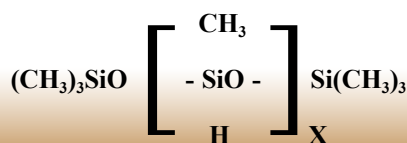


**Varno ravnanje s poli-
siloksanskimi snovmi
s silicijevim hidridom**

Opis

Polisiloksani, ki vsebujejo silicijev hidrid, so splošni razred polimerov siloksana, v katerem je najpogostejši poli(metilhidrogen)siloksana. Ta linearni polimer, ki vsebuje reaktivne vezi med vodikom in silicijem (silicijev hidrid) v polisiloksanski verigi, se ponazori z:



Označen je z registrsko številko 63148-57-2 glede na seznam Chemical Abstracts. Za polimere siloksana iz tega razreda je značilen 1107 Fluid družbe Dow Corning®, tj. bistra tekočina z viskoznostjo 30 cSt in s točko vžiga v zaprti posodi pri 65,5 °C. Poli(metilhidrogen)siloksani se uporabljajo za izdelavo različnih premazov in impregnacije na primer za vodoodbojne tkanine in mehčalce. Lahko se jih meša z drugimi snovmi in/ali emulgira za pridobitev izdelkov za različne namene. Prav tako se lahko uporabijo kot kemična reaktivna začetna snov za pridobitev drugih silikonskih in organsko-silikonskih kopolimerov. Drugi siloksani silicijevega hidrida lahko vsebujejo mešanico dimetilnega in metilnega vodika in/ali terminalni SiH-siloksani.

Nevarnosti za zdravje

Poli(metilhidrogen)siloksani, kot je 1107 Fluid, nimajo poznanih škodljivih kroničnih učinkov na zdravje. Neposreden stik z očmi je lahko neprijeten, saj povzroči blago rdečico in izsušenost. Te simptome lahko olajšate s 15-minutnim izpiranjem oči z vodo. Uporabniki morajo upoštevati varnostni list s priporočili za uporabo snovi. Materiale, pridobljene iz poli(metilhidrogen)siloksana, kot so zmesi, emulzije ali reakcijski produkti, je treba oceniti glede na učinke na zdravje na podlagi vseh prisotnih sestavin ali reakcijskih produktov.

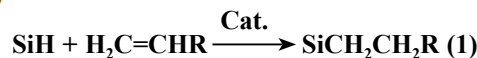
Kemična reaktivnost

Poli(metilhidrogen)siloksani, kot je 1107 Fluid, so pri sobni temperaturi stabilni materiali in se ne bodo močno polimerizirali, razpadli ali kondenzirali, ČE BODO V IZVIRNI EMBALAŽI. Vrednost teh polimerov kot vir industrijskih izdelkov je izjemna kemična reaktivnost vezi silicijevega hidrida z veliko drugimi kemikalijami. Med njimi so alkoholi, aldehidi, ketoni, alkeni, kisline, katalizatorje kislin, baze in silanol. Veliko kovin, na primer cink, kositer, nikelj, krom, kobalt, platina in njihovi kovinski halidi katalizirajo reakcijo z vodo, alkoholi ali silanolom. Te reakcije so lahko zelo hitre in izjemno eksotermne. Pri vseh reakcijah se kot stranski produkt izloča plinasti vnetljivi vodik, razen pri reakcijah z alkeni, aldehidi in ketoni. To dejstvo je treba upoštevati pri obdelavi in shranjevanju takih snovi.

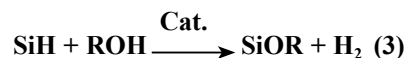
O brošuri

Ta brošura poleg informacij o nevarnosti in kemični reaktivnosti vsebuje tudi informacije o nadzoru nad vžigom in razlitjem polisiloksanskih snovi s silicijevim hidridom ter priporočila za oblikovanje opreme in pravilno izvajanje. Namen družbe Dow Corning je delitev informacij z uporabniki za zagotovitev, da se snovi uporabljajo varno in učinkovito.

Dve od najpogosteje uporabljenih reakcij sta:



Običajna in nezaželena stranska reakcija, ki jo povzroči prisotnost vode ali alkoholov, je:



Pri čemer je ROH voda ali alkohol

Tudi v primeru, ko aktivnega vira vodika ni, lahko izdelki SiH predstavljajo nevarnost. Polimerizacija, depolimerizacija in procesi uravnoteževanja lahko povzročajo stranske reakcije, ki proizvajajo vnetljive pline ali hlapce, ki niso vodikovi.

Pri prisotnosti kisline ali osnovnih katalizatorjev (npr. Lewisovih kislin ali baz, glin itd.) – tudi v primerih, ko ni vlage – je bila opažena redistribucija siloksanske verige, povezana z nastankom zelo vnetljivih stranskih produktov, kot so Me₃SiH, Me₂SiH₂ in MeSiH₃, odvisno od narave siloksanskega ogrodja.

V ekstremnih pogojih, ko so prisotne trofunkcionalne enote HSiO_{1,5}, se mogoč nastanek plina silana (SiH₄). SiH₄ je v zraku zelo hlapljiv (temp. vrelišča 112 °C) in piroforičen (plin, ki se vžge sam).

Poli(metilhidrogen)siloksani, kot je 1107 Fluid, lahko pri višjih temperaturah razpadejo in hitro izločajo precejšnje količine vodika, kar lahko pri opremi povzroči prevelik pritisk. Zato je treba poskrbeti, da se preprečijo primeri, ko se SiH-siloksani segrejejo nad 270 °C.

Oblikovanje opreme

Za vse procese, ki uporabljajo SiH-siloksane, mora biti opravljena analiza nevarnosti procesa, še posebej v primerih, ko se izvajajo eksotermne reakcije, kot so te, ki so prikazane tukaj. Cilj te analize je identifikacija situacij, ko lahko pride do »pobeglih« reakcij ali navzkrižnega onesnaževanja in identifikacija postopkovnih in tehničnih ukrepov, ki se morajo uveljaviti. Stranke, ki ne vedo, kako nadaljevati s to vrsto analize tveganja, naj se prek svojega prodajnega predstavnika obrnejo na družbo Dow Corning za nasvet. Če se izvajajo eksotermne kemične reakcije, je zaželen avtomatski sistem za hlajenje, ki ima velik varnostni faktor. Zagotoviti je treba ustrezne naprave za spremljanje in nadziranje kritičnih stanj v postopku, kot sta temperatura in tlak.

Poli(metilhidrogen)siloksan je v obliki, kot je dostavljen, dejansko nekoroziiven, zato je jeklo dovolj primeren material za opremo. Nerjaveče jeklo se lahko po želji uporabi kot dodatni ukrep za zaščito kakovosti izdelka. Ustreznost teh ali drugih materialov za opremo je odvisna od sestavin, prisotnih med obdelavo, in pogojev med postopkom, kot je temperatura. Vsak položaj je treba oceniti, da se ugotovijo, kateri so optimalni konstrukcijski materiali.

Procese je treba oblikovati tako, da bodo SiH-siloksani imeli posebne sisteme za napajanje (cevi za razpihovanje, gumijaste in druge cevi ter črpalke), da se prepreči stik z drugimi snovmi, ki bi lahko povzročile stranske reakcije in nastanek vodika v plinastem stanju.

Reaktorji in posode za shranjevanje morajo imeti ventilacijske sisteme, da se med običajnimi operacijami v postopku izločijo nastali vodik in drugi plini. Veliko pozornosti je treba nameniti preprečevanju neželenega onesnaževanja posod za shranjevanje ali posod, kjer potekajo procesi, z alkalnimi snovmi/kislinami, npr. prek povratnega toka iz jedkih ventilacijskih sistemov za čiščenje. To lahko povzroči hitro in obširno naraščanje pritiska prek evolucije vodika, njegova ventilacija prek standardnih reliefnih sistemov naj ne bi bila izvedljiva.

Posode morajo biti opremljene s sistemom za izpiranje z inertnim plinom (npr. dušikom), ki omogoči, da se koncentracija kisika vzdržuje pod 2 %, preden se posoda napolni s snovjo in med operacijami. (Najnižja koncentracija kisika, ki je potrebna za vzdrževanje izgorovanja vodika, je 5 %, priporočeno pa je, da se za to vrednost uporabi ustrezen varnostni faktor).

Ravni kisika se lahko preverijo in nadzorujejo z uporabo stalnega sistema za nadzorovanje kisika, ki vzorči hlape v posodi. Čez čas lahko hlapljive snovi, ki vsebujejo silicij, vplivajo na točnost nekaterih analizatorjev kisika; za podrobnejša priporočila glede uporabe in vzdrževanja, se obrnite na proizvajalca analizatorjev.

Vsa oprema za obdelavo in shranjevanje (posode) mora biti zasnovana z ustrežno električno povezavo in ozemljitvijo, da se zmanjša možnost statične elektrike, ker ima vodik relativno nizko energijo vžiga. Priporoča se tudi polnjenje in praznjenje snovi z uporabo cevk ali polnjenje od spodaj, da se zmanjša nastanek statične elektrike. Priporočljivo je, da se vsa oprema, embalaža in zabojniki inertirajo z dušikom ali drugim inertnim plinom, s čimer se prepreči, da statični naboj ne povzroči vžiga potencialno vnetljivega ozračja. Pri napravah, v katerih so lahko snovi izpostavljene zraku, je treba upoštevati lokalno prezaščevanje.

Postopek izdelovanja mora biti oblikovan tako, da prepreči situacije, ko se lahko SiH-siloksan segreje na več kot 270 °C. Posebej je treba paziti pri črpalnih sistemih, kjer bi lahko uporaba črpalke pri zaprtem ventilu povzročila segrevanje tekočine v črpalci na tako temperaturo.

Delovni postopki

Delovni postopki morajo biti oblikovani s poudarkom na zmanjšanju možnosti nenadzorovanih reakcij. V primeru eksotermnih reakcij je priporočljivo, da se reakcija nadzira z nadzorovanim dodajanjem poli(metilhidrogen)siloksana drugim reaktantom v reakcijski posodi. S tem se minimizira količina silicijevega hidrida, ki je v posodi, in reaktantom omogoča, da delujejo kot toplotni odvod za reakcijo.

V primeru eksotermnih reakcij je pomembno, da se temperatura spremlja ob začetku izvajanja reakcije za zagotovitev, da se reakcija začela in se tako prepreči potencialno nevarno prekomerno dodajanje poli(metilhidrogen)siloksana v reaktor. Če se reakcija ne sproži ali se po začetku ustavi, je treba takoj prenehati z dodajanjem poli(metilhidrogen)siloksana, da se prepreči razvoj reaktantov v posodi in morebitna poznejša nenadzorovana eksotermna reakcija. Z dodajanjem se ne sme nadaljevati, dokler ni položaj jasen in se ne popravi.

Zelo pomembno je, da med izvajanjem reakcij s snovmi, ki vsebujejo SiH, ohranite dobro premešano okolje. Če mešanja ni, lahko v območjih procesa nastanejo snovi, ki niso reagirale, kar lahko povzroči nenadzorovano reakcijo pri poznejšem mešanju ali črpanju tekočine. Nenadzorovane reakcije lahko povzročajo izločanje izredno eksotermne toplote, veliko nastalega plina ali kombinacijo obojega.

Če opravite dodajanje v obratnem vrstnem redu, v katerem se v posodo najprej doda celotna količina poli(metilhidrogen)siloksana in se ostali reaktanti vanjo dodajo naknadno, je treba podrobno poznati situacije, ki lahko vodijo v nezaželene stranske reakcije, ter sprejete ukrepe pri oblikovanju in delovnih postopkih, da se

prepreči pojav takih situacij. Izjemno je pomembno, da se nadzoruje pH vodnih emulzij poli(metilhidrogen)siloksanov za zmanjšanje nastanka vodikovega plina. Laboratorijsko delo je pokazalo, da mora biti pH vodne faze za optimalno stabilnost med 4 do 6. Odkloni od tega razpona so lahko zlasti v alkalnem območju posledica izjemno hitrega nastanka vodikovega plina.

Pri delovanju je treba zagotoviti, da je pri SiH-siloksanih uporabljena le temu namenjena oprema. Potrebno je posvetiti pozornost nadzoru uporabe opreme, ki je lahko v skupni rabi, kot so cevi ali prenosne črpalke. Oprema, namenjena ravnanju s SiH mora biti jasno označena, da je prepoznavanje lažje.

Posebno pozornost je treba nameniti postopkom čiščenja opreme za zagotovitev, da je vsa posoda in z njo povezani cevni sistemi pred uporabo čista in suha. Sledove kislin in baz je treba odstraniti pred izvajanjem reakcij ali polnitvijo rezervoarjev in pakiranjem. Za čiščenje opreme pri storitvi SiH-siloksanov se ne smejo uporabljati primarni alkoholi.

Pakiranje

Družba Dow Corning se je odločila, da bo večino materialov, ki vsebujejo poli(metilhidrogen)siloksane, pakirala v majhne plastične embalaže ali embalaže, ki imajo napravo za zračenje, ker lahko med prevozom in hranjenjem nastanejo majhne količine vodika. Oddušnik je del zapiralnega sistema zabojnika in omogoča, da se prekomerni notranji pritisk, ki ga lahko povzroči nastanek vodika, sprosti in tako prepreči deformacijo ali napako na embalaži. Nevarnih materialov, ki so pakirani v zabojniki s prezračevanjem, ni dovoljeno prevažati po zraku. (Sklicevanje na predpise o nevarnem blagu 5.0.2.13.2. Mednarodnega združenja letalskih prevoznikov (IATA Dangerous Goods Regulations))

Shranjevanje tekočin, ki vsebujejo SiH v zaprti stekleni embalaži ni priporočljivo, ker lahko pride do povečanja pritiska vodika, pred napako pa ni vidne indikacije visokega pritiska v embalaži.

Bobne, v katerih so bile druge snovi, ne smete uporabiti za shranjevanje SiH-siloksanov, ker lahko pride do onesnaževanja in neželenih kemičnih reakcij. Tudi ponovno pakiranje poli(metilhidrogen)siloksanov močno odsvetujemo, da se zmanjša možnost onesnaževanja.

Požarna varnost

Po definiciji se 1107 Fluid uvršča med vnetljive tekočine razreda IIIA. Upoštevati je treba previdnostne ukrepe za shranjevanje in ravnanje z vnetljivimi tekočinami s posebnim poudarkom na nadzorovanju nevarnosti požarov, ki se lahko pojavijo zaradi nastanka vodika, Me3SiH ali Me2SiH2.

Običajni varnostni postopki vključujejo izolacijo materiala pred viri vžiga, kot so odprt ogenj, iskre in vroče površine. Dodatni ukrepi vključujejo ustrezno mehansko prezaščevanje za zmanjšanje koncentracije nezajetih emisij vodikovega plina, ki lahko nastane, ukrepe za ustrezno povezovanje/ozemljitev in uporabo inertnih plinov (npr. dušika) v opremi in zabojniki. Ko sta izpiranje in inercija opravljeni, je pomembno, da ravni kisika ostanejo nizke. Najmanjše koncentracije kisika, potrebne za izgorovanje vodika, so približno 5 vol % (kar je manj kot pol količine pri običajnih ogljikovodikih), dodati pa je treba tudi ustrezen faktor varnosti.

V prostorih, kjer so shranjene snovi, ki proizvajajo vodik v plinastem stanju, ali kjer se s takimi snovmi ravna, je treba poskrbeti za primerno zračenje na visoki ravni. Zaradi preprečevanja nastanka žepov s koncentriranim vnetljivim vodikom v plinastem stanju je treba zračiti zgornje dele stavb ali skladišč z uporabo ali skladiščenjem snovi, ki odstranjujejo vodik.

Opomba: Značilnosti vnetljivosti drugih podobnih polisiloksanov se razlikujejo, nekateri poli(metilhidrogen)siloksani pa se uvrščajo med vnetljive tekočine (razred I ali II). Zato je treba vsak izdelek in vsak vir dobave oceniti glede na njegove posebnosti, ki jih navede dobavitelj, ali ki jih ugotovi uporabnik.

Poli(metilhidrogen)siloksani, kot je 1107 Fluid, lahko povzročijo požar zaradi samovžiga, če so v stiku z absorpcijskim materialom, kot je izolacija z odprtimi porami. To je pojav, ki je značilen za nekatere druge polisiloksane in številne organske snovi. Čeprav je 1107 Fluid samovnetljiv pri temperaturi 311 °C, lahko do samovžiga pride celo pri 50 °C, če je snov v stiku s cevjo z izolacijo z odprtimi porami ali za peči. Preprečiti je treba, da iztekla ali razlita tekočina ne pride v stik s takimi materiali, ali da se na mesta, za katera se predvidi iztekanje ali razlitje tekočine, namesti izolacija z zaprtimi porami.

Temperatura samovžiga za Me₂SiH₂ je 230 °C, vrelišče pa pri –20 °C. Temperatura samovžiga za MeSiH₃ je 130 °C, vrelišče pa pri –57 °C. Če nastanejo ti stranski produkti, je treba primerno ukrepati. Obe snovi sta zelo vnetljiva plina, ki se vnameta z nizkoenergijskimi viri vžiga (npr. iskre statične elektrike) v ozračju z malo kisika.

Gašenje požara

Požare, v katerih gorijo snovi iz SiH-siloksana, je včasih težko pogasiti. Nadzor se lahko vzpostavi z večino sredstev za gašenje, kot so vodna megla, pena ali ogljikov dioksid. Uporaba suhih kemikalij ali suhega prahu kot sredstev za gašenje ni priporočena.

Preizkusi s požari so pokazali, da se ogenj, še posebej pri bolj razvitih požarih najučinkoviteje pogasi s peno AFFF, ki se lahko uporablja z alkoholom. Neposrednim vodnim curkom se je treba izogniti, tako kot pri vseh primerih, kjer gori tekočina, ker lahko razplamtijo in razpršijo gorečo tekočino in tako povečajo intenzivnost ognja. Samodejni sistemi za gašenje s šobami vodo oddajajo podobno kot šoba za vodno meglo in ugotovljeno je bilo, da so učinkoviti pri nadzorovanju požarov, kjer gori tekočina 1107.

Pri uporabi sredstev za gašenje na vodni podlagi je treba biti pozoren, ker se lahko sprosti vodik in se potem, ko je požar pogasjen, nabira v slabo zračenih ali zaprtih območjih, kar lahko privede do požara ali eksplozije, če pride do vžiga. Tudi penaste odeje lahko prestrežejo vodik ali vnetljive hlape, pri čemer obstaja možnost eksplozij pod površino.

Suha kemična sredstva za gašenje se ne smejo uporabljati, ker so običajno zelo alkalna ali kislila. Če se jih uporablja pri snoveh iz SiH, bodo povzročili razvoj vodika.

Produkti izgorevanja poli(metilhidrogen)siloksanov so: silicijev dioksid, ogljikov dioksid, vodna para in različne deloma izgorele spojine silicija in ogljika. Produktom izgorevanja se je treba izogibati, pri gašenju požarov zaradi teh snovi pa je treba nositi ustrezno osebno zaščitno opremo.

Nadzor nad razlitjem

Razlitje poli(metilhidrogen)siloksanov je treba takoj počistiti, da se prepreči nevarnosti zdrsa in zmanjšajo možnosti za izbruh požara. Za pobiranje snovi, ki vsebujejo SiH, je treba uporabljati nevtralne, negorljive, vpijajoče snovi, kot je pesek. Material, ki je absorbiral nevarno tekočino, je treba takoj odstraniti ali pa zagotoviti ustrezno kroženje zraka, da se prepeči samovžig. Absorbiranemu materialu

se ne smejo dodati nobene druge odpadne snovi. Za odstranjevanje razlite tekočine se lahko uporabi tudi oprema za sesanje, vendar mora biti zaradi morebitnega nastanka vodika oblikovana podobno kot oprema, ki se uporablja za vnetljive snovi, ter delovati na podoben način. Oprema, ki se uporablja za zbiranje odpadkov, mora biti namenjena posebej temu, ali pa jo je treba temeljito očistiti, preden se uporabi v drugi aplikaciji. Zbrano snov je treba odstraniti v skladu z vsemi zveznimi, nacionalnimi in lokalnimi predpisi.

Okoljska vprašanja in odstranjevanje

Za pravilno karakterizacijo poli(metilhidrogen)siloksanov odpadkov za odstranjevanje se je treba sklicevati na varnostni list s priporočili za uporabo snovi. Ker z reakcijo nastanejo geli, toplota in se sproščajo vnetljivi plini (npr. vodik), se shranjevanje odpadkov, metode zbiranja, ravnanja in odlaganja, pri katerih obstaja možnost mešanja tokov silicijevega hidrida z drugimi odpadki, ne smejo uporabljati. Priporočena metoda odstranjevanja je toplotno uničenje v pooblaščenih sežigalnicah nevarnih odpadkov.

Opomba: Informacije v tej brošuri so navedene v dobri veri kot značilna praksa in ne kot posebna priporočila za določene situacije. Priporočeni postopki se štejejo za splošno veljavne. Kljub temu mora vsak uporabnik prebrati ta priporočila v okviru predvidene uporabe in ugotoviti, če so ustrezna.

Viri

Dodatne informacije o varnem ravnanju z izdelki, ki vsebujejo SiH, lahko najdete na spletnih straneh proizvajalcev silicija:

- o Centre Européen des Silicones, Varno ravnanje z izdelki, ki SiH (http://www.silicones-safety.com/files/SiH_manuel_22b.PDF)
- o The Silicones Environmental, Health and Safety Council of North America, Navodila za ravnanje s snovmi: Silicijeve spojine, vezane z vodikom (http://www.sehsc.com/PDFs/SiH_Manual_Revised_01_Aug_07.pdf)

INFORMACIJE O OMEJENEM JAMSTVU – POZORNO PREBERITE

Informacije v tej brošuri so navedene v dobri veri in so, kot vemo, točne. Ker pa na stanja in načine uporabe naših izdelkov ne moremo vplivati, se teh informacij ne sme uporabljati kot zameno za strankine poskuse, da zagotovijo, da so izdelki družbe Dow Corning varni, učinkoviti in popolnoma ustrezni za načrtovano končno uporabo. Predlogi glede uporabe se ne štejejo kot povod za kršitev katerega koli patenta.

Izključno jamstvo družbe Dow Corning je, da izdelek ob odpremi dejansko izpolnjuje prodajne specifikacije družbe Dow Corning. Vaše izključno pravno sredstvo za kršitev takega jamstva je omejeno na povračilo nabavne cene ali zamenjavo takega izdelka s katerim koli drugim izdelkom.

DOW CORNING IZREČNO ZAVRAČA VSAKO DRUGO EKSPlicitNO ALI IMPLICITNO JAMSTVO GLEDE PRIMERNOSTI ZA DOLOČEN NAMEN ALI ZA TRŽNOST. DOW CORNING ZAVRAČA ODGOVORNOST ZA KAKRŠNO KOLI NAKLJUČNO ALI POSLEDIČNO ŠKODO.

Dow Corning je registrirana blagovna znamka družbe Dow Corning Corporation.

WE HELP YOU INVENT THE FUTURE™ je blagovna znamka družbe Dow Corning Corporation.

©2002 Dow Corning Corporation. Vse pravice pridržane.

Natisnjeno v ZDA FPH 33079 Obrazec št. 24-711B-28

DOW CORNING

WE HELP YOU INVENT
THE FUTURE.™

www.dowcorning.com