYPET

* SPECIFICATION OF SKYPET-BL 8050

PROPERTY	UNIT	VALUE	TEST METHOD
Intrinsic Viscosity	dl/g	0.80 ± 0.02	SK Chemicals Method
Melting Temperature	°C	245 ± 2	DSC
Density	g/cm ³	1.40 ± 0.01	ASTM D 1505
Bulk Density	kg/m ³	820 - 900	ASTM 1895
Acetaldehyde	ppm	1 MAX	SK Chemicals Method
Color - b		1 MAX	SK Chemicals Method
Moisture	wt%	0.3 MAX	Karl-Fisher Method

* Feature

- High productivity via excellent processibility
- Ideal for food and drink container due to low generation of acetaldehyde(AA)
- No yellowing in molding due to high thermal stability
- Superior chemical resistance
- Suitable for sheet application due to superior transparency and mechanical properties

* Application:

- Bottles for Carbonated Soft Drink and for Mineral Water
- Containers for Food & Household Products
- Sheet for Thermofforming & Blister Packaging



La qualité, c'est Vital !

Unité Eau Minérale Lalla Khedidja
Agouni Gueghrane Tizi Ouzou 15465

Service Production

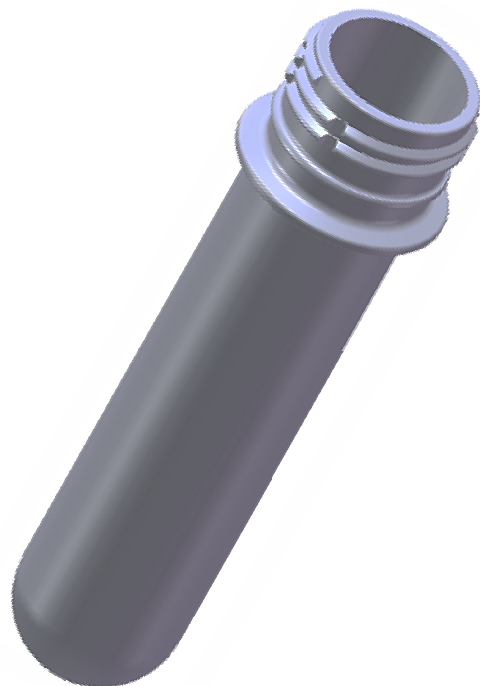
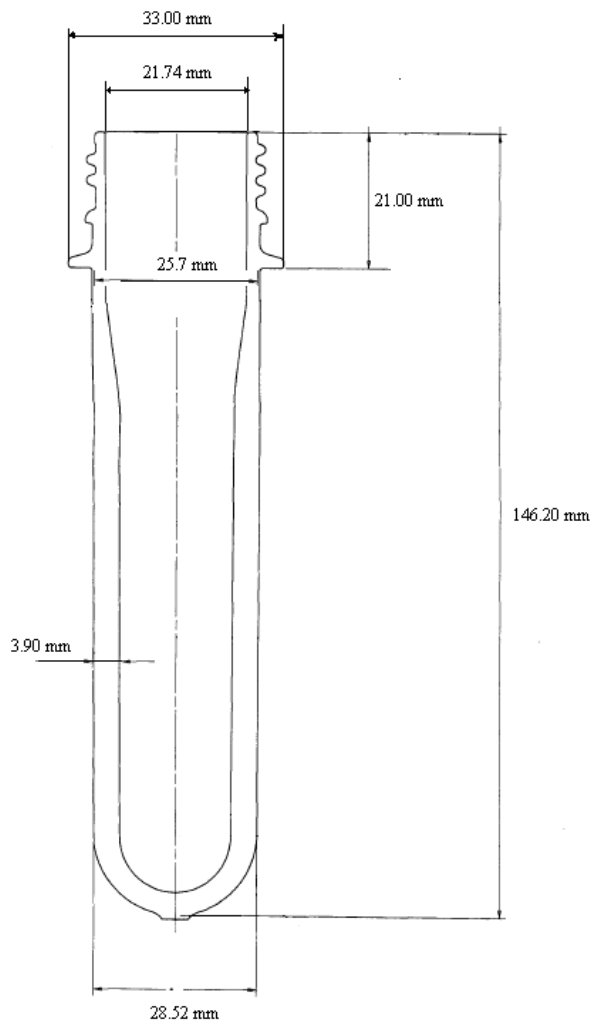
Fiche technique Préforme 52 g PCO

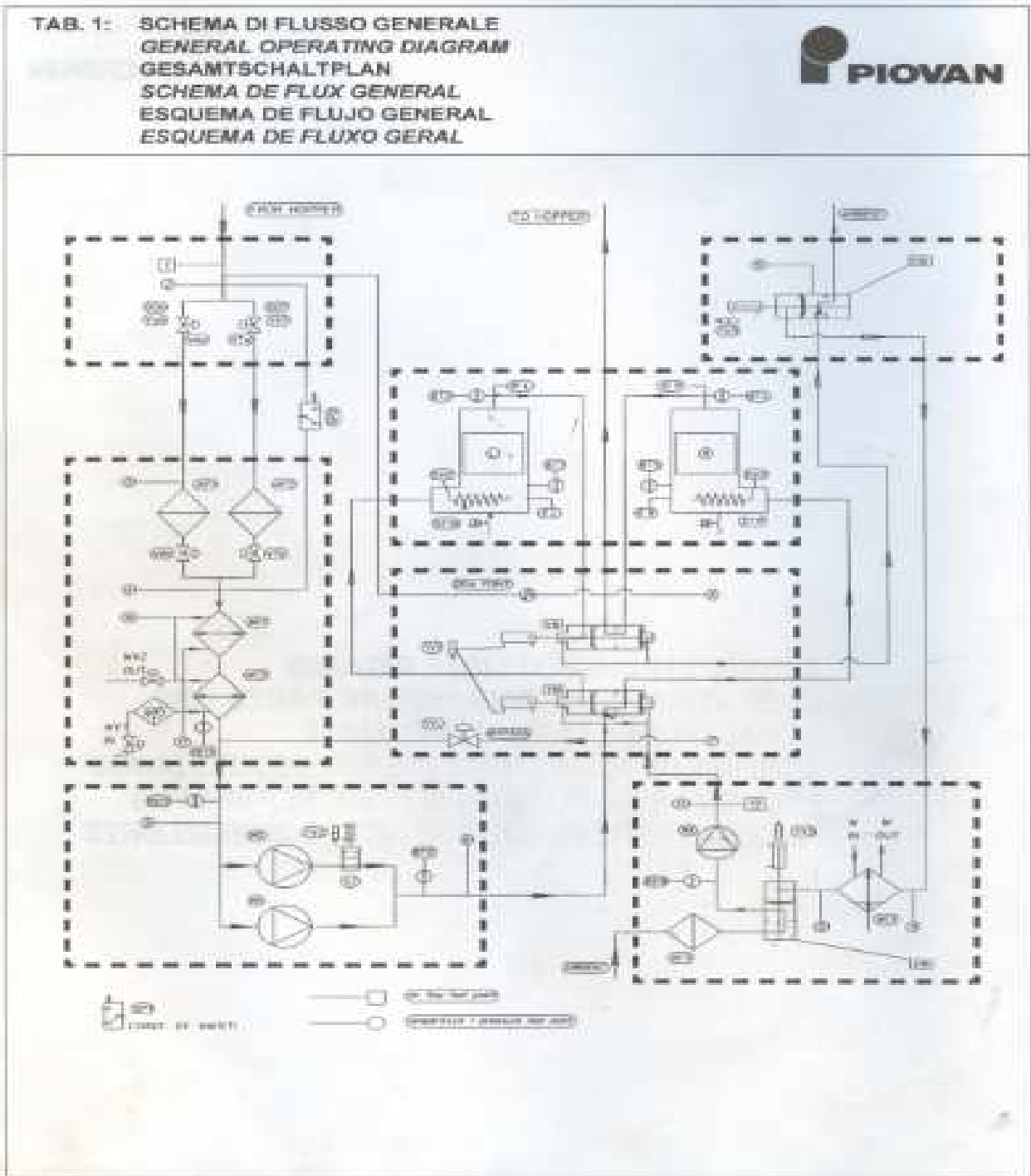
Poids de la préforme

52,0 g \pm 0,5

Gravure

Cevital 07-(01-96)





Processus du flux général de déshumidification

Annes

B/H Ex.	Tête/F	Extr. 7	Extr. 6	Extr. 5	Extr. 4	Extr. 3	Extr. 2	Extr. 1
280	280	291	285	290	295	300	305	310
280	280	280	285	290	295	300	305	310
22%	8%	0%	9%	15%	21%	43%	53%	53%

Température résine 91 °C

Adapt.	Distr.	Pot. Minicative	Pot. Minicative
287	291	281	281
285	291	281	281
0%	23%	5%	26%

Activation chauffes presse

Chauffes -Presse 9/3/04 9:00:22 AM

Numéro de série: 2823947, Modèle: HL300 P100/110 E120, Moule: 8041569 , Type de granulé: jade

Chauffes presse

Activation chauffes presse Durée de trempage min

Démarrage en douceur régl. fin aut. En attente °C

Utiliser Programm.Chauffes Délai d'attente presse au ralenti min

Chauffes moule

Activation chauffes moule Durée de trempage min

Démarrage en douceur régl. fin aut. En attente °C

Utiliser Programm.Chauffes Délai d'attente presse au ralenti min

Chauffes de pointe de buse

Activation chauffes buse Durée de trempage min

Type de moule

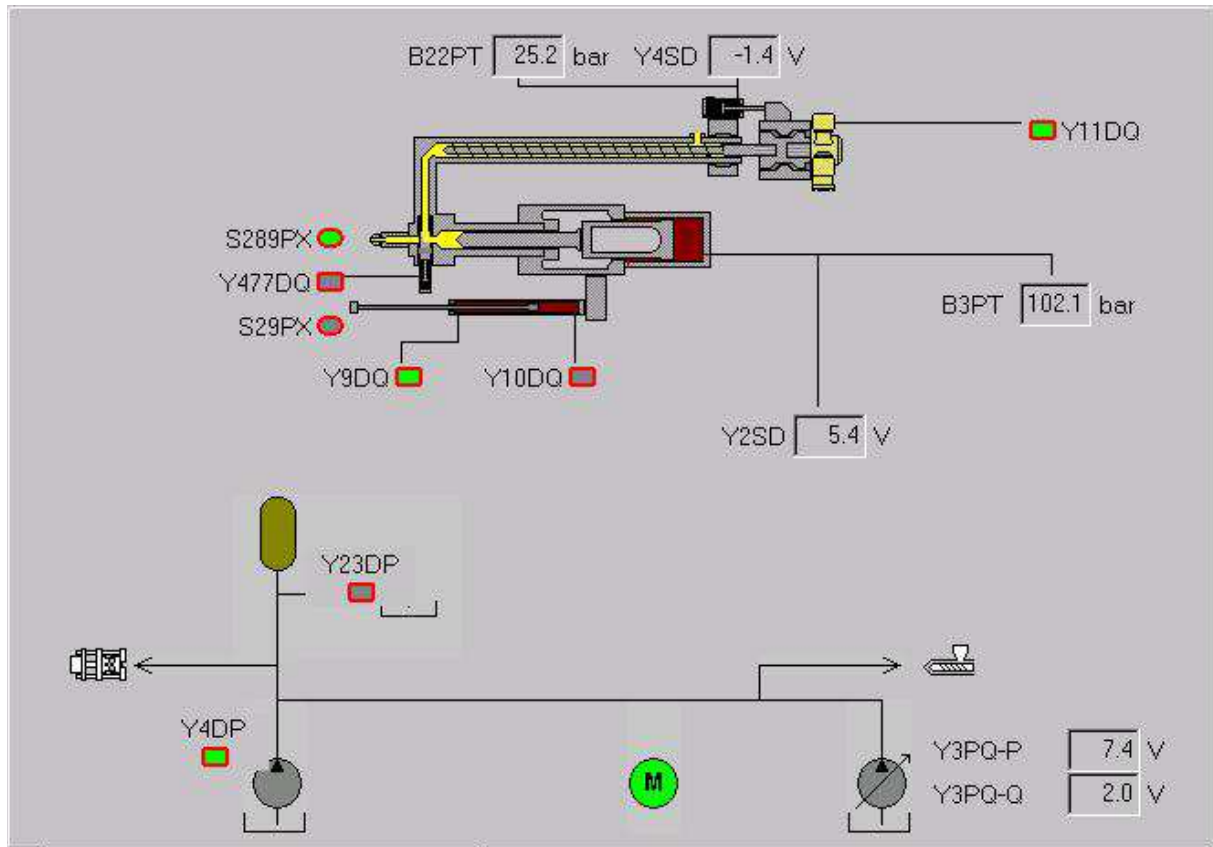
Maximum Nozzle Tips

Maximum Manifolds

Chauffes -Réglage 9/3/04 9:00:15 AM

Numéro de série: 2823947, Modèle: HL300 P100/110 E120, Moule: 8041569 , Type de granulé: jade

Annes



Injection-État vannes 9/3/04 9:00:10 AM

Numéro de série: 2823947, Modèle: HL300 P100/110 E120, Moule: 8041569, Type de granulé: jade