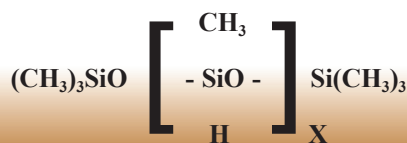


**Uso sicuro di idruro
di silicio contenente
polisilossani**

Descrizione

L'idruro di silicio contenente polisilossani costituisce una classe generica di polimeri silossanici, di cui il più comune è il polisilossano (di metilidrogeno). Questo polimero lineare, che contiene legami idrogeno-silicio reattivi (idruro di silicio) insieme ad una catena di polisilossani, può essere rappresentato tramite la seguente formula:



Questo prodotto è identificato dal numero 63148-57-2 nel Chemical Abstracts Registry. I polimeri silossanici di questa classe sono simili al Fluido 1107 di Dow Corning®, che è costituito da un liquido trasparente con una viscosità di 30 centistoke e un punto d'inflammabilità a vaso chiuso di 65,5 °C.

I polisilossani (di metilidrogeno) sono usati nelle formulazioni di vari rivestimenti e trattamenti, ad esempio idrorepellenti e ammorbidenti per tessuti. Talvolta sono miscelati con altri materiali e/o emulsionati per ottenere prodotti impiegati in un'ampia gamma d'applicazioni. In altri casi sono usati come materiali d'innescio chimicamente reattivi per produrre altri copolimeri siliconici e organo-siliconici. Altre combinazioni di silossani e idruro di silicio possono contenere una miscela d'idrogeno dimetilsilano e metilsilano e/o silossani con gruppo SiH finale.

Rischi per la salute

I polisilossani (di metilidrogeno), come il Fluido 1107, non hanno effetti avversi cronici sulla salute. Il contatto diretto con gli occhi può provocare un leggero fastidio e un lieve arrossamento e inaridimento. Per alleviare i sintomi è generalmente sufficiente sciacquare gli occhi con acqua per 15 minuti. Per raccomandazioni sull'uso di questi composti, consultare la scheda tecnica sulla sicurezza. I rischi per la salute dei materiali derivati dai polisilossani (di metilidrogeno), come le miscele, le emulsioni o i prodotti da reazione, devono essere valutati tenendo conto di tutti i componenti o prodotti di reazione in essi contenuti.

Reattività chimica

I polisilossani (di metilidrogeno) come il Fluido 1107 sono materiali stabili a temperatura ambiente, non particolarmente propensi a reticolare, decomporsi o condensarsi nelle CONDIZIONI DI CONFEZIONAMENTO ORIGINALE. Il valore di questi polimeri come ingrediente per i prodotti industriali risiede nella reattività chimica ultra-elevata del legame dell'idruro di silicio con molte altre sostanze chimiche, tra cui alcol, aldeidi, chetoni, olefine, acidi, catalizzatori acidi, basi e silanolo. Molti metalli, come zinco, stagno, nichel, cromo, cobalto, platino e relativi alogenuri metallici, fungono da catalizzatori di reazione in presenza d'acqua, alcol o silanolo. Queste reazioni possono essere molto rapide e altamente esotermiche. Tutte le reazioni, eccetto quelle con olefine, aldeidi e chetoni, rilasciano come sottoprodotto idrogeno gassoso infiammabile, fatto da tenere presente durante la lavorazione e l'immagazzinaggio di tali materiali.

Informazioni su questo documento

Questo documento contiene informazioni sui pericoli e la reattività chimica, oltre ad informazioni per la prevenzione degli incendi e il controllo delle fuoriuscite, per materiali la cui composizione include idruro di silicio contenente polisilossani. Il documento fornisce inoltre una serie di raccomandazioni sulla progettazione d'apparecchiature per la lavorazione e sulle procedure operative da seguire. Dow Corning ha deciso di divulgare queste informazioni per essere certa che i propri materiali siano usati in modo sicuro ed efficace.

Due delle reazioni più comunemente usate sono:



Una reazione secondaria indesiderata comune causata dalla presenza d'acqua o alcol è la seguente:



ROH rappresenta acqua o alcol

I prodotti contenenti SiH possono essere pericolosi anche in assenza di una fonte d'idrogeno attiva. I processi di polimerizzazione, depolimerizzazione ed equilibratura possono provocare reazioni secondarie che rilasciano vapori o gas infiammabili diversi dall'idrogeno.

È stato osservato che, in presenza di catalizzatori acidi o basici (ad esempio acidi o basi di Lewis e argilla), e anche in assenza di umidità, la ridistribuzione della catena dei silossani è associata alla formazione di sottoprodotti altamente infiammabili, quali Me₃SiH, Me₂SiH₂ e MeSiH₃, a seconda della natura della struttura silossanica.

In condizioni estreme, in presenza di unità HSIO_{1.5} trifunzionali, è addirittura possibile la formazione di gas silano (SiH₄). SiH₄ è un gas molto volatile (punto d'ebollizione a -112 °C) e piroforico, ossia che si infiamma spontaneamente a contatto con l'aria.

I polisilossani (di metilidrogeno) come il Fluido 1107 possono decomporsi a temperature elevate e produrre in poco tempo quantità significative di idrogeno gassoso in grado di portare le pressioni delle apparecchiature oltre il punto critico. È quindi necessario adottare misure progettuali appropriate per impedire che silossani SiH raggiungano temperature superiori a 270 °C.

Progettazione d'apparecchiature

È necessario analizzare i pericoli presentati dai processi in cui sono usati silossani SiH, in particolare in presenza di reazioni esotermiche come quelle descritte. Lo scopo di queste analisi è identificare in quali situazioni potrebbero verificarsi reazioni fuggitive o contaminazioni incrociate e definire le misure progettuali e procedurali da adottare. In caso di dubbi riguardo a queste analisi dei rischi, i clienti possono richiedere assistenza a Dow Corning contattando il proprio addetto alle vendite. Se si prevedono reazioni chimiche esotermiche, è consigliabile usare un sistema di raffreddamento automatico con un fattore di sicurezza elevato. Infine, è necessario usare strumentazione adeguata per monitorare e controllare le condizioni di processo critiche come temperatura e pressione.

Poiché nello stato fornito i polisilossani (di metilidrogeno) non sono generalmente corrosivi, è accettabile usare l'acciaio come materiale da costruzione. È però possibile usare l'acciaio inossidabile come altra misura di sicurezza. L'idoneità di un materiale rispetta ad un altro dipende essenzialmente dalle caratteristiche dei componenti presenti durante la lavorazione e dalle condizioni di lavorazione, come la temperatura. Per scegliere il materiale più idoneo per le apparecchiature, è opportuno valutare singolarmente ciascuna situazione.

Definire i processi in modo da usare sistemi dedicati per caricare silossani SiH (tubi, condotti e pompe), al fine di evitare contaminazioni con altri materiali che potrebbero provocare reazioni secondarie e il rilascio d'idrogeno gassoso.

I reattori e i contenitori d'immagazzinaggio devono essere muniti di sistemi di ventilazione per consentire l'espulsione d'idrogeno gassoso o altri gas eventualmente prodotti durante le normali operazioni d'impiego. Prestare particolare attenzione per evitare che serbatoi d'immagazzinaggio o contenitori usati durante i processi vengano inavvertitamente a contatto con alcali/acidi, ad esempio a causa di riflusso da sistemi di pulizia dei condotti di ventilazione mediante sostanze caustiche. Ciò potrebbe, infatti, causare un rapido aumento eccessivo della pressione a seguito della formazione di idrogeno, che non è facilmente disperdibile mediante i normali sistemi di scarico.

I contenitori devono essere muniti di un sistema di spurgo con gas inerte, ad esempio azoto, in grado di mantenere la concentrazione dell'ossigeno al di sotto del 2% prima del caricamento del materiale nel contenitore e nel corso delle operazioni di lavorazione. La concentrazione minima d'ossigeno richiesta per favorire la combustione d'idrogeno è pari al 5%, benché sia consigliabile aggiungere a tale valore un fattore di sicurezza appropriato.

I livelli d'ossigeno possono essere verificati e controllati tramite sistemi di monitoraggio continuo e campionamenti del volume di vapore all'interno del contenitore. Con il tempo, i materiali volatili contenenti silicio possono influire sulla precisione di alcuni analizzatori di ossigeno, quindi è opportuno fare riferimento al produttore dell'analizzatore per raccomandazioni specifiche sull'uso e sulla manutenzione.

Tutte le apparecchiature usate per la lavorazione e l'immagazzinaggio (contenitori) devono avere sistemi di collegamenti e messa a terra elettrici adeguati al fine di ridurre il rischio di elettricità statica, dato che l'idrogeno ha un'energia d'ignizione relativamente bassa. Per ridurre la generazione di elettricità statica, è generalmente consigliabile caricare e scaricare il materiale mediante tubi ad immersione o effettuare l'operazione dalla sezione inferiore del contenitore. È altresì consigliabile che tutte le apparecchiature, le confezioni e i contenitori siano resi inerti con azoto o altro gas inerte, per evitare che le cariche statiche possano incendiarsi e creare un ambiente potenzialmente infiammabile. Nei casi in cui il materiale potrebbe essere esposto all'aria, è necessario valutare la possibilità di installare sistemi di ventilazione locali.

Il processo di produzione deve impedire che silossani SiH raggiungano temperature superiori a 270 °C. Prestare particolare attenzione alla progettazione di sistemi di pompaggio dove il collegamento di una pompa a una valvola chiusa potrebbe causare il surriscaldamento del liquido nella pompa fino a raggiungere questo livello di temperature.

Procedure operative

Le procedure operative devono essere stabilite tenendo conto della necessità di limitare al minimo il rischio di possibili reazioni incontrollate. In caso di reazioni esotermiche, è molto consigliabile controllare la reazione aggiungendo il polisilossano (di metilidrogeno) in modo controllato agli altri reagenti presenti nel contenitore usato per la reazione. Ciò minimizza la quantità d'idruro di silicio disponibile nel contenitore e consente ai reagenti di fungere da pozzetti termici nel corso della reazione.

In caso di reazioni esotermiche, è importante monitorare le temperature nelle fasi iniziali della reazione per accertarsi che la reazione sia effettivamente avviata ed evitare così di aggiungere polisilossano (di metilidrogeno) al reattore con i conseguenti possibili rischi che ciò comporta. Se la reazione non si avvia o si arresta dopo l'avvio, è necessario sospendere immediatamente l'aggiunta di polisilossano (di metilidrogeno) per evitare l'accumulo di reagenti nel contenitore e il possibile rischio che si verifichi una reazione esotermica incontrollata. L'aggiunta deve essere ripresa solo dopo aver verificato accuratamente la situazione e corretto il problema.

È veramente importante garantire una miscelazione appropriata quando si effettuano reazioni con materiali che contengono SiH. Un'agitazione insufficiente potrebbe favorire l'accumulo di materiali esclusi dalla reazione in aree del processo che potrebbero reagire in modo incontrollato, quando il fluido è successivamente miscelato

o pompato. Potrebbero quindi verificarsi reazioni esotermiche non controllate con elevata produzione di calore, gas o entrambi.

Se si prevede di usare il metodo di "aggiunta in ordine inverso", ossia si prevede di caricare tutto il polisilossano (di metilidrogeno) nel contenitore e di aggiungere in seguito gli altri reagenti, è necessario avere una perfetta comprensione delle situazioni che potrebbero provocare reazioni secondarie indesiderate e adottare le misure necessarie per prevenirle, sia a livello di progettazione sia di procedure operative. È molto importante controllare il pH delle emulsioni acquose dei polisilossani (di metilidrogeno) al fine di ridurre al minimo il rischio di formazione di idrogeno gassoso. Le sperimentazioni di laboratorio hanno dimostrato che per ottenere una stabilità ottima, il pH della fase acquosa deve essere compreso tra 4 e 6. Eventuali scostamenti da quest'intervallo, soprattutto nella fascia alcalina, possono provocare il rapido sviluppo d'idrogeno gassoso.

Le prassi operative devono garantire che per tutte le operazioni di manutenzione relative ai silossani SiH vengano usate apparecchiature appositamente designate. Esercitare un controllo particolare per le apparecchiature che potrebbero essere condivise, quali tubi e pompe portatili. Le apparecchiature riservate esclusivamente all'uso con SiH devono essere chiaramente identificabili mediante etichettatura.

Particolare attenzione deve essere dedicata alle procedure di pulizia delle apparecchiature, per essere certi che tutti i contenitori e le tubazioni associate siano perfettamente puliti e asciutti prima dell'uso. Prima di eseguire reazioni o riempire serbatoi di immagazzinaggio o contenitori, è necessario rimuovere qualsiasi traccia di acidi e basi. Non usare alcol primario per pulire apparecchiature usate con silossani SiH.

Confezionamento

A causa del possibile rischio di rilascio di piccole quantità d'idrogeno durante il trasporto e l'immagazzinaggio, Dow Corning ha scelto di fornire la maggior parte dei prodotti contenenti polisilossani (di metilidrogeno) in piccoli contenitori di plastica o in recipienti muniti di un dispositivo di sfiato, dove una ventola installata come parte della chiusura del contenitore consente lo scarico della pressione interna in eccesso, causata talvolta dalla formazione d'idrogeno, prevenendo così la deformazione o la rottura del contenitore. I materiali pericolosi all'interno di contenitori muniti di dispositivo di sfiato non possono essere trasportati per via aerea. Per altre informazioni, fare riferimento al regolamento IATA relativo al trasporto di merci pericolose 5.0.2.13.2.

Si sconsiglia di immagazzinare SiH contenenti fluidi in contenitori in vetro chiusi, in quanto un possibile aumento della pressione, a causa della formazione d'idrogeno, non sarebbe segnalato da alcun'indicazione visiva.

Per l'immagazzinaggio di silossani SiH non usare fusti usati in precedenza con altri materiali, per evitare possibili contaminazioni e risultanti reazioni chimiche indesiderate. Analogamente, è molto sconsigliato riconfezionare polisilossani (di metilidrogeno) al fine di ridurre al minimo il rischio di contaminazione.

Prevenzione degli incendi

Per definizione il Fluido 1107 è classificato come liquido combustibile di classe IIIA. È pertanto sufficiente attenersi alle normali precauzioni d'immagazzinaggio e manipolazione di liquidi combustibili, prestando particolare attenzione al rischio d'incendio risultante dal rilascio d'idrogeno, Me₃SiH o Me₂SiH₂.

Le regolari misure di sicurezza prevedono l'isolamento del materiale da fonti d'ignizione quali fiamme libere, scintille e superfici calde. Altre misure includono una ventilazione meccanica adeguata per minimizzare la concentrazione delle emissioni fuggitive d'idrogeno gassoso, collegamenti e messa a terra adeguati e l'uso di gas secchi inerti, quale l'azoto, all'interno di contenitori e apparecchiature. Durante le operazioni di spurgo e uso di gas inerti, è fondamentale mantenere una concentrazione dell'ossigeno bassa. La concentrazione dell'ossigeno minima richiesta per favorire la combustione d'idro-

geno è pari a circa il 5% del volume (inferiore alla metà rispetto agli idrocarburi tipici) ed è perciò necessario implementare un fattore di sicurezza appropriato.

È necessario fornire un livello di ventilazione elevato nelle aree in cui sono immagazzinati o manipolati materiali che producono idrogeno gassoso. È inoltre importante garantire la ventilazione nelle zone a soffitto delle aree all'interno d'edifici o magazzini in cui vengono usati o conservati materiali che producono idrogeno, per evitare la concentrazione di tasche di idrogeno gassoso infiammabile.

Nota: le proprietà d'infiammabilità d'altri polisilossani simili variano e alcuni polisilossani (di metilidrogeno) sono classificati come liquidi infiammabili (classe I o II). È pertanto necessario valutare le proprietà specifiche di ciascun prodotto o lotto di fornitura, facendo riferimento alle indicazioni fornite dal produttore o all'esperienza d'uso.

I polisilossani (di metilidrogeno) come il Fluido 1107 possono provocare incendi per combustione spontanea se vengono a contatto con materiale assorbente, ad esempio materiale di isolamento a celle aperte. Questo fenomeno è stato riscontrato con alcuni polisilossani e molti materiali organici. Benché la temperatura d'autoignizione del Fluido 1107 sia 311 °C, sono possibili fenomeni di combustione spontanea anche a temperature di appena 50 °C in caso di contatto con materiale d'isolamento a celle aperte per tubazioni o forni. È quindi necessario adottare misure adeguate per evitare che eventuali fuoriuscite o perdite vengano a contatto con tali materiali oppure installare materiale di isolamento a celle chiuse in aree dove sussiste il rischio di perdite o fuoriuscite di liquido.

La temperatura d'autoignizione del Me₂SiH₂ è 230 °C, mentre la temperatura d'ebollizione è -20 °C. La temperatura d'autoignizione del MeSiH₃ è 130 °C, mentre la temperatura di ebollizione è -57 °C. È necessario adottare misure appropriate se sussiste il rischio di formazione di questi sottoprodotti. Entrambe le sostanze sono gas molto infiammabili che possono incendiarsi in ambienti a bassa concentrazione d'ossigeno e in presenza di fonti di ignizione a bassa energia, ad esempio scintille statiche.

Estinzione degli incendi

È difficile estinguere incendi in presenza di materiali contenenti polisilossani SiH. È possibile controllare gli incendi con la maggiore parte degli agenti d'estinzione, quali acqua nebulizzata, schiumogeni o anidride carbonica. Si sconsiglia l'uso d'agenti di estinzione in polvere o chimici secchi.

Dalle prove effettuate risulta che schiumogeno compatibile con l'alcol AFFF è il migliore agente per estinguere incendi, in particolare in fase avanzata. Come per tutti gli incendi in cui sono presenti liquidi combustibili, evitare getti d'acqua diretti, poiché potrebbero miscelare e disperdere il liquido combustibile e incrementare ulteriormente l'intensità dell'incendio. I sistemi spruzzatori automatici per incendi distribuiscono l'acqua in modo simile ai nebulizzatori ed è stata dimostrato che sono efficaci per combattere incendi in presenza di Fluido1107.

Prestare attenzione se si usano agenti d'estinzione a base di acqua in quanto potrebbe venire rilasciato idrogeno che, una volta estinto l'incendio, si potrebbe accumulare in aree chiuse o poco ventilate e incendiarsi, causando fiammate o esplosioni. È inoltre possibile che sotto la coltre di schiumogeno rimanga intrappolato idrogeno o vapori infiammabili, che potrebbero causare esplosioni al di sotto della alla superficie.

Non usare agenti d'estinzione chimici secchi perché in genere sono molto alcalini o acidi e, se usati con materiali contenenti SiH, portano alla formazione d'idrogeno.

I prodotti risultanti dalla combustione di polisilossani (di metilidrogeno) sono biossido di silicio, anidride carbonica, vapore acqueo e altri composti parzialmente combusti contenenti silicio e carbonio. Al fine di evitare il contatto con i prodotti risultanti dalla combustione, durante l'estinzione d'incendi in cui sono presenti questi materiali le persone devono indossare protezioni personali adeguate.

Controllo delle fuoriuscite

Le fuoriuscite di polisilossani (di metilidrogeno) devono essere prontamente pulite per evitare il rischio di scivolamenti e minimizzare il rischio d'incendi. Per la raccolta di fuoriuscite di prodotti che contengono SiH, usare materiali assorbenti neutri non combustibili, ad esempio sabbia. Il materiale assorbito deve essere immediatamente smaltito o esposto a ventilazione adeguata per evitare fenomeni di ignizione spontanea. Non mischiare altri rifiuti al materiale assorbito. Sebbene sia possibile usare sistemi d'aspirazione per pulire fuoriuscite, a causa del possibile rischio di trasformazione dell'idrogeno, le apparecchiature devono essere progettate e usate rispettando le modalità appropriate per materiali infiammabili. Le apparecchiature usate per la raccolta dei rifiuti devono essere state progettate a tale scopo o devono venire completamente pulite prima di essere nuovamente usate. I materiali raccolti devono essere smaltiti in conformità con tutti i regolamenti nazionali, regionali e locali.

Considerazioni ambientali e smaltimento

Fare riferimento alla scheda tecnica sulla sicurezza per la corretta caratterizzazione dei rifiuti contenenti polisilossani (di metilidrogeno) riguardo lo smaltimento. Poiché la reazione provoca il rilascio di gel, calore e gas infiammabili (come l'idrogeno), è importante non adottare metodi di immagazzinaggio, raccolta, trattamento e smaltimento che comportino il rischio di miscelazione di liquidi contenenti idruo di silicio con liquidi contenenti altri tipi di rifiuti. Il metodo di smaltimento consigliato consiste nell'incenerimento presso un centro di raccolta autorizzato all'incenerimento di rifiuti pericolosi.

Nota: le informazioni contenute in questo documento vengono fornite in buona fede a titolo di guida e non devono essere interpretate come raccomandazioni specifiche per situazioni particolari. Sebbene le procedure consigliate siano generalmente applicabili, ciascun utente dovrà valutare queste raccomandazioni in base all'ambiente specifico per determinare se siano appropriate o meno.

Materiale di riferimento

Altre informazioni sull'uso sicuro di prodotti contenenti SiH sono disponibili sui siti Web delle associazioni dei produttori di prodotti siliconici:

- o Centre Européen des Silicones, Safe Handling of SiH Products (http://www.silicones-safety.com/files/SiH_manuel_22b.PDF)
- o The Silicones Environmental, Health and Safety Council of North America, Materials Handling Guide: Hydrogen-Bonded Silicon Compounds (http://www.sehsc.com/PDFs/SiH_Manual_Revised_01_Aug_07.pdf)

GARANZIA LIMITATA - LEGGERE CON ATTENZIONE

Le informazioni riportate nel presente documento vengono fornite in buona fede e sulla base di ricerche accurate condotte da Dow Corning. Tuttavia, poiché le condizioni e i metodi di impiego esulano dal controllo della società, queste informazioni non sostituiscono i test preliminari che i clienti devono effettuare, indispensabili per garantire la piena idoneità e sicurezza del prodotto all'applicazione specifica. I suggerimenti per l'uso non devono essere interpretati come stimolo alla violazione di eventuali diritti coperti da brevetto.

Dow Corning garantisce solo la conformità del prodotto alle specifiche di vendita di Dow Corning vigenti al momento della spedizione. L'eventuale risarcimento dell'utente o la responsabilità di Dow Corning si limitano esclusivamente al rimborso del prezzo di acquisto o alla sostituzione di qualsiasi prodotto diverso da quanto garantito.

DOW CORNING IN PARTICOLARE NON RICONOSCE ALCUNA ALTRA GARANZIA ESPLICITA O IMPLICITA RELATIVA ALL'IDONEITÀ AD UN USO SPECIFICO O ALLA SUA COMMERCIALIZZABILITÀ. DOW CORNING NON RISPONDE DI EVENTUALI DANNI ACCIDENTALI O INDIRETTI DI QUALSIVOGLIA NATURA.

Dow Corning è un marchio registrato di Dow Corning Corporation.

WE HELP YOU INVENT THE FUTURE™ è un marchio commerciale di Dow Corning Corporation.

© Agosto 2008 Dow Corning Corporation. Tutti i diritti riservati.

Stampato negli Stati Uniti FPH 33079 N. documento 24-711B-04

DOW CORNING

WE HELP YOU INVENT
THE FUTURE.™

www.dowcorning.com