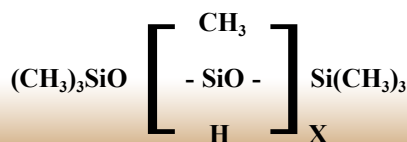


**Sigurno rukovanje
polisiloksanskim
materijalima koji
sadrže silicijev hidrid**

Opis

Polisiloksani koji sadrže silicijev hidrid predstavljaju opću klasu polimera siloksana, od kojih je najčešći poli-(metilhidrogen)-siloksan. Ovaj linearni polimer, koji sadrži reaktivne veze vodika sa silicijem (silicijev hidrid) duž lanca polisiloksana, predstavljen je sljedećom formulom:



Identificiran je CAS brojem 63148-57-2. Dow Corning® je siloksanske polimere ove klase tipizirao kao 1107 Fluid, bistra tekućina s viskoznošću od 30 mPa/s i plamištem u zatvorenom uređaju od 65,5°C.

Poli-(metilhidrogen)-siloksani koriste se za formuliranje različitih površinskih slojeva i oplemenjivanja kao što su vodoodbojna sredstva i omekšivači za tekstil. Oni se mogu miješati s drugim materijalima i/ili emulgirati kako bi proizveli proizvode vrlo raznolike namjene. Mogu se koristiti i kao kemijski reaktivni polazni materijali za proizvodnju drugih silicijskih i organsko silicijskih kopolimera. Drugi siloksani silicijeva hidrida mogu sadržavati mješavinu dimetila i metil hidrogena i/ili SiH terminalnih siloksana.

Opasnosti za zdravlje

Poli-(metilhidrogen)-siloksani, kao što je 1107 Fluid, nemaju poznatih negativnih kroničnih učinaka na zdravlje. Izravni dodir s očima može izazvati laganu neugodnost s blagim crvenilom i suhoćom. Ovi simptomi mogu se smanjiti ispiranjem očiju vodom 15 minuta. Preporuke u vezi s rukovanjem korisnici bi trebali potražiti u sigurnosno-tehničkom listu. Materijali koji potječu od poli-(metilhidrogen)-siloksana, kao što su mješavine, emulzije ili proizvodi reakcije, moraju se vrednovati u pogledu učinaka na zdravlje na temelju svih prisutnih sastojaka ili proizvoda reakcije.

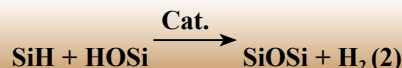
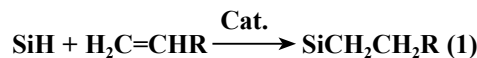
Kemijska reaktivnost

Poli-(metilhidrogen)-siloksani kao što je 1107 Fluid stabilni su materijali pri sobnoj temperaturi i neće se izrazito polimerizirati, raščlaniti ili kondenzirati KAO IZVORNO PAKIRANI. Vrijednost ovih polimera kao izvora za industrijske proizvode jest ekstremna kemijska reaktivnost veze silicijskog hidrida s mnoštvom drugih kemikalija. To uključuje alkohole, aldehide, ketone, olefine, kiselinske katalizatore, lužine i silanol. Mnogi metali poput cinka, kositra, nikla, kroma, kobalta i platine i njihovih metalnih halogenida kataliziraju reakciju s vodom, alkoholima ili silanolom. Ove reakcije mogu biti vrlo brze i izuzetno egzotermičke. Sve reakcije osim onih s olefinima, aldehidima i ketonima kao nusproizvod stvaraju zapaljivi plinoviti vodik. Prilikom obrade i skladištenja takvih materijala valja uzeti u obzir ovu činjenicu.

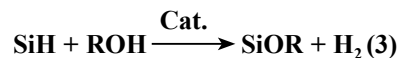
O ovoj brošuri

Ova brošura sadrži informacije o opasnosti i kemijskoj reaktivnosti kao i o zaštiti od požara i nadzoru ispuštanja za polisiloksanske materijale koji sadrže silicijev hidrid te preporuke za konstrukciju opreme i ispravno rukovanje. Namjera tvrtke Dow Corning je podijeliti ove informacije s Vama kako bi se osiguralo da se njezini materijali koriste na siguran i učinkovit način.

Dvije od najčešće korištenih reakcija su:



Uobičajena neželjena sporedna reakcija uzrokovana prisutnošću vode ili alkohola je:



gdje ROH predstavlja vodu ili alkohol

Čak i bez prisutnosti aktivnog izvora vodika, SiH proizvodi mogu predstavljati opasnost. Procesi polimerizacije, depolimerizacije i ekvibracije mogu dovesti do popratnih reakcija proizvodnje zapaljivih plinova ili para koje nisu vodikove.

S prisutnim kiselinskim ili lužnatim katalizatorima (npr. Lewisove kiseline ili lužine, gline itd.) - čak i bez vlažnosti - redistribucija siloksanskog lanca promatrana je u vezi sa stvaranjem visoko zapaljivih proizvoda kao što su Me₃SiH, Me₂SiH₂ i MeSiH₃, ovisno o prirodi siloksanske osnovice.

U ekstremnim uvjetima u kojima su prisutne tri-funkcionalne HSiO_{1.5} jedinice, moguće je stvaranje silanskog plina (SiH₄). SiH₄ je vrlo hlapljiv (t.v. -112°C) i piroforičan (samozapaljivi plin) u zraku.

Poli-(metilhidrogen)-siloksani, kao što je 1107 Fluid mogu se raščlaniti na povišenim temperaturama i rapidno ispustiti značajne količine vodikova plina koji može uzrokovati prevelik tlak u opremi. Stoga se moraju poduzeti određene inženjerske mjere kako bi se spriječila situacije u kojima se SiH siloksani mogu zagrijati iznad 270°C.

Konstrukcija opreme

Analiza opasnosti postupka mora biti dovršena za sve postupke pomoću SiH siloksana posebno tamo gdje se izvode egzotermičke reakcije kao ove prikazane. Cilj ove analize je identificiranje situacija u kojima može doći do nekontroliranih reakcija ili onečišćenja te identificiranje proceduralnih i inženjerskih mjera koje se moraju poduzeti. Klijenti koji nisu sigurni kako se nositi s ovom vrstom analize rizika trebaju putem prodajnog predstavnika kontaktirati tvrtku Dow Corning za savjet. Ako se izvode egzotermičke kemijske reakcije, automatski rashladni sustav s velikim sigurnosnim faktorom predstavlja poželjnu konstrukcijsku opremu. Za nadzor i kontrolu kritičnih procesnih uvjeta kao što su temperatura i tlak potrebno je osigurati odgovarajuće aparature.

Poli-(metilhidrogen)-siloksan u nabavi u biti je nekorozivan, tako da čelik predstavlja zadovoljavajući konstrukcijski materijal. Nehrdajući čelik može se po potrebi koristiti kao dodatna mjera zaštite kvalitete proizvoda. Prikladnost ovih ili ostalih konstrukcijskih materijala ovisi i o komponentama prisutnim tijekom procesiranja kao i o procesnim uvjetima kao što je temperatura. Kako bi se utvrdili optimalni konstrukcijski materijali, potrebno je procijeniti svaku situaciju.

Procesi moraju biti dizajnirani tako da SiH siloksani budu opskrbljeni odgovarajućim sustavima punjenja (lancete, crijeva, cijevi i pumpe) kako bi se spriječilo onečišćenje drugim materijalima koji mogu uzrokovati popratne reakcije i stvaranje vodikova plina.

Reaktori i skladišne posude moraju biti uključene s ventilacijskim sustavima kako bi se ispustio stvoreni vodik i drugi plinovi tijekom uobičajenih procesnih operacija. Potrebno je vrlo pažljivo rukovati kako bi se spriječilo nenamjerno onečišćenje skladišnih spremnika i procesnih posuda s lužinama/kiselinama, na primjer povratnim tokom iz kaustičnih ventilacijskih sustava za pročišćavanje. To može rezultirati iznimno brzim stvaranjem pritiska u razvijanju vodika koji se smatra nepraktičnim za ventilaciju kroz standardne ispušne sustave.

Posude je potrebno opremiti sustavom pročišćavanja inertnim plinom (npr. dušikom) kojim će se osigurati da se koncentracija kisika prije punjenja materijala u posudu i tijekom svih procesnih postupaka održava ispod 2%. (Minimalna koncentracija kisika koja je potrebna za održavanje izgaranja vodika iznosi 5% pa se preporučuje da se na ovu vrijednost primijeni odgovarajući sigurnosni faktor.)

Razine kisika mogu se provjeravati i nadzirati korištenjem sustava kontinuiranog nadzora kisika, koji uzrokuje zapreminu pare u posudi. Hlapljivi materijali koji sadrže silicij s vremenom mogu utjecati na preciznost nekih analizatora kisika; za informacije o specifičnoj primjeni i preporuke u vezi održavanja obratite se proizvođaču analizatora.

Sva procesna i skladišna oprema (posude) mora biti konstruirana s odgovarajućim električnim spojevima uzemljenja i uzemljenjem kako bi se smanjila mogućnost stvaranja statičkog elektriciteta jer vodik ima relativno nisku energiju zapaljenja. Također se preporučuje punjenje i pražnjenje materijala pomoću uronjenih cijevi ili punjenje kroz dno kako bi se smanjilo stvaranje statičkog elektriciteta. Preporučuje se da se sva oprema, ambalaža i spremnici inertiraju dušikom ili nekim drugim inertnim plinom kako bi se spriječilo da statički naboj zapali potencijalno zapaljivu atmosferu. Za primjene kod kojih materijali mogu biti izloženi zraku potrebno je razmisliti o lokalnoj ventilaciji.

Proces proizvodnje mora biti dizajniran kako bi spriječio situacije u kojima se SiH siloksan može zagrijati iznad 270°C. Potrebno je biti osobito pažljiv sa sustavima pumpi u kojima pokretanje pumpe naspram zatvorenog ventila može rezultirati zagrijavanjem tekućine u pumpi na ovu razinu temperature.

Radni postupci

Radne postupke potrebno je projektirati s naglaskom na minimaliziranje mogućnosti nekontroliranih reakcija. U slučaju egzotermičkih reakcija preporučuje se kontroliranje reakcije kontroliranim dodavanjem poli-(metilhidrogen)-siloksana drugim reagensima u reakcijskoj posudi. Time se minimalizira količina silicijevog hidrida raspoloživog u posudi u svako doba, čime se reagensima omogućava da djeluju kao reduktor topline za reakciju.

U slučaju egzotermičkih reakcija važno je rano nadzirati temperaturu u reakciji kako bi se osiguralo izazivanje reakcije, i time izbjeglo potencijalno opasno prekomjerno dodavanje poli-(metilhidrogen)-siloksana u reaktor. Ako se reakcija ne izazove ili se zaustavi nakon pokretanja, odmah je potrebno zaustaviti dodavanje poli-(metilhidrogen)-siloksana kako bi se spriječilo nakupljanje reagensa u posudi i moguća naknadna nekontrolirana egzotermička reakcija. Dodavanje se ne smije nastaviti sve dok se situacija ne shvati i ne ispravi.

Vrlo je važno održavati pogodno okruženje za vrijeme izvođenja reakcija s materijalima koji sadrže SiH. Manjak agitacije može proizvesti materijale bez reakcije u zonama procesa koji mogu reagirati na nekontrolirani način za vrijeme kasnijeg miješanja ili pumpanja tekućine. Nekontrolirane reakcije mogu manifestirati izuzetno stvaranje egzotermičkog zagrijavanja, visoku proizvodnju plina ili kombinaciju obojega.

Ako se pokuša „dodavanje obrnutim redoslijedom”, kod kojeg se u posudu prvo puni puna količina poli-(metilhidrogen)-siloksana pa nakon toga dodaju ostali reagensi, potrebno je imati potpuno razumijevanje situacija koje bi mogle dovesti do neželjenih sporrednih reakcija i poduzeti mjere u projektiranju i radnim postupcima za sprečavanje nastanka takvih situacija. Izuzetno je važno kontrolirati pH vrijednost vodenih emulzija poli-(metilhidrogen)-siloksana kako bi se minimaliziralo razvijanje plina vodika. Laboratorijska ispitivanja pokazala su da bi se pH vrijednost vodene faze radi osiguranja optimalne stabilnosti trebala nalaziti u rasponu od 4 do 6,0. Odstupanje izvan ovog raspona, osobito u lužnato područje, mogu rezultirati izuzetno brzim razvijanjem plina vodika.

Postupci operiranja moraju osigurati da se samo dizajnirana oprema upotrebljava u servisu SiH siloksana. Potrebno je obratiti pažnju na kontrolu upotrebe opreme koja bi potencijalno mogla biti dijeljena kao što su crijeva ili prenosive pumpe. Oprema namijenjena za rukovanje sa SiH-om mora biti jasno označena kako bi olakšala identifikaciju.

Osobitu je pozornost potrebno obratiti na postupke čišćenja opreme kako bi se osiguralo da sve posude i povezani cjevovodni sustavi prije uporabe budu čisti i suhi. Prije izvođenja reakcija ili punjenja skladišnih spremnika i ambalaže potrebno je ukloniti tragove kiseline i lužina. Primarni alkoholi ne smiju se upotrebljavati za čišćenje opreme u servisu SiH siloksana.

Ambalaža

Dow Corning je odabrao pakirati neke materijale koji sadrže poli-(metilhidrogen)-siloksane u male plastične spremnike ili spremnike koji su opremljeni ventilacijskim uređajem zbog potencijala za stvaranje malih količina vodika tijekom prijenosa i skladištenja. Ventilacijski otvor predstavlja dio zatvarača spremnika i omogućava oslobađanje prekomjernog unutrašnjeg tlaka koji može nastati stvaranjem vodika, sprečavajući time deformaciju ili zakazivanje ambalaže. Opasni materijali pakirani u ventiliranim spremnicima ne smiju se transportirati avionom. (Pogledajte IATA Propise o transportu opasnih tvari 5.0.2.13.2)

Skladištenje tekućina koje sadržavaju SiH u zatvorenim spremnicima plina nije preporučeno zbog mogućnosti stvaranja vodikova tlaka bez vizualnih indikacija visokog pritiska na staklenom spremniku prije zakazivanja.

Spremnici koji sadrže druge materijale ne smiju se ponovno upotrebljavati za skladištenje SiH siloksana zbog potencijalnoga onečišćenja i neželjenih kemijskih reakcija. Isto tako, ponovno pakiranje poli-(metilhidrogen)-siloksana nikako se ne odobrava kako bi se smanjilo moguće onečišćenje.

Zaštita od požara

1107 Fluid prema definiciji je klasificiran kao zapaljiva tekućina klase IIIA. Potrebno je pridržavati se uobičajenih mjera opreza za skladištenje i rukovanje zapaljivim tekućinama uz dodatni naglasak na kontroliranje opasnosti od požara koje mogu proizaći uslijed nastanka vodika: Me₃SiH ili Me₂SiH₂.

Uobičajeni sigurnosni postupci uključuju izoliranje materijala od izvora paljenja kao što su otvoreni plamen, iskre i vruće površine. Dodatne mjere uključuju odgovarajuću mehaničku ventilaciju radi minimaliziranja koncentracije eventualnih difuznih emisija plina vodika koji se može formirati, odgovarajuće mjere vezivanja/uzemljenja i korištenje suhih, inertnih plinova (npr. dušika) u opremi i spremnicima. Kada se obavlja pročišćavanje i inertiranje, važno je da su razine kisika niske. Minimalna koncentracija kisika potrebna za izgaranje vodika otprilike je 5 vol % (što je manje od polovice potrebne za tipične ugljikovodike) te odgovarajući sigurnosni faktor mora biti primijenjen.

Odgovarajuća ventilacija visoke razine mora biti omogućena tamo gdje se pohranjuju materijali koje stvara vodikov plin ili gdje se njima rukuje. Važno je ventilirati gornja područja zgrada ili skladišnih zgrada pomoću ili pohranjivanjem materijala koji oslobađaju vodik kako bi se izbjeglo stvaranje koncentriranih nakupina zapaljivog vodikova plina.

Napomena: Svojstva zapaljivosti drugih sličnih polisiloksana variraju, a neki poli-(metilhidrogen)-siloksani klasificirani su kao zapaljive tekućine (klase I ili II). Stoga je svaki proizvod i svaki izvor opskrbe potrebno zasebno vrednovati prema njihovim vlastitim svojstvima koja je naveo dobavljač ili koja utvrdi korisnik.

Poli-(metilhidrogen)-siloksani, kao što je 1107 Fluid, mogu predstavljati opasnost od požara uslijed spontanog izgaranja ukoliko dođu u kontakt s apsorbirajućim materijalom kao što je izolacija otvorenih pora. Ovaj fenomen manifestira se kod nekih drugih polisiloksana i mnogih organskih materijala. Iako 1107 Fluid ima temperaturu samozapaljenja od 311°C, do spontanog izgaranja može doći i na tako niskim temperaturama kao što je 50°C kad dođe u dodir s cijevi otvorenih pora ili izolacijom peći. Potrebno je obratiti pozornost da se spriječi da curenja i ispuštanja dođu u dodir s takvim materijalima ili u područjima očekivanih curenja ili ispuštanja ove tekućine postaviti izolaciju zatvorenih pora.

Temperatura samozapaljenja Me₂SiH₂ iznosi 230°C, a vrelište -20°C. Temperatura samozapaljenja MeSiH₃ iznosi 130°C, a vrelište -57°C. U slučaju nastanka ovih nusproizvoda potrebno je poduzeti odgovarajuće mjere. Oba materijala predstavljaju vrlo zapaljive plinove koji se mogu zapaliti u atmosferama koje sadrže malo kisika s izvorima zapaljenja male energije (npr. iskrama prouzročenima statičkim elektricitetom).

Gašenje požara

Vatre koje sadrže materijale SiH polisiloksana može biti teško ugasi. Kontrola se može postići samo najučinkovitijim sredstvima za gašenje kao što je vodena magla, pjena ili ugljični dioksid. Upotreba suhih kemijskih sredstava ili sredstva suhog praha za gašenje vatre nije preporučena.

Ispitivanje požara pokazalo je da je gašenje požara, posebno za razbuktale požare, najbolje s pjenom koja je kompatibilna s AFFF alkoholom. Kao i sa svim gorećim tekućinama, izravni tokovi vode trebaju se izbjegavati jer mogu uzburkati i raspršiti goreću tekućinu i povećati intenzitet požara. Požarni sustavi automatskog raspršivanja ispuštaju vodu slično kao i mlaznica vodene magle i pokazalo se da su učinkoviti u kontroliranju požara koji uključuju 1107 tekućinu.

Potrebno je s oprezom upotrebljavati sredstva za gašenje požara zasnovana na vodi jer se može osloboditi vodik i, kada se požar ugasi, može se akumulirati na loše prozračenim ili razgraničenim područjima i rezultirati iznenadnim požarom ili eksplozijom ako se zapali. Pjenasti pokrivači mogu također zadržati vodik ili zapaljive pare s mogućnošću eksplozija ispod površine.

Suha kemijska sredstva za gašenje požara ne smiju se upotrebljavati jer su obično lužnata ili kisela. Ako se upotrebljava na SiH materijalima, uzrokovat će razvijanje vodika.

Proizvodi izgaranja poli-(metilhidrogen)-siloksana su silicijev dioksid, ugljični dioksid, vodena para i različite djelomično izgorjeli spojevi silicija i ugljika. Potrebno je izbjegavati proizvode izgaranja i prilikom suzbijanja požara koji uključuju ove materijale nositi prikladnu osobnu zaštitnu opremu.

Nadzor ispuštanja

Ispuštene poli-(metilhidrogen)-siloksane valja smjesta očistiti kako bi se izbjegla opasnost od skliznuća i minimalizirala mogućnost požara. Neutralni apsorbirani materijali koji ne izgaraju, kao što je pijesak, moraju se upotrebljavati za prikupljanje ispuštenih materijala koji sadržavaju SiH. Apsorbirani materijal potrebno je odmah zbrinuti ili mu osigurati odgovarajuću cirkulaciju zraka kako bi se spriječilo spontano zapaljenje. Nijedan drugi otpad ne smije se dodati apsorbiranom materijalu. Za uklanjanje ispuštene tekućine može se koristiti i oprema za usisavanje, no zbog mogućnosti razvijanja vodika ona mora biti konstruirana i s njom se mora rukovati na način sličan onima koji se koriste za zapaljive materijale. Oprema koja se upotrebljava za prikupljanje otpada mora biti namijenjena toj svrsi ili mora biti temeljito očišćena prije upotrebe za drugu primjenu. Prikupljeni materijali moraju se zbrinuti u skladu sa saveznim, državnim i lokalnim propisima.

Ekološka pitanja i zbrinjavanje

Sigurnosno-tehnički list treba pogledati za ispravnu karakterizaciju otpada poli-(metilhidrogen)-siloksana za odlaganje. Budući da ta reakcija proizvodi gelove, stvara toplinu i oslobađa zapaljive plinove (npr. vodik), ne smiju se koristiti načini skladištenja, prikupljanja, obrade i zbrinjavanja otpada koje uključuju mogućnost miješanja struje otpada koji sadrži silicijev hidrid s drugim otpadima. Preporučeni način zbrinjavanja je spaljivanje u ovlaštenoj spalionici opasnog otpada.

Napomena: Informacije sadržane u ovoj brošuri pružaju se u dobroj vjeri kao tipična praksa, a ne kao specifične informacije za određene situacije. Smatra se da su preporučeni postupci opće primjenjivi. Međutim, svaki korisnik trebao bi proučiti ove preporuke u specifičnom kontekstu namjeravane uporabe i utvrditi njihovu prikladnost.

Reference

Dodatne informacije koje se odnose na sigurno rukovanje s proizvodima koji sadrže SiH možete pronaći na web-mjestima udruženja proizvođača silikona:

- o Centre Européen des Silicones, Safe Handling of SiH Products (http://www.silicones-safety.com/files/SiH_manuel_22b.PDF)
- o Ekološki silicij, Vijeće za zdravlje i sigurnost Sjeverne Amerike, Vodič za rukovanje materijalima: Spojevi silicija s vezanim vodikom (http://www.sehsc.com/PDFs/SiH_Manual_Revised_01_Aug_07.pdf)

INFORMACIJE O OGRANIČENOM JAMSTVU – MOLIMO VAS DA IH PAŽLJIVO PROČITATE

Ovdje sadržane informacije ponuđene su u dobroj vjeri i vjeruje se da su točne. Međutim, budući da su uvjeti i načini upotrebe naših proizvoda izvan naše kontrole, ove informacije ne smiju se upotrebljavati kao zamjena za ispitivanja kljenta kako bi se osiguralo da su proizvodi tvrtke Dow Corning

sigurni, učinkoviti i potpuno zadovoljavajući za namijenjenu krajnju upotrebu. Sugestije za primjenu ne treba shvatiti kao poticaje na kršenje bilo kakvog patenta.

Jedino jamstvo koje pruža tvrtka Dow Corning je to da proizvod udovoljava prodajnim specifikacijama tvrtke Dow Corning koje važe u trenutku otpreme. Isključivi pravni lijek koji Vam stoji na raspolaganju u slučaju kršenja ovog jamstva ograničen je na nadoknadu nabavne cijene ili na zamjenu bilo kojeg proizvoda za koji se pokaže da je drukčiji od zajamčenog.

DOW CORNING POSEBNO ODBIJA BILO KAKVO DRUGO IZRIČITO ILI PREŠUTNO JAMSTVO ILI PRIKLADNOST ZA NEKU ODREĐENU SVRHU ILI PRIKLADNOST ZA OPĆU UPORABU. DOW CORNING ODBIJA ODGOVOROST ZA BILO KAKVE SLUČAJNE ILI POSLJEDIČNE ŠTETE.

Dow Corning je registrirani zaštitni znak tvrtke Dow Corning Corporation.

WE HELP YOU INVENT THE FUTURE™ zaštitni je znak tvrtke Dow Corning Corporation.

© kolovoz 2008 Dow Corning Corporation. Sva prava pridržana.

Tiskano u S.A.D. FPH 33079 Obrazac br. 24-711B-21

DOW CORNING

WE HELP YOU INVENT
THE FUTURE.™

www.dowcorning.com