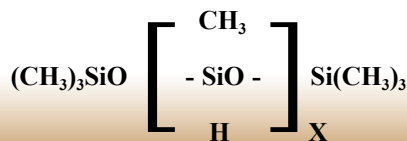


**Zásady bezpečného  
zacházení s polysiloxany  
obsahující „silanovou“  
vazbu křemíku s vodíkem**

## Popis

Polysiloxany obsahující „silanovou“ vazbu křemíku s vodíkem jsou obecná třída siloxanových polymerů, z nichž nejběžnějším je polymethylhydrogensiloxan. Tento lineární polymer, který obsahuje reaktivní vazby vodíku s křemíkem a polysiloxanový řetězec, má následující vzorec:



Je definován rejstříkovým číslem chemického přehledu 63148-57-2. Siloxanové polymery této třídy jsou typicky přítomny v kapalině 1107 Dow Corning®, čiré kapalině s viskozitou 30 centistoke a bodem vznícení při uzavření 1501 F (65,56 °C).

Polymethylhydrogensiloxany se používají k přípravě různých nátěrů a maziv, jako jsou vodovzdorné impregnace oděvů a změkčovače. Lze je spojovat s dalšími materiály a/nebo je lze emulgovat pro výrobu produktů s širokou škálou použití. Lze je použít i jako chemicky reaktivní spouštěcí materiál pro výrobu jiných silikonů a organo-křemíkových kopolymerů. Další siloxany typu SiH mohou obsahovat směs dimethylsiloxanů, methylhydrogensiloxanů nebo siloxanů s řetězcem končícím skupinou SiH.

## Zdravotní rizika

Polymethylhydrogensiloxany, jako je kapalina 1107, nemají žádné známé negativní účinky na lidské zdraví. Přímý kontakt s očima může vést k nepatrnému podráždění se zarudnutím a vyschnutím očí. Tyto příznaky odstraní tím, že oči propláchnete vodou po dobu 15 minut. Uživatelé by si měli přečíst bezpečnostní datový list tohoto materiálu, kde naleznou doporučení pro manipulaci. Účinky na zdraví u materiálů odvozených od polymethylhydrogensiloxanů, jako jsou směsi, emulze nebo produkty reakcí, musí být prověřeny ve vazbě na všechny složky nebo přítomné reakční produkty.

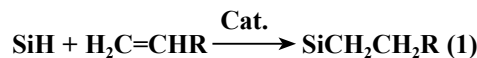
## Chemická reaktivita

Polymethylhydrogensiloxany, jako je kapalina 1107, jsou při teplotě okolí stabilní a v PŮVODNÍM BALENÍ nemohou samovolně polymerovat, rozkládat se nebo kondenzovat. Význam těchto polymerů při výrobě průmyslových produktů spočívá ve vysoké chemické reaktivitě vazby mezi křemíkem a vodíkem s velkým množstvím dalších látek. Mezi tyto látky patří alkoholy, aldehydy, ketony, olefiny (alkeny), kyseliny, kyselé katalyzátory, zásady a silanol. Mnohé kovy, jako je zinek, cín, nikl, chrom, kobalt, platina a jejich halogenidy, katalyzují reakci s vodou, alkoholy či silanolem. Tyto reakce mohou být velmi prudké a extrémně exotermické. U všech reakcí s výjimkou olefinů, aldehydů a ketonů se jako vedlejší produkt uvolňuje hořlavý vodík. Tuto skutečnost je nutno mít na paměti při zpracování a skladování těchto materiálů.

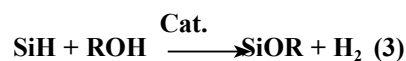
### O této brožuře

Tato brožura obsahuje informace o rizicích a chemické reaktivitě spolu s informacemi o opatřeních proti požáru a úniku pro polysiloxanové materiály obsahující „silanovou“ vazbu křemíku s vodíkem, a také doporučení pro návrh vybavení a správné použití těchto látek. Společnost Dow Corning má zájem na tom, aby tyto informace zaručily, že naše materiály budou používány bezpečným a účelným způsobem.

Dvě nejčastěji používané reakce jsou:



Běžná, nežádoucí vedlejší reakce způsobená přítomností vody či alkoholu je:



**Kde ROH je voda nebo alkohol**

I bez zdroje aktivního vodíku mohou produkty obsahující vazbu SiH představovat riziko. Procesy polymerace, depolymerace a rovnovážné reakce mohou vést k vedlejším reakcím, při kterých vznikají jiné hořlavé plyny nebo páry než vodík.

V přítomnosti kyselých nebo zásaditých katalyzátorů (např. Lewisovy kyseliny nebo zásady, jily apod.) byly i při nulové vlhkosti pozorovány změny uspořádání siloxanového řetězce spojené se vznikem vysoce hořlavých vedlejších produktů, jako je v závislosti na povaze siloxanového základu Me3SiH, Me2SiH2 nebo MeSiH3.

V extrémních podmínkách, kdy jsou přítomny trojfunkční jednotky HSiO1.5, je možný také vznik plynného silanu (SiH4). SiH4 je vysoce těkavý (bod varu -112 °C) a na vzduchu samovzněující.

Polymethylsiloxany, jako je kapalina 1107, se mohou při zvýšené teplotě rozkládat a rychle uvolňovat značné množství plynného vodíku, který může způsobit přetlak v zařízení. Měla by být přijata taková technická opatření, aby se siloxany SiH (obsahující vazbu křemíku s vodíkem) nemohly zahřát na teploty vyšší než 270 °C.

## Návrh zařízení

Pro všechny procesy, ve kterých budou použity siloxany SiH, by měla být provedena analýza rizik procesu, zejména pokud jsou prováděny uvedené exotermické reakce. Cílem takové analýzy je určit situace, ve kterých se mohou vyskytnout nekontrolované reakce nebo vzájemná kontaminace, a určit příslušná opatření v oblasti postupů a technická opatření. Zákazníci, kteří si nejsou jisti, jak provést tento typ analýzy rizik, by měli požádat společnost Dow Corning o radu prostřednictvím svého obchodního zástupce. Pokud provádíte exotermické chemické reakce, je vhodné začlenit do návrhu zařízení automatický chladicí systém s velkým bezpečnostním faktorem. Použijte adekvátní nástroje pro monitoring a kontrolu kritických podmínek procesu, jako je teplota a tlak.

Polymethylsiloxan je ve stavu, v němž se dodává, v zásadě nekorozivní, takže vhodný materiál pro zařízení představuje ocel. Nerezavějící ocel lze v případě potřeby použít pro zvýšenou míru ochrany kvality produktu. Vhodnost těchto či jiných konstrukčních materiálů závisí na složkách přítomných při zpracování i na podmínkách procesu, například na teplotě. Každou situaci je třeba vyhodnotit tak, aby se stanovily optimální konstrukční materiály.

Při návrhu procesů by měly být pro siloxany SiH vyčleněny oddělené přírodní systémy (přírodní trubky, hadice, potrubí a čerpadla), aby se zabránilo znečištění jinými látkami, které by mohlo vést k vedlejším reakcím a tvorbě plynného vodíku.

Reaktory a skladovací nádoby by měly obsahovat ventilační systémy pro odvod vodíku a dalších plynů vznikajících při běžném provozu. Zvláště je třeba zabránit nechtěnému znečištění skladovacích nádrží nebo reakčních nádob zásadami nebo kyselinami, např. zpětným přívodem z ventilačních systémů pro odstraňování žíravín. To by mohlo vést k rychlému nadměrnému zvýšení tlaku způsobenému vznikem vodíku, který je nepraktické ventilovat běžnými ventilačními systémy.

Nádoby by měly obsahovat odvzdušňovací systém na bázi inertního plynu (např. dusíku), který zajistí, že koncentrace kyslíku nepřesáhne 2 procenta před zavedením materiálu do nádoby i po celou dobu zpracování. (Minimální koncentrace kyslíku nutná pro hoření vodíku je 5 procent a doporučuje se, aby byl použit odpovídající bezpečnostní faktor.)

Hodnoty kyslíku lze ověřit a kontrolovat pomocí systému stálého monitorování kyslíku, který prověřuje odpařovací prostor v nádobě. Během doby mohou těkavé materiály s obsahem křemíku ovlivnit přesnost některých analyzátorů kyslíku; vyžádejte si od výrobce analyzátoru konkrétní doporučení pro použití a údržbu.

Veškeré zařízení pro zpracování a skladování (nádoby) musí být navrženo s náležitými elektrickými spoji a uzemněním tak, aby se snížil potenciál pro statickou elektřinu, jelikož vodík má relativně nízkou zápalnou energii. Pro snížení tvorby statické elektřiny se doporučuje přívod a odvod materiálů pomocí ponorných trubic nebo spodním plněním. Doporučujeme, aby veškeré zařízení, obaly a nádoby byly chráněny dusíkem či jiným inertním plynem, aby se předešlo statickým výbojům z potenciálně hořlavé atmosféry. Zvažte použití lokální ventilace pro místa, kde existuje riziko kontaktu materiálu se vzduchem.

Výrobní proces by měl být navržen tak, aby nebylo možné zahřát siloxany SiH na teploty vyšší než 270 °C. Zvláštní pozornost je třeba věnovat čerpacím systémům, ve kterých může spuštění čerpadla proti uzavřenému ventilu vést k zahřátí kapaliny v čerpadle na takovou teplotu.

## Provozní postupy

Provozní postupy by měly být navrženy s důrazem na minimalizaci neřízených reakcí. V případě exotermických reakcí doporučujeme ovládat reakci řízeným přidáváním polymethylhydrogensiloxanu k jiným reaktantům v reakční nádobě. Sníží se tím množství silanů přítomných v libovolný okamžik v nádobě, což umožní reaktantům odvádět reakční teplo.

V případě exotermických reakcí je nutné sledovat na počátku reakce teplotu, aby se určil okamžik zahájení reakce a zabránilo se potenciálnímu riziku z přidání příliš velkého množství polymethylhydrogensiloxanu do reaktoru. Pokud se reakce nespustí nebo se po spuštění zastaví, přidávání polymethylhydrogensiloxanu okamžitě ukončete, aby nedošlo k nahromadění reaktantů v nádobě a možné následné neřízené exotermické reakci. V přidávání nepokračujte, dokud není situace jasná a nejsou provedeny patřičné úpravy.

Je extrémně důležité provádět reakce s materiály SiH (obsahujícími vazby mezi křemíkem a vodíkem) v dobře promíchaném prostředí. Při nedostatečném míchání mohou v oblastech procesu zůstat nezreagované látky, které mohou při pozdějším mísení nebo přečerpávání kapaliny nekontrolovaně reagovat. Tyto nekontrolované reakce mohou vést k extrémně exotermické tvorbě tepla, velké tvorbě plynů nebo oběma těmito jevům současně.

Pokud se pokusíte o „přidávání v opačném pořadí“, kdy se celkové množství polymethylhydrogensiloxanu nejprve umístí do nádoby a další reaktanty se do nádoby přidávají průběžně, je třeba důkladně znát situace, jež by mohly vést k nežádoucím vedlejším reakcím, a zavést opatření v oblasti návrhu a provozních postupů tak, aby k těmto situacím nemohlo dojít. Je extrémně důležité řídit hodnotu

pH vodních emulzí polymethylhydrogensiloxanů tak, aby se minimalizovalo uvolňování plynného vodíku. Laboratorní práce prokázaly, že pro optimální stabilitu by pH vodné fáze mělo být v rozpětí 4 až 6. Odchytky mimo toto rozpětí, zejména směrem k zásaditější oblasti, mohou vést k extrémně rychlému uvolnění plynného vodíku.

Provozní postupy je třeba navrhnout tak, aby byla pro siloxany SiH použita pouze vyhrazená zařízení. Je třeba dbát opatrnosti při použití zařízení, která by potenciálně mohla být sdílena, jako jsou např. hadice nebo přenosná čerpadla. Zařízení určená pro práci se siloxany SiH by měla být jasně označena, aby je bylo možné snadno rozeznat.

Dávejte zvýšený pozor na postupy čištění zařízení tak, aby se zajistilo, že všechny nádoby a související potrubní systémy jsou před použitím čisté a suché. Stopové kyseliny a zásady je nutno odstranit, než provedete reakce nebo naplníte skladovací nádrže a obaly. K čištění zařízení, která slouží k práci se siloxany SiH, by neměly být použity primární alkoholy.

## Balení

Společnost Dow Corning balí většinu materiálů, které obsahují polymethylhydrogensiloxany, do malých plastových nádob nebo do nádob vybavených ventilací – kvůli možnosti tvorby malého množství vodíku během přepravy a skladování. Ventilace je součástí uzávěru nádoby a umožňuje uvolnit přílišný vnitřní tlak, který může být způsoben tvorbou vodíku. Tímto způsobem se předejde deformaci nebo závadám balení. Nebezpečné materiály, které se balí nádob s ventilací, nelze přepravovat letecky. (Referenční vyhlášky IATA pro nebezpečné zboží 5.0.2.13.2)

Skladování kapalin s obsahem SiH v uzavřených skleněných nádobách se nedoporučuje vzhledem k možnosti zvýšení tlaku vodíku, které nelze vizuálně zaregistrovat, dokud nádoba nepraskne.

Barely, které obsahovaly jiné materiály, by neměly být kvůli riziku znečištění a následných nežádoucích chemických reakcí používány pro skladování siloxanů SiH. Stejně tak není doporučeno opětovné balení polymethylhydrogensiloxanů, které také zvyšuje riziko možného znečištění.

## Protipožární ochrana

Podle definice je kapalina 1107 klasifikována jako hořlavina třídy IIIA. Dodržujte normální opatření pro uskladnění a manipulaci s hořlavými a věnujte zvláštní pozornost kontrole požárních rizik, jež mohou plynout z tvorby vodíku, Me<sub>3</sub>SiH nebo Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>.

K normálním bezpečnostním postupům patří izolace materiálu od zdrojů ohně, jako jsou otevřené plameny, jiskry a horké plochy. K dalším opatřením patří adekvátní mechanické odvětrávání s cílem minimalizovat koncentrace únikových emisí plynného vodíku, který se může vytvořit, adekvátní elektrické spoje/uzemnění a použití suchých inertních plynů (např. dusíku) v zařízeních a nádobách. Při čištění a zavádění inertního plynu je důležité udržovat hodnoty kyslíku na nízké úrovni. Minimální koncentrace kyslíku potřebná ke vzplanutí vodíku je přibližně 5 % (méně než polovina hodnoty pro běžné uhlovodíky), a je proto třeba použít adekvátní bezpečnostní faktor.

V prostorech, kde jsou ukládány nebo zpracovávány materiály, které vytváří plynný vodík, je třeba zajistit dostatečnou ventilaci. Je důležité odvětrávat horní části budov nebo skladů, v nichž se pracuje s materiály uvolňujícími vodík nebo kde jsou tyto materiály skladovány, aby nedocházelo k vytváření kapes s vysokou koncentrací hořlavého plynného vodíku.

Poznámka: Hořlavost dalších podobných polysiloxanů se bude lišit a některé polymethylhydrogensiloxany jsou klasifikovány jako hořlaviny (I. nebo II. třídy). Každý produkt a každá dodávka by proto měly být hodnoceny podle svých specifických vlastností, ať už deklarovaných dodavatelem nebo stanovených uživatelem.

Polymethylhydrogensiloxany, jako je kapalina 1107, mohou představovat riziko požáru kvůli samovznícení, pokud jsou v kontaktu s absorpčním materiálem, například při izolaci s otevřenými buňkami. Tento jev se vyskytuje u některých dalších polysiloxanů a mnoha organických materiálů. Ačkoli kapalina 1107 má teplotu samovznícení 311 °C, spontánní vznícení může nastat už při 50 °C, pokud je v kontaktu s potrubím s otevřenou buňkou nebo s izolací pecí. Dávejte pozor, aby uniklý materiál nepříšel do kontaktu s takovým materiálem, případně instalujte do oblastí očekávaných úniků izolaci s uzavřenou buňkou.

Teplota samovznícení Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> je 230 °C a bod varu této látky je -20 °C. Teplota samovznícení MeSiH<sub>3</sub> je 130 °C a bod varu této látky je -57 °C. Pokud dochází ke vzniku těchto vedlejších produktů, je třeba zavést příslušná opatření. Oba materiály jsou velmi hořlavé plyny, které se vznítí i v atmosféře s nízkým obsahem kyslíku při nízkoteplotních zdrojích (např. statické jiskry).

## Hasicí pomůcky

Požáry materiálů, které obsahují polysiloxany SiH, může být obtížné uhasit. K hašení lze použít většinu hasicích prostředků, např. vodní mlhu, pěnu nebo oxid uhličitý. Nedoporučuje se použití suchých chemických nebo práškových hasicích přístrojů.

Při zkušebním hašení se zejména pro rozsáhlejší požáry osvědčila pěna AFFF odolná proti alkoholům. Stejně jako u všech hořících kapalin se vyhněte použití přímého vodního postřiku, který může hořící kapalinu dále rozšířit, a tak zvýšit intenzitu požáru. Automatické kropící protipožární systémy vypouští vodu podobně jako trysky pro vodní mlhu, a tak jsou pro hašení požárů zahrnujících kapalinu 1107 efektivní.

Při používání vodních hasicích prostředků je třeba dbát opatrnosti, protože může docházet k uvolňování vodíku, který se po uhašení požáru může hromadit ve špatně ventilovaných nebo stísněných prostorech a při jeho vzplanutí se mohou objevit záblesky ohně nebo nastat exploze. Vodík nebo hořlavé páry se také mohou hromadit pod pěnovými koberci a mohou způsobovat podpovrchové exploze.

Suché chemické hasicí prostředky by neměly být použity, protože jsou obvykle velmi zásadité nebo kyselé a při hašení materiálů s obsahem SiH způsobují tvorbu vodíku.

Produkty spalování polymethylsiloxanů jsou oxid křemičitý, oxid uhličitý, vodní pára a různé částečně spálené sloučeniny křemíku a uhlíku. Produktům spalování je třeba se vyhýbat a při likvidaci požárů s těmito materiály je nutno používat vhodné prostředky osobní ochrany.

## Kontrola rozlití

Rozlité polymethylhydrogensiloxany je třeba urychleně uklidit, aby nedošlo k uklouznutí a aby se minimalizovalo riziko požáru. K zachycení rozlitých látek s obsahem SiH použijte neutrální, nehořlavé absorpční materiály, např. písek. Absorpční materiál je třeba buď okamžitě zlikvidovat, nebo zajistit dostatečnou cirkulaci vzduchu, aby nedošlo ke spontánnímu vznícení. K absorpčnímu materiálu by neměl být přidáván žádný další odpad. Pro likvidaci rozlitých materiálů lze použít také sací zařízení, toto vybavení však musí být navrženo a používáno podobně jako zařízení pro hořlavé materiály, jelikož hrozí riziko vzniku vodíku. Zařízení použité pro sběr odpadu by mělo být vyhrazeno pro tento účel nebo by mělo být před použitím pro jiný účel důkladně vyčištěno. Sebrané materiály zlikvidujte v souladu se všemi státními a místními vyhláškami.

## Ekologické otázky a likvidace

Přesný popis likvidace polymethylhydrogensiloxanového odpadu naleznete v bezpečnostním datovém listu materiálu. Protože při reakci vznikají gely a uvolňuje se teplo a hořlavé plyny (např. vodík), při skladování, sběru, zpracování a likvidaci odpadu nesmí existovat možnost smísení produktů obsahujícím SiH s ostatními odpady. Nejvhodnější metodou je tepelná likvidace v certifikovaném spalovacím zařízení na nebezpečný odpad.

Poznámka: Informace v této brožuře jsou poskytovány v dobré víře jako typický postup a ne jako specifická doporučení pro konkrétní situace. V obvyklých případech by mělo být možné použít doporučené postupy. Každý uživatel by však měl tato doporučení posoudit pro specifický kontext zamýšleného použití a stanovit, zda jsou vhodná.

## Odkazy

Další informace o manipulaci s produkty s obsahem SiH najdete na internetových stránkách asociací výrobců sloučenin křemíku:

- o Centre Européen des Silicones, Safe Handling of SiH Products ([http://www.silicones-safety.com/files/SiH\\_manuel\\_22b.PDF](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](http://www.sehsc.com/PDFs/SiH_Manual_Revised_01_Aug_07.pdf))

### ZÁRUČNÍ INFORMACE – PŘEČTĚTE PROSÍM POZORNĚ

Zde uváděné informace jsou poskytovány v dobré víře a měly by být přesné. Protože ale nemůžeme kontrolovat podmínky a postupy použití našich produktů, tyto informace by neměly být zaměňovány za spotřebitelské testy zaručující, že produkty společnosti Dow Corning jsou bezpečné, efektivní a zcela vhodné pro zamýšlené koncové využití. Navrhovaná použití nelze brát jako návod na porušení patentů.

Záruka společnosti Dow Corning stanoví, že produkt splňuje prodejní specifikace Dow Corning platné v době odeslání. Vaše záruka v případě porušení takové záruky se omezuje na vrácení prodejní ceny nebo výměnu libovolného produktu, který zjevně odporuje zaručenému stavu.

**SPOLEČNOST DOW CORNING NEPOSKYTUJE ŽÁDNOU JINOU VÝSLOVNOU ČI IMPLICITNÍ ZÁRUKU VHODNOSTI PRO KONKRÉTNÍ ÚČEL NEBO PRODEJNOST. SPOLEČNOST DOW CORNING NEZODPOVÍDÁ ZA ŽÁDNÉ NÁHODNÉ ČI NÁSLEDNÉ ŠKODY.**

Dow Corning is a registered trademark of Dow Corning Corporation.

*WE HELP YOU INVENT THE FUTURE* je obchodní známka Dow Corning Corporation.

©2002 Dow Corning Corporation. Všechna práva vyhrazena.

Vytlačeno v USA

FPH 33079

Č. formuláře 24-711B-20

DOW CORNING

**WE HELP YOU INVENT  
THE FUTURE.™**

[www.dowcorning.com](http://www.dowcorning.com)