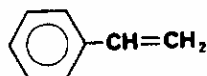


Styrène

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS


Numéro CAS

N° 100-42-5

Numéros CE

Index N° 601-026-00-0

EINECS N° 202-851-5

Synonymes

Vinylbenzène

Ethénylbenzène

Phényléthylène

CARACTERISTIQUES
Utilisation

- Fabrication de matières plastiques et résines : polystyrène, copolymères (ABS, SAN, MBS...), polyesters insaturés.

- Fabrication de caoutchoucs synthétiques (SBR).

- Synthèse organique...

Propriétés physiques [1 à 5]

Le styrène se présente sous la forme d'un liquide incolore visqueux. Son odeur, détectable à environ 0,3 ppm, douce et plaisante à très faible concentration, devient désagréable lorsque la concentration augmente.

Il est peu soluble dans l'eau (0,029 g dans 100 g d'eau à 20 °C) mais miscible avec de nombreux solvants organiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 104,14

Point de fusion : - 30,6 °C

Point d'ébullition : 145,2 °C sous pression atmosphérique

Densité (D_4^{20}) : 0,9060

Densité de vapeur (air = 1) : 3,6

Tensions de vapeur :

312 Pa à 10 °C

600 Pa à 20 °C

1 095 Pa à 30 °C

1 906 Pa à 40 °C

Indice d'évaporation (acétate de n-butyle = 1) : 0,49

Points d'éclair

31 °C en coupelle fermée

37 °C en coupelle ouverte

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure : 1,1

limite supérieure : 6,1

Température d'auto-inflammation : 490 °C

Propriétés chimiques [1 à 4]

Le styrène est un composé à pouvoir réactif élevé qui se polymérise et s'oxyde facilement.

La réaction de polymérisation, lente à température ambiante, est accélérée par action directe de la lumière, de la chaleur (en particulier au-dessus de 66 °C) ou d'agents chimiques divers comme les peroxydes, les sels métalliques, les acides forts. Elle est fortement exothermique et peut être la cause d'une élévation dangereuse de pression dans les récipients fermés.

Pour pallier cette tendance à la polymérisation, le styrène est stabilisé par addition d'un inhibiteur, le plus souvent 10 à 15 ppm de 4-*tert*-butylcatéchol. Toutefois, il faut savoir que l'inhibition n'est plus efficace en l'absence d'oxygène et qu'elle diminue rapidement si la température s'élève au-dessus de 25 °C.

L'oxydation du styrène conduit à la formation d'aldéhydes et de peroxydes qui peuvent alors agir comme catalyseur de polymérisation. Tous les produits à pouvoir oxydant réagissent de façon brutale, voire explosive, avec le styrène.

Le produit n'a pas d'action corrosive sur les métaux. Toutefois, il réagit et se colore au contact du cuivre et de ses alliages.

Le styrène dissout certains caoutchoucs ou matières plastiques.

Récipients de stockage

Le styrène peut être stocké dans des récipients en fer galvanisé, acier ou aluminium.

Le verre est également utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les réci-



Xn - Nocif

STYRÈNE

R 10 - Inflammable.
R 20 - Nocif par inhalation.
R 36/38 - Irritant pour les yeux et la peau.
S 23 - Ne pas respirer les vapeurs.
202-851-5 - Etiquetage CE.

pients seront protégés par une enveloppe plus résistante convenablement ajustée.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

– Appareil à réponse instantanée Dräger équipé des tubes réactifs monostyrène 10/a, 10/b, 50/a ou 50/b.

– Prélèvement par diffusion active sur support poreux ou par diffusion passive (badge) et dosage par chromatographie en phase gazeuse [6, 7]

RISQUES

Risques d'incendie

Le styrène est un liquide inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : 31 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosibles avec l'air (limites : 1,1 et 6,1 % en volume).

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les mousses et les poudres chimiques. L'eau pulvérisée peut être utilisée en grande quantité.

Les récipients de stockage seront refroidis au moyen de jets d'eau, car l'exposition à la chaleur peut déclencher polymérisation et explosion.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale [8, 9]

Aiguë

La DL 50 par voie orale est d'environ 5 000 mg/kg chez le rat et de 300 mg/kg chez la souris. Par inhalation, la CL 50 est de 6 000 ppm pour 4 h d'exposition chez le rat.

La toxicité aiguë du styrène est modérée. Les signes sont essentiellement neurologiques : somnolence, incoordination motrice, puis convulsions ou tremblements et perte de connaissance.

En application locale unique, le liquide se révèle un irritant modéré pour la peau et l'œil du lapin. A la concentration de 1 000 ppm, les vapeurs provoquent une irritation des muqueuses nasales et respiratoires après une exposition continue de 8 h.

Le styrène est une substance peu sensibilisante chez le cobaye.

Chronique

Des rats, des cobayes, des lapins ont été exposés durant 6 mois à des concentrations de 650 à 2 000 ppm, 8 h/j, 5 j par semaine. La dose de 650 ppm peut être considérée comme sans effet pour ces trois espèces. Les concentrations supérieures ont entraîné à divers degrés une irritation des voies aériennes allant jusqu'à la congestion et l'œdème, une irritation oculaire et des signes neurologiques

(incoordination). Il n'y a, dans ces conditions, aucune anomalie hématologique, hépatique et rénale.

Mutagenèse

Le styrène s'est révélé mutagène dans divers essais visant à mettre en évidence des mutations génétiques ponctuelles ou des altérations chromosomiques.

Cancérogénèse

Chez la souris et le rat, une augmentation du nombre de tumeurs pulmonaires a pu être obtenue par ingestion de styrène ; cette augmentation n'est pas toujours significative.

Effets sur la reproduction

Les résultats varient selon l'expérimentation. Chez des rates ayant reçu par voie orale 0,9 et 150 mg/kg, deux fois par jour du 6^e au 15^e jour de gestation et chez des lapines exposées par inhalation à 300 et 600 ppm, 7 h/j durant la même période, aucun effet n'a été constaté. En revanche, un effet embryotoxique est obtenu chez la rate avec des doses de 350 à 1 100 ppm. Des malformations ont été mises en évidence chez le poulet et l'oursin.

Une fœtotoxicité est démontrée pour la souris (250 ppm) et le hamster (1 000 ppm) après 6 h d'inhalation.

Métabolisme [9, 12]

Absorbé par voie orale, cutanée et respiratoire, le styrène est retenu à environ 85 % dans l'organisme. L'élimination par voie respiratoire sous forme inchangée représente 2 à 5 %. Le reste est transformé essentiellement au niveau hépatique et se retrouve dans les urines sous forme de métabolites : acide mandélique (85 %) et acide phénylglyoxylique (10 %). Une certaine quantité se fixant sur les tissus graisseux est susceptible d'être mobilisée à partir de ces zones de stockage.

Toxicité sur l'homme [9 à 12]

Aiguë

Après inhalation, il est constaté essentiellement :

– une atteinte du système nerveux central se traduisant par des céphalées, vertiges, troubles de coordination, asthénie lors d'expositions à 1 000 ppm environ (pour des concentrations plus fortes, un coma peut survenir) ;

– et surtout, une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires dès 500 ppm.

Les projections cutanées et oculaires entraînent des lésions superficielles et régressives. Les cas de sensibilisation cutanée réelle sont rares avec ce produit.

Chronique

Le styrène agit sur plusieurs organes. On constate :

– une action dépressive sur le système nerveux central et périphérique se traduisant par des troubles de l'équilibre et une symptomatologie subjective (céphalées, asthénie, somnolence, perte de mémoire), signalée à partir de 20 ppm, et par un

allongement du temps de réaction chez les individus exposés régulièrement à des concentrations en styrène de l'ordre de 50 ppm ;

– des désordres digestifs (nausées, perte d'appétit), surtout chez les sujets porteurs d'une atteinte organique préexistante (hernie hiatale, gastrite...) ;

– une action irritante sur les voies respiratoires, en rapport avec l'intensité de l'exposition, se traduisant par une augmentation de fréquence des bronchites chroniques et des atteintes obstructives ;

– une action irritante sur les muqueuses oculaires entraînant des conjonctivites (sans atteinte de la cornée) lors de la simple exposition à de faibles concentrations atmosphériques (comme lors des projections) ;

– des dermatoses dues à l'irritation primaire du styrène, apparaissant lorsque le contact est fréquent ou prolongé, pouvant évoluer vers un dessèchement chronique de la peau avec crevasses et gerçures.

Parmi les paramètres biologiques étudiés, on note surtout une augmentation des γ -glutamyltransférases qui traduit l'effet inducteur enzymatique du styrène. Il n'a pas été constaté à l'heure actuelle de véritable hépatotoxicité.

Les anomalies hématologiques (leucopénie, leucocytose) qui ont été notées dans certaines études sont contestées actuellement, notamment en raison de l'exposition concomitante à d'autres substances (benzène en particulier) des sujets atteints de ces affections.

Cancérogénèse, mutagenèse, tératogénèse

Malgré plusieurs cas de leucémies rapportés chez des ouvriers exposés au styrène, il n'est pas possible de conclure quant au rôle de ce solvant. La plupart des sujets atteints de ces affections étaient au contact de nombreux autres produits.

Des aberrations chromosomiques en nombre anormal sont retrouvées chez des personnes exposées au styrène.

Enfin, des anomalies du système nerveux central ont été signalées chez les enfants de mères exposées à ce produit.

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour le styrène la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à 50 ppm, soit 215 mg/m³.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

– Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° Aération et assainissement des locaux

– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

– Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies

– Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du Travail.

– Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

– Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

4° Valeur limite d'exposition

– Circulaire du ministère du Travail du 5 mars 1985 (non parue au J.O.).

5° Maladies de caractère professionnel

– Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6° Maladies professionnelles

– Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspecteur du travail ; tableau n° 84.

7° Surveillance médicale spéciale

– Circulaire du ministère du Travail du 2 mai 1985 (non parue au J.O.), relative aux missions du médecin du travail à l'égard des salariées en état de grossesse.

8° Classification et étiquetage

a) du styrène pur :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :

Inflammable R 10

Nocif R 20

Irritant R 36/38

b) des préparations contenant du styrène :

• arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990) ; des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

9° Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

– n° 1431, fabrication ;

– n° 1433, installations de mélange ou d'emploi ;

– arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1^{er} mars 1993 modifiés relatifs aux rejets ;

– arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion.

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la santé publique), décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

– détention dans des conditions déterminées ;

– étiquetage (cf. 8°).

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

– Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée :

2055-Styrène monomère stabilisé

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| • Classe : 3 | • Code danger : 39 |
| • Chiffre/lettre : 31°C | • Code matière : 2055 |
| • Etiquette : 3 | |

2° Transport par air

– IATA.

3° Transport par mer

– IMDG.

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

Stockage

• Il s'effectuera dans des locaux bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur, des produits oxydants et des catalyseurs de polymérisation. Le sol de ces locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas d'écoulement accidentel le liquide ne puisse se répandre au dehors.

• Le matériel électrique, éclairage compris, sera conforme à la réglementation en vigueur. Il sera interdit de fumer.

• Toutes dispositions seront prises pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

• Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

• Afin d'éviter tout risque de polymérisation, le styrène doit être conservé à l'abri de la lumière et en présence d'une cer-

taine quantité d'oxygène dissous (indispensable à la réaction d'inhibition).

• La température sera conforme aux recommandations du fabricant. Elle ne doit généralement pas dépasser 25 °C. La concentration de l'inhibiteur sera contrôlée régulièrement.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le styrène. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

• Entreposer dans les locaux des quantités ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

• Éviter l'inhalation de vapeurs. Dans ce but, prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi que des appareils de protection respiratoire pour des travaux exceptionnels de courte durée ou les interventions d'urgence.

• Procéder à des contrôles réguliers de l'atmosphère.

• Éviter le contact du liquide avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (en polychloroprène ou polyalcool vinylique par exemple), des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

• Dans les ateliers où le styrène est utilisé de façon constante, prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

• Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimé pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.

• Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du styrène sans prendre les précautions d'usage [14].

• Ne pas rejeter à l'égout les eaux polluées par le styrène.

• En cas de souillure sur le sol, récupérer immédiatement le produit en l'épongeant avec un matériau inerte. Laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'appareils de protection respiratoire.

• Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet. Le styrène peut être détruit dans un incinérateur. Lorsque les quantités sont importantes, éliminer les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical [9, 13]

• A l'embauchage, rechercher des affections cutanées, respiratoires ou neurologiques chroniques ; vérifier la normalité des tests hépatiques.

• Même si le potentiel tératogène et mutagène du styrène chez l'homme n'est pas démontré, il est recommandé de limiter l'exposition de la femme enceinte.

- Par la suite, les mêmes paramètres seront étudiés ; on contrôlera l'absence de signe clinique d'intolérance pouvant traduire des expositions trop importantes. Une radiographie pulmonaire et des explorations fonctionnelles respiratoires de base pourront s'avérer nécessaires en cas de trouble clinique évocateur d'une broncho-pneumopathie chronique.

- Afin d'évaluer l'importance de l'exposition, des dosages des métabolites urinaires pourront être entrepris. En moyenne, une exposition à 50 ppm conduit à l'élimination de 1 000 mg/l d'acide mandélique. Une concentration de 100 ppm donne des excréctions de 2 300 mg/g de créatinine d'acide mandélique et 350 mg/g de créatinine d'acide phénylglyoxylique.

- En cas de contact cutané, laver à grande eau pendant 10 minutes après avoir retiré les vêtements souillés.

- En cas de projections oculaires, laver immédiatement à l'eau pendant au moins 15 minutes. Consulter un ophtalmologiste s'il apparaît une douleur, une rougeur ou un œdème local persistant.

- En cas d'inhalation, retirer la victime de la zone contaminée et la placer en position latérale de sécurité si elle est inconsciente. Un examen médical est nécessaire car des signes importants d'irritation respiratoire peuvent apparaître.

- En cas d'ingestion d'une faible quantité, ne pas tenter de provoquer des vomissements, faire absorber du charbon médical activé et consulter un médecin. Si la quan-

tité est importante, faire transférer immédiatement en milieu hospitalier, par ambulance médicalisée si nécessaire, pour effectuer une aspiration gastrique et un traitement symptomatique.

Bibliographie

1. KIRK-OTHMER – Encyclopedia of chemical technology, 3^e éd., vol. 21. New York, John Wiley and sons, 1983, pp. 770-801.
2. Occupational health guideline for styrene. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978.
3. Chemical safety data sheet SD 37. Styrene monomer. Washington, Manufacturing chemists' association, 1971.
4. Styrene monomer. Data sheet 627. Revision A. Chicago, National safety council, 1971.
5. CRANDALL M.S. – Extent of exposure to styrene in the reinforced plastic boat making industry. Cincinnati, NIOSH, 1982.
6. Norme française X 43-252. Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Échantillonnage et analyse des polluants gazeux sur charbon actif. Prélèvement par pompage. Paris, AFNOR, 1987.
7. NIOSH manual of analytical methods, 3^e éd., vol. 2. Cincinnati, DHEW (NIOSH), 1984, méthode 1501.
8. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, Centre international de recherche sur le cancer, 1979, 19, pp. 231-274 et 1982, suppl. 4, pp. 229-232.
9. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. – Patty's industrial hygiene and toxicology, vol. 2B. New York, John Wiley, 1981, pp. 3312-3319.
10. NORPPA H., VAINO H., SORSA M. – Chromosome aberrations in lymphocytes of workers exposed to styrene. *Am. J. Ind. Med.*, 1981, 2, pp. 299-304.
11. Proceedings of the international symposium on styrene. Occupational and toxicologic aspects. Helsinki, 17-19 avril 1978. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1978, 4, suppl. 2, p. 264.
12. MEYER-BISCH C., PROTOIS J.C. – Risques toxicologiques liés à l'exposition industrielle au styrène. *Cahiers de notes documentaires*, 1986, 125, ND 1605, pp. 495-496.
13. BASELT R.C. – Biological monitoring methods for industrial chemicals. Davis, Biomedical publications, 1980, pp. 238-240.
14. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS. ■