

Consumer Solutions

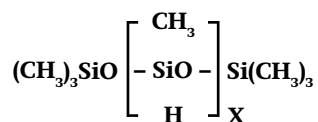
Безопасна работа със силиконови полимери, съдържащи силициев хидрид

Относно тази брошура

Тази брошура съдържа информация за рисковете и химичната реактивност, както и информация за запалимост и контрол на разливането на силиконово полимерни материали съдържащи силициев хидрид, плюс препоръки за дизайн на оборудването и правилна употреба. Намерението на Dow е, чрез предаването на тази информация на Вас, да можем да осигурим безопасно и ефикасно използване на нашите материали.

Описание

Силиконовите полимери, съдържащи силициев хидрид, са общ клас силиконови полимери, най-често срещаният от които е поли (метилхидроген) силоксанът. Този линейен полимер, който съдържа реактивни водородно-силиконови връзки (силициев хидрид), заедно със силиконова полимерна верига, е представен от:



Той е обозначен с Регистрационен номер на химичните елементи 63148-57-2 (CAS - Chemical Abstracts Registry Number). Силиконовите полимери от този клас са представени от XIAMETER™ MNH-1107 Fluid, чиста течност с вискозитет от 30 сентистокс (centistokes) и температура на възпламеняване в затворен съд от 65.5556°C (150°F).

Поли(метилхидроген)силоксаните се използват за получаването на различни покрития и материали за обработка, като продукти за отблъскване на водата и омекотители за текстилната промишленост. Те могат да бъдат смесвани с други материали и/или емулирани, за да се получат продукти с широко приложение. Те могат да бъдат използвани и като химически реактивни начални материали за произвеждането на други силиконови и силикон-органични кополимери. Други силиконови полимери, съдържащи силициев хидрид могат да съдържат смес от диметил и метил хидроген, както и/или полимери съдържащи крайни групи силициев хидрид.

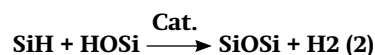
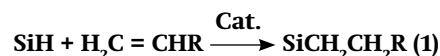
Здравни рискове

Поли(метилхидроген)силоксаните, като XIAMETER™ MNH-1107 Fluid, нямат известни неблагоприятни хронични ефекти върху здравето. Директният контакт с очите може да доведе до лек дискомфорт с леко зачервяване и сухота. Изплакването на очите с вода в продължение на 15 минути може да облекчи симптомите. Потребителите трябва да прочетат информационния лист за безопасност на материала относно препоръки за работа. Материали, които са получени от поли(метилхидроген)силоксани, като съединения, емулсии или реакционни продукти, трябва да бъдат изследвани за ефекти върху здравето на базата на отделните елементи или реактивни продукти, които присъстват.

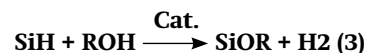
Химична реактивност

Поли (метилхидроген) силоксаните, като XIAMETER™ MNH-1107 Fluid, са стабилни материали поддържащи температура равна на тази на околната среда, които не се полимеризират, разпадат или кондензират енергично ДОКАТО СА В ОРИГИНАЛНАТА СИ ОПАКОВКА. Ценното в тези полимери, като източник на индустриални продукти, е извънредната химическа реактивност на силициево-хидридната връзка с множество други химични продукти. Това включва алкохоли, алдехиди, кетони, олефини, киселини, киселинни катализатори, основи и силанол. Много метали, като цинк, калай, никел, хром, кобалт, платина и техните метални халогениди, катализират реакцията с вода, алкохоли или силанол. Тези реакции могат да бъдат много бързи и са силно екзотермични. При всички тях, освен при реакцията с олефини, алдехиди и кетони, като вторичен продукт се отделя газообразен запалим водород. Това трябва да се има предвид при обработката и съхранението на такива материали.

Две от най-често използваните реакции са:



Обичайна, нежелана странична реакция, предизвикана от наличието на вода или алкохоли е:



Където ROH е вода или алкохол

Дори при липсата на активен източник на водород, продуктите на SiH могат да крият опасности. Процесите на полимеризация, деполимеризация и стабилизиране могат да доведат до странични реакции произвеждащи запалими газове или пари, различни от водород.

При наличието на киселинни или основни катализатори (например Люисови киселини или основи, различни видове глина и т.н.) – дори в отсъствието на влажност – се наблюдава преразпределяне на силоксановата верига, което се свързва с образуването на високо запалими вторични продукти като Me_3SiH , Me_2SiH_2 и MeSiH_3 , в зависимост от естеството на силоксановата структура.

В екстремни условия където присъстват три-функционални $\text{HSiO}_{1.5}$ елементи, е възможно образуването на силан (SiH_4). SiH_4 е силно летлив (т.к. -112°C) и пирофорен (самовъзпламеняващ се) във въздуха газ.

Поли(метилхидроген)силоксаните, като XIAMETER™ MHX-1107 Fluid, могат да се разпаднат при повишени температури и бързо освобождават значителни количества водороден газ, които могат да претоварят оборудването. Поради тази причина, трябва да се вземат инженерни мерки, за да се предотвратят ситуации, в които SiH силоксаните могат да се нагреят до повече от 270°C .

Дизайн на оборудването

Трябва да бъде извършен процес на анализиране на опасностите за всички процеси включващи SiH силоксан, особено където се изпълняват екзотермични реакции подобни на показаните тук. Целта на този анализ е да открие ситуации, в които могат да се получат неконтролирани реакции или замърсяване, и да се предвидят процедурни и инженерни мерки, които да бъдат изпълнени. Потребители, които не са сигурни как да направят такъв вид анализ на рисковете трябва да се свържат с Dow за съвет, чрез техния търговски представител. Ако бъдат извършвани екзотермични химични реакции, желан детайл от разработката би била автоматична охлаждаща система с голям коефициент на безопасност. Трябва да бъде предоставено подходящо оборудване за наблюдение и контрол на критичните условия на процеса, като температура и налягане.

В състоянието, в което се доставя, поли(метилхидроген)силоксанът е не-корозивен, така че стоманата е задоволителен материал за конструкция. При желание може да се използва неръждаема стомана като допълнителна мярка за защита на продукта. Дали тези или други материали са подходящи за конструкция зависи от наличните компоненти по време на обработка и от условията на обработка, като температурата например. Всяка ситуация трябва да бъде преценена, за да се определят оптималните материали за конструкция.

Процесите трябва да бъдат планирани така че SiH силоксаните да бъдат снабдени със специално отделени за тях зареждащи системи (тръби за вкарване на газ, маркучи, други видове тръби и помпи), за да се предотврати замърсяване с други материали, което може да доведе до странични реакции и до генерирането на водороден газ.

Реакторите и съдовете за съхранение трябва да бъдат снабдени с вентилационни системи за изпускане на водород и други газове, образувани при нормални процеси и операции. Трябва да се внимава много, за да се предотврати неволно замърсяване на контейнерите за съхранение или съдовете за работа, с алкали/киселини, например чрез връщане от корозирали скрубери

за вентилационни системи. Това може да доведе до бързо и прекомерно образуване на налягане чрез отделяне на водород, ситуация в която освобождаването чрез стандартни отходни системи се смята за непрактично.

Съдовете за съхранение трябва да бъдат оборудвани със система за продухване на инертни газове (напр. азот), която ще осигури поддържането на концентрацията на кислорода под 2 процента преди подаването на материала към съда и по време на операциите по обработка. (Минималната концентрация на кислород, необходима за поддържането на горене на водород е 5 процента и се препоръчва към тази стойност да бъде приложен адекватен предпазен коефициент.)

Нивата на кислород могат да бъдат проверявани и контролирани чрез употребата на система за постоянно наблюдение на кислорода, която взима проби от изпарителното пространство на съда. С течение на времето летливите материали, съдържащи силиций, могат да повлияят върху точността на някои кислородни анализатори - консултирайте се с производителя на анализатора относно конкретни препоръки за приложение и поддръжка.

Цялото оборудване (съдове) за обработка и съхранение трябва да бъде разработено с подходящо електрическо свързване и заземяване, за да се намали вероятността от натрупване на статично електричество, тъй като водородът има относително ниска енергия на запалване. Препоръчва се товаренето и разтоварването да става чрез наклонени тръби или пълнене от дъното, за да бъде намалено генерирането на статично електричество. Препоръчва се цялото оборудване, опаковки и контейнери да бъдат деактивирани с азот или друг инертен газ, за да се предотврати запалването на една потенциално горима атмосфера от статичен заряд. Трябва да се обмисли и поставянето на локална вентилация за приложения, при които материалът може да бъде изложен на въздух.

Производственият процес трябва да бъде замислен така, че да предотвратява ситуации, в които SiH силоксанът може да бъде нагрят до повече от 270°C . Особено внимание трябва да се обърне на помпените системи, в които помпа работеща срещу затворена клапа може да доведе до нагряване на течността до такава температура.

Работни процедури

Работните процедури трябва да бъдат разработени така, че да се наблегне върху възможността от поява на неконтролируеми реакции. В случай на екзотермична реакция, препоръчително е реакцията да се контролира чрез контролирано добавяне на поли(метилхидроген)силоксан към другите реагенти в реакционния съд. Това минимизира наличието на силициев хидрид в съда по всяко време, като позволява на реагентите да играят ролята на топлоотвеждащи радиатори за реакцията.

В случай на екзотермични реакции, е важно да се наблюдава температурата отрано, за да е сигурно, че реакцията е започнала и така да се избегне потенциално опасното добавяне на прекалено голямо количество поли(метилхидроген)силоксан към реакционния съд. Ако реакцията не започне или спре след започването, добавянето на поли (метилхидроген)илоксан трябва веднага да бъде спряно, за да се предотврати натрупването на реагенти в съда и възможна последваща неконтролирана екзотермична реакция. Добавянето не трябва да бъде подновявано, докато ситуацията не бъде разбрана и коригирана.

Изключително важно е да се поддържа една добре смесена среда, докато се изпълняват реакции с материали съдържащи SiH. Липсата на разбъркване може да доведе до наслагването на не-реагирал материал в зоните, където се извършва процеса, а той може да реагира неконтролируемо при последващо смесване или изпомпване на течността. Неконтролираните реакции могат да изявят свойства като извънредно образуване на екзотермична топлина, високо отделяне на газ или комбинация и от двете.

Ако бъде опитано “добавяне в обратен ред”, при което пълното количество поли(метилхидроген)силоксан се зарежда първоначално в съда и другите реагенти се добавят след това към него, трябва да има пълно разбиране на ситуациите, които могат да доведат до нежелани странични реакции и трябва да бъдат взети мерки при процедурите на разработка и работа, за да бъде избегната появата на такива ситуации. Много е важно контролирането на pH на водните емулсии на поли (метилхидроген) силоксана, за да се минимизира натрупването на водороден газ. Лабораторните изследвания показват, че за оптимална стабилност, pH-то на водната фаза трябва да бъде в границите от 4 до 6,0. Отклоненията извън тези граници, най-вече в алкалните граници, могат да доведат до много бързо натрупване на водороден газ.

Ръководителите на оперативните процедури трябва да бъдат сигурни, че за работата с SiH силоксани се използва само определеното за това оборудване. Трябва да се помисли за контролиране на използването на оборудване, което би могло да бъде използвано и за други цели, като маркучи или преносими помпи. Оборудване определено за работа с SiH трябва да бъде ясно маркирано, за да се идентифицира по-лесно.

Трябва да се обърне внимание най-вече на процедурите за почистване на оборудването, за да е сигурно, че всички съдове и свързаните тръбни системи са сухи преди употреба. Отлаганията на киселини и основи трябва да бъдат премахнати преди извършването на реакция или пълненето на съдовете за съхранение и опаковка. Не трябва да се използват първични алкохоли за почистването на оборудване използвано за работа със SiH силоксан.

Опаковка

Ние в Dow сме избрали да пакетираме повечето материали съдържащи поли(метилхидроген)силоксани в малки пластмасови съдове или съдове с устройство за вентилация, поради потенциалната възможност от отделяне на малки количества водород по време на превоза и съхранението. Вентилацията е част от затварянето на съда и позволява излишното вътрешно налягане, което може да се появи от образуването на водород, да бъде освободено, като предотвратява деформация или повреда на опаковката. Опасните материали, които са пакетирани във вентилирани съдове имат забрана за транспорт по въздуха. (За справка - Правилата за опасни стоки на Международната асоциация за въздушен транспорт (IATA) 5.0.2.13.2.)

Съхранението на течности, съдържащи SiH, в затворени стъклени съдове не се препоръчва поради възможността от натрупването на налягане от водорода без да има визуален индикатор за високото налягане в стъкления контейнер преди той да поддаде.

Бидони, които са съдържали други материали не бива да се използват за съхранението на SiH силоксани поради възможността от замърсяване и последващи нежелани химични

реакции. Подобно на това, не се одобрява и препакетирането на поли(метилхидроген)силоксани, за да се намали възможността от замърсяване.

Противопожарна защита

По определение, XIAMETER™ MNH-1107 Fluid е класифицирана като запалима течност от клас IIIA. Обичайните предпазни мерки за съхранение и работа със запалими течности трябва да бъдат изпълнявани като се поставя допълнителен акцент върху управлението на рисковете от пожар, който може да се появи от натрупването на водород, Me_3SiH или Me_2SiH_2 .

Обичайните предпазни процедури включват изолирането на материали от източници на запалване като открити пламъци, искри и горещи повърхности. Допълнителните мерки включват подходяща механична вентилация за минимизиране на концентрацията на нетрайни емисии на водороден газ, които могат да се образуват, подходящи мерки на свързване/заземяване и употребата на сухи, инертни газове (напр. азот) при оборудване и съдове за съхранение. Когато се осъществява продухване и пълнене с инертен газ е много важно нивата на кислород да се поддържат ниски. Минималните концентрации на кислород, нужни за изгаряне на водорода, са приблизително 5 vol % (което е по-малко от това на половината от типичните хидровъглероди) и трябва да се вземат адекватни мерки за сигурност.

Трябва да се осигури и адекватно високо ниво на вентилираност на местата, където ще се съхраняват или където ще се работи с материали генериращи водороден газ. Важно е да се вентилират и горните части на сгради или места за съхранение, където се използват материали освобождаващи водород, за да се избегне образуването на области с концентрирано съдържание на запалим водороден газ.

Забележка: Характеристиките на запалимост на други подобни силиконови полимери могат да бъдат различни и някои поли (метилхидроген) силоксани са класифицирани като запалими течности (Клас I или II). Поради тази причина, всеки продукт и всеки източник на доставка трябва да бъде изследван спрямо неговите конкретни характеристики предоставени от производителя или определени от потребителя.

Поли(метилхидроген)силоксаните, като XIAMETER™ MNH-1107 Fluid, крият потенциална опасност от пожар чрез спонтанно запалване, ако влязат в контакт с хигроскопичен материал, като изолацията на отворена клетка. Това е феномен, който със сигурност се проявява и при други силиконови полимери и много други органични материали. Въпреки че температурата на самовъзпламеняване на XIAMETER™ MNH-1107 Fluid е 311°C, спонтанно горене може да се появи дори при 50°C при контакт с отворена тръба на клетка или изолация на пещ. Трябва да се вземат мерки за предотвратяването на течове и разливания, които да влизат в контакт с такива материали, или чрез монтиране на затворена клетъчна изолация в зони с очаквани течове или разливания.

Температурата на самовъзпламеняване на Me_2SiH_2 е 230°C, а температурата на кипене е -20°C. Температурата на самовъзпламеняване на MeSiH_3 е 130°C, а температурата на кипене -57°C. Трябва да бъдат взети подходящи мерки в случай, че тези странични продукти бъдат произведени. И двата материала са високо запалими газове, които ще се възпламенят в атмосфера с ниско съдържание на кислород със запалителни източници с ниска енергийност (напр. статични искри).

Гасене на пожар

Пожари включващи материали съдържащи SiH полисилоксани могат да бъдат трудни за гасене. Те могат да се овладеят с помощта на повечето противопожарни агенти като водна мъгла, пяна или въглероден диоксид. Не се препоръчва използването на сухи химични вещества за гасене или сухи пожарогасителни прахове.

Пожарните тестове показват, че гасенето на пожарите, и особено що се отнася до силно развитите пожари, се осъществява най-добре с AFFF алкохолно съвместима пяна. Както при всички запалими течности, трябва да се избягват директните водни струи, тъй като те могат да разпространят горящата течност и да увеличат интензитета на огъня. Автоматичните системи за разпръскване на водата при пожари разпръскват водата с накрайник, подобно на водна мъгла, и са показали своята ефективност в овладяването на пожари включващи XIAMETER™ MHX-1107 Fluid.

Трябва да се внимава, когато се използват разтвори за гасене на водна основа, тъй като може да бъде освободен водород и след като пожара е изгасен, той може да се натрупа в лошо вентилирани и затворени области и да доведе до внезапен пожар или експлозия ако бъде запален. Одеята от пяна също могат да уловят водорода или запалимите изпарения, като са възможни експлозии под повърхността.

Сухите химически пожарогасители не трябва да се използват, тъй като те са или много алкални или киселинни. Ако се използват върху SiH материали, те ще доведат до отделяне на водород.

Продуктите, които се получават при горене на поли(метилхидроген) силоксани са силициев диоксид, въглероден диоксид, водна пара и множество частично изгорели съединения на силиций и въглерод. Продуктите, които се получават при горене, трябва да бъдат избягвани и необходимото предпазно облекло трябва да бъде носено винаги, когато гасенето на пожари включва тези продукти.

Управление на разливане

Разливанията на поли(метилхидроген)силоксани трябва да бъдат почиствани веднага, за да се избегне риска от подхлъзване и да се минимизира вероятността за пожар. Трябва да се използват неутрални, незапалими абсорбиращи материали, като пясък, за да се съберат разсипани материали съдържащи SiH. Събраният материал трябва да бъде или изхвърлен веднага, или трябва да му бъде осигурена подходяща въздушна циркулация, за да се избегне спонтанно запалване. Към събрания материал не бива да се добавят никакви други отпадъци. Може да се използват и смукателни

апарати за отстраняване на разливането, но това оборудване трябва да бъде разработено и управлявано по начин, подобен на този, използван за запалими материали, поради възможността от натрупване на водород. Оборудване използвано за събирането на отпадъци трябва да бъде отделено за такава употреба или трябва да бъде старателно почистено преди да се използва за друга работа. Събраните материали трябва да бъдат изхвърлени съгласно всички федерални, щатски и местни разпоредби.

Околна среда и изхвърляне

Трябва да се обърнете към Информационния лист за безопасност на продукта за правилното характеризирание на поли(метилхидроген) силоксановите отпадъци за изхвърляне. Тъй като реакцията произвежда гелове, генерира топлина и освобождава запалими газове (напр. водород), не бива да се използват методи за съхранение, събиране, обработка и изхвърляне на отпадъци, които включват възможност за смесване на потоци съдържащи силициев хидрид с други отпадъци. Топлинното унищожение в лицензирана пещ за изгаряне на опасни отпадъци е препоръчителния метод за изхвърляне.

Забележка: Информацията в тази брошура се предоставя на добра воля, като типична практика, а не като конкретни препоръки за определени ситуации. Предложените процедури се смятат за общо приложими. Въпреки това, всеки потребител трябва да има предвид тези препоръки в определения контекст на планираната употреба и да определи дали те са подходящи.

Източници

Допълнителна информация относно безопасното боравене с продукти съдържащи SiH можете да намерите на уеб сайтовете на организациите, произвеждащи силикон:

- 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>)

ИНФОРМАЦИЯ ЗА ОГРАНИЧЕНА ОТГОВОРНОСТ – МОЛЯ, ПРОЧЕТЕТЕ ВНИМАТЕЛНО

Съдържащата се тук информация е предложена добросъвестно и се счита за вярна. Тъй като, обаче, условията и методите на използване на нашите продукти са извън нашия контрол, тази информация не трябва да се използва вместо изпитвания на клиента, за да се гарантира, че нашите продукти са безопасни, ефективни и напълно задоволителни за крайното използване по предназначение. Съветите за използване не трябва да се възприемат като подбудителство към нарушаване на какъвто и да било патент.

Единствената гаранция на Dow е, че нашите продукти ще отговарят на търговските спецификации, които са в сила към момента на спедиция.

Вашето изключително удовлетворение за нарушаване на такава гаранция е ограничено до връщане на цената на покупката или замяна на някакъв продукт, за който е показано, че е различен от гаранционния

ВЪВ ВСИЧКИ УСТАНОВЕНИ ОТ ЗАКОНА СЛУЧАИ DOW ИЗРИЧНО ОТХВЪРЛЯ ВСЯКАКВА ДРУГА ЯВНО ИЗРАЗЕНА ИЛИ ПОДРАЗБИРАЩА СЕ ГАРАНЦИЯ ЗА ГОДНОСТ ЗА КОНКРЕТНА ЦЕЛ ИЛИ ТЪРГОВСКА ПРИГОДНОСТ.

DOW ОТХВЪРЛЯ ОТГОВОРНОСТ ЗА ВСЯКАКВИ СЛУЧАЙНИ ИЛИ ПОСЛЕДВАЩИ ЩЕТИ.

©™ Запазена търговска марка на The Dow Chemical Company ("Dow") или филиал на Dow

© 2018 The Dow Chemical Company. Всички права запазени.

30023848

Формуляр № 24-711-13 C