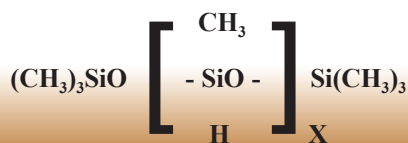


**Bezpieczne postępowanie
z siloksanami krzemowodorowymi
zawierającymi polisiloksany**

Opis

Polisiloksany zawierające krzemowodor to ogólna klasa polimerów siloksanowych, spośród których najpowszechniej występuje poli(metylowodoro)siloksan. Ten polimer liniowy, w którym występują reaktywne wiązania wodór-krzem (krzemowodor) oraz łańcuch polisiloksanowy ma następującą postać:



Przypisano do niego numer CAS (Chemical Abstracts Registry Number) 63148-57-2. Polimerom siloksanowym należącym do tej klasy firma Dow Corning® przypisała numer Płyn 1107, przezroczysta ciecz o lepkości 30 cSt i temperaturze zapłonu 150°F (Closed Cup).

Poli(metylowodoro)siloksany są używane do tworzenia różnego rodzaju powłok i podczas obróbki, np. jako repelenty i środki zmiękczone wodę wykorzystywane podczas produkcji włókienniczej. Można je mieszać z innymi materiałami i/lub dodawać do emulsji w celu uzyskania produktów o szerokim zakresie stosowania. Można ich również używać jako reaktywnych chemicznie materiałów wyjściowych do produkcji innych polimerów i kopolimerów krzemooorganicznych. Pozostałe siloksany krzemowodorowe mogą zawierać mieszaninę dimetylowodoru i metylowodoru i/lub siloksany o wiązaniu końcowym SiH.

Zagrożenia dla zdrowia

Nie są znane przewlekłe schorzenia powodowane przez poli(metylowodoro)siloksany, takie jak płyn 1107. Bezpośredni kontakt z oczami może spowodować dyskomfort oraz lekkie zaczerwienienie. Przemycanie oczu wodą przez 15 minut może usunąć objawy. Zalecenia dotyczące obsługi zawiera karta charakterystyki substancji niebezpiecznej. Wpływ materiałów pochodnych od poli(metylowodoro)siloksanów, takich jak mieszaniny, emulsje oraz produkty reakcji, na zdrowie należy ocenić w oparciu o informacje dotyczące wszystkich substratów i produktów reakcji.

Reaktywność chemiczna

Poli(metylowodoro)siloksany, takie jak płyn 1107, są substancjami stabilnymi w temperaturze otoczenia i nie ulegają gwałtownej polimeryzacji, rozkładowi ani kondensacji W ORYGINALNYCH POJEMNIKACH. Właściwością tych polimerów ważną w zastosowaniach przemysłowych jest bardzo duża reaktywność wiązania krzemowodorowego z innymi związkami chemicznymi. Należą do nich: alkohole, aldehydy, ketony, alkeny, kwasy, katalizatory kwasowe, zasady i silanol. Wiele metali, jak cynk, cyna, nikiel, chrom, kobalt, platyna oraz ich halogenków katalizuje reakcje z wodą, alkoholami lub silanolem. Reakcje mogą przebiegać gwałtownie i są wyjątkowo egzotermiczne. We wszystkich reakcjach, z wyjątkiem reakcji z alkenami, aldehydami i ketonami jako produkt uboczny powstaje palny gazowy wodór. Tę okoliczność należy wziąć pod uwagę podczas przetwarzania i przechowywania tego rodzaju materiałów.

Informacje na temat niniejszej broszury

Niniejsza broszura zawiera informacje na temat zagrożeń oraz reaktywności chemicznej, wskazówki dotyczące postępowania w przypadku pożaru lub rozlania krzemowodoru zawierającego substancje polisiloksanowe, a także zalecenia dotyczące projektowania sprzętu i operacji akustycznych. Intencją firmy Dow Corning jest udostępnienie tych informacji w celu zapewnienia bezpiecznego i efektywnego postępowania z wyprodukowanymi przez nią substancjami.

Poniżej przedstawiono dwie najpowszechniej stosowane reakcje:



Oto powszechnie występująca, niepożądana reakcja uboczna wywoływana przez obecność wody lub alkoholi:



gdzie ROH to woda lub alkohol

Związki SiH mogą stwarzać zagrożenie nawet w przypadku nieobecności aktywnego Źródła wodoru. Polimeryzacja, depolimeryzacja oraz procesy równoważenia mogą prowadzić do reakcji ubocznych powodujących wytworzenie palnych gazów lub oparów innych niż wodór.

W przypadku obecności katalizatorów kwasowych lub zasadowych (np. kwasów lub zasad Lewisa, glinek itp.) — nawet przy braku wilgotności — występuje zmiana rozmieszczenia łańcucha związana z utworzeniem palnych produktów ubocznych, takich jak Me₃SiH, Me₂SiH₂ i MeSiH₃, w zależności od stanu łańcucha głównego.

W skrajnych warunkach przy obecności trójwartościowych cząsteczek HSiO_{1.5} możliwe jest tworzenie się gazowego silanu (SiH₄). SiH₄ jest silnie lotny (temperatura wrzenia -112°C) i piroforyczny (samozapalny) w obecności powietrza.

Poli(metylowodoro)siloksany, takie jak płyn 1107, mogą ulegać rozpadowi w podwyższonych temperaturach oraz mogą gwałtownie wydzielać wodór, co może prowadzić do powstawania nadmiernego ciśnienia w układzie. Aby zapobiec podgrzaniu siloksanów SiH do temperatury powyżej 270°C, należy stosować odpowiednie środki techniczne.

Projektowanie sprzętu

W przypadku korzystania z siloksanu SiH należy wykonać analizę zagrożeń związanych z procesem, szczególnie w przypadku występowania reakcji egzotermicznych, takich jak przedstawiono w niniejszym dokumencie. Celem tej analizy jest określenie sytuacji, w których mogą wystąpić niekontrolowane reakcje lub skażenie otoczenia, a także określenia procedur i koniecznych środków technicznych. Klienci mający wątpliwości odnośnie do sposobu przeprowadzania tego typu analizy ryzyka powinni w celu uzyskania porady skontaktować się z firmą Dow Corning za pośrednictwem przedstawiciela handlowego. Jeśli przeprowadzane są egzotermiczne reakcje chemiczne, pożądaną cechą konstrukcyjną systemu, zwiększającą znacznie stopień bezpieczeństwa, jest automatyczny system chłodzenia. Należy zastosować odpowiednie narzędzia umożliwiające monitorowanie i kontrolę krytycznych warunków procesu, takich jak temperatura i ciśnienie.

Poli(metylowodoro)siloksan w dostarczonym stanie nie ma właściwości korozyjnych, więc stal jest odpowiednim materiałem konstrukcyjnym. Jeżeli wymagana jest specjalna dbałość o jakość produktu, można użyć stali nierdzewnej. Możliwość zastosowania innych materiałów konstrukcyjnych zależy od innych substancji chemicznych biorących udział w procesie oraz od warunków procesu, takich jak temperatura. Określenie najlepszych materiałów konstrukcyjnych w każdej sytuacji wymaga osobnej oceny.

Procesy powinny być projektowane w ten sposób, aby siloksany SiH były dostarczane razem z układem transportu (lance, przewody, rury

i pompy) w celu zapobiegania zanieczyszczenia innymi substancjami mogącymi powodować reakcje uboczne i wytwarzanie wodoru.

Reaktory i zbiorniki powinny być dostarczane z układami wentylacji umożliwiającymi odprowadzanie wytworzonego wodoru i innych gazów powstających podczas normalnego procesu. Należy zastosować szczególnie środki zapobiegające zanieczyszczeniu zbiorników lub urządzeń procesowych zasadami lub kwasami pochodzącymi na przykład z przebiegów czyszczących za pomocą sody kaustycznej. Może to spowodować gwałtowny wzrost ciśnienia wywołany wytwarzaniem wodoru, którego nie można odprowadzić za pomocą zwykłego układu wentylacyjnego.

Naczynia powinny być wyposażone w system oczyszczania bazujący na biernym chemicznie gazie (np. azot), umożliwiający utrzymanie stężenia tlenu przed rozpoczęciem umieszczenia materiału w naczyniu oraz podczas operacji wchodzących w skład procesu na poziomie poniżej 2 procent (minimalne stężenie tlenu niezbędne podczas operacji spalania wodoru wynosi 5 procent i zaleca się podjęcie przy tej wartości dodatkowych środków bezpieczeństwa).

Poziomy zawartości tlenu należy sprawdzać i kontrolować przy użyciu systemu ciągłego monitorowania zawartości tlenu, pobierającego próbki z naczynia, w której znajdują się gazy. Wraz z upływem czasu lotne substancje zawierające krzem mogą wpływać na dokładność niektórych analizatorów poziomu tlenu; aby uzyskać porady dotyczące konkretnego zastosowania oraz zalecenia dotyczące konserwacji, należy skontaktować się z producentem analizatora.

Sprzęt używany podczas procesów oraz naczynia do przechowywania należy projektować z zastosowaniem odpowiednich połączeń elektrycznych oraz uziemienia w celu zmniejszenia potencjału ładunku statycznego — energia zapłonu wodoru jest względnie niska. W celu zmniejszenia ładunku statycznego do ładowania oraz wyładowywania materiału zaleca się użycie nacylonowych rur lub systemu umożliwiającego napełnianie od spodu. Zaleca się, aby sprzęt, opakowania i pojemniki były przechowywane w zbiornikach z azotem lub innym biernym gazem w celu uniknięcia zapłonu wywołanego przez ładunek statyczny w atmosferze gazów łatwopalnych. Jeśli materiał może być wystawiony na działanie powietrza, należy uwzględnić zastosowanie lokalnego systemu wentylacyjnego.

Proces produkcyjny powinien być zaprojektowany w taki sposób, aby zapobiegać rozgrzaniu siloksanu SiH do temperatury powyżej 270°C. Szczególne środki ostrożności należy podjąć w zakresie układów pomp, gdzie pompa pracująca przy zamkniętym zaworze może spowodować rozgrzanie cieczy do takiej temperatury.

Procedury wykonawcze

Procedury wykonawcze należy projektować ze szczególnym uwzględnieniem czynników zmniejszających prawdopodobieństwo zajścia niekontrolowanych reakcji. W przypadku reakcji egzotermicznych zaleca się kontrolę przebiegu reakcji poprzez sterowanie dodawaniem poli(metylowodoro)siloksanu do innych reagentów w reaktorze. Powoduje to stałe zmniejszanie ilości krzemowodoru w naczyniu i umożliwia stosowanie reagenta jako czynnika odprowadzającego ciepło powstające podczas reakcji. W przypadku reakcji egzotermicznych istotne znaczenia ma monitorowanie temperatury od wczesnych stadiów reakcji w celu upewnienia się, że reakcja została zapoczątkowana przy jednoczesnym zapobieganiu dodawaniu nadmiernej ilości poli(metylowodoro)siloksanu do reaktora. Jeśli po rozpoczęciu procesu reakcja nie zostaje zainicjowana lub zostaje zatrzymana, należy natychmiast zaprzestać dodawania poli(metylowodoro)siloksanu, aby zapobiec powstaniu nadmiaru reagentów w naczyniu i możliwości zajścia niekontrolowanej reakcji egzotermicznej. Dodawania reagenta nie należy wznawiać dopóki sytuacja nie zostanie rozpoznana i nie zostaną podjęte środki zaradcze.

Bardzo ważne jest, aby podczas przeprowadzania reakcji z substancjami zawierającymi SiH zapewnić właściwe mieszanie substancji. Brak mieszania może powodować gromadzenie się nieprzereagowanych substancji w strefach, w których może wystąpić niekon-

troLOWANA reakcja po późniejszym wymieszaniu reagentów lub przepompowaniu cieczy. Niekontrolowane reakcje mogą wytworzyć dużo ciepła, gazów lub obydwu czynników.

W przypadku próby dodawania w odwrotnej kolejności, gdy cała ilość poli(metylowodoro)siloksanu zostaje umieszczona w naczyniu, a inne reagenty są następnie dodawane do reaktora należy dokładnie rozpoznać sytuację i warunki, które mogłyby doprowadzić do wystąpienia niepożądanych reakcji ubocznych oraz podjąć na etapie projektu oraz procedur wykonawczych środki zaradcze, zapobiegające wystąpieniu tego rodzaju sytuacji. W wodnych emulsjach poli(metylowodoro)siloksanu w celu zmniejszenia ilości powstającego gazowego wodoru istotna jest kontrola wartości współczynnika pH. Badania laboratoryjne wykazały, że dla osiągnięcia odpowiedniej stabilności współczynnik pH w fazie wodnej powinien przyjmować wartości z zakresu 4–6,0. Odchylenia poza ten zakres, szczególnie w kierunku wyższych wartości współczynnika pH, mogą spowodować bardzo gwałtowne wydzielanie gazowego wodoru.

W operacjach produkcyjnych należy stosować wyłącznie sprzęt przystosowany do przetwarzania siloksanów SiH. Należy zwracać uwagę na kontrolę przewodów i przenośnych pomp transportujących różne substancje. Sprzęt przeznaczony do przetwarzania SiH powinien być wyraźnie oznaczony, ponieważ ułatwia to jego identyfikację.

Należy zwracać szczególną uwagę na procedury czyszczenia sprzętu, aby upewnić się, że wszystkie naczynia i powiązane z nimi rury są przed użyciem czyste i suche. Przed rozpoczęciem reakcji, napełnieniem zbiorników i pakowaniem należy usunąć ślady kwasów i zasad. Do czyszczenia sprzętu używanego do przetwarzania siloksanu SiH nie należy używać alkoholi pierwszorzędowych.

Pakowanie

Firma Dow Corning zdecydowała się pakować większość substancji zawierających poli(metylowodoro)siloksan w małe, plastikowe pojemniki lub pojemniki dostarczane z odpowietrznikiem, za pomocą którego odprowadza się małe ilości wodoru mogącego powstawać podczas transportu i przechowywania. Odpowietrznik jest częścią zamknięcia i odprowadza nadmierne ciśnienie wewnętrzne, które może być spowodowane powstawaniem wodoru, co zapobiega deformacji lub uszkodzeniu opakowania. Materiałów niebezpiecznych zapakowanych w wentylowane zbiorniki nie wolno przewozić drogą powietrzną. (Dodatkowe informacje: regulacja IATA dotycząca towarów niebezpiecznych 5.0.2.13.2).

Nie zaleca się przechowywania cieczy zawierających SiH w zamkniętych pojemnikach szklanych, ponieważ w pojemniku bez wskaźnika ciśnienia może wystąpić wzrost ciśnienia i wybuch.

Do przechowywania siloksanów SiH nie należy używać pojemników zawierających wcześniej inne substancje, ponieważ może wystąpić zanieczyszczenie substancji prowadzące do niepożądanych reakcji chemicznych. Z analogicznych powodów nie zaleca się przepakowywania poli(metylowodoro)siloksanów. Dzięki temu można uniknąć zanieczyszczenia substancji.

Ochrona przeciwpożarowa

Płyn 1107 jest z definicji klasyfikowany jako ciecz palna klasy IIIA. Należy przestrzegać zwykłych środków ostrożności, ze zwróceniem dodatkowej uwagi na zagrożenia pożarowe związane z wytwarzaniem wodoru — dotyczy to związku Me₃SiH lub Me₂SiH₂.

Normalne procedury bezpieczeństwa obejmują odizolowanie materiału od źródeł zapłonu, takich jak otwarty płomień, iskry i gorące powierzchnie. Dodatkowe środki obejmują odpowiednią wentylację mechaniczną w celu zmniejszenia stężenia tworzącego się wodoru uchodzącego z pojemników, odpowiednie środki podłączania/uziemia, a także zastosowanie biernego chemicznie gazu suchego (np. azotu) w sprzęcie i pojemnikach. Podczas przeprowadzania czyszczenia i zubożniania ważne jest utrzymywanie niskiej zawartości tlenu w otoczeniu. Minimalna zawartość tlenu wymagana do zapłonu wodoru wynosi około 5% obj. (o ponad połowę mniej niż w przypadku pozostałych wodorowęglanów). Należy w związku z tym zapewnić odpowiednie środki bezpieczeństwa.

Podczas przechowywania lub obchodzenia się z substancjami wytwarzającymi gazowy wodór należy zapewnić właściwą wentylację. Ważne jest zapewnienie wentylacji wyższych kondygnacji budynków lub magazynów, w których znajdują się substancje uwalniające wodór, aby uniknąć dużej koncentracji palnego wodoru.

Uwaga: Charakterystyki dotyczące palności innych podobnych polisiloksanów mogą się różnić i niektóre poli(metylowodoro)siloksany mogą być klasyfikowane jako ciecze łatwopalne klasy I lub II. W związku z tym każdy produkt i każde źródło zaopatrzenia należy ocenić zgodnie z jego indywidualnymi właściwościami zadeklarowanymi przez dostawcę lub określonymi przez użytkownika.

Poli(metylowodoro)siloksany, takie jak płyn 1107, mogą stwarzać zagrożenie pożarowe z powodu spontanicznego zapłonu w kontakcie z materiałem absorbującym, takim jak izolacja wykonana z materiału o komórkach otwartych. To zjawisko występuje w przypadku niektórych innych polisiloksanów i wielu substancji organicznych. Mimo że temperatura samoczynnego zapłonu płynu 1107 wynosi 311°C, spontaniczny zapłon może wystąpić nawet w temperaturze 50°C w przypadku kontaktu z rurą lub izolacją pieca wykonaną z materiału o komórkach otwartych. Należy unikać kontaktu materiałów z wyciekającą lub rozlaną substancją, albo w obszarach, w których może wystąpić przeciek lub rozlanie danej substancji należy zamontować izolację z materiału o komórkach zamkniętych.

Temperatura samoczynnego zapłonu związku Me_2SiH_2 wynosi 230°C, a jego temperatura wrzenia -20°C. Temperatura samoczynnego zapłonu związku MeSiH_3 wynosi 130°C, a jego temperatura wrzenia -57°C. Podczas wytwarzania tych produktów należy zastosować odpowiednie środki ostrożności. Oba materiały są bardzo łatwopalnymi gazami, które ulegają zapłonowi w atmosferze o niskiej zawartości tlenu, przy źródłach zapłonu o niskiej energii (np. wylądowania statyczne).

Gaszenie pożarów

Płomień wywołany przez substancje zawierające polisiloksany SiH jest trudno stłumić. Można go ugasić za pomocą środków gaśniczych, takich jak mgła wodna, piana lub dwutlenek węgla. Nie zaleca się stosowania suchych środków chemicznych ani gaśnic proszkowych.

Próby ogniowe wykazały, że najlepsze wyniki gaszenia można osiągnąć, stosując pianę zgodną z alkoholem AFFF. Należy unikać kierowania bezpośrednio na obszary zajęte przez płonąca ciecz strumieni wody — mogą one spowodować pobudzenie i rozproszenie płonącej cieczy oraz zwiększenie intensywności ognia. Układy automatycznych zraszaczy zawierają zawory umożliwiające uzyskanie struktury podobnej do mgły wodnej. Umożliwiają one skuteczne tłumienie ognia wywołanego przez płonący płyn 1107.

Należy zachować ostrożność podczas stosowania gaśnic wodnych, ponieważ może nastąpić uwolnienie wodoru, który po stłumieniu ognia może zgromadzić się w słabo wentylowanych obszarach i grozić wybuchem. Wodór lub wybuchowe opary mogą także zostać uwięzione w warstwach piany gaśniczej i spowodować wybuch.

Nie należy używać suchych gaśnic chemicznych, ponieważ zawierają one zwykle substancje o odczynie bardzo zasadowym lub bardzo kwaśnym. W przypadku potraktowania nimi substancji zawierających SiH może nastąpić wytworzenie wodoru.

Produktami spalania poli(metylowodoro)siloksanów są dwutlenek krzemu, dwutlenek węgla, para wodna i różnego rodzaju produkty pośrednie spalania związku krzemu i węgla. Należy unikać kontaktu z produktami spalania, a podczas gaszenia pożaru materiałów zawierających opisywane związki należy używać odpowiedniego sprzętu ochronnego.

Postępowanie w przypadku rozlania

Rozlane poli(metylowodoro)siloksany należy usunąć jak najszybciej w celu uniknięcia niebezpieczeństwa poślizgnięcia się i zmniejszenia zagrożenia pożarowego. Do zbierania rozlanych płynów zawierających SiH należy używać neutralnych i niepalnych absorbentów, takich jak piasek. Pochłonięty materiał należy natychmiast usunąć lub umieścić w obszarze o odpowiednim obiegu powietrza, aby uniknąć spontanicznego zapłonu. Do zebrania substancji nie należy dodawać innych odpadów. W celu usunięcia rozlanego materiału można również użyć sprzętu odsysającego, który powinien być zaprojektowany w sposób umożliwiający zastosowanie w przypadku materiałów palnych z powodu możliwości wydzielania wodoru. Sprzęt użyty do zbierania odpadów powinien być przeznaczony wyłącznie do tego celu lub należy go starannie oczyścić przed zastosowaniem do innego celu. Zebrane materiały należy usunąć zgodnie z odpowiednimi przepisami obowiązującymi na danym obszarze.

Zagadnienia związane ze środowiskiem i usuwanie

Sposób przeprowadzenia bezpiecznej utylizacji poli(metylowodoro)siloksanu należy sprawdzić w karcie charakterystyki substancji niebezpiecznych. Ponieważ w wyniku tego rodzaju reakcji powstają żele, ciepło oraz łatwopalne gazy (np. wodór), przechowywanie, zbieranie, przetwarzanie i usuwanie odpadów należy prowadzić z wykorzystaniem metod, które nie wiążą się z ryzykiem mieszania odpadów zawierających krzemowodor z innymi odpadami. Zalecaną metodą usuwania jest rozkład termiczny w zatwierdzonym piecu do spopielenia odpadów niebezpiecznych.

Uwaga: Informacje zawarte w niniejszej broszurze są podane w dobrej wierze, zgodnie z typową praktyką i nie stanowią zaleceń dotyczących poszczególnych sytuacji. Zalecane procedury uznaje się za odpowiednie do ogólnego zastosowania. Każdy użytkownik powinien ocenić zalecenia zgodnie ze specyfiką kontekstu przewidywanego użytkownika i określić zakres ich stosowania.

Dodatkowe informacje

Dodatkowe informacje na temat bezpiecznego postępowania z produktami zawierającymi związek SiH dostępne są na stronach internetowych stowarzyszeń producentów silikonu:

- 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)

INFORMACJE DOTYCZĄCE OGRANICZENIA GWARANCJI — NALEŻY JE UWAGAŃNIE PRZECZYTAĆ

Informacje zawarte w niniejszym dokumencie są podane w dobrej wierze i są uznawane za dokładne. Ponieważ nie możemy całkowicie kontrolować warunków i metod obchodzenia się z naszymi produktami, nie należy korzystać z tych informacji bez przeprowadzania testów u klienta, zapewniających bezpieczne, wydajne i satysfakcjonujące korzystanie z produktów firmy Dow Corning. Sugestie dotyczące użytkowania nie powinny być traktowane jako wskazówki dotyczące naruszenia jakiegokolwiek praw patentowych.

Firma Dow Corning gwarantuje, że produkt jest zgodny ze specyfikacjami sprzedaży firmy Dow Corning obowiązującymi w czasie dostawy. Jedynym prawem wynikającym z tego rodzaju gwarancji, a dotyczącym jej naruszenia, jest prawo zwrotu ceny zakupu produktu lub jego wymiany w przypadku wykazania niezgodności z gwarancją.

FIRMA DOW CORNING ODMAWIA UDZIELENIA JAWNEJ LUB DOMYŚLNEJ GWARANCJI DOTYCZĄCEJ PRZEZNACZENIA DO DANEGO CELU LUB ZASTOSOWANIA KOMERCYJNEGO. FIRMA DOW CORNING NIE BIERZE ODPOWIEDZIALNOŚCI ZA JAKIEKOLWIEK SZKODY PRZYPADKOWE LUB WYNIKOWE.

Dow Corning jest zarejestrowanym znakiem towarowym firmy Dow Corning Corporation.

WE HELP YOU INVENT THE FUTURE jest znakiem towarowym firmy Dow Corning Corporation.

©Sierpień 2008 Dow Corning Corporation. Wszelkie prawa zastrzeżone.

Wydrukowano w USA. FPH 33079 Nr form. 24-711B-23

DOW CORNING

WE HELP YOU INVENT
THE FUTURE.™

www.dowcorning.com