

→ M. Mairesse, J.M. Petit, service Risque chimique et protection individuelle,  
J. Chéron, service Contrôle des produits,  
M. Falcy, service Études et assistance médicales,  
INRS, Paris

# Produits de dégradation thermique des matières plastiques

Cet article met à jour et se substitue à la version précédente (ND 1181) publiée en 1979 (1).

## THERMAL DEGRADATION PRODUCTS OF PLASTICS

This article updates and replaces the previous version (ND 1181) published in 1979. The original document was based on an excerpt from the work: "Fire performance and testing of plastics", by W. TAYLOR and K.A.C. SCOTT - London, The Plastics and Rubber Institute, 1975, chapter 7, pp. 25-30.

Plastics occupy a prominent place in our environment and are found everywhere nowadays. It is therefore essential to know how they behave when heated to high temperatures or exposed to fires. This article, which is meant for all those who are concerned with this problem for various reasons, gathers together bibliographical data on the thermal degradation products of plastics.

• thermal degradation • plastics

**L**es matières plastiques occupent une place prépondérante dans notre environnement et sont désormais présentes partout. Aussi est-il primordial de savoir quel est leur comportement lorsqu'elles sont portées à température élevée ou lorsqu'elles sont impliquées dans un feu.

Cette note, destinée à tous ceux qui, à des titres divers, sont confrontés à ce problème, a été conçue de manière à rassembler, à partir de données bibliographiques, les éléments relatifs aux principaux produits de dégradation thermique des matières plastiques.

• dégradation thermique • matière plastique

**L**es matières plastiques (ou «plastiques») sont constituées d'une résine («polymère») additionnée ou non de composants auxiliaires.

La synthèse de la résine est réalisée à partir de molécules de faible poids moléculaire («monomères»). Les réactions chimiques mises en jeu dans la formation des macromolécules sont de trois types : polymérisation, polycondensation et polyaddition.

Les composants auxiliaires sont des constituants dont le rôle consiste :

- soit à conférer des caractéristiques particulières aux produits finis,
- soit à permettre la transformation de la matière plastique,
- soit encore à en abaisser le prix de revient.

Il s'agit de plastifiants, de charges, de colorants, de catalyseurs, d'ignifugeants, de stabilisants, etc.

A température ambiante, les matières plastiques sont généralement considérées comme présentant peu de danger; il y a

lieu cependant de ne pas négliger la présence éventuelle de monomères, produits de départ, prépolymères, produits auxiliaires, ainsi que les risques liés aux résines elles-mêmes, qui peuvent être dangereuses par inhalation ou contact cutané, et aux poussières de résines, même lorsque celles-ci sont sans nocivité spécifique [1].

Portées à température élevée, les matières plastiques vont libérer des produits de dégradation, des adjuvants ou des monomères résiduels. La nature de ces émissions et leurs caractéristiques dépendent de nombreux facteurs (nature du polymère ou des additifs, apport énergétique, teneur en oxygène, etc.). La connaissance de ces éléments est essentielle pour l'évaluation des risques aux postes de travail (opérateurs), ou en cas d'incendie (personnel, intervenants...).

(1). Le document original avait été établi à partir d'un extrait de l'ouvrage : " Fire performance and testing of plastics" de W. TAYLOR et K.A.C. SCOTT - Londres, The Plastics and Rubber Institute, 1975, chapitre 7, pp. 25-30.

TABLEAU I

## LISTE NON EXHAUSTIVE DE RÉSINES THERMOPLASTIQUES

Non extensive list of thermoplastic resins

<b>Polyoléfines</b>	
Polyéthylène	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polypropylène	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Polyvinyliques</b>	
Polychlorure de vinyle	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
Polyalcool vinylique	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$
Polyacétate de vinyle	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]_n$
Polychlorure de vinylidène	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$
<b>Polystyréniques</b>	
Polystyrène	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
Copolymères styréniques (ABS, SAN, MBS, SBS, SIS...) <i>ABS ou poly(acrylonitrile/butadiène/styrène):</i>	
	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Polyacryliques et polyméthacryliques</b>	
Polyméthacrylate de méthyle	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}}{\text{C}} \right]_n$
Polyacrylonitrile	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Polyamide</b>	
<i>Les polyamides sont caractérisés par le groupement amide</i>	
	$\cdots - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{N} - \text{H} - \cdots$
<b>Polycarbonates</b>	
	$\left[ \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
<b>Cellulosiques</b>	
Exemple d'acétate de cellulose	$\left[ \text{O} - \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} - \text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array} - \text{CH} \begin{array}{c} \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
Exemple de nitrate de cellulose	$\left[ \text{O} - \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{NO}_2 \\   \\ \text{CH} - \text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array} - \text{CH} \begin{array}{c} \text{O} - \text{NO}_2 \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
<b>Polyesters linéaires</b>	
Polyéthylène téréphtalate	$\left[ \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polybutylène téréphtalate	$\left[ \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 \right]_n$
<b>Polyfluoroéthènes ou polymères fluorés</b>	
Polytétrafluoroéthylène	$\left[ \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$
Polychlorotrifluoroéthylène	$\left[ \text{CF}_2 - \text{CFCl} \right]_n$
Polyfluorure de vinylidène	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$
<b>Polyacétals</b>	
Polyoxyméthylène	$\left[ \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$
<b>Polysulfones</b>	
<i>Ceux obtenus à partir du bisphénol A ont pour formule générale :</i>	
	$\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
<b>Polysulfure de phénylène</b>	
	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} \right]_n$



PPE	Polyoxyphénylène
PPOX	Polyoxypropylène
PPSU	Polyphénylsulfone
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PUR	Polyuréthanes
PVAC	Polyacétate de vinyle
PVAL	Polyalcool vinylique
PVB	Polybutyral de vinyle
PVC	Polychlorure de vinyle
PVCC	Polychlorure de vinyle chloré
PVDC	Polychlorure de vinylidène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVF	Polyfluorure de vinyle
PVFM	Polyformal de vinyle
SAN	Poly(styrène/acrylonitrile)
SI	Silicones ou polyorganosiloxanes
UF	Urée-formaldéhyde
UP	Polyester insaturé

## Mécanisme de la dégradation thermique aux températures de mise en œuvre

Aux températures de mise en œuvre les plus basses (il est difficile de fixer une température limite compte tenu des différents types et qualités de polymères), il n'y a pas rupture de la chaîne du polymère mais éventuellement libération de monomères résiduels (fonction du taux de conversion des monomères du produit initial) et/ou d'adjuvants :

- libération de monomères ou produits de base résiduels (formaldéhyde, phénol, isocyanates...) avec certaines résines thermodurcissables (résines phénol-formaldéhyde, prépolymères polyuréthanes notamment) ; une libération de même nature peut avoir lieu avec certains thermoplastiques ;

- libération de produits auxiliaires volatils ou de solvants lorsqu'ils sont déjà présents dans la matière prétransformée (ce point n'est pas étudié ici).

A des températures plus élevées, jusqu'à 400 °C environ, la chaîne du polymère se modifie jusqu'à la rupture et on peut observer les phénomènes suivants :

- *débuts de décomposition* : la dégradation dépend à la fois de la température de la transformation, du temps passé par la matière en fusion ou pâteuse dans l'appareil en chauffe et de la disponibilité en oxygène. Elle entraîne le dégagement de produits volatils, principalement des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques légers, des composés oxygénés : alcools, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques et parfois des composés particuliers comme le chlorure d'hydrogène pour le polychlorure de vinyle ou des hydrocarbures fluorés pour les polyfluoroéthènes ;

- *débuts de dépolymérisation* : ils peuvent se produire avec certains polymères, tels que le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène...

Les composés gazeux qui sont émis, doivent être considérés comme dangereux pour la santé : toxiques, corrosifs, irritants, allergisants, narcotiques... Ils peuvent être par ailleurs inflammables.

TABLEAU III

### VALEURS LIMITES INDICATIVES DE QUELQUES PRODUITS COURANTS DE DÉGRADATION RENCONTRÉS LORS DE LA MISE EN ŒUVRE DES MATIÈRES PLASTIQUES

Indicative threshold limit values for substances currently found while implementing plastics

Substance	VME		VLE	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Acétone	750	1800	-	-
Méthyléthylcétone	200	600	-	-
Formaldéhyde	0,5	-	1	-
Acétaldéhyde	100	180	-	-
Acroléine	-	-	0,1	0,25
Chlorure de vinyle	1	-	-	-
Acide acétique	-	-	10	25
Acétate d'éthyle	400	1400	-	-
Acétate de vinyle	10	30	-	-
Chlorure d'hydrogène	-	-	5	7,5
Cyanures, en CN	-	5	-	-
fluorures, en F	-	2,5	-	-
Styrène	50	215	-	-
Acrylonitrile	2	4,5	15	32,5
Méthacrylate de méthyle	100	410	200	820
Ammoniac	25	18	50	36
Oxyde d'azote	25	30	-	-
Dioxyde d'azote	-	-	3	6
Phénol	5	19	-	-

La VLE (valeur limite d'exposition à court terme), dont le respect permet d'éviter le risque d'effets toxiques immédiats ou à court terme, est une valeur plafond mesurée sur une durée maximale de 15 minutes, en fonction de la nature du risque, des conditions de travail et des possibilités techniques de mesurage.

La VME (valeur limite de moyenne d'exposition), destinée à protéger les travailleurs des effets à terme, mesurée ou estimée sur la durée d'un poste de travail de 8 heures, peut être dépassée sur de courtes périodes, sous réserve de ne pas dépasser la VLE lorsqu'elle existe.

TABLEAU IV

### POUVOIR CALORIFIQUE DE QUELQUES MATIÈRES PLASTIQUES

Calorific energy of a selection of plastics

Matières plastiques	Pouvoir calorifique supérieur (kJ/kg)
Polychlorure de vinyle (PVC)	15 000 à 21 700
Polyuréthanes (PUR)	23 900 à 31 000
Polyamides (PA)	19 300 à 37 700
Polystyrène (PS)	31 700 à 41 200
Polyéthylène (PE)	33 900 à 46 000

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 (CO<sub>2</sub>), 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 (phtalates...)	- 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 de 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 : - Styène 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 ignifugés 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 THERMODURC ISSABLES**  
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	- Styrène - 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	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques (méthane) et aromatiques - Phénol
Aminoplastes	Résines d'urée-formaldéhyde	(Jusqu'à 200°C) - Formaldéhyde - Ammoniac	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Ammoniac - Cyanure d'hydrogène - Nitriles - Oxydes d'azote - Hydrocarbures aliphatiques légers (méthane...)
	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

## Risques liés aux produits de dégradation thermique

Les effets des gaz engendrés en cas de dégradation de matières plastiques sont principalement de trois types :

### 1) Inflammabilité

Sous l'effet de la température, les matières plastiques, comme tous les combustibles, se décomposent en émettant des gaz inflammables, principalement des hydrocarbures légers (méthane, pentane), mais aussi de l'hydrogène en faible quantité. Cette émission favorise la propagation de l'incendie.

### 2) Asphyxie

Outre les dégagements de gaz et vapeurs aux propriétés variables, il faut souligner également, dans le cas d'un incendie, la raréfaction de l'oxygène. La baisse de concentration de l'oxygène dans l'air respiré présente des dangers et le manque d'oxygène provoque l'asphyxie. Le taux normal d'oxygène dans l'air étant de 21 % (cette concentration diminue rapidement lors d'un incendie), la limite de sécurité respiratoire se situe à 17 %. Au-dessous de cette valeur, se manifestent des troubles et à 10 % le risque peut devenir mortel (cf. [tableau VII](#)).

Le principal gaz contribuant, du fait de sa présence, à abaisser la teneur atmosphérique en oxygène est le dioxyde de carbone ou gaz carbonique.

### 3) Toxicité

Dans ce paragraphe, seuls les effets de concentrations importantes lors d'une exposition unique seront mentionnés. Des concentrations auxquelles peuvent s'observer les effets, sont indiquées pour certains gaz. Ces valeurs sont valables lorsque le gaz est inhalé seul (sans autre toxique) et avec une concentration en oxygène normale. Les effets peuvent apparaître pour des concentrations inférieures en cas d'exposition simultanée à plusieurs gaz.

On peut distinguer deux grands types de gaz présents dans les fumées de décomposition des matières plastiques :

- ceux qui perturbent la distribution et l'utilisation de l'oxygène dans l'organisme. Leurs effets vont s'ajouter à ceux de l'hypoxie ou à l'action des suies. En cas de survie, des séquelles neurologiques sont possibles ;

- ceux qui ont une action corrosive sur les voies respiratoires. Ils peuvent provoquer un œdème des poumons mais également laisser de graves séquelles respiratoires.

## 3.1. Monoxyde de carbone (CO) ([tableau VIII](#))

Le monoxyde de carbone se combine de façon réversible mais préférentielle avec l'hémoglobine (le transporteur de l'oxygène dans tout l'organisme). La carboxyhémoglobine ainsi formée diminue les capacités de transport de l'oxygène, gêne sa libération et son utilisation dans les cellules, entraînant une hypoxie générale mais particulièrement sensible au niveau du système nerveux central et du cœur. Le monoxyde de carbone possède également une toxicité cellulaire (cytotoxicité) propre; il peut laisser de graves séquelles neurologiques.

L'intoxication oxycarbonée sera plus mal tolérée en cas d'altération préalable de la fonction pulmonaire ou des coronaires.

Le monoxyde de carbone traverse la barrière placentaire et peut se fixer sur l'hémoglobine foetale avec de graves conséquences possibles sur l'évolution de la grossesse.

## 3.2. Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)

Outre son rôle asphyxiant, le dioxyde de carbone provoque des effets perturbateurs des fonctions respiratoire et circulatoire, ainsi que de l'équilibre acido-basique. Ces troubles augmentent avec le pourcentage de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. À une concentration de 10 %, il peut provoquer des céphalées et

TABLEAU VII

### SYMPTÔMES PROVOQUÉS PAR LA SEULE DIMINUTION DE LA CONCENTRATION ATMOSPHÉRIQUE EN OXYGÈNE

Symptoms related to decreasing of the oxygen concentration in the atmosphere

Teneur de l'atmosphère en O <sub>2</sub> à la pression atmosphérique normale (en %)	Effets
17	Baisse de la vision nocturne Accroissement de la quantité d'air inspiré Accélération du rythme cardiaque
16	Vertiges
15	Troubles de l'attention, du jugement et de la coordination Episodes d'apnée Fatigabilité Perte du contrôle de la motricité
12	Fortes perturbations du jugement et de la coordination musculaire Perte de conscience Lésions cérébrales irréversibles
10	Incapacité de se mouvoir Nausées Vomissements
6	Respiration spasmodique Mouvements convulsifs Mort en 5 à 8 minutes

TABLEAU VIII

### RÉACTIONS PHYSIOLOGIQUES PROVOQUÉES PAR LE MONOXYDE DE CARBONE

Physiological reactions induced by carbon monoxide

Teneur de l'atmosphère en CO (%)	Réaction
0,01	Maux de tête
0,05	Vertiges
0,1	Syncope
0,2	Coma, mort rapide
0,5	Mort immédiate

1 ppm = 0,0001 %

des vertiges et à une concentration de 20 % une narcose. Lorsque sa teneur dépasse 25 %, on peut observer une dépression du système nerveux central, avec coma parfois convulsif, et la mort.

Existe également le risque résultant du fait que l'inhalation de dioxyde de carbone stimule la respiration, accroissant ainsi la quantité d'autres produits inhalés. Une concentration de 3 % peut faire doubler la ventilation pulmonaire.

### 3.3. Cyanure d'hydrogène (HCN)

L'inhalation de vapeurs de cyanure d'hydrogène provoque d'emblée une stimulation réflexe de la respiration, ce qui accroît la quantité de gaz absorbé. La victime perd connaissance en très peu de temps et meurt si elle n'est pas éloignée de la source de gaz. Une concentration de 0,02 à 0,04 mg/l (18 à 36 ppm) n'entraîne que de faibles signes après plusieurs heures d'exposition alors que 0,2 mg/l (181 ppm) est une concentration rapidement mortelle.

Le cyanure d'hydrogène inactive certaines enzymes du corps, empêchant ainsi l'utilisation de l'oxygène par les tissus.

### 3.4. Sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S)

C'est un gaz toxique qui présente des effets systémiques rapides et puissants. Des symptômes d'intoxication apparaissent dès que la concentration atteint 50 ppm, tandis que 1000 ppm entraînent la mort.

Des concentrations plus faibles (inférieures à 200 ppm) peuvent être extrêmement dangereuses pour les muqueuses en raison des propriétés irritantes du gaz.

Le sulfure d'hydrogène provoque des céphalées, des nausées, un état de confusion mentale et de faiblesse, pouvant aller jusqu'à la perte de conscience. L'absorption et l'action sont rapides; la victime ne peut donc être sauvée que si elle est soustraite sans délai à l'exposition.

### 3.5. Fluorure d'hydrogène (HF) et composés fluorés

Après inhalation, le fluorure d'hydrogène se dissout dans l'eau pour donner de l'acide fluorhydrique. Cet acide très corrosif provoque des lésions graves, parfois mortelles, des muqueuses respiratoires.

D'autres composés contenant du fluor sont susceptibles d'apparaître en cas d'incendie. Certains sont extrêmement toxiques lorsqu'ils sont inhalés à des concentrations suffisantes.

### 3.6. Chlorure d'hydrogène (HCl) et composés chlorés

Après inhalation, le chlorure d'hydrogène se dissout dans l'eau pour donner un acide corrosif, l'acide chlorhydrique. Il attaque donc les muqueuses, provoquant de graves lésions des voies respiratoires supérieures et pouvant entraîner l'asphyxie et la mort.

Parmi les autres composés chlorés susceptibles d'apparaître au cours d'un incendie, le plus dangereux est le phosgène (COCl<sub>2</sub>).

### 3.7. Dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux est un gaz lourd, d'odeur piquante et toxique. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution acide particulièrement irritante pour les muqueuses de l'œil et des voies respiratoires. L'exposition à de fortes concentrations entraîne la mort par asphyxie (blocage du système respiratoire).

C'est un gaz irritant qui devient insupportable bien en dessous de la dose létale.

### 3.8. Hydrocarbures

Les hydrocarbures formés par la combustion des matières plastiques sont des aliphatiques (méthane, éthane, etc.) ou des aromatiques (benzène, toluène, etc.).

Les aliphatiques de faible poids moléculaire sont plus dangereux que les autres et provoquent une narcose. Les hydrocarbures insaturés sont généralement plus toxiques que les saturés.

Les aromatiques ont à la fois des propriétés irritantes et des propriétés toxiques pour l'ensemble de l'organisme. Plusieurs

d'entre eux peuvent être absorbés non seulement par voie respiratoire, mais encore par voie percutanée. À partir d'une concentration de 100 ppm, ces composés sont considérés comme dangereux; ils provoquent une irritation des muqueuses, des symptômes d'intoxication, notamment neurologiques.

Les goudrons produits en abondance au cours de la combustion des matières plastiques sont riches en hydrocarbures polycycliques aromatiques, dont certains présentent à long terme un risque cancérigène.

### 3.9. Composés oxygénés

Les composés oxygénés le plus fréquemment rencontrés sont des cétones (acétone, méthylcétone, méthyléthylcétone...) et des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine...).

Les cétones et les aldéhydes sont généralement très irritants pour les muqueuses et les voies respiratoires.

De plus certains aldéhydes (en particulier le formaldéhyde) peuvent provoquer des réactions asthmatiformes.

### 3.10. Composés azotés

Les plus toxiques de ces composés sont les oxydes d'azote gazeux. Ces composés sont des irritants puissants, particulièrement pour les muqueuses, et leur inhalation provoque des lésions tissulaires du tractus respiratoire.

Les concentrations de dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) dans l'air doivent rester inférieures à 5 ppm. Une concentration de 250 ppm provoque la mort en très peu de temps; l'inhalation de vapeurs à des concentrations inférieures pendant plusieurs heures peut aussi entraîner la mort. Le dioxyde d'azote réagit avec l'oxyhémoglobine pour former la méthémoglobine. L'action conjuguée de la méthémoglobine et d'un œdème pulmonaire entraîne la mort. L'action corrosive du dioxyde d'azote est probablement due à la formation d'acide nitrique lorsque le gaz réagit avec l'eau.

On constate également la formation d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) lors des incendies. Ce gaz toxique est fortement irritant, surtout pour les muqueuses des voies respiratoires. La brusque inhalation d'une forte concentration peut provoquer la mort immédiate.

Le lecteur trouvera dans le *tableau IX*:

- d'une part, les valeurs IDLH (immediately dangerous to life or health) des principaux gaz émis - ces valeurs représentent les concentrations maxima à partir desquelles un individu sans protection respiratoire peut quitter un local sans effet irréversible, en moins de trente minutes.

- d'autre part, les limites olfactives de ces substances pour comparaison.

#### Remarque

Les substances pour lesquelles la limite olfactive peut être un élément de sécurité sont celles dont le rapport valeur IDLH/limite olfactive est supérieur à 1000.

Le monoxyde de carbone reste le toxique principal dans toute combustion de matériaux organiques; en outre, il est inodore et donc non décelable en début d'incendie; à l'inverse, la faible limite olfactive (cf. tableau IX) d'autres substances dangereuses formées pourra alerter les occupants d'un local où débute un incendie.

De plus, rappelons que certains produits de dégradation des matières plastiques, en particulier les chlorure et fluorure d'hydrogène, peuvent endommager les matériaux de construction et les équipements présents (électriques, électroniques, etc.). Toutefois, des techniques de décontamination des bâtiments et équipements existent.

Vu le potentiel toxique des produits de pyrolyse et de combustion des matières plastiques, lors d'un incendie, les intervenants devront impérativement être équipés d'un appareil respiratoire isolant autonome.

TABLEAU IX

### VALEURS IDHL ET LIMITES OLFACTIVES DE DIFFÉRENTS GAZ

IDLH values and olfactive limits to various gases

	IDLH (ppm)	Limites olfactives (ppm)
Monoxyde de carbone	1200	100000
Dioxyde de carbone	40000	74000
Cyanure d'hydrogène	50	0,58
Sulfure d'hydrogène	100	0,0081
Fluorure d'hydrogène	30	0,042
Chlorure d'hydrogène	50	0,77
Phosgène	2	0,9
Dioxyde de soufre	100	1,1
Dioxyde d'azote	20	0,19
Ammoniac	300	0,5

## CONCLUSION

Pour ce qui concerne la dégradation thermique aux températures de mise en œuvre, les causes d'intoxication étant connues, même si l'identification des divers produits formés est difficile, il appartient de les limiter ou de les éviter par l'application de mesures de prévention, telles qu'une ventilation efficace et adaptée des ateliers ou postes de travail et d'éloigner les matériaux des sources de chaleur ou d'ignition.

Par ailleurs, les matières plastiques impliquées dans un incendie vont, par leurs produits de pyrolyse et de combustion, gêner la visibilité et aggraver les risques d'intoxication, pour les occupants des locaux lors de leur évacuation, et pour les équipes d'intervention (sapeurs pompiers, etc.). La prévention de ces risques relève de l'application des différents textes réglementaires, en particulier ceux relatifs à l'utilisation des matériaux de construction [9].

La nature des produits de dégradation thermique des matières plastiques étant fonction de très nombreux paramètres, leur comportement lorsqu'elles sont portées à des températures élevées ou lorsqu'elles sont la proie d'un incendie, ne sera jamais parfaitement connu. Le principal objectif de cette note aura été de compléter, dans ce domaine, les connaissances de tous les partenaires chargés de réaliser ou d'assurer la sécurité des établissements industriels ou commerciaux.

#### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le SPMP (Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques) pour sa précieuse collaboration.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Matières plastiques & adjuvants - Hygiène et sécurité. Paris, INRS, 1995, ED 638.
2. Les gaz toxiques dans les incendies de matières plastiques. Paris, INRS, 1979, ND 1181.
3. LAFON D., GARNIER R. - Toxicité des produits de dégradation thermique des matières plastiques. Paris, Editions Techniques, Encyclopédie Médicale - Toxicologie - Pathologie professionnelle, 16-541-C-10, 1993, 8 p.
4. DE NANCAY S. - Matières plastiques et sécurité incendie. Paris, SADAVE, 1982.
5. HILADO C.J. - Flammability handbook for plastics, 3<sup>e</sup> éd. Westport, Technomic Publ. Co., 1982.
6. Traité pratique de sécurité - incendie, 6<sup>e</sup> éd. Paris, CNPP, 1997.
7. FORREST M. et coll. - Emissions from processing thermoplastics. *Annals of Occupational Hygiene*, 1995, 39, 1, pp. 35-53.
8. CHERON J. - Risques présentés par les polymères et leurs adjuvants au cours de la mise en œuvre. Paris, Techniques de l'ingénieur, 8-1983.
9. PETIT J.M. - Incendies et lieux de travail. Paris, INRS, 1996, ED 789.
10. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Paris, INRS, 1996, ND 1945.
11. ROUSSELIN X., BOSIO E., FALCY M. - Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel. Paris, INRS, 1994, ND 1967.
12. Matériaux classés au feu. Paris, Société de contrôle technique, coll. Répertoires SOCOTEC, 1992.

