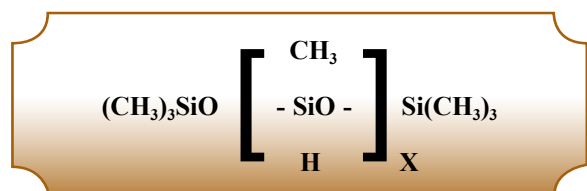


含硅烷的聚硅氧烷产品的 安全操作

描述

含硅烷的聚硅氧烷是硅氧烷聚合物的一个大类，在硅氧烷聚合物中最常见的就是聚（甲基含氢）硅氧烷。此种线型聚合物在一条聚硅氧烷链上含有活性氢硅键（硅烷），可用下面公式表示：



其化学文摘注册号为 63148-57-2。此类硅氧烷聚合物的典型代表就是 Dow Corning® 1107 流体，它是一种透明液体，粘度为 30 厘沱，闭杯闪点温度为 150°F。

聚（甲基含氢）硅氧烷可用于配制各种涂层和制剂，例如纺织品疏水剂和柔软剂。它们也可以与其他物质混合和/或乳化，以生产广泛用途的产品。它们还可作为化学反应的起始原料，用于生产其他硅酮或有机硅共聚物。其它一些含硅烷的硅氧烷可结合二甲基与甲基氢混合物，和/或含有硅烷末端的硅氧烷。

对健康的危害性

聚（甲基含氢）硅氧烷，例如 1107 流体，目前对健康的慢性危害尚未知晓。直接与眼睛接触可能导致眼睛出现发红与发干等轻微不适。用水冲洗眼睛 15 分钟可以减轻症状。用户应当参考《材料安全数据表》中的处理建议。包含聚（甲基含氢）硅氧烷的材料，例如混合、乳化或者反应产品，必须根据其包含的所有成分或目前的反应产品来评估其对健康的影响。

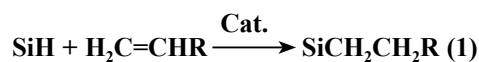
化学反应性

聚（甲基含氢）硅氧烷产品，例如 1107 流体，使用原包装时在常温下属于稳定物质，不会出现强烈聚合、降解或凝结现象。但是，此类聚合物作为工业化产品原料的价值在于硅氧烷键与大量其它化学物质之间存在强烈的化学反应能力。这些物质包括醇类、醛类、酮类、烯烃类、酸类、酸催化剂、碱类及硅烷醇。许多金属例如锌、锡、镍、铬、钴、钼以及它们的金属卤化物，都可以做为与水、醇类或硅烷醇之间反应的催化剂。这些反应十分迅速并且会释放大热量。除与烯烃类、醛类及酮类之间的反应以外，所有其它反应都会产生作为副产物的易燃氢气。在处理 and 储存这些材料时必须注意这一点。

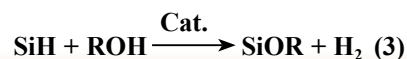
关于本手册

本手册包括危险和化学反应方面的信息，同时还含有针对含硅烷的聚硅氧烷材料的防火与溢出控制信息，以及装备设计和安全生产方面的建议。道康宁与您分享这些信息的目的是希望确保本公司材料能被以安全有效的方式进行使用。

最常见的两个反应如下：



存在水或醇类的时候，通常会引起一种多余的副反应：



公式中的 ROH 表示水或醇类

即使在缺少活性氢源的情况下，硅烷产品仍具有危害。聚合、解聚及平衡处理都会导致副反应并产生氢之外的易燃气体或蒸汽。

目前被注意到，如果存在酸类或碱催化剂（例如路易斯酸类或碱类、粘土等），即使缺少湿度，硅氧烷链也会重新分配，同时根据硅氧烷主链的性质产生一些高度易燃副产品，例如三甲基硅烷（Me₃SiH）、二甲基硅烷（Me₂SiH₂）及甲基硅烷（MeSiH₃）。

在存在 1.5 单位的三官能 HSiO 的极端条件下可能会产生硅烷（SiH₄）气体。硅烷气体在空气中具有高挥发性（沸点（b.p.）-112°C）并且可以自燃（自燃气体）。

聚（甲基含氢）硅氧烷，例如 1107 流体，在高温下会降解并迅速释放出大量可导致设备压力过高的氢气。因此应通过一些工程措施避免出现会将含硅烷硅氧烷加热至 270°C 以上的情况。

装备设计

应对所有使用硅烷硅氧烷进行加工的程序实施全面的危害性分析，尤其是在执行放热化学反应的时候。此分析的目的是确定可能会出现失控反应或交叉污染的情况，并明确应提前采取的步骤及工程措施。如果客户不清楚如何进行此类风险分析，应通过其销售代表与道康宁公司联系，就此方面建议进行咨询。如果准备执行放热化学反应，强烈建议在设计时采用一种具有高安全系数的自动冷却系统。应准备足够的、对重要生产条件（例如温度和压力）实施监视和控制的仪器。

提供的聚（甲基含氢）硅氧烷完全不存在腐蚀性，因此可采用钢铁作为符合要求的设备制造材料。根据对产品高标准保护的需要，可使用不锈钢材料。制造材料的选择取决于生产过程中使用的部件以及生产条件（例如温度）这两个方面。必须评估各种情况以确定最佳建造材料。

设计加工程序时应为硅烷硅氧烷提供专门的填装系统（喷枪、软管、管道及泵），以防止其它物质造成污染并产生副反应和氢气。

反应器以及贮存容器应配备通风系统，以便将正常加工过程产生的氢气及其它气体排出。应严格注意避免一些碱或酸对贮存罐或处理容器造成意外污染，例如碱性通风孔洗涤系统的回流。否则产生的氢会使压力上升过快，通过标准释放系统无法正常排放。

应为容器配备一种惰性气体（例如氮）冲净系统，以保证在为容器装料之前及整个加工过程中，容器内氧气浓度低于 2%。（支持氢气燃烧的最低氧气浓度为 5%，为确保安全起见推荐使用上述数值标准。）

通过对容器中蒸汽空间进行抽样的持续氧气监控系统，检验和控制容器内氧气浓度。随着时间增长，易挥发的含硅材料会影响某些氧气分析仪的准确度；请咨询分析仪生产厂商，以获得专门的应用和维护建议。

因为相对而言氢气的燃点很低，所有加工和储存（容器）设备的设计均应具有足够的电子连接和接地，以减少静电产生的潜在可能。材料装填和卸载时推荐使用浸渍管或底部装填，以减少静电产生。建议所有装备、包装和容器均加入氮气或其它惰性气体，以防止静电引燃某种潜在的易燃气体。须注意保持工作场所通风，因为材料在这些地方会暴露在空气中。

设计加工程序时应避免一些可能会将硅烷硅氧烷加热至 270°C 以上的情况。尤其应注意泵系统，在封闭阀门附近运转的泵会将泵内的水加热并产生此类高温。

作业程序

设计作业程序时应重点减少非受控制反应的发生。就释放热量的反应而言，最好通过控制往反应容器添加聚（甲基含氢）硅氧烷，来控制反应进程。这样可以使容器中硅烷数量总是保持最少，由反应物吸收反应释放的热量。

在释放热量的化学反应中，务必监控反应早期温度以保证获知反应已经开始进行，从而避免过量添加聚（甲基含氢）硅氧烷而引发的潜在危险。如果反应未开始或者开始后又停止，应立即停止添加聚（甲基含氢）硅氧烷，以避免反应容器内反应物积聚，引发非受控制的释放热量的反应。情况得到掌握和更正后，才能恢复添料。

在使用含硅烷材料执行化学反应时，保持充分混合环境极为重要。搅拌不充分会导致未反应的材料在处理区内积聚，以后混合或抽除流体时，可能会发生非受控制的反应。非受控制的反应可能会释放过多热量、产生大量气体或同时出现两种情况。

“逆序添料”——即先加入全部聚（甲基含氢）硅氧烷，然后依次加入其他反应物——会导致不期望的副反应，设计及作业程序中应采取措​​施，避免这种情况的发生。务必控制聚（甲基含氢）硅氧烷乳液的酸碱度（pH），以减少氢气的产生。实验室结果表明，为达到最稳定状态，水相的酸碱度（pH）应位于 4.0~6.0 之间。如果偏离这一范围，特别是偏向碱性时，会导致氢气迅速产生。

作业规范应确保在硅烷硅氧烷业务中只使用指定设备。应注意控制共用设备的使用，例如软管或可移式泵。应为处理硅

烷的专门设备贴上清楚的标签以方便识别。

还须特别注意设备的清洗程序，以保证所有容器和关联的管道系统在使用之前保持洁净干燥。在反应进行前或装入储存容器、进行包装之前，必须清除痕量酸和碱。用于硅烷硅氧烷业务的设备不应使用伯醇进行清洁。

包装

由于运输和储存过程中可能会产生少量氢气，道康宁选择使用小塑料容器或带有通风装置的容器来贮存多数含聚（甲基含氢）硅氧烷的材料。通风孔是容器密封口的一部分，可以释放因氢气积聚形成的、多余的容器内压，从而避免包装变形或破损。盛装于带通风孔的容器内的危险性材料，不得空运。（请参阅 IATA「国际航空运输协会」危险货物条例 5.0.2.13.2）

不建议使用密封玻璃容器贮存含硅烷流体，因为在出现问题之前，无法通过眼睛判断玻璃容器内氢气压力积聚的可能性。

贮存过其它材料的圆桶不应再用于贮存硅烷硅氧烷，否则可能会产生污染并导致不期望的化学反应。同样，严禁对聚（甲基含氢）硅氧烷进行重新包装，以减少污染的机率。

防火

根据定义，1107 流体被划分为 IIIA 级易燃性液体。应遵循易燃性液体储存和操作的常规预防措施，同时应特别注意控制由氢气、三甲基硅烷（ Me_3SiH ）、二甲基硅烷（ Me_2SiH_2 ）导致的火灾危险。

常规安全程序包括将材料远离引燃源，如明火、火花和高温表面。特别措施包括：充足的机械通风，以最大限度降低氢气可能产生的短时排放；充足的连接/接地措施；以及在装备和容器中使用干燥、惰性气体（如氮气）。实施净化或惰性化操作时，必须将氧气标准保持在较低的水平。氢气燃烧要求的最小氧气浓度大约为 5 vol %（约为普通碳氢化合物浓度的一半以下），应采用一个足够高的安全系数。

贮存或处理会产生氢气的材料时，应在这些地点提供充分高强度的通风。保持建筑物或贮存设施的上部通风非常重要，这可避免在这些使用或储存释放性氢气材料的地点产生积聚过多易燃氢气的浓缩区。

注意：类似聚硅氧烷的可燃性特征各不相同，有些聚（甲基含氢）硅氧烷被划分为易燃液体（I 级或 II 级）。因此，供应商或用户须根据其各自特性对每种产品和供应源进行评估确定。

聚（甲基含氢）硅氧烷，例如 1107 流体，接触吸收性材料（如开路绝缘）时可能会自燃引发火灾危险。这种现象已经见于其他聚硅氧烷和许多有机材料。虽然 1107 流体的自燃温度为 311°C，但在接触开路管或烘烤绝缘时，50°C 就会发生自燃。应当特别注意防止泄露和溢出并接触上述材料，或者在可能泄露和溢出的情况下安装到闭路绝缘环境中。

二甲基硅烷（ Me_2SiH_2 ）的自燃温度是 230°C，沸点是 -20°C。三甲基硅烷（ MeSiH_3 ）的自燃温度是 130°C，

沸点是 -57°C。如果生产中出现这种副产品，必须采取适当措施。这两种材料都是高易燃性气体，即使在氧气浓度很低环境中，也会被低能量引燃源（例如静电火花）引燃。

灭火措施

硅烷聚硅氧烷在燃烧时很难扑灭。利用大多数灭火剂，例如水雾、泡沫或二氧化碳可达到控制的目的。不建议使用干化学或干粉灭火剂。

灭火实验表明，灭火时，尤其对付严重火灾时，最适合使用容醇水成膜泡沫灭火剂。液体燃烧时应避免使用直流水进行灭火，因为这可能搅动并冲散燃烧液体，从而加剧火势。自动灭火喷水系统具有与雾化喷嘴类似的喷水效果，事实证明其在控制 1107 流体火灾方面效果很好。

使用水基灭火剂时应谨慎，因为灭火时可能会有氢气释放出来，灭火结束后，氢气会积聚在一些通风状况差或狭小的区域，如果引燃会导致急骤燃烧或爆炸。泡沫覆盖层也可能包围困住一些氢气或易燃蒸汽，存在发生液下爆炸的可能性。

不应使用干粉灭火器，因为它们一般具有很强的碱性或酸性。如果用于硅烷材料，它们会导致氢释放。

聚（甲基含氢）硅氧烷的燃烧产物是二氧化硅、二氧化碳、水蒸汽以及各种未完全燃烧的硅碳化合物。应避免接触燃烧产物，扑灭涉及上述材料的大火时应佩戴个人防护装备。

溢出控制

应及时清理溢出的聚（甲基含氢）硅氧烷，以免发生滑倒危险，最小化火灾风险。应使用中性、非燃烧吸收材料例如沙，收集溢出的含硅烷材料。吸收的材料应立即处理，或者置于完全通风的地方，防止发生自燃。不应在吸收的材料内加入其它废弃物。清除溢出时还可以使用吸引设备，但这种设备必须拥有针对易燃材料专用设计，以应对氢气产生的风险。用于收集废弃物的设备应专门用于此种用途，或者在用作其它用途之前首先进行彻底地清洁。收集后材料的处理必须符合所有联邦、州和当地法规要求。

环境问题和处理

处理聚（甲基含氢）硅氧烷废物时应参考材料安全数据表以了解其特征。由于反应产生胶质物、产生热量并释放易燃性气体（例如氢气），在储存、收集和处理废弃物时，处理方式不应该用于含有硅烷成分的废弃物与其他废弃物混合的情况。推荐使用特许的危险性废弃物焚化炉进行热破坏处理。

注意：本手册包含的信息系针对普通实践，并非针对特定情况的专门建议。推荐的程序可在多数情况下适用。但是，每位用户应该在使用前结合自身用途的特定背景来审阅这些建议，并决定是否适用。

参考文献

有关硅烷产品安全操作的其他信息，可以参阅硅制品厂商协会的互联网网站：

- o Centre Européen des Silicones, 硅烷产品的安全操作 (http://www.silicones-safety.com/files/SiH_manuel_22b.PDF)
- o 北美硅环境、健康与安全委员会，材料处理指南：氢键性硅化合物 (http://www.sehsc.com/PDFs/SiH_Manual_Revised_01_Aug_07.pdf)

有限保证信息—请仔细阅读

我们出于诚意提供此信息并确信其准确无误。但我们无法控制我们产品被使用条件与方法，因此在确保道康宁产品的安全性、有效性以及全面满足目标终端用户要求方面，此信息不能作为客户实验的替换。我们所提供的使用建议，不得被视为侵犯任何专利权的导因。

道康宁的唯一保证，是产品满足发货时的道康宁销售说明。若道康宁违反该保证，您所能获得的唯一补偿，仅限于退还购货价款或替换不符合保证的任何产品。

道康宁特别声明，不作任何其他明示或暗示对特定目的适用性或适用性的保证。道康宁不对任何间接或附带性的损害负责。

Dow Corning 是道康宁公司的注册商标。

WE HELP YOU INVENT THE FUTURE™ 是道康宁公司的商标。

©2008 年 8 月 道康宁公司版权所有。保留所有权利。

美国印刷。 FPH 33079 表格号 24-711B-40

DOW CORNING

WE HELP YOU INVENT
THE FUTURE.™

www.dowcorning.com