

Consumer Solutions

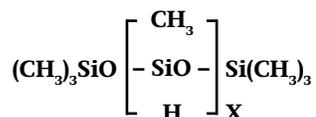
Manipulation en sécurité des polysiloxanes contenant des hydrures de silicium

A propos de cette brochure

Cette brochure contient des informations sur les dangers pour la santé et la réactivité chimique ainsi que des informations pour le contrôle de feux et de fuites engendrés par les polysiloxanes contenant des hydrures de silicium ainsi que des recommandations pour la conception des équipements et des processus. En partageant cette information avec vous, Dow veut s'assurer que ses produits soient utilisés efficacement et en toute sécurité.

Description

Les polysiloxanes contenant des hydrures de silicium constituent une catégorie parmi l'ensemble des polymères siloxanes parmi lesquels le poly (méthylhydrogène) siloxane est le plus courant. C'est un polymère linéaire qui contient des liaisons hydrogène-silicium (hydrures de silicium) très réactives le long d'une chaîne polysiloxane et qui est représenté par :



Il est identifié par le numéro d'enregistrement au « Chemical Abstracts » 63148-57-2. Le polymère typique de cette catégorie est le XIAMETER™ MHX-1107 Fluide, un liquide clair d'une viscosité de 30 centistokes et un point d'inflammation coupelle fermée de 65,6°C.

Les poly (méthylhydrogène) siloxanes sont utilisés dans la formulation de peintures et différents traitements d'imperméabilisation de textiles et adoucissants. Ils peuvent être mélangés avec d'autres matériaux et/ou émulsifiants pour générer des produits dont les utilisations sont très variées. Ils peuvent également être utilisés comme réactif chimique de départ pour la fabrication d'autres co-polymères silicones et organosilicones. D'autres siloxanes contenant des hydrures de silicium peuvent inclure un mélange de siloxanes méthyle et diméthyle et/ou des siloxanes avec des groupes SiH terminaux.

Dangers pour la santé

Les poly (méthylhydrogène) siloxanes tels que le XIAMETER™ MHX-1107 Fluide n'ont pas d'effets chroniques connus. Un contact direct avec les yeux peut provoquer un léger inconfort, des rougeurs et une sécheresse légères. Les symptômes disparaissent en rinçant abondamment à l'eau pendant 15 minutes. Les informations concernant la manipulation de ces produits se trouvent dans la fiche de données de sécurité. Les produits dérivés des poly (méthylhydrogène) siloxanes tels que des mélanges, des émulsions ou des produits de réaction, doivent être évalués pour leurs effet potentiel sur la santé en se basant sur les constituants des produits de réaction.

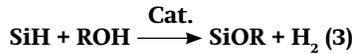
Réactivité chimique

Les poly (méthylhydrogène) siloxanes tels que le XIAMETER™ MHX-1107 Fluide sont des matériaux stables à température ambiante qui ne polymérisent pas vigoureusement, ni se décomposent ou se condensent DANS LEUR EMBALLAGE D'ORIGINE. La valeur intrinsèque de ces polymères comme source de produits industriels, réside dans l'extrême réactivité chimique de la liaison silicium-hydrogène avec une multitude d'autres produits chimiques tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones, les oléfines, les acides, les catalyseurs acides, les bases et les silanols. Beaucoup de métaux tels que le zinc, l'étain, le nickel, le chrome, le cobalt, le platine et leurs halides, catalysent la réaction avec l'eau, les alcools ou le silanol. Ces réactions peuvent être très rapides et extrêmement exothermiques. Toutes ces réactions libèrent de l'hydrogène inflammable comme sous-produits, excepté les réactions avec les oléfines, les aldéhydes et les cétones. Ces faits doivent être pris en considération lors de l'utilisation ou du stockage de ces produits.

Parmi les réactions les plus souvent utilisées, il y a :



Une réaction indésirable, très courante et due à la présence d'eau ou d'alcool est:



Où ROH représente de l'eau ou un alcool

Même en l'absence d'une source d'hydrogène actif, les produits SiH peuvent être dangereux. Les polymérisation, dépolymérisation et les processus d'équilibre peuvent conduire à des réactions annexes produisant des gaz inflammables ou des vapeurs autres que de l'hydrogène.

En présence de catalyseur acide ou basique (e.g.: acide ou base de Lewis, argiles etc,...) – même en l'absence d'humidité – une redistribution de la chaîne siloxane a été observée, associées avec la formation de produits annexes hautement inflammables comme du Me₃SiH, Me₂SiH₂ et du MeSiH₃, en fonction de la nature du polymère de base.

Dans des conditions extrêmes, en présence des unités trifonctionnelles HSiO_{3/2}, il est possible de former du SiH₄. SiH₄ est un gaz très volatile (température d'ébullition 112°C) et pyrophore qui s'enflamme à l'air.

Les poly (méthylhydrogène) siloxanes tels que le XIAMETER™ MHX-1107 Fluide peuvent se décomposer à température élevée et libérer rapidement des quantités importantes d'hydrogène ce qui peut provoquer une surpression de l'équipement. Des mesures devraient dès lors être prises pour éviter les cas où les siloxanes SiH peuvent être chauffés au-delà de 270 °C.

Agencement de l'équipement

Une analyse des dangers d'un processus devrait être effectuée pour tous les processus impliquant l'utilisation de siloxanes SiH particulièrement lors de réactions exothermiques comme celles mentionnées ci-dessus. Le but de cette analyse est d'identifier les cas où des réactions secondaires ou de contamination croisées pourraient se produire et d'identifier les procédures et les méthodes techniques qui devraient être mises en oeuvre. Les clients qui n'ont pas l'expérience de ce type d'analyse de risques peuvent contacter Dow via leur Vendeur afin d'obtenir les conseils d'un spécialiste. En cas de réactions exothermiques, un système de refroidissement automatique avec une grande marge de sécurité est très souhaitable. Une instrumentation adéquate devrait permettre de surveiller et contrôler les facteurs critiques tels que, par exemple, la température et la pression.

Les poly (méthylhydrogène) siloxanes tels qu'ils sont fournis ne sont pas corrosifs dès lors, l'acier peut convenir comme matériel de construction. L'acier inoxydable peut être utilisé si nécessaire comme mesure supplémentaires pour la protection de la qualité du produit. L'adéquation de tel ou tel matériau de construction dépend des composants présents pendant le processus de fabrication ainsi que des conditions telle que la température. Chaque situation doit être évaluée pour déterminer le matériau de construction optimum.

Les processus devraient être conçus de telle sorte que les siloxanes SiH aient leurs propres équipements de chargement (lances, tuyaux, conduits et pompes) pour éviter toute contamination avec d'autres matériaux qui pourraient conduire à des réactions annexes et la génération d'hydrogène.

Les réacteurs et cuves de stockage doivent avoir des systèmes de mise à l'air pour évacuer l'hydrogène ou autre gaz générés pendant le processus normal d'opérations. Afin d'éviter les contaminations des conteneurs ou des cuves avec des acides ou des bases (par exemple des reflux caustiques dans le système de récurage des systèmes de ventilation), des précautions particulières doivent être prises. En effet, quand la pression augmente rapidement avec l'évolution de la concentration d'hydrogène, les systèmes de ventilation standards sont impraticables.

Les cuves devraient être équipées d'un système d'inertage avec un gaz inerte (e.g. : l'azote) pour s'assurer que la concentration en oxygène ne dépasse pas 2% et ce, avant de charger le produit dans la cuve et pendant toute la durée du processus. (La concentration minimum d'oxygène nécessaire à la combustion de l'hydrogène est 5% et il est recommandé d'appliquer un facteur de sécurité adéquat à cette valeur).

Les niveaux de concentration d'oxygène peuvent être vérifiés et contrôlés en continu par échantillonnage de la vapeur dans la cuve. Avec le temps, les produits contenant des silicones volatiles peuvent affecter l'exactitude de certains analyseurs d'oxygène; consultez votre fournisseur pour les applications spécifiques et la maintenance.

Tous les processus et équipements de stockage (conteneurs) doivent être conçus avec une mise à la terre adéquate pour réduire le potentiel d'électricité statique étant donné que l'hydrogène a une température d'inflammation assez faible. Il est aussi recommandé de charger et décharger le produit soit en utilisant des tuyaux plongeant ou en chargeant par le bas pour réduire la génération d'électricité statique. Il est recommandé que tous les équipements, emballages et conteneurs soient sous atmosphère d'azote ou autre gaz inerte pour éviter qu'une charge statique ne déclenche l'allumage d'une atmosphère potentiellement inflammable. Une ventilation locale devrait être envisagée pour les applications où le produit est exposé à l'air.

Les processus de production devraient être conçus pour éviter que le siloxane SiH soit chauffé au-delà de 270°C. Des précautions particulières doivent être prises avec les systèmes de pompage lorsque la pompe fonctionnant aux abords d'une valve fermée peut réchauffer le liquide dans la pompe jusqu'à des températures de cet ordre de grandeur.

Procédures opérationnelles

Les procédures opérationnelles devraient insister sur la possibilité d'avoir des réactions incontrôlées et les minimiser. Dans le cas de réactions exothermiques, il est important de contrôler la réaction en additionnant le poly (méthylhydrogène) siloxane aux autres réactifs préalablement chargés dans le réacteur. Ceci va permettre de réduire à tout moment la quantité d'hydrure de silicium dans le réacteur permettant aux réactifs d'agir en tant que facteur limitateur de la température de la réaction.

En cas de réaction exothermique, il est important de surveiller la température dès le début de la réaction pour s'assurer que la réaction n'a pas démarré avec un excès de poly (méthylhydrogène) siloxane, ce qui conduirait à une situation dangereuse. Si la réaction ne commence pas ou si elle s'arrête après avoir démarré, il faut stopper immédiatement l'addition

de poly (méthylhydrogène) siloxane dans le réacteur afin d'éviter l'augmentation de la quantité de réactif dans le réacteur et donc une possible réaction exothermique incontrôlée. Il ne faut pas reprendre l'addition de poly(méthylehydrogène) siloxanes aussi longtemps que la situation n'est pas comprise et sous contrôle.

Il est extrêmement important de conserver un environnement bien mélangé pendant les réactions avec les produits contenant des siloxanes SiH. Le manque d'agitation peut accumuler des produits qui n'ont pas réagi et qui pourraient réagir plus tard de manière incontrôlée lors du pompage ou du mélange des fluides. Les réactions incontrôlées peuvent être excessivement exothermiques ou générer énormément de gaz ou les deux combinés.

Si on essaye de charger les additifs dans l'ordre inverse (c'est-à-dire le chargement initial de toute la quantité de poly (méthylhydrogène) siloxane dans le réacteur et les autres réactifs ajoutés ensuite), il y a lieu de comprendre en détail les situations auxquelles pourraient mener des réactions secondaires indésirables et il faut prendre des mesures (au niveau de la conception et des procédures) afin de les éviter. Il est très important de contrôler le pH des émulsions aqueuses de poly (méthylhydrogène) siloxanes pour minimiser la libération d'hydrogène. Des travaux de laboratoire ont montré que le pH de la phase aqueuse devrait rester dans des limites de 5.5 à 6 pour une stabilité optimale. En dehors de ces limites, particulièrement dans le cas des alcalins, il pourrait y avoir un dégagement d'hydrogène très rapide.

Les procédures opérationnelles doivent s'assurer que seuls les équipements dédiés aux siloxanes SiH soient utilisés. Le contrôle de l'utilisation des équipements qui pourraient potentiellement être partagés tels que tuyaux et pompes portables doit être considéré. Les équipements dédiés à la manipulation des produits SiH devraient être clairement étiquetés pour qu'ils soient faciles à identifier.

Un soin tout particulier sera apporté aux procédures de nettoyage des équipements afin de s'assurer que le réacteur et tout le système de tuyauterie associé soient propres et secs avant l'utilisation. Notamment toute trace d'acide ou de base doit être impérativement enlevée avant de remplir les réacteurs, déclencher la réaction, ou remplir une cuve de stockage ou tout type de conteneur. Les alcools primaires ne devraient pas être utilisés pour nettoyer des équipements dédiés aux siloxanes SiH.

Emballage

Etant donné le risque de générer de petites quantités d'hydrogène pendant le transit et le stockage, Dow a choisi d'emballer certains produits contenant des poly (méthylhydrogène) siloxanes dans des petits conteneurs en plastique ou des conteneurs équipés d'une valve de ventilation. La ventilation fait partie de la fermeture et permet l'échappement de l'hydrogène, évitant ainsi une surpression à l'intérieur du conteneur pouvant provoquer une déformation ou une rupture de l'emballage. Les produits dangereux emballés dans des conteneurs ventilés ne sont pas autorisés à être transportés par air. Référence IATA Dangerous Goods Regulations 5.0.2.13.2.

Le stockage de fluides contenant des SiH dans des conteneurs fermés en verre n'est pas recommandé à cause de la possibilité d'avoir une augmentation de pression dans le conteneur suivi de son éclatement, sans aucune indication visuelle.

Etant donné le risque de contamination pouvant conduire à des réactions chimiques indésirables, les conteneurs ayant contenus d'autres matériaux ne devraient pas être réutilisés pour stocker ces produits très réactifs.

Protection incendie

Par définition, le XIAMETER™ MHX-1107 Fluide est un liquide inflammable de classe IIIA. En plus des précautions habituelles pour stocker et manipuler les liquides inflammables, il faut faire particulièrement attention à contrôler le risque d'incendie qui pourrait résulter du dégagement d'hydrogène, de Me_3SiH ou de Me_2SiH_2 .

Les procédures standards impliquent l'isolation du produit de sources d'allumage telles que flammes vives, étincelles et surfaces chaudes. Les mesures additionnelles comprennent : un système de ventilation adéquat afin de réduire la concentration d'hydrogène qui peut se former, des mesures de mise à la terre et l'utilisation de gaz sec inerte (e.g.: l'azote) dans les équipements et conteneurs. Lors des purges ou de l'inertage il est essentiel de maintenir un niveau d'oxygène très faible. Les concentrations minimums d'oxygène nécessaires à la combustion de l'hydrogène sont approximativement 5 vol % (ce qui est moins de la moitié des valeurs typiques pour les hydrocarbures) et il faudrait encore appliquer un facteur de sécurité.

Une ventilation adéquate et de niveau élevé doit être fournie aux endroits où des matériaux produisant du gaz d'hydrogène sont rangés ou manipulés. Il est important de ventiler les parties supérieures des immeubles ou des installations d'entreposage utilisant ou entreposant des matériaux qui dégagent de l'hydrogène pour éviter la production de poches concentrées de gaz d'hydrogène inflammables.

Note: Le caractère inflammable de polysiloxanes similaires varie et certains poly (méthylhydrogène) siloxanes sont classés liquides inflammables de Classe I ou II. C'est pourquoi chaque produit et chacun de ses fournisseurs devrait être évalué en fonction de ses propriétés propres telles que stipulées par le fournisseur ou déterminées par l'utilisateur.

Les poly (méthylhydrogène) siloxanes tels que le XIAMETER™ MHX-1107 Fluide peuvent provoquer des risques d'incendie par combustion spontanée lors d'un contact avec un produit absorbant tel que gaine d'isolation en mousse à cellules ouvertes. Bien que la température d'inflammation spontanée du XIAMETER™ MHX-1107 Fluide soit de 311°C, la combustion spontanée peut se produire dès 50°C quand il est en contact avec des gaines d'isolation de tuyau ou de four en mousse à cellules ouvertes. Il faut être particulièrement attentif à éviter que des fuites ou des éclaboussures entrent en contact avec ces produits ou installer une isolation en mousse à cellules fermées dans les zones où des fuites ou éclaboussures sont inévitables.

Le Me_2SiH_2 s'enflamme spontanément à 230°C et bout à -20°C. Le MeSiH_3 s'enflamme spontanément à 130°C et bout à -57°C. Des mesures appropriées doivent être prises quand ces produits annexes se forment. Ces deux produits sont des gaz très inflammables qui s'enflamment dans des atmosphères à faible taux d'oxygène en présence d'une source d'allumage de faible énergie (e.g. : électricité statique).

Extinction de feux

Les feux impliquant des poly (méthylhydrogène) siloxanes peuvent être difficiles à éteindre. Le contrôle peut être effectué avec la plupart des agents d'extinction tels que l'eau pulvérisée (brouillard), la mousse, ou le dioxyde de carbone. L'utilisation de poudre ou d'agents chimiques secs n'est pas recommandée.

Des tests ont montré que la meilleure manière d'éteindre des incendies est d'utiliser des extincteurs eau-mousse, AFFF (Aqueous Film Forming Foam) compatible avec les alcools. Des jets d'eau directs devraient être évités comme dans tous les autres incendies puisqu'ils peuvent agiter et disperser le liquide en flamme et augmenter ainsi l'intensité du feu. Les systèmes d'arrosage automatiques envoient des jets d'eau semblables à du brouillard et ont montré leur efficacité lors de contrôle d'incendie impliquant le XIAMETER™ MHX-1107 Fluide.

Des précautions particulières doivent être prises quand on éteint un incendie avec de l'eau parce que de l'hydrogène peut être accumulé dans des zones mal ventilées ou des espaces restreints et provoquer ainsi un incendie ou une explosion quand il s'enflamme. Les couvertures de mousse peuvent également emprisonner l'hydrogène ou d'autres gaz inflammables et donner lieu à des explosions sous-jacentes.

Les extincteurs à poudre chimique ne devraient pas être utilisés parce qu'ils sont typiquement très alcalins ou très acides.

Les produits de combustion des poly (méthylhydrogène) siloxanes sont le dioxyde de silicium, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et des composés de silicium et de carbone partiellement brûlés. Le contact avec les produits de combustion devrait être évité et un équipement de protection devrait être porté par les personnes qui éteignent des incendies impliquant ces produits.

Contrôle de fuite

Les épanchements de poly (méthylhydrogène) siloxanes devraient être nettoyés très rapidement pour éviter les risques de glissade et pour minimiser les risques d'incendie. Des matériaux absorbants neutres ininflammables et tels que du

sable devraient être utilisés pour ramasser les épanchements contenant des SiH. Les matériaux absorbant devraient soit être jeté immédiatement, ou fourni avec une ventilation adéquate pour éviter l'inflammation spontanée. Aucun autre déchet ne devrait être ajouté au matériau absorbant. Des équipements de succion peuvent également être utilisés mais ils doivent être conçus et manipulés de la même manière que pour des produits inflammables à cause de la formation possible d'hydrogène. Les outils utilisés pour le ramassage devraient être dédiés à cet usage ou nettoyés très consciencieusement avant d'être utilisé pour une autre application. Les matériaux absorbants devraient être jetés conformément aux lois et réglementations en vigueur dans le pays ou la région.

Environnement et Déchets

La fiche de données de sécurité est la référence pour ce qui concerne la caractérisation et l'élimination des déchets de poly (méthylhydrogène) siloxane. Etant donné que la réaction produit des gels, génère de la chaleur et libère des gaz inflammables (ex. l'hydrogène), le stockage des déchets, leur collecte, traitement et méthode d'élimination sont à éviter étant donné le risque de mettre des hydrures de silicium en contact avec d'autres déchets. La destruction thermique dans un incinérateur à déchets agréé est la méthode recommandée pour l'élimination des déchets.

Note: Les informations contenues dans cette brochure sont communiquées de bonne foi en tant que pratique courante et non en tant que recommandations spécifique pour une situation particulière. Les procédures recommandées sont considérées comme étant généralement applicables. Cependant, chaque utilisateur devrait revoir ces recommandations dans le contexte spécifique de son utilisation intentionnelle et déterminer si elles sont appropriées.

Référence

De plus amples informations concernant la sécurité des produits contenant des SiH peuvent être trouvées sur le site Internet suivant:

- The Silicones Environmental, Health and Safety Council of North America, Materials Handling Guide: Hydrogen-Bonded Silicon Compounds (<https://sehsc.americanchemistry.com/Research-Science-Health-and-Safety/Materials-Handling-Guide-Hydrogen-Bonded-Silicon-Compounds.pdf>)

INFORMATIONS RELATIVES À LA GARANTIE LIMITÉE – À LIRE AVEC ATTENTION

Les informations contenues dans le présent document sont offertes de bonne foi et sont considérées comme étant exactes. Toutefois, les conditions et les méthodes d'utilisation de nos produits n'étant pas sous notre contrôle, ces informations ne peuvent pas remplacer les essais de l'utilisateur lui permettant de s'assurer que nos produits sont sans danger, efficaces et satisfaisants pour l'usage auquel ils sont destinés. Les suggestions d'utilisation ne doivent pas être interprétées comme une incitation à enfreindre un brevet quelconque.

La seule garantie offerte par Dow est que nos produits seront conformes aux spécifications de vente de Dow en vigueur au moment de l'expédition.

Votre recours exclusif en cas de non-observation de cette garantie est limité au remboursement du prix d'achat ou au remplacement de tout produit qui s'avérerait ne pas être conforme à cette garantie.

DANS LA MESURE OÙ LA LOI L'AUTORISE, DOW REJETTE SPÉCIFIQUEMENT TOUTE AUTRE GARANTIE EXPRESSE OU IMPLICITE D'ADÉQUATION À UNE UTILISATION PARTICULIÈRE OU DE QUALITÉ MARCHANDE.

DOW REJETTE TOUTE AUTRE RESPONSABILITÉ POUR LES DOMMAGES ACCESSOIRES OU CONSÉQUENTS.

®™ Marque de The Dow Chemical Company ("Dow") ou d'une de ses sociétés affiliées

© 2018 The Dow Chemical Company. Tous les droits sont réservés.

30023848

Form No. 24-711-02 C