

Il est nécessaire d'empêcher le plus possible les débuts de décomposition en évitant les surchauffes et les stagnations de matière fondue à l'intérieur des machines. Mais la dégradation restant toujours possible, il convient de prévoir des installations d'aspiration et d'évacuation des composés gazeux libérés au-dessus des machines. Suivant la technique employée et les produits générés, il faut définir avec soin les points d'aspiration.

Quoi qu'il en soit, il conviendra de maintenir la concentration des polluants dangereux en deçà des valeurs limites indicatives (cf. *tableau III*) grâce à un aménagement rationnel des postes de travail.

Mécanisme de la dégradation thermique lors de la pyrolyse et de la combustion

Au même titre que toutes les matières organiques, naturelles ou synthétiques, les matières plastiques sont plus ou moins combustibles. Leur pouvoir calorifique peut être parfois très élevé (cf. *tableau IV*).

Le comportement au feu des plastiques dépend de divers facteurs:

- nature du polymère et des adjuvants;
- structure: un matériau dense et compact brûle plus difficilement que la même matière à l'état divisé ou sous forme allégée;
- conditions de la combustion: atmosphère ouverte ou fermée, riche en oxygène ou non.

La phase de combustion proprement dite des matières plastiques est caractérisée par des phénomènes d'importance variable:

- diminution rapide des propriétés mécaniques;
- dégagement de fumées et de suies;
- dégagement de gaz dangereux;
- diminution de la concentration de l'oxygène de l'air des locaux;
- augmentation de la température ambiante;
- vitesse de propagation et hauteur de flamme;
- formation de gouttes chaudes ou enflammées.

Les manifestations sont moins nettes mais dangereuses également dans la phase préliminaire à l'incendie où le matériau s'échauffe progressivement (combustion sans flamme) et perd une partie de ses caractéristiques mécaniques. Cette phase peut entraîner la formation de gaz et fumées qui peuvent conduire à l'inflammation des matériaux et alimenter l'incendie.

Les principaux gaz formés lors de la combustion ou de la pyrolyse qui la précède et l'accompagne, sont:

- le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), la vapeur d'eau;
- le méthane et des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

Le monoxyde de carbone est très souvent le toxique majeur. Mais le danger supplémentaire apporté par les autres gaz de dégradation est loin d'être négligeable.

Pour les matières plastiques contenant des atomes de chlore, fluor, azote, soufre, etc., il y a également formation:

- de chlorure d'hydrogène et d'hydrocarbures chlorés (polymères chlorés);
- de composés fluorés et de fluorure d'hydrogène (polyfluoroéthènes);
- d'ammoniac, de nitriles, de cyanogène, de cyanure d'hydrogène et plus rarement d'oxydes d'azote (polymères azotés: polyamides, polyuréthanes, polyacrylonitrile, aminoplastes...);
- de dioxyde de soufre, de sulfure d'hydrogène (polysulfones et polysulfure de phénylène).

La présence d'ignifugeants retarde l'inflammation et peut dans certains cas provoquer l'arrêt de la combustion. Elle ne peut cependant empêcher la dégradation. Au delà d'un certain stade, les ignifugeants sont inopérants et l'incendie se déclare. Les produits de décomposition (gaz et fumées) de l'ignifugeant s'ajoutent alors aux gaz dégagés par le polymère et ses adjuvants. Ceci peut se produire même s'il n'y a pas incendie, par exemple lorsque la pyrolyse est suffisamment avancée.

Un incendie de matières plastiques se caractérise également par un dégagement de fumées qui peut être important (polystyrène, polyesters, ABS...). Elles sont formées de fines particules solides et liquides en suspension dans le mélange des gaz de combustion. Elles résultent d'une dégradation incomplète et de nombreux produits comme les oligomères, les aldéhydes ou les acides gras peuvent y être décelés.

Dans le cas de la combustion des plastiques, la presque totalité des particules solides des fumées est représentée par des suies (noir de carbone et produits carbonés dont la combustion n'a pas été totale). Il faut souligner que l'un des risques primordiaux liés aux produits de combustion est l'inhalation des particules de suies qui vont empêcher la correcte ventilation pulmonaire. Ce sont ces suies qui provoquent l'opacité des fumées qui peut être faible pour certaines familles (polyamides, polyoléfines) et plus importante pour d'autres (polychlorure de vinyle, polystyrène, élastomères ou caoutchoucs synthétiques, ABS).

Les composés chlorés ou bromés des matériaux ignifugés conduisent, en empêchant certaines réactions avec l'oxygène, à la formation d'une plus grande quantité de suies et de noir de carbone. Ils permettent ainsi de réduire la quantité totale de fumées en limitant ou même en arrêtant la combustion.

Produits émis lors de la dégradation thermique

Pour chaque famille de polymères, sont recensés, dans les *tableaux V et VI*, les principaux produits dégagés au cours de la dégradation thermique. Aucune indication de pourcentage ne peut être donnée; en effet, certains produits sont formés en quantité importante, d'autres en quantité minime, suivant les conditions réelles rencontrées. Indépendamment des proportions de chaque constituant, les quantités totales des mélanges gazeux engendrés augmentent généralement avec la température. Ces quantités peuvent être inexistantes ou minimales aux températures les plus basses de la dégradation et devenir notables ou même importantes aux températures les plus élevées; certains de ces produits étant combustibles, leur concentration peut baisser en cas de feu déclaré.

TABLEAU V

PRODUITS DE DÉGRADATION THERMIQUE DES COMPOSÉS THERMOPLASTIQUES

Resulting products of thermal degradation of thermoplastics

Matières plastiques	Aux températures de mise en œuvre	En cas de pyrolyse ou de combustion
Polyoléfines	Polyéthylène (150 à 300°C) À partir de 200°C : - Hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés légers (méthane, éthylène, butènes...) - Cétones (acétone, méthyléthylcétone...) - Aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine...) - Acides gras volatils	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques (méthane, hydrocarbures insaturés légers) et aromatiques
	Polypropylène (150 à 300°C) À partir de 200-250°C : - Hydrocarbures aliphatiques, principalement insaturés (éthylène, butènes...) - Aldéhydes (formaldéhyde, crotonaldéhyde...) - Cétones (méthylcétone...) - Acides gras volatils	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques (méthane, hydrocarbures insaturés légers) et aromatiques
Polyvinyliques	Polychlorure de vinyle (80-220°C) À partir de 175-200°C : - Chlorure d'hydrogène - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (benzène...) et éventuellement : - Chlorure de vinyle résiduel - Aldéhydes (formaldéhyde, acroléine...) et/ou anhydride phtalique issus de la décomposition de certains plastifiants (phalates...)	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Chlorure d'hydrogène - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (benzène...)
	Polyalcool vinylique (80-180°C) Éventuellement, à partir de 170°C : - Éthers, en faibles quantités	- Monoxyde carbone - Dioxyde de carbone - Acide acétique, lorsque le polymère final contient des groupes acétyle provenant des produits de départ - Hydrocarbures insaturés - Aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine...)
	Polyacétate de vinyle À partir de 200°C : - Acide acétique et éventuellement : - Aldéhydes (acétaldéhyde, crotonaldéhyde) - Cétones (méthyléthylcétone) - Acétates de vinyle et d'éthyle	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures saturés et insaturés - Acide acétique
	Polychlorure de vinylidène (60-190°C) À partir de 185°C : - Chlorure d'hydrogène et éventuellement : - Aldéhydes si présence de plastifiants	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Chlorure d'hydrogène - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques
Polystyréniques	Polystyrène (160-320°C) À partir de 250°C : - Styrène et ses oligomères - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (benzène, éthylbenzène, cumène) - Aldéhydes (benzaldéhyde...)	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, styrène)
	Copolymères styréniques (SAN, ABS, MBS, SBS, SIS) (170-260°C) À partir de 200°C : - Monomères (styrène, acrylonitrile, méthacrylate de méthyle) - Hydrocarbures aromatiques - Nitriles - Aldéhydes (acroléine)	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques - Monomères (styrène, acrylonitrile, méthacrylate de méthyle) et éventuellement : - nitriles, ammoniac, cyanure d'hydrogène pour l'ABS et le SAN
Polyacryliques et polyméthacryliques	Polyméthacrylate de méthyle (100-240°C) À partir de 180°C : - Méthacrylate de méthyle	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Méthacrylate de méthyle - Hydrocarbures aliphatiques - Aldéhydes
	Polyacrylonitrile (Jusqu'à 250°C) À partir de 200°C : - Aldéhydes (acroléine) - Nitriles (acrylonitrile) - Hydrocarbures aliphatiques - Acrylates	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Cyanure d'hydrogène - Acrylonitrile - Ammoniac - Oxydes d'azote - Hydrocarbures aliphatiques

TABLEAU V

(SUITE)

Matières plastiques		Aux températures de mise en œuvre	En cas de pyrolyse ou de combustion
Polyamides	Polyamides	(200-400°C) Jusqu'à 290-300°C : - Hydrocarbures aliphatiques - Aldéhydes (acétaldéhyde, acroléine, crotonaldéhyde,...) - Nitriles (acrylonitrile, acétonitrile...) - Cétones (acétone...) en plus, vers 400°C : - Ammoniac	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Ammoniac - Cyanure d'hydrogène - Nitriles (acétonitrile, acrylonitrile...) - Aldéhydes
	Polycarbonates	(220-330°C) À partir de 250°C : - Hydrocarbures aliphatiques insaturés et aromatiques (benzène, toluène...) - Aldéhydes	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures (méthane...) - Bisphénol A
Cellulosiques	Acétate de cellulose	(130-250°C) À partir de 175°C : - Aldéhydes (formaldéhyde, acroléine, butyraldéhyde) et éventuellement : - Anhydride phtalique avec certains plastifiants comme les phtalates	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Acide acétique - Acétaldéhyde - Acétone
	Nitrate de cellulose	À partir de 40°C : - Oxydes d'azote - Hydrocarbures - Nitriles - Ammoniac - Cyanure d'hydrogène	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Oxydes d'azote - Hydrocarbures - Nitriles - Ammoniac - Cyanure d'hydrogène
Polyesters linéaires	Polyéthylène téréphtalate Polybutylène téréphtalate	(90-300°C) À partir de 270°C : - Aldéhydes (acétaldéhyde, acroléine...) - Hydrocarbures aliphatiques (éthylène...)	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures - Aldéhydes - Bromure d'hydrogène, si présence de produits ignifuges bromés
	Polytétrafluoroéthylène	(Jusqu'à 440°C) À partir de 350°C : - Hydrocarbures fluorés, saturés et insaturés (tétrafluoroéthylène, hexafluoroéthane, hexafluoropropylène, octafluoroisobutylène...) - Hydrocarbures fluorés cycliques (octafluorocyclobutane...)	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Fluorure d'hydrogène - Fluorure de carbonyle - Hydrocarbures fluorés, saturés et insaturés (tétrafluoroéthylène, hexafluoroéthane, hexafluoropropylène, octafluoroisobutylène...) - Hydrocarbures fluorés cycliques (octafluorocyclobutane...)
Polyfluoroéthènes	Polychlorotrifluoroéthylène	(Jusqu'à 350°C) À partir de 280°C : - Composés chlorés et fluorés (chlorotrifluoroéthylène...)	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Fluorure de carbonyle - Composés chlorés et fluorés - Fluorure d'hydrogène - Chlorure d'hydrogène
	Polyfluorure de vinylidène	(Jusqu'à 350°C) À partir de 300°C : - Fluorure d'hydrogène - Composés fluorés	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Fluorure d'hydrogène - Composés fluorés
Polyacétals	Polyoxyméthylène	(170-230°C) À partir de 190°C : - Formaldéhyde - Méthylal - 1,3-Dioxolanne - Trioxanne	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures - Aldéhydes (formaldéhyde, méthylal...)
Poly-sulfones	Polysulfones		- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Méthane - Dioxyde de soufre
Polysulfure de phénylène	Polysulfure de phénylène		- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Dioxyde de soufre - Sulfure d'hydrogène

TABLEAU VI

PRODUITS DE DÉGRADATION THERMIQUE DES COMPOSÉS OU PLASTIQUES THERMODURCISSEBLES

Resulting products of thermal degradation of thermorigid plastics

	Matières plastiques	Aux températures de mise en œuvre	En cas de pyrolyse ou de combustion
Polyesters insaturés	Polyesters insaturés	- Styène - Méthacrylate de méthyle et éventuellement : - Amines tertiaires (accélérateurs)	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures - Ammoniac - Chlorure et bromure d'hydrogène, si présence de produits ignifugés halogénés
	Phéno-plastes	Résines de phénol-formaldéhyde	(Jusqu'à 300°C) - Phénol - Formaldéhyde et éventuellement : - Ammoniac, si présence d'hexaméthylènetétramine
Aminoplastes		Résines d'urée-formaldéhyde	(Jusqu'à 200°C) - Formaldéhyde - Ammoniac
	Résines de mélamine-formaldéhyde	(Jusqu'à 180°C) - Formaldéhyde	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Cyanure d'hydrogène - Ammoniac - Hydrocarbures aliphatiques - Oxydes d'azote
Résines alkylées modifiées aux huiles	Résines oléoglycérophthaliques		- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aromatiques - Aldéhydes (acroléine...)
Polyépoxydes	Polyépoxydes	Lors du durcissement à chaud (température pouvant atteindre 240 °C) : - Éthers glycidiques - Amines (triéthylènetétramine...)	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques (méthane, éthylène...) - Hydrocarbures aromatiques légers (toluène...) - Aldéhydes (formaldéhyde...) - Acide formique
Polyimides	Polyimides		- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Cyanure d'hydrogène - Ammoniac - Hydrocarbures aromatiques - Oxydes d'azote
Polyuréthannes	Polyuréthannes	(Jusqu'à 250°C) - Isocyanates (monomères, prépolymères) - Amines - Cétones - Aldéhydes - Hydrocarbures légers	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Oxydes d'azote - Ammoniac - Nitriles (acétonitrile, benzonitrile, acrylonitrile) - Cyanure d'hydrogène - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques - Diisocyanates, leurs dimères et polymères - Chlorure d'hydrogène, bromure d'hydrogène ou produits phosphorés, si présence de produits ignifugés halogénés ou phosphorés
Polyorganosiloxanes	Polyorganosiloxanes		- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques - Poussières de silice