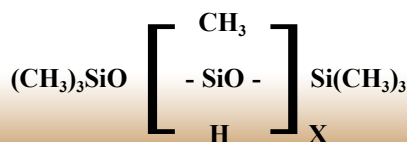


**Техника безопасности
при использовании
кремневодорода,
содержащего поликсилонны**

Описание

Кремневодород, содержащий полисилоксаны, — это общий класс силоксановых полимеров, самым распространенным из которых является полиметилгидридсилоксан. Этот линейный полимер, содержащий химически активные связи водорода и кремния (кремневодород) в цепи полисилоксана, имеет следующую формулу:



В каталоге Chemical Abstracts Registry он описан под номером 63148-57-2. Силоксановые полимеры этого класса типизированы компанией Dow Corning® 1107 Fluid — это бесцветная жидкость с вязкостью 30 сантистоксов и температурой вспышки (открытая чаша) 93°C.

Полиметилгидридсилоксаны используются при разработке различных покрытий и пропиток, например водоотталкивающих и смягчающих текстильных материалов. Их можно смешивать с другими материалами и/или эмульсировать для получения продуктов, необходимых в различных областях применения. Кроме того, их также можно использовать в качестве химически активного исходного вещества для производства других кремниевых и кремнийорганических сополимеров. Другие кремневодородные силоксаны могут включать этан, метил водород и/или кремневодородсодержащие концевые силоксаны.

Опасность для здоровья

Полиметилгидридсилоксаны, такие как 1107 Fluid, не имеют известных неблагоприятных хронических последствий для здоровья. Прямое попадание жидкости в глаза может стать причиной легкого дискомфорта и сопровождаться слабым покраснением и сухостью глаз, как при обветренности. Для снятия этих симптомов следует промывать глаза водой в течение 15 минут. Рекомендации по обращению с продуктом приведены в паспорте безопасности вещества. Влияние, которое оказывают на здоровье вещества, полученные из полиметилгидридсилоксанов, например смеси, эмульсии или продукты реакции, необходимо оценивать, принимая во внимание все составляющие или продукты реакции.

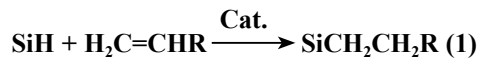
Химическая реакционная способность

Полиметилгидридсилоксаны, такие как 1107 Fluid, являются стабильными веществами и не будут активно полимеризоваться, разлагаться на составные части или конденсироваться, НАХОДЯСЬ В ФАБРИЧНОЙ УПАКОВКЕ. Ценность этих полимеров как исходного материала для производства промышленных веществ состоит в исключительной химической реакционной способности кремневодородной связи с множеством других химических веществ, таких как вода, спирты, олефины, кислоты, щелочи и силанол. Множество металлов, таких как цинк, олово, никель, хром, кобальт и их галоиды, катализируют при реакции с водой, спиртами или силанолом. Эти реакции могут происходить с очень большой скоростью и сопровождаться выделением большого количества тепла. В ходе всех реакций, за исключением реакций с олефинами, кислотами и щелочами, в качестве побочного продукта выделяется легковоспламеняющийся водород (в газообразном виде). Этот факт необходимо принимать во внимание во время работы с этими веществами и во время их хранения.

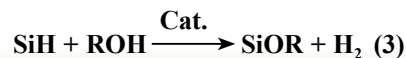
Об этой брошюре

В этой брошюре приведены сведения об опасности для здоровья, химической реакционной способности, предупреждении воспламенения и разлива кремниевых водородсодержащих полисилоксанов, а также рекомендации по проектированию оборудования и обеспечению надежности технологических процессов. Компания Dow Corning убеждена, что в данной брошюре содержатся все необходимые рекомендации, гарантирующие безопасность и эффективность использования предлагаемых продуктов.

Ниже приведены две наиболее распространенных реакции:



Ниже приведена распространенная, но нежелательная побочная реакция, происходящая из-за наличия воды или спирта:



Где ROH — это вода или спирт

Даже при отсутствии активного водорода продукция, содержащая кремневодород, может представлять опасность. Полимеризация, деполимеризация и доведение до равновесного состояния могут привести к побочным реакциям с выделением неводородных воспламеняющихся газов или паров.

При наличии кислот или основных катализаторов (например, кислот Льюиса, щелочей, отбелной земли и т. д.) — даже при отсутствии распространения влажности было отмечено, что силоксановая цепь участвует в формировании легковоспламеняющихся побочных продуктов, таких как Me₃SiH, Me₂SiH₂ и MeSiH₃, в зависимости от состава основы силоксана.

В экстремальных условиях, когда присутствуют трехфункциональные соединения HSiO_{1.5}, возможно формирование кремневодородного газа (SiH₄). SiH₄ обладает высокой летучестью (b.p. -112°C) и пирофорностью (самовоспламеняемостью) в воздухе.

Полиметилгидридсилоксаны, такие как 1107 Fluid, могут разложиться на составные части при повышенной температуре и выделить значительное количество водорода, который может создать повышенное давление на оборудование. Для предотвращения ситуаций, в которых SiH силоксаны могут быть нагреты выше 270°C, должны быть приняты инженерные меры безопасности.

Конструкция оборудования

Должен быть проведен анализ опасностей для всех технологических процессов с использованием SiH силоксанов, особенно для процессов экзотермической реакции. Цель данного анализа — определить ситуации, в которых может произойти реакция утечки или перекрестной контаминации, и оценить необходимость принятия процедурных и инженерных мер для их предотвращения. Клиенты, которые не уверены в оценке степени риска такого рода, должны связаться через торгового представителя со специалистами Dow Corning. Если проводятся экзотермические химические реакции, например описанные выше, рекомендуется внедрить автоматизированную систему охлаждения с высоким коэффициентом запаса прочности. Без специальных приборов мониторинг важных показателей технологического процесса, таких как температура и давление, просто невозможен, равно как и управление ими.

В чистом состоянии полиметилгидридсилоксаны не приводят к появлению коррозии, поэтому при создании оборудования можно использовать сталь. При необходимости в качестве дополнительной меры по обеспечению качества продукта можно использовать нержавеющую сталь. Возможность применения тех или иных материалов при создании оборудования зависит от компонентов, используемых во время технологических процессов, а также от условий процесса, например от температуры. Для определения оптимальных материалов необходима оценка каждой конкретной ситуации.

Технологический процесс должен быть разработан с применением надежных систем заправки (со шлангами, гибким трубопроводом, насосами) для предотвращения реакции SiH силосанов с другими веществами, которые могут вызвать побочные реакции и выделение водорода.

Реакторы и контейнеры для хранения отходов необходимо оборудовать системами вентиляции для очищения от водорода и других газов, образовавшихся в процессе технологической операции. Необходимо проявить особую осторожность для предотвращения загрязнения резервуаров и технологических аппаратов щелочами/кислотами, например обратным потоком едких веществ из систем очистки газа. Это может привести к чрезвычайно быстрому росту давления из-за выделения водорода, который сложно вычистить с помощью стандартных систем очистки.

В контейнерах необходимо установить систему продувки инертным газом (например, азотом), которая перед загрузкой вещества в контейнер и в ходе всех технологических процессов будет поддерживать концентрацию кислорода ниже 2%. (Минимальная концентрация кислорода, необходимая для возгорания, — 5%, в связи с чем лучше сохранить достаточный коэффициент запаса прочности.)

Проверять содержание кислорода и управлять им можно с помощью систем непрерывного мониторинга уровня кислорода, которые анализируют паровоздушное пространство контейнера. Со временем летучие вещества, содержащие кремний, могут повлиять на точность некоторых анализаторов кислорода; для получения сведений о специальных областях применения и рекомендаций по обслуживанию обратитесь к производителям анализаторов.

При разработке необходимо надлежащим образом организовать электрическое соединение и заземление всего технологического оборудования и контейнеров для хранения веществ, чтобы снизить риск появления статического электричества. Для воспламенения водорода необходима очень малая энергия зажигания. Кроме того, для снижения риска появления статического электричества при загрузке и выгрузке веществ рекомендуется использовать гидравлические затворы или наполнение снизу. Для предотвращения зажигания потенциально легковоспламеняющейся атмосферы от электростатического заряда рекомендуется, чтобы все оборудование, упаковки и контейнеры были обработаны азотом или другим инертным газом. Если в ходе тех или иных процессов возможен контакт вещества с воздухом, необходимо предусмотреть систему местной вентиляции.

Процесс производства должен быть разработан с учетом предотвращения ситуаций, в которых SiH силосаны могут быть нагреты выше 270°C. Особое внимание должно быть уделено насосным системам, в которых жидкость при закрытом клапане может быть нагрета до такой температуры.

Технологические процессы

При разработке технологических процессов особое внимание необходимо уделить минимизации риска неуправляемых реакций. При проведении экзотермических реакций управление ими можно обеспечить посредством контролируемого добавления полиметилгидридсилоксана к другим реагентам в реакционный резервуар. Благодаря этому минимизируется количество кремневодорода в резервуаре, а реагенты, участвующие в реакции, играют роль теплоотводов.

При проведении экзотермических реакций важно следить за температурой на ранних стадиях реакции. Это поможет убедиться, что реакция началась, и предотвратить добавление потенциально опасных излишков полиметилгидридсилоксана в реакционный резервуар. Если реакция не началась или остановилась сразу после начала, необходимо немедленно прекратить добавление полиметилгидридсилоксана, чтобы не допустить накопления реагентов в реакционном резервуаре и предотвратить последующую неуправляемую экзотермическую реакцию. Добавление полиметилгидридсилоксана нельзя возобновлять вплоть до полного понимания и исправления ситуации.

В ходе реакций с материалами, содержащими SiH, очень важно тщательно смешивать рабочую среду. Неоднородность среды может привести к попаданию непрореагировавших материалов в производственные зоны, что может в дальнейшем вызвать неконтролируемые реакции. Неконтролируемая реакция может вызвать экзотермическое выделение тепла, высокое выделение газа или и то, и другое одновременно.

Если используется обратный порядок загрузки, при котором нужно количество полиметилгидридсилоксана уже находится в реакционном резервуаре, куда последовательно добавляются другие реагенты, необходимо тщательно изучить все ситуации, которые могут привести к возникновению нежелательных побочных реакций, и предусмотреть конструктивные и технологические решения для предотвращения таких ситуаций. Чтобы минимизировать выделение водорода, очень важно контролировать водородный показатель (pH) водной эмульсии полиметилгидридсилоксанов. Лабораторные исследования показали, что для оптимальной стабильности водородный показатель водной фазы должен находиться в пределах от 4 до 6.0. Выход за пределы этого диапазона, в особенности в щелочной диапазон, может привести к чрезвычайно быстрому выделению водорода.

Методы эксплуатации должны включать только оборудование, предназначенное для работы с SiH силосанами. Особое внимание должно быть уделено контролю использования оборудования, которое может быть разобрано (шланги, переносные насосы). Оборудование для работы с SiH должно быть помечено обобо.

Не менее ответственно нужно отнестись к очистке оборудования. Перед использованием убедитесь, что все контейнеры и все трубопроводные системы чистые и сухие. Перед проведением реакций или наполнением резервуаров и упаковок необходимо удалить следовые количества кислот и щелочей. Первичный спирт не должен использоваться для очистки оборудования после работы с SiH силосанами.

Упаковка

Поскольку во время транспортировки и хранения есть вероятность выделения небольших количеств водорода, компания Dow Corning упаковывает некоторые вещества, содержащие полиметилгидридсилоксаны, в небольшие пластиковые контейнеры или контейнеры с воздуховыпускным клапаном. Воздуховыпускной клапан — это часть крышки контейнера, которая для предотвращения деформации или разрушения упаковки позволяет спускать избыточное внутреннее давление, которое может быть вызвано выделением водорода. Опасные вещества, которые упаковываются в вентилируемые контейнеры, не разрешается перевозить самолетом. См. положения IATA Dangerous Goods Regulations 5.0.2.13.2.

Хранение жидкостей, содержащих SiH, в закрытых стеклянных контейнерах не рекомендуется из-за возможности увеличения давления без видимых признаков, что может привести к аварии.

Барабаны, в которых хранились другие вещества, нельзя повторно использовать для хранения SiH силосанов из-за риска смешивания, которое может повлечь за собой нежелательные химические реакции. Переупаковка полиметилгидридсилоксанов также крайне нежелательна из-за риска реакций.

Предупреждение воспламенения

По определению 1107 Fluid является горючей жидкостью класса IIIA. Необходимо соблюдать обычные меры предосторожности по хранению и обращению с горючими жидкостями, уделяя особое внимание предупреждению воспламенения, которое может быть вызвано выделением водорода, Me₃SiH или Me₂SiH₂.

В число обычных процедур входит изоляция материала от источников воспламенения, таких как открытое пламя, искры и горячие поверхности. К дополнительным мерам относятся достаточная искусственная вентиляция для уменьшения концентрации водорода, поступающего в атмосферу в результате каких-либо утечек, надлежащая организация электрического соединения и заземления, а также использование инертных газов (например, азота) в оборудовании и контейнерах. После очистки/продувки и инертирования крайне важно поддерживать низкий уровень кислорода. Минимальная концентрация кислорода, необходимая для возгорания, — 5% (что вдвое меньше концентрации для возгорания углеводорода), в связи с чем лучше сохранить достаточный коэффициент запаса прочности.

Необходима эффективная система вентиляции для мест обработки и хранения материалов, выделяющих водород. Особенно важно вентилировать верхние этажи строений, в которых обрабатываются или хранятся вещества, выделяющие водород, для предотвращения его скапливания.

Примечание. Другие аналогичные полисилоксаны обладают различными характеристиками воспламеняемости. Некоторые полиметилгидридсилоксаны относятся к горючим жидкостям класса I или II. По этой причине необходима индивидуальная оценка заявленных поставщиком или определенных пользователем свойств всех продуктов и всех источников снабжения.

Полиметилгидридсилоксаны, такие как 1107 Fluid, могут вызывать опасность пожара в связи с самовоспламенением при контакте с абсорбирующим материалом, таким как изоляция с открытыми порами. Это явление характерно для некоторых других полисилоксанов и многих органических веществ. Хотя температура самовоспламенения 1107 Fluid — 311°C, самовоспламенение может произойти даже при 50°C при контакте с изоляцией трубы или печи, если в этой изоляции есть открытые поры. Необходимо принять меры для предотвращения контакта вытекшей и разлитой жидкости с такими материалами или установить изоляцию с закрытыми порами в местах возможной утечки или разлива жидкости.

Температура самовозгорания Me_2SiH_2 — 230°C, а температура кипения составляет — 20°C. MeSiH_3 имеет температуру самовоспламенения 130°C и температуру кипения — 57°C. Необходимо принять меры предосторожности в случае появления данных побочных продуктов. Оба вещества являются легковоспламеняющимися газами, которые воспламеняются в атмосфере с низким содержанием кислорода при наличии даже слабых источников воспламенения (например, статических разрядов).

Тушение пожара

Пожар, вызванный возгоранием SiH полисилоксана, сложно тушить. Тушить такие пожары можно с помощью водяного тумана, пены, сухих реагентов или углекислого газа. Использование сухих и огнетушащих порошков не рекомендуется.

Тестирования показали, что тушение пожаров, особенно разгоревшихся, лучше всего проводить с помощью спиртоустойчивой пены AFFF. Избегайте прямых потоков воды, поскольку это, также как и в случае с обычными пожарами, может привести к перемешиванию и разбрызгиванию горячей жидкости и увеличению интенсивности огня. Автоматические системы пожаротушения, использующие воду так же, как в системах водяного тумана, продемонстрировали эффективное тушение пожаров жидкости 1107.

Осторожность необходимо соблюдать при водяном пожаротушении, так как может быть выделен водород, который после тушения пожара может скопиться в плохо проветриваемом помещении, что может привести к взрыву или новому пожару. Слой пены также может блокировать водород и воспламеняющиеся газы, что чревато взрывами.

Порошковые огнетушители могут образовать щелочь и кислоты, и потому не рекомендуются. Тушение материалов, содержащих SiH , с помощью порошковых огнетушителей приведет к выделению водорода.

Продуктами горения полиметилгидридсилоксанов являются диоксид кремния, углекислый газ, водяной пар и различные частично сгоревшие соединения кремния и углерода. При тушении пожаров с участием этих веществ необходимо избегать контакта с продуктами горения и надевать средства личной защиты.

Предупреждение разлива

Разлитые полиметилгидридсилоксаны необходимо незамедлительно убрать, чтобы на них не поскользнуться и чтобы не создавать угрозы пожара. При сборе разлитых материалов, содержащих SiH , должны быть использованы негорючие поглощающие материалы, такие как песок. Поглощенное вещество необходимо немедленно утилизировать либо поместить в условия достаточной циркуляции воздуха, чтобы предотвратить самовоспламенение. В поглощающем материале не должно содержаться примесей. Для уборки разлитых веществ также

подойдет вакуумное оборудование, однако в связи с опасностью выделения водорода это оборудование должно быть разработано и эксплуатироваться таким образом, который подходит для обращения с горючими веществами. Для сбора отходов должно использоваться специальное оборудование, которое должно быть предварительно тщательно очищено. Утилизацию собранных веществ следует производить в соответствии со всеми федеральными, государственными и местными законами.

Защита окружающей среды и утилизация

Удаление отбросов полиметилгидридсилоксанов должно быть проведено в соответствии с паспортом безопасности материалов. Поскольку в ходе реакции образуется студенистый осадок, выделяется теплота и высвобождаются горючие газы (например, водород), нельзя использовать методы хранения, сбора, обработки и утилизации отходов, при которых существует риск смешивания потоков, содержащих кремневодород, с другими отходами. Утилизацию рекомендуется производить методом термической деструкции с помощью аттестованной установки для сжигания отходов.

Примечание. В данной брошюре систематизированы сведения о типовых методах работы. В ней не содержится конкретных рекомендаций для использования в частных условиях. Рекомендованные процедуры считаются общеприменимыми. Тем не менее в каждом конкретном условиях следует отдельно решать, применимы ли эти рекомендации.

Рекомендации

Более подробные сведения о безопасном обращении с продуктами, содержащими SiH , можно найти в Интернете на веб-сайтах ассоциаций производителей силиконовой продукции:

- o Безопасное обращение с продуктами, содержащими SiH (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)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОГРАНИЧЕННОЙ ГАРАНТИИ — НЕОБХОДИМО ВНИМАТЕЛЬНО ОЗНАКОМИТЬСЯ

Сведения, содержащиеся в данном документе, предоставляются добросовестно и считаются точными. Поскольку методы и условия использования нашей продукции находятся вне нашего контроля, данная информация не является заменой тестов продукции Dow Corning для удостоверения в их безопасности и полной готовности к использованию. Советы по использованию не должны трактоваться как побуждения к нарушению каких-либо патентов.

Единственная гарантия, предоставляемая компанией Dow Corning, заключается в том, что продукт соответствует спецификациям Dow Corning на момент поставки. Исключительным правом конечного пользователя по этому гарантийному обязательству является возврат закупочной цены или замена в отношении любого продукта, не соответствующего условиям этой гарантии.

КОМПАНИЯ DOW CORNING ЯВНО ОТКАЗЫВАЕТСЯ ОТ ЛЮБЫХ ДРУГИХ ЯВНЫХ ИЛИ ПОДРАЗУМЕВАЕМЫХ ГАРАНТИЙ ПРИГОДНОСТИ ДЛЯ ПРОДАЖИ И ПРИМЕНИМОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕННЫХ ЦЕЛЕЙ. КОМПАНИЯ DOW CORNING НЕ НЕСЕТ ОТВЕТСТВЕННОСТИ В СВЯЗИ С ЛЮБЫМИ СЛУЧАЙНЫМИ ИЛИ ОПОСРЕДОВАННЫМИ УБЫТКАМИ.

Dow Corning является зарегистрированной торговой маркой компании Dow Corning.

WE HELP YOU INVENT THE FUTURE торговая марка компании Dow Corning.

©2002 Dow Corning Corporation. Все права защищены.

Отпечатано в США FPH 33079 Форма No. 24-711B-22

DOW CORNING

WE HELP YOU INVENT
THE FUTURE.™

www.dowcorning.com