

## Consumer solutions

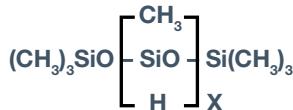
# 含硅氢聚硅氧烷产品的安全操作

## 关于本手册

本手册包括健康危害和化学反应方面的信息，同时还有对含硅氢的聚硅氧烷物质进行防火、泄漏控制的信息，以及装备设计和安全生产方面的建议。道康宁陶氏化学与您分享这些信息，希望能保证本公司产品被以安全有效的方式操作。

## 描述

含硅氢聚硅氧烷产品是硅氧烷聚合物的一个普通种类，最常见的就是聚甲基氢基硅氧烷。这种线型聚合物，在聚硅氧烷链上含有活性硅氢(Si-H)键，可用下面公式表示：



根据美国化学文摘注册号 63148-57-2，此类硅氧烷聚合物的典型代表就是陶氏化学 XIAMETER™ MHX-1107 硅油，它是一种透明液体，粘度为 30 厘泊，闭杯闪点温度为 65.6°C。

聚甲基氢基硅氧烷可用于配制各种涂层和处理剂，例如纺织品疏水剂和柔软剂。它们还可以与其它物质混合和/或乳化，生产各种用途的产品。聚甲基氢基硅氧烷还可用于化学反应的初始原料，以生产其它硅酮或硅酮/有机聚合物。

## 健康危害

聚甲基氢基硅氧烷，例如XIAMETER™ MHX-1107 硅油，目前没有已知的慢性健康危害。直接接触眼睛可能引发短暂发红和如风吹般干燥等轻微不适。用水冲洗眼睛 15 分钟可以减轻症状。用户应当参考物质安全资料表(MSDS)中的操作建议。来源于聚甲基氢基硅氧烷的物质，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反应产品来评估其健康影响。

## 化学反应性

聚甲基氢基硅氧烷，例如XIAMETER™ MHX-1107 硅油，性状稳定，纯态产品在加工和运输过程中不会发生剧烈的聚合、分解或缩合。这类聚合物作为工业化产品原料的真正价值，就在于硅氢键与多种其它化学品——如水、醇、醛、酮、烯烃、酸、酸催化剂、碱和硅烷之间的剧烈化学反应性。许多金属——像锌、锡、镍、铬、钴、铂金以及它们的金属卤化物，都可以作为与水、醇或硅烷醇之间反应的催化剂。这些反应十分迅速，并释放大量热量。除了与烯烃、醛和酮的反应以外，所有反应都会产生易燃氢气。在处理和储存这些物质时必须注意这点。

最常见的两个反应公式如下：



通常有水或醇类的时候，会引起一种副反应：



公式中的 ROH 是水或醇类

即使没有活性氢源，含硅氢(Si-H)硅氧烷产品也可能构成危害。聚合、解聚和平衡过程可能导致副反应，产生除氢以外的易燃气体或蒸气。在酸或碱性催化剂(例如路易斯酸或碱、粘土等)的存在下-甚至在没有湿度的情况下观察到硅氧烷链的重新排布与高度易燃副产物的形成，例如  $\text{Me}_3\text{SiH}$  (三甲基硅烷)、 $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  (二甲基硅烷) 和  $\text{MeSiH}_3$  (一甲基硅烷)，其组成取决于硅氧烷主链的性质。

在存在三官能  $\text{HSiO}_{1.5}$  (氨基倍半硅氧烷) 单元的极端条件下，可能会形成甲硅烷气体 ( $\text{SiH}_4$ )。 $\text{SiH}_4$  属于的高挥发性(沸点-112°C)和自发火性气体(自燃性)。

XIAMETER™ MHX-1107 硅油等聚甲基氢基硅氧烷可在高温下分解，并迅速释放大量氢气，对设备或储罐造成超压。因此，应采取工程措施以防止将含氢硅氧烷加热到 270°C 以上的情况。

## 装备设计

对于使用含氢硅氧烷的所有过程,都应完成过程危害分析,尤其是在正在进行放热反应(如所示反应)的地方。该分析的目的是确定可能发生失控反应或交叉污染的情况,并确定应采取的程序和工程措施。客户不确定如何进行此类风险分析,应通过其销售代表联系陶氏化学以寻求建议。

如果进行放热化学反应,则具有较大安全系数的自动冷却系统是理想的设计元素。应该提供足够的仪器来监视和控制关键的工艺条件,例如温度和压力。

聚甲基氢基硅氧烷基本上无腐蚀性,因此不锈钢是令人满意的结构材料。如果需要,可以使用不锈钢来额外保护产品质量。这些结构材料的适用性取决于加工过程中存在的组分以及工艺条件(例如温度)。必须评估每种情况以确定最佳的结构材料。

工艺应特别设计,以便为含硅氢聚硅氧烷提供专用的加料系统(喷枪,软管,管道和泵),以防止被可能促进副反应和氢气产生的其他材料污染。

反应器和储存容器应配备排气系统,以在正常工艺操作过程中释放氢气和其他气体。操作时应当格外小心,以防止储罐或工艺容器意外接触酸/碱,例如苛性碱排气净化系统的回流。这可能会导致快速产生大量氢气,压力急剧升高,这被认为无法通过标准泄压系统排出。

容器应配备惰性气体(例如氮气)吹扫系统,以确保在将材料装载到容器中以及整个处理操作之前,将氧气浓度保持在2%以下。(支持氢气燃烧所需的最低氧气浓度为5%,建议保持氧气浓度在2%以下应该有足够的安全系数。)

氧气水平可以通过使用连续氧气监测系统对容器的蒸汽进行采样来进行验证和控制。随着时间的流逝,挥发性的含硅材料可能会影响某些氧气分析仪的准确性。有关特定的应用和维护建议,请咨询分析仪制造商。

所有处理和存储(容器)设备的设计都应具有足够的导电连接和接地,以减少静电产生的可能性,因为氢气的点火能量相对较低。还建议使用浸入管或底部填充材料进行装卸,以减少静电的产生。建议所有设备、包装和容器均用氮气或其他惰性气体惰化,以防止静电荷点燃潜在的易燃气氛。对于可能使材料暴露在空气中的应用,应考虑局部通风。

制造过程的设计应避免将含硅氢硅氧烷加热到270°C以上的情况。泵系统应格外小心,在关闭阀门同时运行泵会导致发热,使得泵中液体的温度达到这种温度。

## 作业程序

设计作业程序时,应着重降低未受控制的反应的发生。在放热反应中,最好通过控制往反应容器添加的聚甲基氢基硅氧烷,来控制反应进程。这样可以减少容器中硅氢物质数量,由反应物吸收反应释放的热量。

在释放热量的反应中,务必及早监控反应温度以保证获知反应已经进行,从而避免过量添加聚甲基氢基硅氧烷引发潜在危险。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氢基硅氧烷,以避免反应容器内反应物积聚,引发未受控制的释放热量的反应。情况得到掌握和处理后,才能恢复添料。

如果采用“逆向添料”——即在容器中先加入全部聚甲基氢基硅氧烷,然后依次加入其它反应物——会导致有害的副反应,设计之初及作业程序中应采取措施,避免这种情况的发生。

与含SiH材料进行反应时,保持良好的混合环境非常重要。缺乏搅拌会在过程中积聚未反应的物料,这些物料在以后混合或泵送时可能会以不受控制的方式发生反应。不受控制的反应可能会产生极高热量,大量气体或两者结合。

务必控制聚甲基氢基硅氧烷乳液的pH值,以减少氢气的产生。实验结果表明,液体状态时pH值在4.0~6.0之间,最为稳定。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。

还须特别注意装备清洗程序,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。

需要确保使用专用设备操作含硅氢硅氧烷。需要考虑限制可能共享的设备(如软管或便携式泵)的使用。用于SiH处理的专用设备应清楚地标记以帮助识别。

## 包装

由于运输和储存过程中可能产生少量氢气,陶氏选择小塑料容器或带有排气装置的容器,来盛装某些含聚甲基氢基硅氧烷的物质。排气孔是容器密封盖的一部分,可缓解可能因氢气形成而引起过大内部压力、从而,防止包装变形或破损。盛装于带排气孔容器内的危险性物质,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。

由于存在发生污染和引起有害化学反应的危险,曾盛装过其它物质的桶不能再用来储存上述反应物质。

不建议在封闭的玻璃容器中存储含SiH物质,因为可能会积累氢气压力。玻璃容器通常不会膨胀,从而导致在故障发生前不能直观显示玻璃容器的高压。

## 防火

根据定义,XIAMETER™ MXH-1107硅油,被划分为IIIA级易燃性液体。应遵循易燃性液体的常规储存和操作规范,同时应特别注意控制由H<sub>2</sub>、Me<sub>3</sub>SiH、Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>的产生而导致的火灾危险。

常规程序包括将物质远离引燃源,如明火,火花和高温表面。特别措施包括:充足的机械通风,以降低氢气积聚的浓度;充足的连接/接地措施;以及在设备和容器中使用惰性气体(如氮气)。

设备和容器进行吹扫和惰化时,至关重要的是保持氧气含量低。氢气燃烧所需的最低氧气浓度约为5%(体积) (小于典型碳氢化合物的一半),应采用足够的安全系数。

在储存或处理产生氢气的材料时,应提供足够的高水平通风。使用或储存含氢硅物质对建筑物或存储设施的上部区域进行通风很重要,以避免产生易燃氢气的局部浓缩。

**注意:**类似的聚硅氧烷的可燃性特征各不相同,有些聚甲基氢基硅氧烷被划分为易燃液体(I级或II级)。因此,供应商和用户须根据其特性对每种产品和供应源进行评估确定。

聚甲基氢基硅氧烷,例如XIAMETER™ MXH-1107 硅油,接触吸收材料(比如开孔型绝缘材料)时可能会自燃引发火灾危险。这种现象已经见于其它聚硅氧烷和许多有机材料。虽然XIAMETER™ MXH-1107 硅油的自燃温度为 311°C,但在接触开孔型管路或开孔型隔热材料时,自燃温度可以降到50°C。应当特别注意防止含SiH物质的泄漏和溢出物接触上述物质的泄露泄漏和溢出物接触上述开孔型材料,或在预期的液体泄漏或溢出区域中安装闭孔型绝缘材料用以吸收。

$\text{Me}_2\text{SiH}_2$ 的自燃温度是 230°C,沸点是 -20°C。 $\text{MeSiH}_3$ 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。这两种物质都是高度易燃气体,即使在氧气浓度很低环境体中,也会被低能量点火源(例如静电火花)引燃。

## 灭火器

涉及SiH材料的火灾可能不易扑灭,可以使用大多数常见灭火剂(例如水雾,泡沫或二氧化碳)进行控制。不建议使用干化学品或干粉灭火剂。防火测试表明,最好使用AFFF醇类兼容泡沫灭火,特别对于较大的火灾。与所有液体燃烧一样,应避免使用直流水,因为它们会搅动和分散燃烧液体并增加火势。自动喷水灭火系统排放的水类似于喷嘴喷出的水雾,已证明可有效控制涉及XIAMETER™ MXH-1107 硅油的火灾。

使用水基灭火剂时要小心,因为会释放出氢气。火扑灭后,氢气会积聚在通风不良或密闭的区域,如果点燃,会导致爆闪或爆炸。泡沫毯还可能捕集氢气或易燃气体,并可能引起地下爆炸。

不应使用干化学品灭火器,因为它们通常是强碱性或强酸性的。如果在SiH材料上使用,它们将导致氢气的产生。

聚甲基氢基硅氧烷的燃烧产物是二氧化硅,二氧化碳,水蒸气以及各种含硅和含碳的燃烧产物。在扑灭含有这些物质的火时,应穿戴适当的个人防护设备,避免接触这些燃烧产物,

## 泄漏控制

应及时清理泄漏的聚甲基氢基硅氧烷,以免发生滑倒危险,并将起火的可能性降至最低。应使用中性,不可燃的吸收性材料(例如沙子)来收集溢出的含SiH材料。吸收的材料应立即处置或提供足够的空气流通以防止自燃。不得将其他废弃物添加到吸收的材料中。抽吸设备也可用于清除溢出物,但由于可能会析出氢气,因此此类设备的设计和操作应类似于用于易燃材料的设备。用于收集SiH废弃物的设备应专用于此用途,或者在用于其他应用工序之前应彻底清洁。收集的废弃物处理必须符合所有国家和地方法规的要求。吸收完的物质应立即处理,或者置于完全通风的地方,防止发生自燃。清除泄漏时还可以使用吸引设备,但这种设备必须拥有易燃物质专用设计,以防止氢气产生的风险。收集物质的处理必须符合所有联邦、州和当地法规要求。混到一块。推荐使用有资质危险性废弃物焚化炉热焚烧处理方法。

**注意:**本手册中的信息是真诚提供的,是典型的操作实践,而不是针对特殊情况。推荐的流程被认为是普遍适用的。但是,每位用户应于使用前结合自身用途审阅这些建议,并决定是否适用。

## 参考

SiH产品的其他信息,请访问以下互联网站点:

北美有机硅环境,健康与安全委员会,材料处理指南:含氢硅化合物

- 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>)

## 环境问题和处置

象XIAMETER™ MXH-1107 乳液这样的聚甲基氢基硅氧烷产品的废弃物,应根据其与水或其它化合物产生反应的情况分别进行处理。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,绝不能将含硅氢成分的废弃物与其它废弃物混到一块。推荐使用有资质危险性废弃物焚化炉热焚烧处理方法。

道康宁目前不清楚,聚甲基氢基硅氧烷物质的水生物毒性及其排放到环境中后的结果或迁移情况。

**注意:**本手册包含的信息系针对典型实践,并非针对特定情况的专门建议。推荐的程序相信已基本适用。但是,每位用户应于使用前结合自身用途审阅这些建议,并决定是否适用。

请注意：本文件中的内容不得推定为授予了可侵犯陶氏或其他方所拥有的任何专利权的许可/自由。由于使用条件和适用法律可能因地因时而异，客户有责任确定文件中的产品和信息是否适合其本身使用，并确保自己的工作场所以及处置规程符合所在管辖区的适用法律和其他政府现行法规的要求。本文件中所述的产品可能并非在陶氏开展业务的所有地区均有销售和/或提供。文中的产品说明可能并未获准在所有国家和地区使用。陶氏对文件中的资料不承担任何义务亦不负任何责任。文中提及“陶氏”或“公司”之处均指向客户销售产品的陶氏法律实体，除非另有明确说明。陶氏不提供任何保证；对于产品的可售性或某一特定用途的适用性，陶氏不提供任何明示或暗示的保证。

⑧™ 陶氏化学公司（“陶氏”）或其关联公司的商标。

© 2020 陶氏化学公司。保留所有权力。

2000005782

Form No. 24-711-40-1120 S2D