

Conservation-restauration des polymères utilisés dans l'horlogerie depuis la fin du 19^e siècle.

Approche pluridisciplinaire.

Projet Sagex n° 15141

Rapport VT3

Propriétés des matières plastiques identifiées

Michel Braekman

Table des matières

INTRODUCTION	3
PRESENTATION DES MATIERES PLASTIQUES	3
NITROCELLULOSE	3
POLYMETHACRYLATE DE METHYLE.....	6
POLYSTYRENE.....	8
ACRYLOBUTADIENE STYRENE.....	10
RESINE UREE FORMALDEHYDE	12
POLYETHYLENE	14
POLYCHLORURE DE VINYLE	16
POLYVINYLACETATE.....	18
CASEINE FORMALDEHYDE	20
DEGRADATION DES POLYMERES.....	21
SIGNES DE DEGRADATION	21
CAUSES DE DEGRADATION	23
IDENTIFICATION DES POLYMERES	24
BIBLIOGRAPHIE	25
ANNEXE : CHRONOLOGIE DES MATIERES PLASTIQUES.....	26

Introduction

Dans ce rapport sont données des informations sur les différentes matières plastiques identifiées dans la première partie du projet. Une fiche technique de ces plastiques, ainsi que l'historique de leur découverte, leur préparation et structure, leur mise en œuvre, leurs principales utilisations industrielles, leurs propriétés physico-chimiques et les processus de dégradation les concernant seront présentés.

Dans un second temps, un résumé des signes et des causes de dégradation des matières plastiques en général sera donné, avant de proposer un tableau résumant les caractéristiques des plastiques analysés dans ce projet, servant à leur identification.

Présentation des matières plastiques

Nitrocellulose

<u>Acronyme :</u>	nitrate de cellulose, CN ¹
<u>Classe de polymère :</u>	Cellulosiques ²
<u>Famille :</u>	Thermoplastique ³
<u>Principaux noms commerciaux :</u>	Celluloid ^{®4} ; Ivoire français ; Parkesine [®] ; Xylonite [®] ; Zylonite [®] ; Pasbosene ^{®5} . Cellidor [®] , Cellit [®] , Tenite ^{®6} .

Historique de la découverte :

En 1845, Schönbein découvre le caractère explosif de la cellulose estérifiée par l'acide nitrique. Dans les années 1850, Alexander Parkes observa qu'après évaporation du solvant les résidus du collodion utilisé en photographie produisaient une substance dure, cornée, caoutchouteuse et imperméable. En 1856, il breveta le procédé. Il appela cette matière la Parkésine et fut récompensé par une médaille de bronze à l'exposition internationale de Londres en 1862. L'entreprise « Parkesine Co, Ltd » fut fondée en 1866, mais fit faillite deux ans plus tard.

En 1867, un collaborateur de Parkes, Daniel Spill fonda la « Xylonite Company » pour produire le même matériau, mais, elle aussi fit faillite en 1874.

En 1865, John Wesley Hyatt fonda aux Etats-Unis une manufacture (Celluloid Manufacturing Company) pour produire des boules de billard en nitrate de cellulose et déposa la marque en 1869⁷.

Préparation et structure :

Polycondensation : estérification de la cellulose par l'acide nitrique

¹ Trotignon, 1996, p.93.

² Trotignon, 1996, p.93.

³ Braun, 1978, p.19.

⁴ Trotignon, 1996, p.93.

⁵ Rémillard, 2006, p.13.

⁶ Braun, 1978, p.19.

⁷ Brydson, 1999, p.3-4.

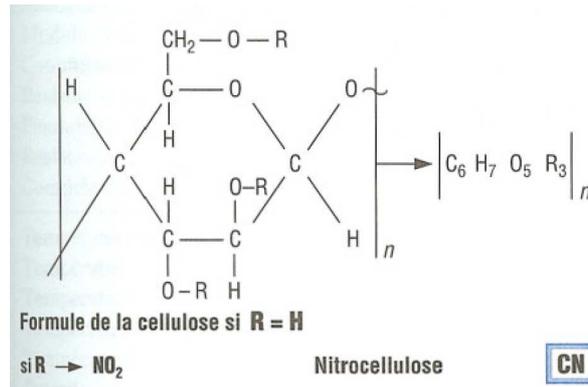


Fig 1 : Structure du nitrate de cellulose⁸

Il est possible de varier les degrés d'estérification en fonction du nombre de groupes hydroxyles substitués par les groupes nitrates. Le pourcentage d'azote varie en accroissant le caractère explosif selon le tableau suivant.

Mononitrate de cellulose : 6,76% d'azote

Dinitrate de cellulose : entre 10,7 et 13,5% d'azote

Trinitrate de cellulose : 14,14% d'azote⁹

Mise en œuvre :

Injection, moulage par rotation, coulée, thermoformage, revêtement et extrusion¹⁰.

Principales utilisations industrielles :

Dinitrate de cellulose : Manches de couteaux ; Balles de ping-pong ; Pellicules photographiques ; Eléments de bicyclette (couvercle de pompe, garde-boue) ; Jouets.¹¹

Trinitrate de cellulose : explosifs.

Propriétés physico-chimiques :

Propriétés physiques : polymère amorphe ; Indice de réfraction : 1,5.

Propriétés mécaniques : bonne résistance aux chocs.

Propriétés chimiques : résistance à l'eau, pure ou salée, aux alcools, essences, huiles, graisses, fuels ; Solubles dans l'acétone, l'acide acétique ; Doivent être stabilisés UV.

Propriétés électriques : peu électrostatiques.

Propriétés thermiques : retrait au moulage faible (0,4 à 0,6 %) ; Bonne stabilité dimensionnelle ; Résistance à la température jusqu'à 100°C ; Facilement inflammable.

Propriétés dimensionnelles : bonne stabilité.¹²

Altéré par les acides et les bases.¹³

Processus de dégradation :

Signes de dégradation : fissuration, craquellement, fragilisation, émiettement, efflorescence, odeur de naphthaline et d'acide, décoloration¹⁴.

⁸ Trotignon, 1996, p.93.

⁹ Brydson, 1999, p.616.

¹⁰ Trotignon, 1996, p.93.

¹¹ Brydson, 1999, p. 621.

¹² Trotignon, 1996, p.93.

¹³ Brydson, 1999, p.619.

¹⁴ Quye et Keneghan, 1999, p.121.

Dégradation thermique par dégagement d'oxydes d'azote gazeux accélérés par les rayons UV.¹⁵

Dégradation oxydante rapide par formation d'acides nitriques et nitreux en présence d'eau et d'oxygène.¹⁶

Photodégradation par dégagement d'acide sulfurique inclus dans le processus de fabrication ou par migration du plastifiant (camphre, phthalate).¹⁷

Dégradation majoritaire par dismutation sous irradiation ionisante.¹⁸

¹⁵ Derrick et al., 1993, p.170.

¹⁶ Derrick et al., 1993, p.170.

¹⁷ Derrick et al., 1993, p.170.

¹⁸ Mercier et Maréchal, 1996, p.431.

Polyméthacrylate de méthyle

<u>Acronyme :</u>	PMMA ¹⁹
<u>Classe de polymère :</u>	Polyacryliques ²⁰
<u>Famille :</u>	Thermoplastique ²¹
<u>Principaux noms commerciaux :</u>	Altulor (Altuglas [®] , Altulite [®]), BASF (Lucryl [®] , Terluc [®]), ICI (Diakon [®] , Asterite [®]), Röhm-Hüls (Plexiglas [®] , Plexalloy [®] , Cyrolite [®]) ²² . Degalan [®] , Diakon [®] , Perspex [®] , Resarit [®] , Lucite [®] ²³ .

Historique de la découverte :

L'acrylate de méthyle, d'éthyle et d'allyle furent préparés pour la première fois par Caspary and Tollens en 1873. En 1880, Kahlbaum notifia la polymérisation de l'acrylate de méthyle et dans le même temps, Fittig découvra que l'acide méthacrylique pouvait être polymérisé.

Otto Röhm consacra en 1901 son doctorat aux polymères acryliques et en 1927, Röhm and Hass commencèrent la production de polyacrylate de méthyle à Darmstadt en Allemagne sous les noms d'Acryloid et de Plexigum.

Autour de l'année 1930, R. Hill en Grande Bretagne et W. Bauer en Allemagne préparèrent indépendamment du polyméthacrylate de méthyle et découvrirent un matériau rigide, transparent et potentiellement utilisable pour l'industrie aéronautique.

En 1932, J. W. C. Crawford découvrit un nouveau mode de production, plus économique et plus facilement accessible. Ce procédé se répandit dans le monde entier pendant la seconde guerre mondiale pour réaliser des verrières pour l'aviation.

A partir de 1946, l'addition de fibres polyacrylonitriles dans le polyméthacrylate de méthyle permit la réalisation de caoutchoucs acryliques²⁴.

Préparation et structure :

Polymérisation en suspension ou en coulée²⁵

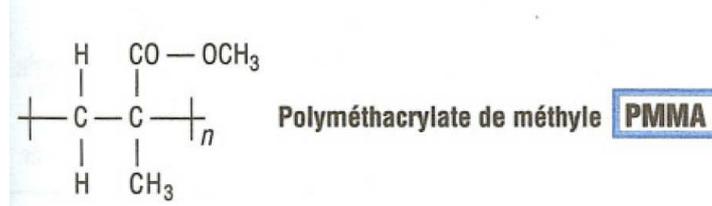


Fig 2 : Structure du polyméthacrylate de méthyle²⁶

Mise en œuvre :

Coulée, injection, extrusion, thermoformage et usinage.²⁷

¹⁹ Trotignon, 1996, p.71.

²⁰ Trotignon, 1996, p.71.

²¹ Braun, 1978, p.16.

²² Trotignon, 1996, p.73.

²³ Braun, 1978, p.16.

²⁴ Brydson, 1999, p. 398-399.

²⁵ Trotignon, 1996, p.71.

²⁶ Trotignon, 1996, p.71.

²⁷ Trotignon, 1996, p.73.

Principales utilisations industrielles :

Fabrication d'optiques ; vitres, vitrines ; pièces injectées (phares, catadioptrés) ; appareils de dessin, cadrans téléphoniques, lentilles d'appareils photo, meubles modernes²⁸.

Propriétés physico-chimiques :

Propriétés physiques : polymère amorphe aux propriétés optiques exceptionnelles : 92% de transmission lumineuse dans le spectre visible ; angle de réflexion total de 41 à 42° ; indice de réfraction de 1,491.

Propriétés mécaniques : température de transition vitreuse de 110 à 135°C, donc dur, rigide et cassant avec faible allongement à température ambiante ; hygroscopique.

Propriétés chimiques : agressé par les alcools et essences ; résiste jusqu'à 60°C aux acides organiques et minéraux et aux bases ; résistance au vieillissement lumière très bonne.

Propriétés électriques : électrostatique (attire la poussière).

Propriétés thermiques : combustible et brûle sans fumée excessive.

Propriétés dimensionnelles : reprise d'humidité lente, peut présenter des variations dimensionnelles importantes²⁹.

Processus de dégradation :

Signes de dégradation : fissuration, craquellement, décoloration³⁰.

Réticulation due aux UV³¹.

²⁸ Trotignon, 1996, p.71, 74.

²⁹ Trotignon, 1996, p.71-73.

³⁰ Quye et Keneghan, 1999, p.121.

³¹ Horie, 1996, p.103.

Polystyrène

<u>Acronyme :</u>	PS ³²
<u>Classe de polymère :</u>	Styréniques ³³
<u>Famille :</u>	Thermoplastique ³⁴
<u>Principaux noms commerciaux :</u>	ATOchem (Lacqrène [®]), Bayer A.G. (Novodur [®]), BASF (Polystyrol [®] , Luran [®] , Terluran [®]), Dow Plastics (Styron [®]), DSM (Stapron [®] , Ronfalin [®]), GE Plastics (Cyclac [®] , Ugi-kral [®]), Hüls (Vestyron [®] , Vestypor [®]) ³⁵ . Afcolène [®] , Cariflex [®] , Gedex [®] , Hostyren [®] , Lustrex [®] . ³⁶
<u>Symbole :</u>	

Historique de la découverte :

En 1930, BASF, un département d'IG Farben, installa un équipement pour produire 100 tonnes de polystyrène par an et en 1933, les premiers articles moulés par injection furent produits. Ainsi fut mis au point, avant la guerre, un matériau aux excellentes propriétés électriques isolantes. En 1942, le gouvernement américain lança un grand programme pour la fabrication d'un caoutchouc réalisé à partir de butadiène et de styrène (GR-S : Government Rubber-Styrene). Ayant acquis beaucoup d'expérience pendant la guerre, les manufactures produisirent du polystyrène comme thermoplastique bon-marché. L'industrie de ce polymère se développa alors rapidement avec entre autre, le HIPS (hight-impact polystyrène) et l'ABS (acrylobutadiène styrène)³⁷.

Préparation et structure :

Polymérisation par polyaddition du styrène obtenu par alkylation du benzène par l'éthylène et déshydrogénation de l'éthylbenzène³⁸.



Polystyrène **PS**

Fig 8 : Structure du polystyrène³⁹

Mise en œuvre :

Injection, extrusion et thermoformage⁴⁰.

³² Trotignon, 1996, p.66.

³³ Trotignon, 1996, p.66.

³⁴ Braun, 1978, p.16.

³⁵ Trotignon, 1996, p.69.

³⁶ Braun, 1978, p.16.

³⁷ Brydson, 1999, p.425-426.

³⁸ Trotignon, 1996, p.66.

³⁹ Trotignon, 1996, p.66.

⁴⁰ Trotignon, 1996, p.67-68.

Principales utilisations industrielles :

PS cristal : Emballages, pots de yaourt, présentoirs thermoformés, armoires de toilette, diffuseurs optiques, jouets, cassettes audio, brosses à dents, articles médicaux.

PS allégé : talons de chaussure, pinces à linge.

PS choc (SB) : ameublement, armoires de toilette, contre-porte de réfrigérateur ou de congélateur, rasoirs jetables, cintres.

PS expansé : Emballage « sur mesure » antichoc, boîte à œufs, emballage d'objets fragiles, appareils photos. Panneau isolant pour bâtiment⁴¹.

Propriétés physico-chimiques :

Propriétés physiques : amorphe donc transparent (SB opaque), absorbe peu d'eau, perméabilité élevée, peut convenir pour l'optique, indice de réfraction de 1,591.

Propriétés mécaniques : température de transition vitreuse de 90 à 100°C, propriétés variant peu de -40 à 70°C, dur, cassant, fragile, rigide.

Propriétés électriques : non polaires donc excellentes propriétés isolantes (de 50 à 10⁶ Hz), électrostatiques.

Propriétés thermiques : combustible, température de décomposition de 280 à 320°C, produit des fumées noires et denses et coule en gouttelettes.

Propriétés dimensionnelles : excellente stabilité, faible retrait au moulage.

Propriétés chimiques : résistent bien aux acides dilués, aux solutions salines aqueuses et aux bases, les acides très oxydant l'attaquent⁴².

Processus de dégradation :

Signes de dégradation : fendillement, craquellement⁴³.

Oxydation photolitique causant un jaunissement⁴⁴.

⁴¹ Trotignon, 1996, p.70.

⁴² Trotignon, 1996, p.66-67.

⁴³ Quye et Keneghan, 1999, p.121.

⁴⁴ Horie, 1996, p.114.

Acrylobutadiène styrène

<u>Acronyme :</u>	ABS ⁴⁵
<u>Classe de polymère :</u>	Styréniques ⁴⁶
<u>Famille :</u>	Thermoplastique ⁴⁷
<u>Principaux noms commerciaux :</u>	ATOchem (Lacqrene [®]), Bayer A.G. (Novodur [®]), BASF (Polystyrol [®] , Luran [®] , Terluran [®]), Dow Plastics (Styron [®]), DSM (Stapron [®] , Ronfalin [®]), GE Plastics (Cycolac [®] , Ugikral [®]), Hüls (Vestyron [®] , Vestypor [®]) ⁴⁸ . Lustran [®] , Ugikral [®] , Urtal [®] ⁴⁹ .

Historique de la découverte :

Voir l'article sur le polystyrène.

Préparation et structure :

Dispersion d'une phase élastomérique greffé (butadiène) dans une phase styrénique (SAN)⁵⁰.

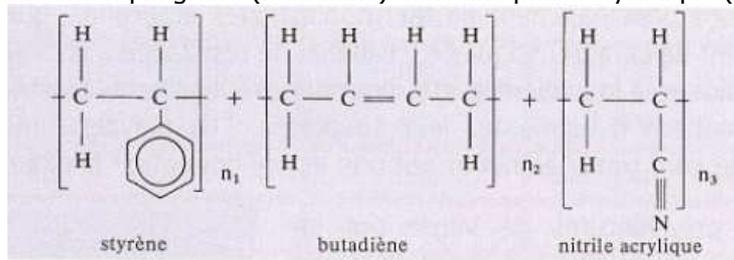


Fig 3 : Structure de l'acrylobutadiène styrène⁵¹

Mise en œuvre :

Injection, extrusion et thermoformage⁵².

Principales utilisations industrielles :

Capotage d'électro-ménager ; meubles ou sièges « design » ; coques de bateaux ; planches à voiles ; pièces automobiles ; coques de sièges de voiture, boîtier ordinateur⁵³.

Propriétés physico-chimiques :

Propriétés physiques : polymère amorphe opaque du fait de ses deux phases.

Propriétés mécaniques : température de transition vitreuse de 90 à 100°C ; bonne résistance aux chocs (entre 40 et 80°C), surface dure et résistante aux rayures.

⁴⁵ Trotignon, 1996, p.66.

⁴⁶ Trotignon, 1996, p.66.

⁴⁷ Braun, 1978, p.16.

⁴⁸ Trotignon, 1996, p.69.

⁴⁹ Braun, 1978, p.16.

⁵⁰ Trotignon, 1996, p.66.

⁵¹ Catalogue Semadeni[®], 2006, p.390.

⁵² Trotignon, 1996, p.67-68.

⁵³ Trotignon, 1996, p.70.

Propriétés chimiques : bonne résistance aux hydrocarbures, huiles et graisses ; isolant électrique ; très électrostatique ; bonne résistance aux acides dilués, aux solutions salines aqueuses et aux bases ; qualités alimentaires.

Propriétés thermiques : combustible avec des fumées noires et coule sous forme de gouttelettes.

Propriétés dimensionnelles : bonne stabilité dimensionnelle⁵⁴.

Processus de dégradation :

Signes de dégradation : fendillement, craquellement⁵⁵.

⁵⁴ Trotignon, 1996, p.66-70.

⁵⁵ Quye et Keneghan, 1999, p.121.

Résine urée formaldéhyde

Acronyme :	UF ⁵⁶
Classe de polymère :	Aminoplastes ⁵⁷
Famille :	Thermodurcissable ⁵⁸
Principaux noms commerciaux :	

Historique de la découverte :

En 1859, Butlerov décrit des polymères au formaldéhyde pendant qu'Adolf Bayer notait que les phénols réagissaient avec les aldéhydes pour produire des substances résineuses. En 1899, Arthur Smith déposa un brevet pour remplacer l'ébonite comme isolant électrique par une résine formaldéhyde. Pendant la décennie suivante, Leo Hendrik Baekeland découvrit des techniques pour contrôler et modifier la réaction. Il déposa un brevet en 1907 et créa la General Bakelite Company en 1910 aux Etats-Unis.

En 1918, Hans John prépara une résine en faisant réagir de l'urée avec du formaldéhyde. Pollak et Ripper essayèrent de produire un verre organique pendant la période 1920-1924.

En 1927, un plastifiant à base de celluloïd fut introduit. Pendant la décennie suivante, il fut beaucoup utilisé en moulage par injection et perdit sa première place dans les années 1950⁵⁹.

Préparation et structure :

Polycondensation entre l'urée et le formaldéhyde en présence de catalyseur⁶⁰.

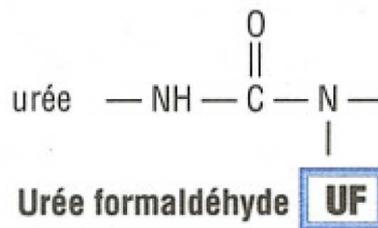


Fig 4 : Structure de la résine urée formaldéhyde⁶¹

Mise en œuvre :

Poudre à mouler, stratifiés, vernis, colles, mousses rigides

Principales utilisations industrielles :

Colles pour contreplaqués, vernis, mousses, pièces moulées, capots, socles, queues de casseroles⁶².

Propriétés physico-chimiques :

Bonnes propriétés mécaniques : exceptionnelle dureté, bonne résistance à l'abrasion

Propriétés chimiques : bonne résistance aux solvants organiques ; bonne tenue aux UV.

⁵⁶ Trotignon, 1996, p.134.

⁵⁷ Trotignon, 1996, p.134.

⁵⁸ Braun, 1978, p.21.

⁵⁹ Brydson, 1999, p.5.

⁶⁰ Trotignon, 1996, p.134.

⁶¹ Trotignon, 1996, p.134.

⁶² Trotignon, 1996, p.136.

Propriétés électriques : bonnes, mais perte diélectrique importante causant un échauffement du matériau sous haute fréquence.

Propriétés thermiques : bonne résistance à la chaleur ; bonne résistance au feu lorsque l'amiante est utilisée comme charge.

Propriétés dimensionnelles : reprise d'eau et retrait de moulage nécessitant un recuit.⁶³

Processus de dégradation :

Signes de dégradation : décoloration⁶⁴.

⁶³ Trotignon, 1996, p.134-135.

⁶⁴ Quye et Keneghan, 1999, p.121.

Polyéthylène

<u>Acronyme :</u>	PE ⁶⁵
<u>Classe de polymère :</u>	Polyoléfines ⁶⁶
<u>Famille :</u>	Thermoplastique ⁶⁷
<u>Principaux noms commerciaux :</u>	Lactène [®] , Hostalen [®] , Lupolen [®] , Lucalen [®] , Dowlex [®] , Attane [®] , Engage [®] , Affinity [®] ⁶⁸ , Alkathene [®] , Baylon [®] , Eltex [®] , Lotrène [®] , Marlex [®] , Vestolen A [®] ⁶⁹ .
<u>Symboles :</u>	 HDPE LDPE

Historique de la découverte :

En 1898, von Pechmann produit une substance blanche à partir d'une solution étherée de diazométhane par une réaction de condensation. En 1900, Bamberger et Tschirner analysent un produit semblable, découvrent la formule $(CH_2)_n$ et l'appellent « polyméthylène ». Une autre méthode de condensation fut expérimentée et notifiée par Carothers et ses collègues en 1930.

Le polyéthylène fut commercialisé en mars 1933. Le brevet fut déposé par ICI en février 1936 et accepté en septembre 1937.

Jusqu'au milieu des années 1950, le polyéthylène fut produit selon la méthode sous haute pression décrite dans le brevet déposé en 1936.

Ensuite, à partir de 1954, deux nouveaux procédés furent mis au point : le processus Philips et le processus Ziegler (à basses température et pression). On l'appela polyéthylène à haute densité (HDPE) tandis que l'ancien s'appelait polyéthylène à basse densité (LDPE).

A la fin des années 1970, un polyéthylène aux propriétés intermédiaires fut mis au point : le polyéthylène à basse densité linéaire (LLDPE). Ce polymère fut rapidement accepté par l'industrie, particulièrement dans la réalisation de feuilles de plastic.

En 1985, l'Union Carbide mis au point un polyéthylène à très basse densité (VLDPE).

Dans les années 1990, beaucoup de recherches ont été menées pour produire des polyéthylènes basés sur une « metallocene catalysis method ».

Au milieu des années 1990, le polyéthylène était le polymère le plus produit (40% HDPE, 36% LDPE et 24% LLDPE) ⁷⁰.

Préparation et structure :

Polymérisation par polyaddition de l'éthylène gazeux⁷¹

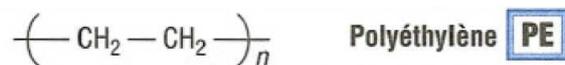


Fig 5 : Structure du polyéthylène⁷²

⁶⁵ Trotignon, 1996, p.53.

⁶⁶ Trotignon, 1996, p.53.

⁶⁷ Braun, 1978, p.15.

⁶⁸ Trotignon, 1996, p.56.

⁶⁹ Braun, 1978, p.15

⁷⁰ Brydson, 1999, p.205-207.

⁷¹ Trotignon, 1996, p.53.

⁷² Trotignon, 1996, p.53.

Mise en œuvre :

Extrusion, enduction et moulage⁷³.

Principales utilisations industrielles :

PEbd : Films (agricoles, sachetterie, emballages pour palettes) ; Récipients ménagers ou industriels (cuvettes, pots, bouteilles) ; Tuyaux souples ; Isolants de cables électriques ; Jouets ; coques de bateau ou de planche à voile ;

PEhd : Corps creux pour embouteillages rigides (bouteilles, flacons, bidons de lait, récipients pour lessive, détergents) ; Grands récipients (fosses sceptiques, fûts) ; Films d'emballage ; Objets injectés (palettes de stockage, signalisation urbaine) ;

PE UHMW : Implants chirurgicaux ; engrenages ; vis ; coussinets ; pompes ; robinets ; vannes.⁷⁴

Propriétés physico-chimiques :

Propriétés physiques : densité de 0,910 à 0,960, opaque en forte épaisseur, pas totalement imperméables à l'eau, l'air et les hydrocarbures.

Propriétés mécaniques (dépendent de la masse molaire) : phase amorphe caoutchoutique, sensible au fluage, souple, sensibles à l'orientation des macromolécules, sensibles aux chocs, bonnes propriétés de frottement.

Propriétés chimiques : bonnes propriétés chimiques, insolubles sous 60°C, ne sont pas attaqués par les acides, les bases ni les sels, insolubles dans l'eau, hydrophobes, sensibles à la fissuration en présence de savons, détergents, alcools, sensibles à l'action des UV.

Propriétés électriques : excellents isolants, électrostatiques.

Propriétés thermiques : brûlent avec une flamme bleutée et « gouttent », le PEhd supporte une température de 110 à 120°C qui décroît avec la charge.

Propriétés dimensionnelles : stabilité hormis le retrait au moulage⁷⁵.

Processus de dégradation :

Photo-oxydation, déformation, réticulation, fragilisation, décoloration⁷⁶.

⁷³ Trotignon, 1996, p.56-57.

⁷⁴ Trotignon, 1996, p.58.

⁷⁵ Trotignon, 1996, p.54-56.

⁷⁶ Horie, 1996, p.87

Polychlorure de vinyle

<u>Acronyme :</u>	PVC ⁷⁷
<u>Classe de polymère :</u>	Polychlorures de vinyle ⁷⁸
<u>Famille :</u>	Thermoplastique ⁷⁹
<u>Principaux noms commerciaux :</u>	Elf-ATOchem (Lacovbyl [®] , Lucalov [®]) ; Hüls (Vestolit [®]) ; BASF (Vinidur [®] , Vinoflex [®]) ; DSM (Uramul [®]) ; Enichem (Ravemul [®] , Vinavil [®]) ; Dupont de Nemours (Elvanol [®]) ; Wacker chemie (Vinnapas [®] , Bioloform [®] , Polyviol [®] , Vinnolit [®] , Vinnol [®]) ; Solvay (Solvic [®] , Benvic [®]) ; Shell chimie ⁸⁰ . Hostalit [®] , Artevyl [®] , Ekavyl [®] ⁸¹ .
<u>Symbole :</u>	

Historique de la découverte :

La première mention de la préparation du monomère est rapportée par Regnault en 1835. La méthode utilisée était de traiter le dichloroéthylène avec une solution alcoolisée d'hydroxyde de potassium.

En 1872 on produit un bromure de vinyle en faisant réagir de l'acétylène avec du bromure d'hydrogène. La réaction analogue avec du chlorure d'hydrogène fut découverte en 1912 par F. Klatter.

Baumann mentionna en 1872 la polymérisation du chlorure de vinyle et du bromure de vinyle en tubes scellés. D'autres travaux sur cette polymérisation sont rapportés par Ostromislensky à Moscou en 1912.

Carbide and Carbon Chemical Corporation, Du Pont et IG Farben déposèrent des brevets en 1928 qui dénotent l'intérêt pour le polychlorure de vinyle.

Les Etats-Unis et l'Allemagne commencèrent à produire un PVC plastifié avant la seconde guerre mondiale. La Grande Bretagne continua en 1942 (ICI) et 1943 (Distillers Company).

Après la guerre, l'Europe essaya de produire un PVC non-plastifié et c'est la Grande Bretagne qui le mit au point dans les années 1960, notamment pour l'industrie du disque.

Au début des années 1970, la majorité des pays produit du PVC en compétition avec le polyéthylène. Cependant, un certain nombre de décès, survenus parmi les ouvriers travaillant à la polymérisation du PVC, ralentit nettement la production⁸².

Préparation et structure :

La polymérisation par polyaddition s'obtient en émulsion, en suspension ou en masse⁸³.

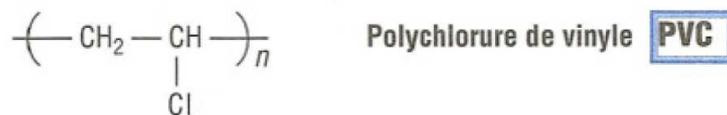


Fig 6 : Structure du polychlorure de vinyle⁸⁴

⁷⁷ Trotignon, 1996, p.60.

⁷⁸ Trotignon, 1996, p.60.

⁷⁹ Braun, 1978, p.17.

⁸⁰ Trotignon, 1996, p.63.

⁸¹ Braun, 1978, p.17.

⁸² Brydson, 1999, p.311-312.

⁸³ Trotignon, 1996, p.60.

⁸⁴ Trotignon, 1996, p.60.

Mise en œuvre :

Calandrage, extrusion, enduction, procédé au trempé, coulée, rotomoulage, expansion, injection et thermoformage⁸⁵.

Principales utilisations industrielles :

PVC rigide : Tuyauterie (alimentation en eau, évacuation d'eau, drainage, gouttières) ; plinthes, barrières d'extérieur, bouteilles d'eau minérale, pots de margarine, blister de gâteaux, pour produits pharmaceutiques, cosmétiques.

PVC souple : Tuyaux eau ou gaz ; Lacets, cordes à sauter, gainages de fils ; Automobiles (baguettes de protection, profil d'étanchéité) ; Bureaux (Classeurs, chemises protection, rubans adhésifs) ; Maroquinerie (bottes)⁸⁶.

Propriétés physico-chimiques :

Propriétés physiques : polymère amorphe, masse volumique de 1,38 g/cm³, transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau.

Propriétés mécaniques : excellente rigidité, excellente résistance à l'abrasion, fragiles aux chocs à basse température (<-10°C), souple à température ambiante en cas d'addition de plastifiant.

Propriétés chimiques : résiste aux acides, bases, huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques jusqu'à 60°C, sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones, sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire.

Propriétés électriques : bonnes propriétés isolantes mais pertes électriques.

Propriétés thermiques : température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80°C, se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux, auto-extinguible.

Propriétés dimensionnelles : bonne stabilité⁸⁷.

Processus de dégradation :

Signes de dégradation : gauchissement, fragilisation, émiettement, efflorescence, suintement, odeur de « plastic », décoloration⁸⁸.

Instable à la chaleur et aux UV⁸⁹.

⁸⁵ Trotignon, 1996, p.62-63.

⁸⁶ Trotignon, 1996, p.64.

⁸⁷ Trotignon, 1996, p.61-62.

⁸⁸ Quye et Keneghan, 1999, p.121.

⁸⁹ Horie, 1996, p.113.

Polyacétate de vinyle

<u>Acronyme :</u>	PVAC ⁹⁰
<u>Classe de polymère :</u>	Polyacétate de vinyle ⁹¹
<u>Famille :</u>	Thermoplastique ⁹²
<u>Principaux noms commerciaux :</u>	Elvacet [®] , Gelva [®] , Mowilith [®] , Vinnapas [®] , Vinyllite [®] ⁹³ .

Historique de la découverte :

L'acétate de vinyle fut originellement préparé industriellement par la réaction de l'acétylène avec l'acide acétique ou l'oxydation de l'éthylène.

En 1953, la Celanese Corporation of America commença à produire de l'acétate de vinyle à partir de gaz de pétrole légers.

Depuis peu, l'acétate de vinyle est produit par l'oxydation de l'éthylène⁹⁴.

Préparation et structure :

Préparation par action de l'acide acétique sur l'acétylène⁹⁵

Méthodes de polymérisation : en masse, en solution, en suspension, en émulsion⁹⁶.

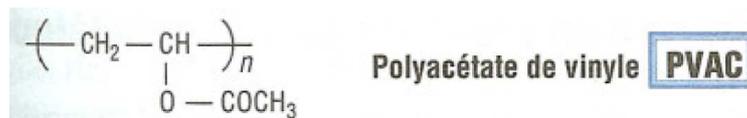


Fig 7 : Structure du polyacétate de vinyle⁹⁷

Mise en œuvre :

Peintures, vernis, agent anti-retrait⁹⁸

Principales utilisations industrielles :

Injection : Membranes, rondelles

Colles, enduits⁹⁹

Propriétés physico-chimiques :

Propriétés physiques : poudre transparente et incolore, masse volumique de 1,18 à 1,19 g/cm³.

Propriétés mécaniques : souple et élastique, adhérent.

Propriétés chimiques : excellente stabilité à la lumière.

⁹⁰ Trotignon, 1996, p.65.

⁹¹ Trotignon, 1996, p.65.

⁹² Braun, 1978, p.20.

⁹³ Braun, 1978, p.20.

⁹⁴ Brydson, 1999, p.386-387.

⁹⁵ Trotignon, 1996, p.65.

⁹⁶ Horie, 1996, p.92.

⁹⁷ Trotignon, 1996, p.65.

⁹⁸ Trotignon, 1996, p.65.

⁹⁹ Trotignon, 1996, p.65.

Propriétés thermiques : selon de degré de polymérisation, polymères à bas point de fusion (65°C) ou très stables (200°C)¹⁰⁰.

Processus de dégradation :

Oxydation¹⁰¹.

¹⁰⁰ Trotignon, 1996, p.65.

¹⁰¹ Horie, 1996, p.92.

Caséine formaldéhyde

Acronyme :	CS ¹⁰²
Classe de polymère :	
Famille :	Thermoplastique ¹⁰³
Principaux noms commerciaux :	Galalite [®] ¹⁰⁴

Historique de la découverte :

Matière plastique naturelle d'origine protéique tirée de substances organiques telles que le lait et la corne. Elle a été obtenue en 1897 par Adolph Spitteler et W. Kirsche à partir du lactosérum et du formaldéhyde, à travers l'action d'un enzyme.

Le brevet fut déposé en Bavière, puis étendu aux Etats-Unis, à la Grande-Bretagne et à l'Italie. Connue sous le nom commercial de Galalith (Galalite en Italie et Erinoid au Royaume Uni), cette matière se présentait sous un aspect semblable tantôt à celui du Celluloïd et tantôt à celui de l'ivoire ou de la corne artificielle.

Le premier établissement industriel fut construit en Grande Bretagne en 1913. En 1930, la production mondiale avait déjà atteint 10.000 tonnes¹⁰⁵.

Préparation et structure :

Polypeptide de l'albumine du lait, réticulée par du formaldéhyde¹⁰⁶.

Principales utilisations industrielles :

La caséine formaldéhyde servait surtout à produire des boutons, des broches, des porte-cigarettes, des stylos, des manches de parapluie, des meubles radio¹⁰⁷.

Processus de dégradation :

Signes de dégradation : fendillement, craquellement¹⁰⁸.

Réticulation la rendant insoluble¹⁰⁹.

¹⁰² Braun, 1978, p.20.

¹⁰³ Braun, 1978, p.20.

¹⁰⁴ Braun, 1978, p.20.

¹⁰⁵ <http://museo.cannon.com/museonew/france/fplasti.htm#6>

¹⁰⁶ Braun, 1978, p.20.

¹⁰⁷ <http://museo.cannon.com/museonew/france/fplasti.htm#6>

¹⁰⁸ Quye et Keneghan, 1999, p.121.

¹⁰⁹ Horie, 1996, p.144.

Dégradation des polymères

Tous les polymères se dégradent, mais à des vitesses différentes. Lorsqu'une dégradation chimique a démarré, il est impossible d'inverser le processus¹¹⁰.

Signes de dégradation

1- Apparents :

Cloquage :

Apparition de petites bulles aux endroits fragilisés physiquement ou chimiquement¹¹¹.

Efflorescence :

Les additifs (plastifiants, retardants, stabilisants) présents dans les polymères migrent à température ambiante et croissent sous forme de cristaux ou de poudre¹¹².

Fragilisation :

La fragilisation résulte d'une part de la perte du plastifiant et, d'autre part, de la rupture des liens chimiques¹¹³.

Fissuration :

Les fissures apparaissent dans les zones qui ont subi un choc ou un stress. Les polymères durs sont plus sensibles à ce processus. Les principaux polymères affectés sont : PS, PMMA, UF et CN¹¹⁴.

Craquellement :

Les craquellements microscopiques apparaissent, en surface ou en profondeur, lorsque les polymères sont soudés, collés ou nettoyés avec des solvants incompatibles ou lorsque le plastifiant a migré. Les principaux polymères affectés sont : CN, PMMA et CS¹¹⁵.

Emiettement :

Les mousses ou caoutchoucs exposés à l'oxygène ou à l'ozone s'émiettent par rupture chimique des longues chaînes¹¹⁶.

Délaminage :

Lorsque les objets sont faits de plusieurs couches collées de polymères, ces dernières se décollent¹¹⁷.

¹¹⁰ Quye et Keneghan, 1999, p.111.

¹¹¹ Quye et Keneghan, 1999, p.112.

¹¹² Quye et Keneghan, 1999, p.113.

¹¹³ Quye et Keneghan, 1999, p.113.

¹¹⁴ Quye et Keneghan, 1999, p.113.

¹¹⁵ Quye et Keneghan, 1999, p.114.

¹¹⁶ Quye et Keneghan, 1999, p.115.

Décoloration :

Les vapeurs acides ou basiques produites par la dégradation des polymères ou présentes dans l'air ambiant provoquent des changements de couleurs ou une décoloration. La radiation ultraviolette de la lumière provoque des changements chimiques qui produisent un jaunissement des polymères. Les oxydes nitreux produisent une coloration brune. Attention, la fissuration d'un polymère transparent le rend opaque et donne l'impression qu'il a changé de couleur. Les principaux polymères affectés sont : PVC et CN¹¹⁸.

Effilochage :

Les fibres synthétiques s'effilochent lorsque les chaînes de polymères se raccourcissent¹¹⁹.

Gauchissement :

Lorsque les polymères perdent leur plastifiant, que les chaînes chimiques se rompent ou que l'objet est exposé à la chaleur ou subit une pression, des distorsions apparaissent, accompagnées de suintement qui peuvent conduire à une fissuration. Les principaux polymères affectés sont : CN, PVC, PS et PE ¹²⁰.

Suintement :

La migration du plastifiant (phthalate) conduit à la présence de liquide sur la surface du polymère. On l'appelle aussi lixiviation. Les principaux polymères affectés sont : PVC et CN. Le liquide peut être coloré s'il contient de la corrosion métallique¹²¹.

Odeurs :

De naphthaline : Le plastifiant (camphre) utilisé dans le NC produit cette odeur en se sublimant à température ambiante. Cette odeur n'indique pas toujours une dégradation.

Piquante et acide : acide nitrique ou chlorhydrique présent dans CN et PVC respectivement.

Douce et « plastique » : le plastifiant phthalate dans le PVC¹²².

2- Signes de l'environnement :

Corrosion métallique :

Les émanations acides de certains polymères provoquent des corrosions métalliques. La couleur peut indiquer le démarrage de la dégradation des polymères et le type de métal : brun-rouge (Fe), blanc (Pb) et vert (Cu et Ni)¹²³.

Dégradation des papiers, tissus et cartons :

Ces mêmes émanations acides peuvent provoquer la dégradation des papiers tissus et cartons en attaquant la cellulose¹²⁴.

¹¹⁷ Quye et Keneghan, 1999, p.116.

¹¹⁸ Quye et Keneghan, 1999, p.117.

¹¹⁹ Quye et Keneghan, 1999, p.118.

¹²⁰ Quye et Keneghan, 1999, p.118.

¹²¹ Quye et Keneghan, 1999, p.119.

¹²² Quye et Keneghan, 1999, p.120.

¹²³ Quye et Keneghan, 1999, p.120.

¹²⁴ Quye et Keneghan, 1999, p.120.

Combustion :

Le CN peut s'enflammer à température ambiante¹²⁵.

Causes de dégradation

A température ambiante, tous les polymères se dégradent chimiquement sous l'influence des radiations UV, de l'oxygène et de la présence d'humidité¹²⁶.

Rupture chimique :

La rupture chimique apparaît lorsque la structure chimique de la mère est modifiée et est souvent accompagnée de rejet de petites molécules d'eau ou d'acide. Ces acides formés encouragent la dégradation du polymère ainsi que la vitesse du processus¹²⁷.

Rupture des chaînes :

La rupture des chaînes est produite par l'énergie de la chaleur ou des radiations UV de la lumière. La création de chaînes plus courtes fragilise le polymère et ce dernier se délite en miettes¹²⁸.

Réticulation :

Ce processus se déclenche lorsque de fortes radiations UV sont absorbées par le polymère. Les courtes chaînes sont assemblées par des ponts chimiques. Le polymère devient plus dur mais aussi plus cassant. Les variations de température causent des dégradations physiques (fissurations, craquements) qui accentuent ce processus. Les conditions environnementales créent une modification des couleurs tandis que la migration des additifs accentue la fragilisation et l'efflorescence¹²⁹.

¹²⁵ Quye et Keneghan, 1999, p.120.

¹²⁶ Quye et Keneghan, 1999, p.122.

¹²⁷ Quye et Keneghan, 1999, p.122.

¹²⁸ Quye et Keneghan, 1999, p.124.

¹²⁹ Quye et Keneghan, 1999, p.125.

Identification des polymères

Propriétés physiques – essais de pyrolyse – essais de solubilité

Polymères	Densité	Aspect habituel				Comportement élastique		Echantillon chauffé lentement en tube à essai	Réaction des vapeurs dégagées	Inflammation au moyen d'une flamme peu vigoureuse	Odeur des vapeurs émises lors du chauffage en tube à pyrolyse ou après inflammation suivie d'une extinction	Solubilité à froid dans les solvants										
		Films transparents de faible épaisseur	Transparent, clair	Translucide à opaque	Généralement chargé	Caoutchoutique	Souple, résilient					Rigide	f = fusion d = décomposition	al = alcalin n = neutre ac = acide AC = fortement acide	Essence	Benzène	Chlorure de méthylène	Ether éthylique	Acétone	Acétate d'éthyle	Alcool éthylique	Eau
	g/cm ³																					
CN	1,35 1,40	+	+					+	+	d = réaction violente	AC	III	Flamme brillante et violente Vapeurs brunes	Oxydes d'azote Odeur de camphre	i	i	i	g	s	s	i	i
PMMA	1,18	+							+	Ramollit, d, s'évapore et crépite Faible résidu	n	II	Brûle avec crépitement en goutant Flamme brillante	Odeur fruitée caractéristique	i	s	s	i	s	s	i	i
PS	1,05	+	+						+	f et s'évapore	n	II	Flamme vacillante, jaune-éclatante, très fuligineuse	Odeur caractéristique de gaz de ville	g	s	s	s	s	s	i	i
ABS	1,06			+				+	+	d, vire au noir	n (ac)	II	Flamme vacillante, jaune-éclatante, très fuligineuse	Comme PS + odeur de cannelle	g	s	s	s	s	s	g	i
UF	1,50				+				+	d, avec craquements, fonce, s'expande	al	0\I	Très difficile à enflammer Flamme légèrement jaune, le matériau charbonne avec une bordure blanche	Odeur d'ammoniac, de poisson pourri (particulièrement en présence de thiourée) de formaldéhyde	i	i	i	i	i	i	i	s
PE	0,92 0,97	+		+					+	Devient transparent f, d : les vapeurs sont à peine visibles	n	II	Flamme jaune à cœur bleu ; formation de gouttelettes enflammées	Légère odeur de paraffine	i	g	i	i	i	i	i	i
PVC	1,39	+	+						+	Ramollit, se décompose et prend une coloration brun-noir	AC	I	Flamme jaune fuligineuse, à bord intérieur légèrement vert	Acide chlorhydrique et odeur de brûlé	i	i	g	i	i	i	i	i
PVAC	1,18	Dispersion						+	+	f, vire au brun, s'évapore	ac	II	Flamme brillante fuligineuse	Odeur d'acide acétique	i	s	s	g	s	s	s	i

Tableau inspiré de celui du Dr Hansjürgen Saechtling¹³⁰.

¹³⁰ Braun, 1978, annexe.

Bibliographie

Braun D. *Identification des matières plastiques*. Carl Hanser Verlag, München, Vienne, 1978.

Brydson, John Andrew. *Plastic materials*. First edition 1966. Butterworth-Heinemann. Oxford, 1999.

Catalogue Semadeni®, articles en matières plastiques. Ostermundigen, 2006.

Derrick, Michele et al. Deterioration of Cellulose Nitrate Sculptures made by Gabo and Pevsner, *The Conservation of Modern Materials, Proceedings of a conference Symposium '91 – Saving the Twentieth Century, Ottawa du 15 au 20 septembre 1991*.

Ezrin, Myer. *Plastic failure guide. Cause and prevention*. Hanser Publishers, Munich, Vienne, New York, 1996.

Horie, C. V. *Materials for conservation*. First edition 1987. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.

Mercier, Jean-Pierre et Maréchal, Ernest. *Traité des matériaux. 13. Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations*. 1^{ère} ed 1993. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1996.

Quye, Anita et Keneghan, Brenda. Chapter five : Degradation, *Plastics. Collecting and conserving*. NMS publishing, Edimburg, 1999, p. 111-135.

Reilly, Julie A. Celluloid objects: their chemistry and preservation. *Journal of the American Institute for Conservation*. 1991, Volume 30, Number 2, Article 3, p.145-162.

Rémillard, France. Les plastiques en garde à vue. *Continuité* n° 90. 2006, p. 10-13.

Trotignon, J.-P. et al. *Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Nathan, Paris, 1996. Les normes Afnor.

<http://museo.cannon.com/museonew/france/fmstori9.htm>

Annexe : Chronologie des matières plastiques

Source : <http://museo.cannon.com/museonew/france/fmstori9.htm> : Site du Musée Sandretto Industrie. Réalisation du Musée: [Renzo Marchelli](#), version en Français, re-edité par Max Taverna - Août 2000.

- 1839 - Charles Goodyear vulcanise le caoutchouc
- 1844 - F. Walton produit le linoléum
- 1845 - C.F. Schoenbein obtient le nitrate de cellulose, matière première pour le [Celluloïd](#)
- 1851 - Exposition à Londres de quelques articles fabriqués avec l'Ebonite, un composé obtenu par Charles Goodyear en soumettant le caoutchouc à un processus prolongé de vulcanisation avec un pourcentage élevé de soufre
- 1862 - A. Parkes présente à la Grande Exposition de Londres les premiers produits manufacturés de Parkésine, un composé de nitrate de cellulose, naphthaline et camphre
- 1868 - A partir du nitrate de cellulose et du camphre encore, John W. Hyatt obtient le [Celluloïd](#) qui ressemble beaucoup à la Parkésine
- 1870 - Le brevet du Celluloïd est déposé aux Etats-Unis
- 1872 - Les frères Hyatt construisent une machine pour la fabrication du Celluloïd
- 1878 - J.W. Hyatt fabrique ce que nous pouvons considérer comme le premier moule à injection à plusieurs empreintes
- 1879 - La première extrudeuse à vis est brevetée par M. Gray
- 1892 - Paul Troester produit une extrudeuse pour tuyaux et câbles qui améliore la machine de Gray
- 1897 - W. Kirsche et A. Spitteler font breveter la [caséine formaldéhyde](#): la Galalithe
- 1901 - W.S. Smith obtient les premières résines alkydes et glycérophtaliques
- 1909 - L.H. Baekeland annonce la découverte des résines [phénoliques](#), brevetées sous le nom de Bakélite
- 1910 - Constitution de la General Bakelite Co., transformée en 1922 et incorporée par la suite dans l'Union Carbide
- 1910 - Production en Allemagne de [l'acétate de cellulose](#)
- 1915 - Naissance à Leverkusen du premier élastomère synthétique
- 1920 - Hermann Staudinger entreprend les études théoriques sur la structure des polymères synthétiques
- 1920 - Aux Etats-Unis, Ford fabrique des éléments automobiles avec des composites à base de résines phénoliques et de renfort textile
- 1920 - Le Tchèque Hans John synthétise les [résines uréiques](#) qui se répandent à partir de 1924
- 1921 - A. Eichengruen conçoit la première machine à injecter moderne
- 1922 - H. Staudinger commence à étudier la structure des macromolécules
- 1926 - Eckert et Ziegler font breveter la première presse à injecter ayant des caractéristiques commerciales
- 1927 - Premiers brevets, puis production industrielle du [PVC](#) aux Etats-Unis et en Allemagne
- 1928 - Production commerciale des poudres à mouler [urée- formaldéhyde](#)
- 1930 - Développement industriel du styrène et du [polystyrène](#)
- 1932 - Introduction de la vis de préplastification dans les presses à injecter
- 1934 - Dans les laboratoires de ICI, l'on obtient le [polyméthylméthacrylate](#) qui sera commercialisé en 1936
- 1934 - French Oil Machine construit une presse à compression de 1500 tonnes
- 1935 - Première machine de soufflage de corps creux en matière plastique
- 1935 - Henckel obtient les résines de [mélamine](#)
- 1936 - Production de l'ABS
- 1938 - Du Pont annonce la production des résines polyamidiques
- 1938 - Le brevet sur les résines [époxy](#) est déposé
- 1939 - Production industrielle, en Grande-Bretagne, du [polyéthylène](#) basse densité
- 1941 - Début de la production de polyuréthanes
- 1941 - Résines de polyester insaturées
- 1943 - Premières résines de silicone
- 1943 - Production, aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne, des résines de [polyester thermoplastiques](#)
- 1946 - Naissance de [Sandretto Industrie](#), le plus grand producteur de presses à injecter d'Italie
- 1947 - La technologie du moulage rotationnel est brevetée
- 1947 - Production industrielle des résines [époxy](#)

- 1948 - Production industrielle du polytétrafluoréthylène
- 1954 - G. Natta obtient le [polypropylène](#) isotactique, produit en 1957 par Montecatini, à Ferrare
- 1956 - [Polyéthylène](#) haute densité
- 1959 - Production des [polycarbonates](#)
- 1959 - Production des résines [acétaliques](#) et des polyoxyméthylènes
- 1960 - Copolymère éthylène-acétate de vinyle
- 1961 - Introduction aux Etats-Unis des copolymères éthylène- acrylate d'éthyle E/EA
- 1961 - Production du fluorure de polyvinylidène Kynar, un polymère à résistance chimique élevée, utilisé dans l'industrie chimique et électrique
- 1962 - Production des résines [thermoplastiques](#) aromatiques polyimides
- 1963 - Polybutylène glycol téréphtalate PBT
- 1964 - Développement des résines thermoplastiques éthylène vinyl-acétate EVA
- 1965 - Production du technopolymère polyéthersulfone
- 1965 - Du Pont développe les polymères thermoplastiques ionomères
- 1965 - Premier brevet pour la production de copolymères chlorure de vinyle-propène
- 1965 - Premier élastomère thermoplastique à blocs Kraton de Shell
- 1965 - Union Carbide introduit les polysulfones Udel, thermoplastiques aromatiques pouvant résister à des températures élevées de service
- 1968 - BASF commercialise des plaques photopolymères pour l'impression Nyloprint
- 1968 - Philips Petroleum entreprend la production industrielle du [polyéthylène](#) basse densité linéaire
- 1969 - Introduction du polyester thermoplastique polybutylentéréphtalate de la part de Celanese, puis de General Electric
- 1971 - Philips Petroleum produit industriellement le polyphénylènesulfure Ryton, le plus résistant à la flamme de tous les thermoplastiques
- 1972 - Fibres aramidées
- 1975 - Mitsui Petrochemical produit le polyméthylpentène, développé en 1965 par ICI et obtenu en laboratoire par Giulio Natta
- 1980 - BASF met au point les polymères conducteurs à base de polypyrroles
- 1982 - Le technopolymère polyéther imide Ultem est annoncé
- 1983 - Introduction du technopolymère polyarilsulfone
- 1986 - ICI développe le Biopol, un thermoplastique d'origine végétale entièrement biodégradable qui sera suivi, quelques années plus tard, par le Mater-B de Montedison, un polymère à base d'amidon
- 1986 - Rohm and Haas développe les copolymères polyacryloimides dotés d'une barrière élevée aux gaz
- 1990 - Himont introduit les mélanges polyoléfiniques réalisés sur mesure directement dans le réacteur de polymérisation.