

Piany fenolowo-formaldehdowe w górnictwie podziemnym – przeznaczenie, toksyczność i szkodliwość – środki ochrony osobistej

Phenolic (phenol-formaldehyde) foam in underground mining – its use, toxicity and noxiousness – personal protective equipment

Streszczenie:

W artykule przedstawiono charakterystykę pian fenolowo-formaldehdowych, ich przeznaczenie w podziemnych wyrobiskach zakładów górniczych oraz zagrożenia związane z ich bezpośrednim stosowaniem.

Szczególną uwagę zwrócono na ich toksyczność ostrą i przewlekłą, potencjalną możliwość emisji substancji szkodliwych oraz niezbędne warunki bezpieczeństwa i higieny pracy oraz środki ochrony osobistej przy ich stosowaniu.

Abstract:

The article presents the characteristics of phenol-formaldehyde foam, its use in underground mine excavations and the risks associated with its direct use.

Particular attention was paid to its acute and persistent toxicity and the potential emissions of dangerous substances, and to the necessary conditions of occupational health and safety and the use of personal protective equipment during the application of the foam.

Słowa kluczowe: żywice fenolowo-formaldehdowe, profilaktyka pożarowa w górnictwie, środki ochrony osobistej

Keywords: phenol-formaldehyde resins, fire prevention in the mining industry, personal protective equipment

Wstęp

Piany fenolowo-formaldehdowe są w Polsce, jak i na całym świecie, od lat z powodzeniem stosowane w górnictwie podziemnym w profilaktyce pożarowej i metanowej, jako materiał wypełniający i uszczelniający [1].

Podstawowe zastosowania klasycznych pian fenolowo-formaldehdowych to:

- uszczelnianie chodników, wyrobisk i zrobów,
- wykonywanie i uszczelnianie tam izolacyjnych i wentylacyjnych,
- wypełnianie wyrw i pustek,
- uszczelnianie zrobów poeksploatacyjnych w celu zmniejszenia zagrożenia samozapłonem,
- uszczelnianie silnie spękanego górotworu w celu likwidacji zagrożenia pożarowego,
- wypełnianie zer podsadzkowych.

W polskich kopalniach węglowych w latach 1994-2006 wystąpiły 24 pożary egzogeniczne i 60 pożarów endogenicznych [2]. Pożary endogeniczne powstają w wyniku samozapalenia się węgla, wywołanego jego utlenianiem się w warunkach uniemożliwiających odprowadzenie ciepła utleniania. W zależności od stopnia rozdrobnienia węgla proces ten może występować w sposób prawie niezauważalny, z wydzielaniem gazów lub w postaci żarzenia i otwartego ognia. Miejscami szczególnie narażonymi na powstanie pożaru endogenicznego są zroby zawałowe, spękana calizna węglowa (np. węglowe filary oporowe pomiędzy chodnikami równoległymi), nagromadzenia węgla pochodzące z obwałów wyrobisk górniczych, a także odspojony drobny węgiel znajdujący się za obudową wyrobisk korytarzowych. Jednym z podstawowych elementów zapobiegania pożarom endogenicznym jest odizolowanie węgla od przepływającego powietrza, co

można zrealizować przez wypełnienie szczelin w węglu lub położenie materiału izolującego na jego powierzchni [3].

Większość z powyższych zastosowań może być realizowana również techniką natryskową. Natrysk piany fenolowo-formaldehydowej jest szczególnie polecany do uszczelniania chodników, wyrobisk i zrobów oraz do wykonywania i uszczelniania tam izolacyjnych i wentylacyjnych [4, 5].



Ryc. 1. a, b. Natryskowe pianowanie obrysu chodnika
Źródło: [5].

Zastosowanie natrysku piany fenolowej wyraźnie skraca czas realizacji i obniża koszty wykonania zadania. Natryskowa aplikacja piany nie wymaga wykonania opinki z płótna górniczego używanej przy klasycznym pianowaniu.



Fot. 1 a, b. Przykłady natrysków piany Minoterm
Źródło: [5].

Właściwości i skład chemiczny pian fenolowo-formaldehydowych

Podstawowymi składnikami (komponentami) do wytworzenia większości pian fenolowo-formaldehydowych są:

- **Żywica: (fenolowo-formaldehydowa)** z dodatkami uszlachetniającymi. Jest to jednorodna, lepka ciecz o barwie od jasno- do ciemnoczerwonej, decydująca o właściwościach gotowej piany. Żywice fenolowo-formaldehydowe powstają w reakcji kondensacji formaldehydu z fenolem. Stosowane są m.in. w postaci pianek używanych w budownictwie (uszczelnianie) i górnictwie (wypełnianie pustek)¹. Należą do grupy

¹ Co stanowiło w roku 1981-82 w RFN ok. 2% wyprodukowanych żywic tego typu, zużywając na to ok. 4 000 ton formaldehydu.

żywic syntetycznych utwardzanych najczęściej przy pomocy wodnych roztworów silnych kwasów organicznych jako katalizatora. Ich toksyczność ogólna jest stosunkowo nieduża i jest bezpośrednio związana z zawartością cząstek wolnego formaldehydu ($HCOH$) i fenolu. Pianki tego typu emitują $HCOH$ i fenol długo po wytworzeniu; zależne jest to od takich czynników jak: rodzaj procesu ich otrzymywania, temperatura i wilgotność.

W dostępnych materiałach dotyczących pomiarów stężenia formaldehydu i fenolu w *kopalni Auguste Victoria*, w której stosowano pianki fenolowo-formaldehydowe [6], po przerobieniu 700 l składnika A i 200 l składnika B pianki „Wilflex 1” w *obszarze wylotowym złoża H TO 2 i H-Berg TO*, nie wykazano przekroczenia wartości granicznych 0,5 ppm dla formaldehydu i 5 ppm dla fenolu.

- **Katalizator – wodny roztwór mieszaniny kwasów fenylosulfonowego, siarkowego (VI) i fosforowego (V)**; jest to ciecz o barwie od pomarańczowej do ciemnoczerwonej.

Toksyczność i szkodliwość typowych składników pian fenolowo-formaldehydowych:

- **Żywice fenolowo-formaldehydowe** – jak wspomniano wcześniej, charakteryzują się stosunkowo niedużą toksycznością, natomiast **toksyczność „czystego” formaldehydu jest duża**. Wchłania się on zarówno przez drogi oddechowe, przewód pokarmowy i skórę. Najbardziej wyraźną cechą par $CHOH$ jest ich ostry zapach oraz działanie drażniące na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych. Próg wykrywalności zapachu mieści się w granicach 0,1 - 0,3 mg/m³. Podrażnienie oczu i dróg oddechowych występuje przy stężeniu 1,0 mg/m³. Wrażenie złego samopoczucia można stwierdzić przy znacznie niższym stężeniu. Odwracalna niedrożność układu oddechowego występuje, gdy ilość formaldehydu w powietrzu jest na poziomie działania drażniącego. W stężeniach powyżej 60 mg/m³ może wywołać toksyczny obrzęk płuc, porażenie ośrodkowego układu nerwowego (drgawki). Śmierć jest wynikiem obrzęku lub skurczu głośni albo porażenia ośrodka oddychania w rdzeniu przedłużonym. Przewlekłe narażenie na formaldehyd, na poziomie 0,5 mg/m³, może spowodować zwiększenie oporu dróg oddechowych. U osób uczulonych może wywołać napad astmy oskrzelowej. Roztwory formaldehydu mogą powodować uszkodzenia rogówki oka; przejściowe (r-r 4%) lub trwałe (r-r 37%). Formaldehyd nie wpływa szkodliwie na proces rozmnażania u ludzi i zwierząt, nie ma przekonywujących dowodów, że działa teratogennie.

² Tj. „niezwiązanego” formaldehydu /na podstawie danych literaturowych – poniższe informacje nie dotyczą bezpośrednio konkretnych produktów/.

Daje pozytywne wyniki w testach działania mutagenego *in vitro*, wyniki testów *in vivo* kontrowersyjne. Dowiedzono, że *in vitro* oraz *in vivo* tworzy wiązania krzyżowe z białkami DNA (już przy stężeniu 1,1 mg/m³). Badanie przeprowadzone na dwóch szczepach szczurów wykazało, że w wyniku narażenia na formaldehyd w stężeniach powodujących uszkodzenie komórki, nastąpił znamieny wzrost liczby przypadków raka płaskonabłonkowego śluzówki nosa. Szereg badań epidemiologicznych wskazuje na możliwość wystąpienia kilku typów nowotworów u człowieka. Stwierdzono przypadki: choroby Hodgkina, białaczki, raka jamy ustnej i krtani, płuc, nosa, prostaty, pęcherza, mózgu, okrężnicy, skóry i nerek.

W Polsce formaldehyd został uznany za substancję „prawdopodobnie rakotwórczą dla ludzi”³.

Normatywy higieniczne:

| | |
|--------------|-----------------------|
| NDS | 0,5 mg/m ³ |
| NDSCh | 1,0 mg/m ³ |
| MAK (Niemcy) | 0,6 mg/m ³ |

- **Fenol** – jest trucizną działającą na układ nerwowy, wykazującą także silne miejscowe działanie drażniące i przyżegające. Zapach fenolu jest charakterystyczny. Próg pobudliwości węchowej - 0,004 mg/l. Wdychanie par fenolu o stężeniu 0,1-0,2 mg/l (po 7 godzin dziennie w ciągu 20 dni) wywołało u *morskich świnek* wyczerpanie z utratą wagi i porażeniami. Badania sekcyjne ujawniły zmiany w płucach, sercu, wątrobie i nerkach. *U ludzi zatrucia ostre* w warunkach przemysłowych zdarzają się rzadko. Ogólne działanie fenolu (znane głównie z zatruć w celach samobójczych) objawia się silnymi bólami i zawrotami głowy, szumem w uszach, zlewnych potach, słabym, przyspieszonym tętnie, powikłaniach płucnych i chrypce. Objawy *zatrucia przewlekłego* to: podrażnienia dróg oddechowych, zaburzenia trawienia, nudności, wymioty, osłabienie siły mięśniowej, pocenie się, ślinotok, świąd skóry, nerwowość i bezsenność. *Działanie miejscowe* jest zależne nie tyle od stężenia roztworu, ile od czasu kontaktu i powierzchni stykania się, przy czym podrażnienie, a nawet martwica skóry może być spowodowane nawet roztworem 2-3% fenolu.

Normatywy higieniczne:

| | |
|--------------|---|
| NDS (Polska) | 10 mg/m ³ |
| (Niemcy) | 19 mg/m ³ (5 ppm) ⁴ |

³ Wg oceny Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) – dowód działania u zwierząt doświadczalnych – wystarczający; dowód działania u ludzi – ograniczony; ocena ogólna – czynnik prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi (grupa 2A). W Niemczech wg GeStoffV – formaldehyd zaliczany jest do substancji wywołujących raka w kategorii K3.

⁴ W Niemczech wg GeStoffV – fenol zaliczany jest do substancji wywołujących uszkodzenia skóry/zastrzeżone są graniczne zawartości w powietrzu na poziomie 19 mg/m³ względnie 5 ppm. Dodatkowo zgodnie z kategorią I ograniczenia wartości szczytowej należy zapewnić, aby podwójna wartość NDS nie była przekroczona jako 5-minutowa wartość chwilowa i nie więcej niż 8 razy w ciągu zmiany/.

- **Kwasy fenolosulfonowy i siarkowy (VI)** – działają bardzo silnie drażniąco i przyżegająco na błony śluzowe i skórę. Przy bezpośrednim kontakcie powodują ciężkie, trudno gojące się oparzenia. Wdychanie par lub aerozoli doprowadza do silnego podrażnienia górnych dróg oddechowych oraz toksycznego zapalenia płuc. Konsekwencją przedostania się substancji bezpośrednio do oka może być całkowita utrata wzroku.
- **Kwas fosforowy (V) – (ortofosforowy (V))** – jest płynem bezbarwnym, o konsystencji syropu, bez zapachu. Jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, zwłaszcza w postaci soli. Ponieważ jony fosforowe są jonami występującym w organizmie człowieka, toksyczne działanie kwasu jest możliwe tylko przy bardzo wysokich jego dawkach. Krótkotrwałe 10-14 dniowe badania ludzi spożywających 2000-4000 mg kwasu fosforowego dziennie nie wykazały szkodliwego wpływu na metabolizm. Badania szczurów żywnych przez 90 dni paszą zawierającą 0,4 i 0,75% kwasu fosforowego nie wykazały kwasicy ani zmian w metabolizmie wapnia. Wykazuje jednakże działanie drażniące i przyżegające na błony śluzowe i skórę, szczególnie jeśli związek wniknie przez uszkodzony naskórek (rana). W przypadku przedostania się do oka wykazuje bardzo silne działanie drażniące. Substancja toksyczna i żrąca. Działa toksycznie przez drogi oddechowe. Powoduje poważne oparzenia.
- **Kwasy toluenosulfonowe** – wdychanie par lub aerozoli doprowadza do silnego podrażnienia górnych dróg oddechowych oraz toksycznego zapalenia płuc. Konsekwencją przedostania się substancji bezpośrednio do oka może być całkowita utrata wzroku.
- **Glikol etylenowy – CH₂OH – CH₂OH** – wykazuje wszystkie własności alkoholu jednowodorotlenowych, równocześnie jest najsilniej toksyczny w grupie alkoholi dwuwodorotlenowych. Jest mało lotny (2625 razy mniej niż eter etylowy). Używany głównie do płynów nie zamarzających, jako rozpuszczalnik barwników, surowiec do produkcji materiałów wybuchowych, w przemyśle kosmetycznym, jako składnik plastyfikatorów, środek zastępczy glicerolu itp. Ponieważ glikol jest mało lotny, wdychanie jego par nie stanowi niebezpieczeństwa zatruć ostrych. Jednakże zatrucia przewlekłe drogą inhalacyjną są prawdopodobnie możliwe. *Zatrucia ostre* zdarzają się głównie wskutek omyłkowego (samobójczego) wypicia. Dla człowieka **dawką śmiertelną jest około 100 cm³ glikolu etylenowego**. Objawy zatrucia rozwijają się szybko i dotyczą przede wszystkim ośrodkowego układu nerwowego, pojawiają się: bóle i zawroty głowy, senność, uczucie upojenia, czasami wymioty i zaburzenia ze strony serca i płuc. Niekiedy może wystąpić obrzęk płuc z sinicą i objawami toksycznego zapalenia

jak również drgawki. Śpiączka następuje zwykle po 10-12 godzinach. Później następuje ogniskowe zapalenie nerek z białkomoczem, wielomoczem i innymi objawami uszkodzenia tego narządu. W zatruciach przewlekłych powstają rozległe zwyrodnienia nerek i wątroby oraz tworzenie kamieni szczawianowych w pęcherzu moczowym. Toksyczne są również *jego metabolity* – zwłaszcza *kwasy szczawiovowe*.

- **Glikol dietylenowy** – ze względu na małą lotność stwarza zagrożenie przy wysokich temperaturach lub w przypadku wypicia dużej dawki. Glikol dwuetylenowy działa narkotycznie, a ponadto może powodować uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, rdzenia kręgowego, nerek i wątroby. Pary glikolu działają drażniąco na drogi oddechowe, oczy i skórę.

Ogólna charakterystyka szkodliwości komponentów pian fenolowo-formaldehadowych:

Komponent A – Żywica fenolowo-formaldehdowa – w opisywanych badaniach toksyczności ostrej doustnej (DL₅₀ p.o.) dla szczurów przekracza wartość 2 000 mg/kg m.c. /co wg klasyfikacji *Hodge'a* i *Sternera* oznacza związek *slabo toksyczny*/.

Dane dotyczące badania drażniącego wskazują jednak na *działanie drażniące na skórę* i na *działanie drażniące na oko*. Bardzo prawdopodobne działanie alergizujące /zwłaszcza u osobników atopowych/.

Zasady pierwszej pomocy w przypadku skażeń i zatruc składnikiem A to:

Wskazówki ogólne: usunąć poszkodowanego z miejsca zagrożenia.

Zatrucie inhalacyjne: zapewnić dopływ świeżego powietrza i pomoc lekarską w przypadku zaburzeń w oddychaniu.

Skażenie skóry: zdjąć zanieczyszczoną odzież, przemyć skórę wodą z mydłem.

W przypadku podrażnienia skontaktować się z lekarzem.

Skażenie oczu: przemywać oczy przy otwartych powiekach, przez co najmniej 15 minut bieżącą wodą. Zapewnić pilną konsultację okulistyczną.

Spożycie: nie prowokować wymiotów. Poza tym nic nie podawać doustnie. Wezwać natychmiast pomoc lekarską i przekazać informację o produkcie.

Komponent B – Katalizator – ze względu na silną kwasowość będzie **wywierał bardzo silne działanie drażniące** (żrące) **na błony śluzowe** (zwłaszcza oka) **i skórę** /zgodnie z wytycznymi OECD – *związki o pH 2 uznaje się „automatycznie” za silnie drażniące*, bez wykonywania skórnych i ocznych testów na zwierzętach/.

Przy przypadkowym spożyciu istnieje możliwość perforacji przełyku i żołądka.

Zasady pierwszej pomocy w przypadku skażeń i zatruc składnikiem B to:

Wskazówki ogólne: usunąć poszkodowanego z miejsca zagrożenia.

Zatrucie inhalacyjne: zapewnić dopływ świeżego powietrza i pomoc lekarską w przypadku zaburzeń w oddychaniu.

Skażenie skóry: zdjąć zanieczyszczoną odzież, dokładnie oczyścić skórę najlepiej przy użyciu ręcznika papierowego, po czym umyć wodą z mydłem i natłuścić kremem ochronnym. W przypadku podrażnienia skontaktować się z lekarzem.

Skażenie oczu: przemywać oczy dużą ilością wody, przez co najmniej 15 minut. Zapewnić pilną konsultację okulistyczną.

Spożycie: po połknięciu natychmiast podać do picia duże ilości wody. Wezwać pomoc lekarską i przekazać informację o produkcie.

Produkt końcowy (utwardzona pianka) – w warunkach normalnego stosowania w podziemiach kopalń szkodliwość piany **jest znikoma** i jest wyłącznie pochodną zdolności emisji do otoczenia wolnego formaldehydu i fenolu i stopnia ich koncentracji w powietrzu na stanowiskach pracy /co w praktyce oznacza konieczność dysponowania wynikami badań emisji szkodliwych substancji z ocenianego produktu/.

W sytuacjach ekstremalnych może dojść do pożaru – **mimo małego stopnia palności utwardzonej piany**, na skutek uwalniania produktów rozkładu termicznego tj. *chlorowodoru, tlenku węgla i dwutlenku węgla* może dojść do bezpośredniego zagrożenia życia pracowników i osób uczestniczących w akcji ratunkowej, nie wyposażonych w sprawne aparaty ucieczkowe z niezależnym źródłem tlenu.

Równocześnie wyniki badań przeprowadzonych w *Laboratorium Badań i Oceny Sprzętu Ochronnego – GIG* wskazują na **dużą skuteczność pochłaniaczy górniczych POG-8 wobec produktów spalania** (dotyczy CO i „dymów”) **większości typów pianek fenolowo-formaldehadowych**.

Wszystkie uwagi **dotyczące szkodliwości jak i ewentualnych późnych następstw /w tym potencjalne działanie karcinogenne formaldehydu/, odnoszą się wyłącznie do ekspozycji przewlekłej pracownika na poszczególne składniki /składniki/ (nie produktu finalnego, tj. utwardzonej piany) – co w warunkach prowadzonych robót w podziemnych wyrobiskach górniczych praktycznie nie może mieć miejsca.**

Szczegółowa ocena toksyczności ogólnej wymagałaby przeprowadzenia /co najmniej/ badania: *toksyczności oszpej doustnej (DL₅₀)*, *oswego działania drażniącego skórę i oko* oraz *działania uczulającego*.

Ze względu na konieczność użycia dużej liczby zwierząt laboratoryjnych oraz uzyskane wyniki badań preparatów o zbliżonym składzie, a także wytyczne Unii Europejskiej – przeprowadzenie takich badań nie wydaje się celowe [7].

Przestrzeganie i ściśle **przestrzeganie Instrukcji Producenta** na ogół **całkowicie zabezpiecza pracowników zatrudnionych przy magazynowaniu, transporcie wewnątrzkopalnianym, jak i przy bezpośrednim stosowaniu** dwuskładnikowych pian fenolowo-formaldehydowych.

Środki ochrony

Załoga zatrudniona przy podawaniu lub iniekcji piany fenolowo-formaldehydowej powinna:

- a) posiadać i stosować sprzęt ochrony osobistej:
 - kompletny ubiór roboczy,
 - rękawice gumowe (kwasoodporne),
 - okulary ochronne,
 - środki ochronne górnych dróg oddechowych zatwierdzone do stosowania w rejonie wykonywania prac iniekcyjnych przez Kierownika Ruchu Zakładu Górniczego,
- b) mieć zapewniony natychmiastowy dostęp do:
 - pojemników z czystą wodą do przemywania oczu w wypadku ich zanieczyszczenia,
 - pojemników z czystą wodą do przemywania skóry wypadku jej zanieczyszczenia,
 - czystych ścierek do usuwania substancji ze skóry,
- c) mieć dostęp do:
 - mydła,
 - czystych ścierek do wytarcia uprzednio umytych wodą, zabrudzonych fragmentów skóry.

Lekarz przeprowadzający badania profilaktyczne pracowników nie powinien dopuszczać do pracy z możliwością bezpośredniej ekspozycji na komponenty piany fenolowo-formaldehydowej osób wykazujących skłonność do przewlekłych (idiopatycznych) nieżytów górnych dróg oddechowych, przewlekłych chorób płuc (np. podejrzenie POChP lub gruźlicy), przewlekłych chorób skóry o etiologii zawodowej, chorób alergicznych (zwłaszcza napady astmy oskrzelowej w wywiadzie) lub mających uprzedni, długotrwały kontakt zawodowy (udokumentowany) z preparatami zawierającymi: kancerogeny lub substancje potencjalnie rakotwórcze (zgodnie z wykazem), silne alergeny (wziewne), substancje silnie drażniące oko i skórę.

Do wszelkich prac związanych z podawaniem lub iniekcją pian oraz wszelkich prac związanych z transportem komponentów mogą być zatrudnieni tylko pracownicy odpowiednio przeszkoleni. Przeszkolenie pracowników powinno objąć sposób użytkowania, zagadnienia techniczne, własności chemiczne i toksyczne, pierwszą pomoc, ochronę osobistą, postępowanie w sytuacjach awaryjnych. Szkolenie pracowników powinno być odpowiednio udokumentowane.

Wnioski

1. Przy stosowaniu kompletnej odzieży roboczej i podstawowych środków ochrony osobistej (jw.) oraz przestrzeganiu przepisów BHP i zaleceń profilaktycznych podanych przez Producenta dla konkretnego produktu, prace z użyciem *pian fenolowo-formaldehydowych /zgodnie z przeznaczeniem i Instrukcją Producenta/* – nie stanowią istotnego zagrożenia dla zdrowia i życia pracowników.
2. W ten sposób uznać należy, że „*Piany fenolowo-formaldehydowe*” spełniają wymagania Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 28 czerwca 2002 roku w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych (Dz. U. Nr 139, poz. 1169 z 2 dnia września 2002 r. z późniejszymi zmianami z dnia 9 czerwca 2006 r. Dz. U. Nr 124, poz. 863), a przede wszystkim wymóg „*nietoksyczności*”, o którym mowa w § 360 tego Rozporządzenia.

LITERATURA

- [1] Rasek M., Drozd J.: *Polymers in mining industries applications – a short review*. Polish Journal of Applied Chemistry. LIII, No 3, 2009, 267-273.
- [2] Trenczek S.: *Charakterystyka samozagrzewania węgla oraz pożary kopalniane w okresie restrukturyzacji górnictwa*. Szkoła Ekspl. Podziem. 2008, tom I, PAN, Kraków 2008.
- [3] Jędrusiński J., Rasek M., Makarski S.: *Požary endogeniczne – Profilaktyka metodą natrysku i iniekcji*. Minova Ekochem S.A. 2011, Siemianowice Śląskie, 236-241.
- [4] Jędrusiński J., Makarski S., Rasek M., Węzik W.: *Endogenous fire prevention by spraying and injection. Conference “Reinforcement, sealing and anchoring of rock massive and building structures 2009”*, Ostrava, 19-20.2.2009.
- [5] Jędrusiński J., Rasek M., Makarski S.: *Piana fenolowo-formaldehydowa nakładana metodą natryskową*. Minova Ekochem S.A. 2011, Siemianowice Śląskie, 61-68.
- [6] *Ocena produktu Wilflex 1 firmy Willich Berg- und Bautechnik GmbH & Co. KG, Dortmund, zgodnie z 4 Abs.2 GesBerg V odnośnie szczególnie niebezpiecznych własności*. IGF – Institut für Gefahrstoff-Forschung der Bergbau-Berufsgenossenschaft; Waldring 97, 44789 Bochum/Niemcy, 1996 r.
- [7] Rozporządzenie REACH (WE) NR 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006.