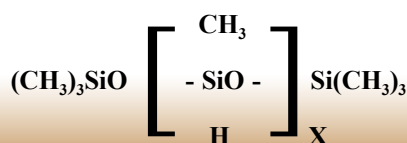


**Pravidlá bezpečnej manipu-
lácie s polysiloxánmi
obsahujúcimi hydrid
kremíka**

Popis

Polysiloxány obsahujúce hydrid kremíka sú všeobecná trieda siloxánových polymérov, z ktorých je najbežnejší poly(metylhydrogén) siloxán. Tento lineárny polymér, ktorý v polysiloxánovom reťazci obsahuje reaktívne väzby vodíka a kremíka (hydrid kremíka) je znázornený nasledovne:



Je určený číslom registra chemických látok 63148-57-2. Siloxánové polyméry tejto triedy predstavované spoločnosťou Dow Corning® ako tekutina 1107. Je to číra kvapalina s viskozitou 30 centistokov a bodom vzplanutia (bez hnacej náplne) 66°C.

Poly(metylhydrogén)siloxány sa používajú na zmiešavanie rôznych náterov a úprav, ako napríklad textilných vodných odpudzovačov a zmäkčovadiel. Môžu byť zmiešané s inými materiálmi a/alebo emulgované pre produkciu výrobkov so širokou škálou použitia. Môžu byť tiež použité ako chemicky reaktívne východiskové materiály na tvorbu iných silikónových a organo-silikónových kopolymérov. Iné siloxány s hydridom kremíka môžu zahrnúť zmes dimetyl alebo metyl vodíka a SiH terminálne siloxány.

Zdravotné riziká

Poly(metylhydrogén)siloxány, ako napríklad kvapalina 1107 sú známe škodlivými chronickými účinkami na zdravie. Priamy kontakt s očami môže spôsobiť zdravotné ťažkosti s miernym začervenaním a vysušením. Symptómy môže zmierniť 15 minútové vyplachovanie očí vodou. Používateľ by si mal pozrieť kartu bezpečnostných údajov materiálu, kde nájde odporúčania pre manipuláciu. Materiály odvodené od poly(metylhydrogén)siloxánov, ako napríklad zmesi, emulzie alebo produkty reakcií, musia byť vyhodnotené z pohľadu zdravotných účinkov na základe všetkých prítomných zložiek alebo produktov reakcií.

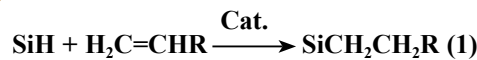
Chemická reaktivita

Poly(metylhydrogén)siloxány, ako je tekutina 1107, sú pri teplote okolia stále materiály a v ORIGINALNOM BALENÍ nebudú prudko polymerizovať, rozkladať sa alebo kondenzovať. Význam týchto polymérov ako zdroj priemyselných produktov spočíva v mimoriadnej chemickej reaktivite väzby hydridu kremíka s množstvom ďalších chemikálií. Medzi tieto patria alkoholy, aldehydy, ketóny, olefiny, kyseliny, kyselinové katalyzátory, zásady a silanol. Mnoho kovov, ako napríklad zinok, cín, nikel, chróm, kobalt, platina a ich kovové halogenidy, sú katalyzátormi reakcie s vodou, alkoholmi alebo silanolom. Tieto reakcie môžu byť veľmi prudké a mimoriadne exotermické. Všetky reakcie, okrem reakcie s olefinmi, aldehydmi a ketónmi, uvoľňujú ako vedľajší produkt plynový horľavý vodík. Túto skutočnosť je nutné vziať do úvahy pri spracovávaní a skladovaní týchto materiálov.

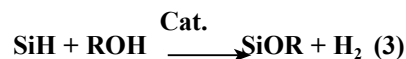
O tejto brožúre

Táto brožúra obsahuje informácie o zdravotných rizikách a chemickej reaktivite, spolu s informáciami o kontrole požiarov a únikov polysiloxánových materiálov obsahujúcich hydrid kremíka, plus odporúčania pre konštrukciu vybavenia a zvukovú prevádzku. Zámerom spoločnosti Dow Corning je s vami zdieľať tieto informácie kvôli zabezpečeniu používania našich materiálov bezpečným a efektívnym spôsobom.

Dve najbežnejšie používané reakcie sú:



Bežná neželaná vedľajšia reakcia spôsobená prítomnosťou vody alebo alkoholu je:



Kde ROH je voda alebo alkohol

Aj bez prítomnosti aktívneho zdroja vodíka môžu produkty SiH predstavovať riziko. Polymerizačné, depolymerizačné a ekvilibračné postupy môžu viesť k vedľajším reakciám produkujúcim iné horľavé plyny alebo výpary ako je vodík.

V prítomnosti kyselinových alebo zásaditých katalyzátorov (napríklad Lewisove kyseliny a zásady, hlíny atď.), aj bez prítomnosti vlhkosti, bola pozorovaná redistribúcia siloxánového reťazca spojená s tvorbou vysoko horľavých vedľajších produktov ako Me₃SiH, Me₂SiH₂ a MeSiH₃, v závislosti na type siloxánového hlavného reťazca.

V extrémnych podmienkach, kde sú prítomné trojfunkčné jednotky HSiO_{1.5}, je možná tvorba silánového plynu. SiH₄ je vo vzduchu vysoko nestály (bod varu -112°C) a pyroforický (samovznietiteľný plyn).

Poly(metylhydrogén)siloxány, ako je tekutina 1107, sa môžu pri zvýšených teplotách rozkladať a prudko uvoľňovať značné množstvá vodíkového plynu, ktoré môžu v zariadení spôsobiť pretlak. Mali by byť zavedené funkčné opatrenia, aby sa predišlo situáciám, pri ktorých môže dôjsť k zohriatiu SiH siloxánov nad 270°C.

Úprava vybavenia

Riziková analýza postupu by mala byť vykonaná pre všetky postupy, ktoré využívajú siloxán obsahujúci SiH, a obzvlášť pre tie, pri ktorých prebiehajú uvedené exotermické reakcie. Cieľom tejto analýzy je identifikovať situácie, pri ktorých sa môžu vyskytnúť únikové reakcie alebo krížová kontaminácia. Taktiež je cieľom identifikovať procedurálne a funkčné opatrenia, ktoré majú byť zavedené. Zákazníci, ktorí nie sú istí, ako realizovať tento typ rizikovej analýzy, by mali kontaktovať spoločnosť Dow Corning prostredníctvom obchodných zástupcov. Pri vykonávaní exotermických chemických reakcií je vhodnou konštrukčnou vlastnosťou automatický chladiaci systém poskytujúci vysoký bezpečnostný faktor. Pre monitorovanie a regulovanie kritických procesných podmienok, ako napríklad teploty a tlaku by mali byť poskytnuté primerané nástroje.

Poly(metylhydrogén)siloxán je dodávaný zásadne nekorozívny, takže oceľ je prijateľný materiál pre konštrukciu. Nerezová oceľ je v prípade želaná možné použiť ako prídavné opatrenie na zvýšenie kvality produktu. Primeranosť týchto a iných konštrukčných materiálov závisí od komponentov prítomných počas spracovania a aj od procesných podmienok, ako napríklad teploty. Je potrebné vyhodnocovať každú situáciu, aby mohli byť určené optimálne konštrukčné materiály.

Postupy by mali byť navrhnuté tak, aby boli pre siloxány obsahujúce SiH určené vyhradené prírodné systémy (lancety, hadice, potrubia a pumpy), aby sa predišlo kontaminácii s ostatnými materiálmi, ktoré by mohli vyvolať vedľajšie reakcie a tvorbu vodíkového plynu.

Reaktory a skladovacie nádoby by mali obsahovať ventilačné systémy, ktoré uvoľňujú akýkoľvek vzniknutý vodík a iné plyny v priebehu normálnej prevádzky. Mala by byť vynaložená nadmerná starostlivosť, aby sa predišlo neúmyselnej kontaminácii skladovacích nádrží alebo prevádzkových nádob zásadami alebo kyselinami, napríklad spätným tokom zo systémov vypierania žieravín. Toto môže vyústiť k nadmernému prudkému zvýšeniu tlaku prostredníctvom tvorby vodíka, ktorý nie je možné ventilovať cez štandardné odvodné systémy.

Nádoby by mali mať namontovaný systém uvoľnenia inertného plynu (napr. dusíka), ktorý zabezpečí udržanie koncentrácie kyslíka pred nakladaním materiálu do nádob a počas procesných úkonov pod 2 percentami. (Minimálna koncentrácia kyslíka, ktorá je potrebná na podporu horenia vodíka je 5 percent a odporúčame použiť primeraný bezpečnostný faktor pre túto úroveň.)

Úroveň kyslíka je možné overiť a regulovať pomocou systému nepretržitého monitorovania kyslíku, ktorý vzorkuje plynový priestor nádoby. Časom môžu mať prchavé materiály obsahujúce kremík vplyv na presnosť niektorých analyzátorov kyslíku; odporúčania pre špeciálne použitie a údržbu konzultujte s výrobcou analyzátorov. Všetko procesné a skladovacie (nádoby) vybavenie by malo byť navrhnuté s primeraným elektrickým vedením a uzemnením kvôli zníženiu možnosti statickej elektriny, pretože vodík má relatívne nízku energiu zapalovania. Nakladanie a vykladanie materiálov pomocou ponorného potrubia alebo dnovým plnením tiež odporúčame z dôvodu zníženia tvorby statickej elektriny. Odporúčame, aby boli všetky vybavenia, balenia a nádoby inertované dusíkom alebo iným inertným plynom, aby sa predišlo zapáleniu potenciálne horľavej atmosféry statickým výbojom. Zvážte použitie miestneho vetrania tam, kde môže byť materiál vystavený vzduchu.

Priemyselný proces by mal byť navrhnutý tak, aby sa predišlo situáciám, pri ktorých sa môže siloxán obsahujúci SiH zohriať nad 270°C. Zvláštna starostlivosť by mala kladená pri pumpových systémoch, kde pri chode pumpy proti zavretému ventilu môže dôjsť k zohriatiu kvapaliny v pumpe na takúto výšku teploty.

Prevádzkové postupy

Prevádzkové postupy by mali byť navrhnuté s dôrazom na minimalizáciu možnosti neriadených reakcií. V prípade exotermických reakcií odporúčame regulovať reakciu riadeným prídáním poly(metylhydrogén)siloxánu k ostatným reaktantom v reakčnej nádobe. Toto minimalizuje množstvo hydridu kremíka kedykoľvek dostupného v nádobe, umožňujúc tak reaktantom pôsobiť ako odvod tepla pre reakciu.

V prípade exotermických reakcií je dôležité monitorovať teplotu na začiatku reakcie, aby ste zabezpečili, že reakcia začala a teda zabránili potenciálne nebezpečnému nadmernému prídaniu poly(metylhydrogén)siloxánu do reaktora. Ak sa reakcia nezačne alebo po začatí zastane, okamžite zastavte prídávanie poly(metylhydrogén)siloxánu, aby ste zabránili tvorbe reaktantov v nádobe a možnej následnej nekontrolovanej exotermickej reakcie. V prídávaní by sa nemalo pokračovať, pokiaľ nebude situácia považovaná za napravenú.

Pri vykonávaní reakcií s materiálmi obsahujúcimi SiH je veľmi dôležité udržiavať dobre zmiešané prostredie. Nepítomnosť miešania môže spôsobiť nahromadenie nezreagovaných materiálov v procesných zónach, ktoré môžu následne pri miešaní alebo pumpovaní kvapaliny reagovať nekontrolovaným spôsobom. Nekomtované reakcie môžu vykazovať extrémne exotermickú tvorbu tepla, vysokú produkciu plynu alebo kombináciu oboch.

Ak sa pokúsite o „prídanie v opačnom poradí“, pri ktorom je celé množstvo poly(metylhydrogén)siloxánu prvotne vložené do nádoby a ostatné reaktanty sú do nádoby pridané následne, mali by ste dôkladne poznať situácie, ktoré by mohli viesť k neželaným vedľajším reakciám a kvôli zabráneniu výskytu takýchto situácií by ste mali prijať opatrenia v konštrukcii a prevádzkových postupoch.

Mimoriadne dôležité je, aby ste regulovali pH vodných emulzií poly(metylhydrogén)siloxánov z dôvodu minimalizovania rozvoja vodíkového plynu. Laboratórne práce ukázali, že pre optimálnu stabilitu vodných emulzií by malo byť pH v rozsahu 4 až 6,0. Odchýlky mimo tohto rozsahu, najmä v rozsahu zásad, môžu vyústiť do mimoriadneho uvoľňovania vodíkového plynu.

Prevádzkové postupy musia zaistiť, aby sa so siloxánmi obsahujúcimi SiH používalo iba vybavenie nato určené. Kontrola používania vybavenia, ktoré môže byť potenciálne zdieľané (hadice, prenosné pumpy), by mala byť vykonávaná s rozvahou. Vybavenie určené pre manipuláciu so SiH by malo byť jasne označené.

Zvláštnu pozornosť venujte postupom čistenia vybavenia, aby ste zabezpečili, že pred použitím sú všetky nádoby a súvisiace systémy vedenia čisté a suché. Stopové kyseliny a bázy musia byť pred vykonaním reakcií alebo naplnením skladovacích nádrží a balením odstránené. Na čistenie vybavenia pri práci so SiH siloxánom by sa nemali používať primárne alkoholy.

Balenie

Spoločnosť Dow Corning sa rozhodla baliť väčšinu materiálov obsahujúcich poly(metylhydrogén)siloxány do malých umelohmotných nádob alebo nádob s ventilačným zariadením kvôli potenciálu tvorby malých množstiev vodíka v priebehu prepravy a skladovania. Ventilácia je súčasťou uzáveru nádoby a umožňuje uvoľnenie nadmerného vnútorného tlaku, ktorý môže byť spôsobený tvorbou vodíka, čím bráni deformácii alebo porušeniu balenia. Nebezpečné materiály zabalené do vetraných nádob nie je možné prepravovať vzduchom. (Odkaz na predpisy IATA o nebezpečných tovaroch 5.0.2.13.2)

Skladovanie tekutín obsahujúcich SiH v uzavretých sklenených nádobách sa neodporúča kvôli možnosti nárastu tlaku vodíka bez vizuálnej indikácie vysokého tlaku v sklenenej nádobe pred jej prasknutím.

Nádoby, ktoré obsahovali iné materiály, by nemali byť opätovne použité na uskladnenie SiH siloxánov kvôli potenciálnej kontaminácii, čo môže viesť k nežiaducim chemickým reakciám. Podobne by sa malo predísť opätovnému baleniu poly(metylhydrogén)siloxánov, aby sa znížilo riziko možnej kontaminácie.

Požiarňa ochrana

Podľa definície je kvapalina 1107 klasifikovaná ako horľavá kvapalina triedy IIIA. Mali by sa dodržiavať bežné opatrenia pre skladovanie a manipuláciu s horľavými kvapalinami s ďalším zameraním na regulovanie požiarnych rizík, ktoré môžu byť dôsledkom tvorby vodíka, Me₃SiH alebo Me₂SiH₂.

Bežné bezpečnostné postupy zahŕňujú izolovanie materiálov od zdrojov vznietenia ako napríklad otvorené plamene, iskry a horúce povrchy. Dodatočné opatrenia zahŕňajú primeranú mechanickú ventiláciu na minimalizáciu koncentrácie akýchkoľvek unikajúcich emisií vodíkového plynu, ktorý sa môže vytvoriť, primerané väzbové/uzemňovacie opatrenia a použitie suchých, inertných plynov (napr. dusíka) vo vybavení a v nádobách. Pri čistení a inertácii je nesmierne dôležité udržiavať nízke hladiny kyslíka. Minimálne koncentrácie kyslíka potrebné na vzplanutie vodíka sú približne 5 obj. % (čo je menej než polovica tejto hodnoty pre typické hydrokarbóny), a preto by mal byť aplikovaný adekvátny bezpečnostný faktor.

V miestach skladovania a manipulácie s materiálmi tvoriacimi vodíkové plyny by mala byť prítomná adekvátna vysoko úrovňová ventilácia. Je dôležité ventilovať vrchné priestory budov alebo skladovacích zariadení, kde sa skladujú alebo používajú vodík uvoľňujúce materiály, aby sa predišlo tvorbe koncentrovaných káps s horľavým vodíkovým plynom.

Poznámka: Horľavé vlastnosti iných podobných polysiloxánov sa líšia a niektoré poly(metylhydrogén)siloxány sú klasifikované ako horľavé (trieda I alebo II) kvapaliny. Preto by sa každý produkt a každý dodávateľský zdroj mal posudzovať podľa svojich konkrétnych vlastností uvedených dodávateľom alebo určených používateľom.

Poly(metylhydrogén)siloxány, ako napríklad kvapalina 1107 môžu predstavovať požiarne riziko prostredníctvom spontánnemu vznieteniu v prípade kontaktu s absorbujúcim materiálom, ako napríklad otvorená bunková izolácia. Tento fenomén predstavujú určité iné polysiloxány a mnoho organických materiálov. Aj keď kvapalina 1107 má teplotu samovznietenia 311°C, k spontánnemu vznieteniu môže v prípade kontaktu s otvoreným bunkovým vedením alebo sušenou izoláciou dôjsť aj pri 50°C. Pozornosť venujte zabráneniu kontaktu únikov a rozliatí s takýmito materiálmi alebo namontovaním izolácie s uzatvorenými bunkami v oblastiach s predpokladanými únikami a rozliatiami kvapaliny.

Teplota samovznietenia Me₂SiH₂ je 230°C a bod varu je -20°C. Teplota samovznietenia MeSiH₃ je 130°C a bod varu je -57°C. V prípade produkcie týchto vedľajších produktov je nevyhnutné prijatie príslušných opatrení. Oba materiály sú veľmi horľavé plyny, ktoré sa v atmosférach s nízkym obsahom kyslíka vznietia s nízkou energetickými zdrojmi vznietenia (napr. statické iskry).

Hasenie požiarov

Požiare zahrnujúce SiH polysiloxánové materiály môžu byť ťažko zhasiteľné. Kontrola môže byť dosiahnutá s väčšinou hasiacich prostriedkov, akými sú voda, hmla, pena alebo oxid uhličitý. Použitie suchých chemických alebo suchých práškových hasiacich prostriedkov sa neodporúča.

Požiarne testy ukázali, že hasenie ohňa, hlavne rozvinutých požiarov, prebieha najlepšie s AFFF alkohol kompatibilnou penou. Tak ako pre všetky horiace kvapaliny, predchádzajte priamym prúdom vody, pretože môžu rozrušiť a rozptýliť horiacu kvapalinu a zvýšiť intenzitu požiaru. Automatické protipožiarne sprinklerové systémy uvoľňujú vodu podobne ako hlavica vodnej hmla a ukázali sa byť efektívne v kontrolovaní požiarov zahrnujúce tekutinu 1107.

Hasiace prostriedky na báze vody musia byť opatrne používané, pretože sa môže uvoľniť vodík a po uhasení ohňa sa môže nahromadiť v slabo ventilovaných alebo uzavretých priestoroch a pri vznietení môže spôsobiť bleskový požiar alebo explóziu. Penové deky môžu tiež zachytiť vodík alebo horľavé výpary s možnosťou podpovrchových explózií.

Nemali by sa používať suché chemické hasiace prístroje, pretože sú väčšinou veľmi zásadité alebo kyslé. Ak sa použijú na materiály obsahujúce SiH, spôsobia uvoľňovanie vodíka.

Produkty horenia poly(metylhydrogén)siloxánov sú oxid kremičitý, oxid uhličitý, vodná para a rôzne čiastočne zhorené zložky kremíka a uhlíka. Pri hasení požiarov zahrňujúcich tieto materiály by sa malo zabrániť produktom horenia a používať by sa malo príslušné osobné ochranné vybavenie.

Riadenie únikov

Úniky poly(metylhydrogén)siloxánov by mali byť okamžite vyčistené, aby sa zabránilo riziku pošmyknutia a minimalizovala sa možnosť požiaru. Na zbieranie rozliatých materiálov obsahujúcich SiH by mali byť použité neutrálne nehorľavé absorpčné materiály, ako je piesok. Absorbovaný materiál buď okamžite zlikvidujte, alebo mu poskytnite primeranú cirkuláciu vzduchu kvôli zabráneniu spontánnemu vznieteniu. Do absorpčného materiálu by nemal byť pridaný žiadny iný odpad. Sacie vybavenie je tiež možné použiť na odstránenie únikov, ale kvôli potenciálu rozvoja vodíka by takéto vybavenie malo byť navrhnuté a prevádzkované podobným spôsobom, aký sa používa pre horľavé materiály. Vybavenie použité na zbieranie odpadu by malo byť určené iba na toto použitie alebo by malo byť pred ďalším použitím starostlivo vyčistené. Zozbierané materiály by mali byť zlikvidované v súlade so všetkými federálnymi, štátnymi a miestnymi predpismi.

Problematika životného prostredia a likvidácia

Správna charakterizácia poly(metylhydrogén)siloxánového odpadu na vyhodenie je uvedená v karte bezpečnostných údajov materiálu. Keďže reakcia produkuje gély, vytvára teplo a uvoľňuje horľavé plyny (napr. vodík), nemali by byť použité spôsoby skladovania, zhromažďovania, spracovania a likvidácie odpadov, ktoré zahrňujú potenciál zmiešania prúdov obsahujúcich hydrid kremíka s inými odpadmi. Tepelný rozklad v licencovanej spaľovni nebezpečného odpadu je odporúčaný spôsob likvidácie.

Poznámka: Informácie v tejto brožúre sú poskytnuté v dobrej viere ako bežný postup a nie ako konkrétne odporúčania pre konkrétne situácie. Odporúčané postupy sú považované za všeobecne platné. Každý používateľ by ale mal posúdiť tieto odporúčania v konkrétnom kontexte zamýšľaného použitia a určiť, či sú primerané.

Referencie

Ďalšie informácie týkajúce sa bezpečnej manipulácie s produktmi obsahujúcimi SiH sú k dispozícii na internetových stránkach asociácii silikónových výrobcov:

- 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)

INFORMÁCIE O OBMEDZENEJ ZÁRUKU – ČÍTAJTE PODROBNE

Tu uvedené informácie sú poskytnuté v dobrej viere a sú považované za správne. Avšak pretože sú podmienky a spôsoby používania našich produktov mimo našu kontrolu, nemali by byť tieto informácie použité ako náhrada testov zákazníka na zaistenie, že sú produkty spoločnosti Dow Corning bezpečné, efektívne a plne vyhovujúce na cieľové použitie. Návrhy použitia by sa nemali považovať za navádzanie na porušovanie akýchkoľvek patentov.

Výhradná záruka spoločnosti Dow Corning je, že výrobok spĺňa bezpečnostné špecifikácie spoločnosti Dow Corning účinné v čase dodania. Vaše výhradné právo na náhradu za porušenie tejto záruky je obmedzené na vrátenie nákupnej ceny alebo výmeny akéhokoľvek zobrazeného výrobku, ktorý je iný ako ten, na ktorý sa vzťahuje záruka.

SPOLOČNOSŤ DOW CORNING VÝSLOVNE ODMIETA VŠETKY OSTATNÉ VÝSLOVNÉ ALEBO PREDPOKLADANÉ ZÁRUKY VHODNOSTI PRE UREITÝ ÚEEL ALEBO OBCHODOVATEĽNOSŤ. SPOLOČNOSŤ DOW CORNING ODMIETA ZODPOVEDNOSŤ ZA VŠETKY NÁHODNÉ ALEBO NÁSLEDNÉ ŠKODY.

Dow Corning je registrovaná obchodná známka spoločnosti Dow Corning Corporation.

WE HELP YOU INVENT THE FUTURE je obchodná známka spoločnosti Dow Corning Corporation.

©2002 Dow Corning Corporation. Všetky práva vyhradené.

Vytlačené v USA FPH 33079 Č. formulára 24-711B-27

DOW CORNING

WE HELP YOU INVENT
THE FUTURE.™

www.dowcorning.com