

Marta CHYLIŃSKA<sup>a)</sup>, Krystian TROJANOWSKI<sup>a)</sup>, Andrzej PODGÓRSKI<sup>b)</sup>, Piotr NIEMCEWICZ<sup>b)</sup>  
<sup>a)</sup>Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,  
<sup>b)</sup>Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Sztuk Pięknych, Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych, ul. Sienkiewicza 30/32, 87-100 Toruń,  
e-mail: mch@umk.pl

## Metody recyklingu odpadów z polistyrenu i potencjalne możliwości jego ponownego zastosowania

**Streszczenie:** W artykule omówiono kilka metod recyklingu tworzyw polimerowych. Głównie opisano technologie ponownego przetwarzania polistyrenu. Przedstawiono rodzaje czynników i ich wpływ na jakość odzyskanego PS. Dokonano przeglądu literatury z ostatnich lat, dotyczącej nowych trendów odnoszących się do przetwarzania odpadów z PS i pozyskiwania całkiem nowych produktów na jego bazie.

**Słowa kluczowe:** polistyren, recykling, przetwórstwo polimerów

### METHODS OF POLYSTYRENE WASTE RECYCLING AND POTENTIAL OPTIONS FOR ITS REUSE

**Abstract:** In the article, the fundamental information about the key techniques of polymeric materials recycling was described. Mainly, the polystyrene reprocessing technologies were introduced and discussed. Pointed out the types of factors and their influence on the quality of the recovered PS. A review of the literature in recent years, concerning new trends in PS waste treatment and the achievement of different products on its basis was presented.

**Keywords:** polystyrene, recycling, polymer processing

## 1. WPROWADZENIE

Materiały polimerowe, z uwagi na ich szeroki wachlarz właściwości, znajdują coraz to nowe aplikacje. Dodatkowo, ich cena i dostępność spowodowały, że stały się one podstawowymi i niezastępowalnymi surowcami w wielu dziedzinach. Efektem tego jest ich ogromny udział wśród wytwarzanych co roku odpadów.

Najbardziej powszechną metodą pozbywania się odpadów jest ich składowanie na wyznaczonym do tego terenie – wysypisku śmieci. Mieszają się one tam wraz z innymi odpadami, co praktycznie uniemożliwia ich powtórne przetworzenie. Czas rozkładu tworzyw syntetycznych jest bardzo długi, co wymusza tworzenie nowych obszarów do składowania śmieci. Biorąc pod uwagę czynniki ekonomiczne oraz to, jaki wpływ na środowisko mogą

wywoływać hałdy odpadów, rozsądniejszym wyjściem jest ich powtórne wykorzystanie – recykling. Wyróżnia się trzy typy recyklingu materiałów polimerowych [1]–[3]:

- energetyczny – stosunkowo prosty w realizacji; odzysk odpadów polega na uzyskaniu energii w nich zgromadzonej. Tworzywa zostają spalane, a wytworzone ciepło w trakcie tego procesu może zostać wykorzystane do produkcji prądu lub ciepła do ogrzewania. Pozwala to na zmniejszenie miejsca zajmowanego przez odpady, jednak nie w sposób obojętny dla środowiska. Przy termicznym rozkładzie i spalaniu tworzyw syntetycznych wydzielają się niebezpieczne substancje (np. CO, HCl, NO<sub>x</sub>), które emitowane są do atmosfery. Ponadto produkt, który pozostaje po spalaniu odpadów zawiera wszelkie niepalne napełniacze i dodatki wy-

korzystane w przetwórstwie polimerów. Ich utylizacja i składowanie mogą sprawiać problemy i negatywnie obciążać środowisko.

- materiałowy – polega na przetworzeniu określonego rodzaju odpadu w nowy, użyteczny produkt. Odbywa się to poprzez np. ponowne uplastycznienie rozdrobnionego tworzywa, bez zmian w jego chemicznej strukturze. Główną wadą tej metody jest pogarszanie się właściwości fizycznych i mechanicznych materiału po każdym powtórnym procesie recyklingu, aż do momentu, gdy tworzywo całkowicie nie nadaje się do przetworzenia.
- surowcowy – wskutek działania odpowiednich procesów fizykochemicznych zachodzi rozrywanie łańcuchów polimerowych, co prowadzi do otrzymania produktów małocząsteczkowych. Substancje te mogą być dalej wykorzystane i przekształcane. Recykling surowcowy może być przeprowadzany poprzez kraming termiczny (piroliza) lub katalityczny. Piroliza jest procesem wymagającym stosowania wysokich temperatur. Zachodzi wtedy beztlenowa przemiana tworzywa, w skutek której, uzyskuje się produkty gazowe (tzw. gaz wytłewny), ciekłe (oleje i smoły) i stałe (koks). Jednak, aby uzyskane produkty mogły być użyte jako określony produkt, muszą najpierw zostać odpowiednio przetworzone. Najczęściej odzyskuje się energię spalając gaz wytłewny. Z kolei kraming katalityczny jako metoda konkurencyjna do pirolizy, polega na zastosowaniu odpowiedniego katalizatora, aby móc kontrolować wydajność procesu i degradację tworzywa do określonych produktów rozpadu.

## 2. RECYKLING POLISTYRENU

Polistyren jest powszechnie używanym polimerem przy produkcji opakowań i innych elementów urządzeń codziennego użytku. Jego szerokie zastosowanie wynika z łatwości przetwarzania (np. metodą formowania wtry-

skowego), jak i możliwości kopolimeryzacji styrenu z innymi monomerami. Najpopularniejszym kopolimerem zawierającym styren jest ABS (kopolimer akrylonitryl-butadien-styren). Jednak najbardziej powszechną formą PS jest wariant spieniony.

Spieniony polistyren (EPS z ang. expanded polystyrene) jest powszechnie używanym tworzywem w izolacji termicznej budynków i jako ochronny materiał opakowaniowy (zapobiegający uszkodzeniom w trakcie transportu) [4]. Uzyskuje się go z małych granulek polistyrenu, w których dodatkowo znajduje się odpowiedni porofofor. Najczęściej jest to mieszanina węglowodorów o temperaturze wrzenia mniejszej niż 100°C. Granulki podgrzewa się parą wodną, co doprowadza do wrzenia, znajdującego się w ich wnętrzu porofoforu. W rezultacie tworzy się materiał, którego granulki połączone są ze sobą i który, charakteryzuje się dużą porowatością. Jego zaletami jest niski współczynnik przewodzenia ciepła, stabilność wymiarowa, mała waga i niska cena [5].

Ze względu na coraz większe zużycie polistyrenu, szczególnie jego spienionej formy, stale rośnie ilość odpadów tego surowca. Niepotrzebny EPS najczęściej gromadzony jest na wysypiskach śmieci bądź trafia do sortowni śmieci i zostaje poddany recyklingowi energetycznemu. Dzieje się tak, bowiem tradycyjny recykling polistyrenu w jego spienionej formie jest nieopłacalny. Wynika to z jego bardzo małej gęstości (większość jego objętości stanowi powietrze), co sprawia, że transport takiego materiału kosztuje więcej niż zysk z ponownego jego przetworzenia. Niemniej jednak polistyren, czy to spieniony czy nie, nadaje się do ponownego użytku. Rosnące koszty składowania odpadów i zmniejszające się możliwości rozszerzania wysypisk śmieci zmuszają do wykorzystywania alternatywnych metod utylizacji odpadów. Ze względu na zmiany prawne, mające na uwadze względy ekologiczne i ochronę środowiska, w ostatnich latach badania nad metodami recyklingu polistyrenu zyskały na zainteresowaniu.

## 2. 1. RECYKLING TERMICZNY PS

Kraking termiczny PS prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej azotu [2], [6], [7]. Piroliza posiada szereg zalet. Jedną z nich jest otrzymywanie w wyniku procesu m.in. wysokokalorycznych gazów (o kaloryczności powyżej 20 MJ/m<sup>3</sup>), które można wykorzystać w silnikach gazowych do produkcji elektryczności i ciepła. Dodatkową korzyścią jest to, iż otrzymane gazy są stosunkowo czyste. Otrzymywane w wyniku degradacji wyjściowego materiału stałe, zwęglone pozostałości, także mogą stanowić paliwo; można je również wykorzystać jako surowiec do innych procesów.

Przeprowadzaniu degradacji termicznej towarzyszy wiele różnych reakcji chemicznych, zależnych od szybkości ogrzewania, ciśnienia, środowiska reakcji (obojętnego, utleniającego, redukującego) oraz budowy reaktora. Wbrew pozorom nie jest to prosty proces. Ze względu na dużą lepkość polimerów, podczas degradacji utrudniony jest bowiem przepływ ciepła. Problem ten rozwiązuje się poprzez dodanie odpowiedniego rozpuszczalnika. Stosowano w tym celu m.in. tetralinę, 9,10-dihydroantracen, fenol, 2-naftol oraz difenyloaminę [8]. Proces jest prowadzony w temperaturach pomiędzy 300 a 450°C, a jego produktami są: toluen, etylobenzen oraz styren. W innych badaniach jako rozpuszczalnik wykorzystano olej ciężki [9]. W wyniku termicznej degradacji zachodzącej w zakresie 370-415°C otrzymano przede wszystkim styren, ale także produkty uboczne w postaci toluenu, metylostyrenu, etylobenzenu oraz kumenu. Związki te powstają w większych ilościach w przypadku braku rozpuszczalnika.

Przeprowadzono badania mające na celu ustalenie, wpływu rodzaju rozpuszczalnika na termiczny rozkład polistyrenu. Do badań wykorzystano n-pentan (węglowodór alifatyczny), cykloheksan (węglowodór cykliczny) oraz toluen (węglowodór aromatyczny) [6]. Eksperyment prowadzono w temperaturze 400°C i przy stosunku rozpuszczalnika do polistyrenu wynoszącym 4:1. Dla porównania, degra-

dacji poddano także sam polimer bez użycia jakiegokolwiek rozpuszczalnika. Zaobserwowano, iż rozpuszczenie polimeru wpływa korzystnie na efektywność rozkładu (powstawało zdecydowanie mniej pozostałości, za to więcej produktów ciekłych). Przyczyną tego zjawiska jest lepsza wymiana i przenoszenie ciepła. Dla wszystkich zastosowanych związków organicznych otrzymano zbliżone ilości otrzymanych olejów. Stanowiły one mieszaninę wielu związków chemicznych, takich jak np. etylobenzen i metyloetylobenzen. W przypadku zastosowania jako rozpuszczalnika toluenu, pojawiły się także niewielkie ilości propylobenzenu oraz 1,2-dimetylobenzenu. Ponadto zastosowanie cykloheksanu skutkowało otrzymaniem 1,1-bicykloheksylu i 2-cykloheksyloetylobenzenu. Zbadano także wpływ stosunku ilości cykloheksanu do ilości polimeru (od 2:1 do 10:1) - także i tutaj nie odnotowano istotnych różnic w składzie jakościowym i ilościowym produktów. Badano również wpływ temperatury prowadzenia procesu w zakresie 350-475°C. Eksperyment wykazał, iż dla wyższych temperatur maleje ilość produktów ciekłych na korzyść tych gazowych.

## 2. 2. RECYKLING PS Z UŻYCIEM KATALIZATORÓW

Wprawdzie styren można odzyskać przez termiczną degradację polistyrenu w 600°C, jednak należy rozważyć jego katalityczny recykling chemiczny. Głównym celem tego procesu jest rozkład polistyrenu do monomeru przy użyciu katalizatorów, dzięki czemu można obniżyć temperaturę przeprowadzania procesu. Problem ten podejmowany jest przez kilka grup badawczych i każda z nich proponuje inną metodę dekompozycji PS.

Koji i in. otrzymywali piankę polistyrenową poprzez wymieszanie polimeru z obojętnym poroforem (był to np. azot czy propan) oraz tlenkiem zasadowym - Na<sub>2</sub>O, MgO lub CaO. Ten ostatni składnik pełni rolę katalizatora rozkładu w procesie recyklingu polistyrenu. De-

kompozycję przeprowadzano w temperaturze 300-450°C w atmosferze nieutleniającej. Warto zauważyć, iż większą efektywność uzyskiwano, gdy tlenek metalu był wprowadzany na nieorganicznym porowatym wypełniaczu [10]. Do rozkładu polistyrenu z powodzeniem stosowano także katalizatory na bazie żelaza, np. Fe-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. Umożliwiały one przeprowadzenie procesu z wysoką selektywnością w stosunkowo niskiej temperaturze (około 400°C). W innych badaniach jako katalizatorów używano substancji stałych o właściwościach kwasowych i zasadowych takich jak: MgO, CaO, BaO, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolit HZSM-5 oraz węgiel aktywny [12]–[14]. Proces dekompozycji prowadzono w temperaturze 350°C przez 3 godziny. Dla porównania przeprowadzono również termiczny rozkład polistyrenu w temperaturze 600°C, także przez 3 godziny. Po przeprowadzeniu eksperymentu wyznaczono procentowy udział wśród produktów gazów, olejów, koksu oraz innych pozostałości. W przypadku olejów dodatkowo określono ich skład. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

Badania wykazały, iż zasady w postaci ciał stałych są bardziej efektywnymi katalizatorami rozkładu polistyrenu od kwasów w takiej postaci, co wynika z innego mechanizmu reakcji. Najlepsze wyniki uzyskano dla tlenku baru - przy jego zastosowaniu w temperaturze 350°C dekompozycji do monomeru lub dimeru ulegało około 90% wag. polimeru. W przypadku użycia katalizatorów kwasowych, takich jak HZSM-5, w produktach reakcji pojawia się benzen i indan, wzrasta także ilość etylobenzenu na skutek hydrogenacji styrenu, którego ilość z kolei znacznie spada. Istotne jest także to, iż w przypadku użycia stałych kwasów czas całkowitego rozkładu polimeru przekraczał 90 minut, podczas gdy przy zastosowaniu zasad w postaci ciała stałego oscylował on w okolicach 20 minut.

Zbadano także wpływ niektórych tlenków metali przejściowych (TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, ZnO) na proces rozkładu polistyrenu. Otrzymywano nieco mniej olejów niż w przypadku zastosowania stałych kwasów i zasad, jednak ich skład jakościowy był zbliżony. Wyją-

**Tab. 1. Produkty rozkładu polistyrenu z wykorzystaniem różnych katalizatorów [12]**

**Tab. 1. Product of polystyrene decomposition using various catalysts [12]**

	Katalizator						Rozkład termiczny
	MgO	CaO	BaO	K <sub>2</sub> O	HZSM-5	węgiel aktywny	
<b>Zawartość produktów [%]</b>							
Oleje	79,6	82,8	93,4	86,5	78,2	76,5	80,1
Koks	8,2	4,2	0,3	3,1	5,9	10,1	-
Gazy	-	-	-	-	śladowe ilości	-	-
Pozostałości	3,8	6,5	3,2	4,1	8,5	3,8	16,1
<b>Skład olejów [%]</b>							
Styren	79,1	75,5	76,4	77,8	64,4	70,0	70,0
Dimer styrenu	8,2	11,1	18,3	15,6	7,0	8,5	11,2
α-metylostyren	6,2	6,6	1,4	2,5	5,2	6,8	8,6
Toluen	3,9	3,9	1,6	2,2	3,1	4,4	5,1
Benzen	-	-	-	-	6,4	-	-
Etylobenzen	0,7	0,9	0,2	0,3	2,0	4,3	2,4
Indan	-	-	-	-	1,8	-	-

tek stanowił ditlenek tytanu. Autorzy publikacji jako możliwą przyczynę wskazują właściwości kwasowe tego związku, które wynikają z innego sposobu jego przygotowania [12]–[14].

Pod kątem wykorzystania w recyklingu polistyrenu badano także rozpuszczalniki w stanie nadkrytycznym [15]. W eksperymencie stosowano m.in. benzen, toluen, etylobenzen oraz ksylen w temperaturze 310-370°C i pod ciśnieniem 6 MPa. Dla wszystkich badanych rozpuszczalników otrzymano zbliżone wyniki, jednak najlepsze osiągnięto stosując toluen, w przypadku którego w temperaturze 360°C rozkładowi uległo 77 % wag. polimeru (w czasie 20 minut). Jako katalizatory dekompozycji polistyrenu można użyć także różnego rodzaju zeolitów, takich jak: HZSM-5 HY, mordenit i klinoptylolit [16]. Badaniom poddano wpływ ich kwasowości, temperatury reakcji oraz czasu kontaktu z polimerem na produkty rozkładu. Wykazano, że wydłużenie czasu kontaktu oraz zwiększenie kwasowości powierzchni katalizatora skutkowało powstawaniem etylobenzenu jako głównego produktu degradacji. Z kolei podwyższenie temperatury prowadziło do otrzymywania głównie styrenu. W przypadku użycia klinoptylolitu, udział związków aromatycznych w produktach rozkładu wynosił ponad 99%. Większość stanowił styren, jednak w wyniku podwyższonej kwasowości jego część ulegała hydrogenacji do etylobenzenu.

### 2. 3. ROZPUSZCZANIE PS

Ze względu na małą gęstość i dużą objętość EPS, coraz bardziej popularne jest redukcowanie objętości spienionego polistyrenu w miejscu, w którym powstaje najwięcej jego odpadów, tzn. na budowach, w hurtowniach, super- i hipermarketach, restauracjach i innych miejscach, gdzie stosowanie polistyrenu jako materiału opakowaniowego jest powszechne. Istnieją firmy, które zainteresowane są tą formą odpadową PS (tzn. niewymagającą segregacji od innych tworzyw sztucznych). Istnieją różne techniki prasowania i/lub podgrzewania EPS

w celu jego stopienia, a tym samym usunięcia powietrza z jego wnętrza. Jednak bardziej popularną metodą zmniejszenia objętości zajmowanej przez spienione tworzywo jest jego rozpuszczanie w odpowiednim rozpuszczalniku. W miejscu powstawania odpadu umieszczane są specjalne zbiorniki, do których wrzucane są odpadowe fragmenty PS. Firmy utylizujące odpady przywożą na miejsce gotowe zasobniki wraz z rozpuszczalnikiem. Gdy polistyren przestaje się w nich rozpuszczać, zbiornik wymieniany jest na nowy. Dzięki temu uzyskuje się roztwór o dużej gęstości i lepkości, co pozwala w maksymalnym stopniu wykorzystać możliwości transportowe. Znacząco obniża to koszty i sprawia, że recykling staje się ekonomicznie uzasadniony. Dodatkowo w trakcie rozpuszczania nie zachodzi w znaczącym stopniu degradacja łańcuchów polimerowych [5]. Problemem może stać się pozostający w strukturze polimeru rozpuszczalnik, który może nie być obojętny dla człowieka i szkodliwy dla środowiska.

W pracy przedstawionej przez J. F. Rodriguza i in. [5] zbadano możliwość rozpuszczania polistyrenu ekstrudowanego w różnych rozpuszczalnikach, w tym w takich związkach jak benzen, toluen, ksylen, tetrahydrofuran, chloroform, D-limonen. Wybór rozpuszczalnika nie jest jednak prosty. Dobry rozpuszczalnik polistyrenu powinien charakteryzować się:

- wysoką zdolnością do rozpuszczania PS,
- wysoką lotnością, która pozwoliłaby łatwo usunąć rozpuszczalnik przy minimalnych nakładach energetycznych,
- niską ceną i łatwą dostępnością w dużych ilościach,
- małą toksycznością pozwalającą na uniknięcie zatruć i na zminimalizowanie negatywnego wpływu na środowisko.

W przypadku rozpuszczania spienionej formy polistyrenu w mieszaninie oprócz samego polimeru znajdować się będą również inne dodatki. Są to zazwyczaj związki zmniejszające palność, wypełniacze i barwniki. Zazwyczaj nie są one dobrze rozpuszczalne i można je usunąć

poprzez filtrację. Odzysk rozpuszczalnika przeprowadza się poprzez destylację próżniową, co pozwala na obniżenie jego temperatury wrzenia i uniknięcie termicznego rozkładu polimeru. Polistyren w miarę odparowywania rozpuszczalnika wytrąca się z roztworu.

W zależności od użytego rozpuszczalnika możliwe są różne drogi odzyskiwania PS. Jeżeli polistyren dobrze rozpuszcza się w podwyższonej temperaturze można schłodzić otrzymany roztwór do temperatury, w której nastąpi wytrącenie się polimeru. Inną metodą jest dodanie wody do roztworu, co spowoduje jego wytrącenie [17].

W Tabeli 2 podano wartości rozpuszczalności polistyrenu dla wybranych rozpuszczalników organicznych.

Najlepszą rozpuszczalność wykazują substancje takie jak chloroform czy tetrahydrofuran, które nie mogą być uznane za przyjazne dla środowiska. Z tego powodu najczęściej polecanymi do recyklingu rozpuszczalnikami

są substancje pozyskiwane ze źródeł naturalnych, np. rozpuszczalniki terpenowe. Charakteryzują się one akceptowalną wartością rozpuszczalności polistyrenu. Jednym z ich przedstawicieli jest D-limonen. Obecnie jest on uważany za jeden z ekonomicznie opłacalnych rozpuszczalników PS, które mogą być wykorzystywane podczas recyklingu tego polimeru [10]. Charakteryzuje go jednak silny cytrusowy zapach i niska temperatura zapłonu (47°C), co wpływa na otoczenie, w jakim może być używany. Dodatkowo, jako produkt naturalny, wykazywać może brak stabilności i tendencję do rozkładu [17]. Z dotychczasowych badań wynika, że rozpuszczalniki naturalne (Tabela 2) wykazują bardzo słaby wpływ na proces degradacji łańcuchów polimerowych w trakcie rozpuszczania [5]. Również destylacja próżniowa nie wpływa znacząco na strukturę i degradację rozpuszczonego polimeru. Dodatkowo stwierdzono, że wzrost temperatury rozpuszczalnika wpływa pozytywnie na jego

**Tab. 2. Rozpuszczalność polistyrenu w 25°C [5]**

**Tab. 2. Solubility of PS at. 25°C [5]**

	Rozpuszczalnik	Rozpuszczalność PS [g/ml]
Rozpuszczalniki naturalne	p-cymen	0,30
	Felandren	0,28
	D-limonen	0,26
	Terpinen	0,25
	Aldehyd cynamonowy	0,17
	Eukaliptol	0,10
	Linalol	0
	Mentol	0
Inne rozpuszczalniki organiczne	Chloroform	1,28
	Tetrahydrofuran	0,96
	Benzen	0,68
	Toluen	0,60
	Ksylen	0,40
	N, N-dimetyloformamid	0,31
	Nitrobenzen	0,13
	1,3-butanodiol	0
2-butanol	0	

możliwości rozpuszczania polistyrenu. Jednakże wiąże się to z możliwością niewielkiej degradacji łańcuchów polimerowych (wzrost polidispersyjności i spadek liczbowo średniej masy cząsteczkowej).

### 3. APLIKACJE DLA ODPADOWEGO PS

Rozpuszczony w odpowiednim rozpuszczalniku PS może stanowić punkt wyjścia do różnych innych zastosowań, nawet odmiennych niż te, do których był wykorzystywany pierwotnie. Istnieje kilka patentów, w których opisano metody skutecznego zmniejszenia objętości spienionego polistyrenu, przy jednoczesnym uzyskaniu z niego użytecznego produktu.

Metoda opracowana przez Marcello i współpracowników [18] polega na użyciu węglanów dialkilowych jako rozpuszczalnika polistyrenu. Nierozpuszczalne składniki usuwane są poprzez filtrację. PS jest wytrącany poprzez dodanie do roztworu nierozpuszczalnika polimeru (np. woda, alkohol). Powstały osad PS jest oddzielany od reszty, suszony a następnie przekształcany na granulaty poprzez wytlaczanie.

Katz i in. [19] zastosowali do rozpuszczania polistyrenu alifatyczne dwuzasadowe estry (produkty powstałe po reakcji alkoholu z kwasem dikarboksylovym). Ich wodne roztwory zawierające m.in. glutaran dimetylu, adypinian dimetylu, bursztynian dimetylu z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego, po rozpuszczeniu PS tworzyły lepka, żelopodobną ciecz, która mogła być wykorzystana jako środek do hydroizolacji (tzw. folia w płynie).

W pracy C. Shina i jego współpracowników [4] można uzyskać informację na temat elektroprzędzenia (ang. electrospinning) nanowłókien polistyrenu, które otrzymano poprzez rozpuszczenie EPS w *N, N*-dimetyloacetamidzie. Nanowłókna te poprzez zmieszanie z włóknem szklanym i odpowiednim spoiwem utworzyły materiał filtracyjny, którego celem było skuteczniejsze oddzielenie wody z emulsji utworzonej przez wodę i olej. Takie oczyszczanie oleju jest bardzo pożądane w przemy-

śle petrochemicznym, gdzie woda negatywnie wpływa na jakość otrzymywanych produktów. W wyniku testów stwierdzono, że wydajność oddzielania wody wzrosła o 68 – 88% w zależności od ilości nanowłókien PS. Odnośnikiem był komercyjnie dostępny filtr z włókien szklanych (o mikrometrycznej średnicy porów).

W innej pracy C. Shin wraz z G. G. Chase'em [20] do elektroprzędzenia nanowłókien PS użyli znacznie bardziej ekologicznego i biodegradowalnego rozpuszczalnika, jakim jest D-limonen. Według autorów jest to ekonomicznie opłacalna metoda produkcji nanowłókien (średnia średnica wyniosła ok. 700 nm). Celem pracy było ustalenie optymalnej zawartości polistyrenu w rozpuszczalniku (ok. 30% masowych), w którym proces elektroprzędzenia zachodził najlepiej (otrzymywano długie nanowłókna o pożądanej średnicy).

Duże znaczenie w procesie oczyszczania ścieków m.in. wód przemysłowych może mieć polielektrolit otrzymywany z odpowiednio zmodyfikowanego polistyrenu [21]. Ze względu na swoje właściwości flokujące, polielektrolit pozwala na szybszą sedymentację cząstek zdyspergowanych w wodzie, co oznacza dokładniejsze i szybsze jej oczyszczanie. W przypadku polistyrenu możliwe jest jego sulfonowanie (np. za pomocą stężonego kwasu siarkowego (VI) [22], co pozwala na otrzymanie pochodnej rozpuszczalnej w wodzie. Testy przeprowadzone przy użyciu zanieczyszczonej wody (zarówno zawierającej zanieczyszczenia organiczne, jak i nieorganiczne) potwierdziły, że możliwe jest uzyskanie właściwości flokujących sulfonowanych odpadów polistyrenu [21].

EPS z powodzeniem może być zmieszany również z mączką drzewną przy produkcji tzw. desek kompozytowych. W porównaniu do desek z czystego drewna, są one bardziej odporne na działanie wody i gniciu. W pracy A. J. Zattery [23] przedstawił sposób przygotowania takich kompozytów. Odpady z polistyrenu są w pierwszej kolejności segregowane i prasowane w celu zwiększenia ich gęstości, a następnie mielone w celu otrzymania po-

jedynczych płatów o wielkości 5 – 15 mm. W późniejszym etapie są one mieszane z wysuszoną mączką drzewną w temperaturze 160 – 190°C w celu stopienia polistyrenu przy jednoczesnym braku degradacji mączki drzewnej. Próbkę przeznaczoną do badań mechanicznych wykonano metodą formowania wtryskowego. Badane były próbki zarówno bez, jak i z dodatkiem środka poprawiającego adhezję. Do tego celu zastosowano poli(styren-bezwodnik maleinowy) (SMA). Użycie SMA pozwoliło uzyskać poprawę właściwości mechanicznych i zmniejszyć ilość pustych przestrzeni w kompozycie (w porównaniu do kompozytów bez dodatku SMA) [23], [24].

Odpad z polistyrenu może znaleźć zastosowanie również w budownictwie. Możliwe jest jego ponowne wykorzystanie na drodze bądź to dodatku, do spoiwa mineralnego, jako napelnacza i utworzeniu w ten sposób kompozytu [25]–[31] bądź jako domieszki w postaci superplastyfikatora [32]–[35].

Wytworzenie kompozytu, na bazie spoiwa mineralnego, z spienionym polistyrenem, który poddano wyłącznie rozdrobnieniu, napotyka na pewne trudności. Napelnacz charakteryzuje się dużą hydrofobowością, jest lekkim materiałem o zróżnicowanej gęstości, co powoduje separację poszczególnych składników układu podczas próby ich wymieszania. Prowadzi to do uzyskania materiału: niejednorodnego, z licznymi defektami na granicy napelnacz – spoiwo, o znacząco zmniejszonej wytrzymałości mechanicznej w odniesieniu do próbek bez dodatku napelnacza [30], [31]. Rozwiązaniem tego problemu może być modyfikacja hydrofobowego polistyrenu, poprzez wzbogacenie jego powierzchni w ugrupowania hydrofilowe [36], [37] lub zwiększenie lepkości kompozytu, w fazie jego przygotowania, np. wskutek dodania eterów celulozy, w tym metylocelulozy i hydroksypropylocelulozy [38]–[40].

Nadmierne zwiększenie lepkości układu może jednak spowodować negatywne skutki. Obserwuje się wówczas opóźnienie procesu wiązania, twardnienia zapraw [38]. Stąd,

w celu zapewnienia lepszej adhezji napelnacza w postaci polistyrenu do innych składników kompozytu na bazie cementu, należy poddać go procesowi hydrofilizacji. Polega on na wprowadzeniu na powierzchni modyfikowanego polimeru grup hydrofilowych, takich jak: -OH, C=O, -NH<sub>2</sub> czy =NH. Efekt taki można uzyskać przy pomocy różnych metod [36]:

- mokrej, w której wykorzystuje się działanie na materiał odpowiedniego kwasu lub zasady w ustalonych warunkach,
- suchej, w której do modyfikacji stosuje się plazmę,
- radiacyjnej, w której przeprowadza się naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym lub laserem.

Do modyfikacji polimerów najczęściej wykorzystuje się plazmę, której zaletami są: brak rozpuszczalników, niewielkie zużycie chemikaliów oraz możliwość precyzyjnej kontroli warunków. Zawarte w plazmie energetyczne cząstki obojętne, jony i elektrony, działając na powierzchnię, zmieniają jej właściwości fizykochemiczne. Zależą one do takich parametrów prowadzenia procesu, jak ciśnienie w komorze, moc wzbudzenia plazmy, jej stopień jonizacji, temperatury elektronów, itp.

Badania wykazały, że wpływ na proces hydrofilizowania ma także rodzaj gazu, który zostaje przekształcony w plazmę [37]. Eksperymenty dla polistyrenu przeprowadzono z wykorzystaniem następujących gazów: wodór, argon, mieszanina azotu z wodorem, tlen oraz mieszanina argonu z tlenem. Do oceny właściwości hydrofilowych powierzchni polimeru wykorzystano pomiary kąta zwilżania cieczą polarną np. wodą (im jest on mniejszy, tym materiał bardziej hydrofilowy). W przypadku polimeru niemodyfikowanego wynosił on około 85°. Przy przeprowadzeniu modyfikacji w plazmie wodorowej wartość tego kąta zmniejszyła się do ok. 70°, w przypadku argonu - do ok. 55°, dla pozostałych gazów kąt zwilżania przyjmował wartości z przedziału 30-40°. Wadą tej metody jest spadek właściwości hydrofilowych po dłuższym czasie od modyfikacji. Efekt ten moż-

na zminimalizować przez zmianę sposobu prowadzenia procesu, np. poprzez zastosowanie dwuetapowej modyfikacji z wykorzystaniem różnych gazów (argon i tlen) w każdym z etapów. W ten sposób otrzymano wartości kąta zwilżania nawet  $<20^\circ$  niedługo po modyfikacji, które z czasem wzrosły i ustabilizowały się na poziomie koło  $30^\circ$  nawet do 80 dni po przeprowadzeniu doświadczenia. Analiza XPS wykazała, iż za hydrofilowość powierzchni zmodyfikowanego polimeru odpowiadają następujące grupy: C-O, C=O oraz O-C=O.

W innych badaniach [36] skupiono się na wpływie mocy mikrofal generujących plazmę i czasu ekspozycji próbki na plazmę na wartości kąta zwilżania. Eksperyment przeprowadzono, stosując plazmę argonową oraz tlenową. Przeprowadzona analiza FTIR wykazała, iż w przypadku oddziaływania plazmy tlenowej pasma absorpcyjne pochodzące od wiązania C=O były bardziej ostre niż dla polimeru modyfikowanego w plazmie argonowej, co tłumaczy różnice we właściwościach hydrofilowych i świadczyło o efektywnej modyfikacji powierzchni polimeru.

Modyfikacja spienionego polistyrenu nie jest jedynym kryterium, które musi zostać spełnione, ażeby uzyskać materiał o pożądanych właściwościach. Są one także ściśle uzależnione od takich czynników jak: typ i ilość spoiwa mineralnego, wielkość ziarna napełnienia oraz stopień modyfikacji (ilość polarnych ugrupowań wytworzonych na powierzchni napełniacza), ale także rodzaj i ilość zastosowanych domieszek [25]–[31].

Optymalizacja składu mieszanki pozwala uzyskać materiał charakteryzujący się szeregiem zalet. W wyniku zastąpienia, w zaprawach, części kruszywa recyklatem obserwuje się obniżenie wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego w stosunku do próbki referencyjnej, niezawierającej napełniacza [25], [26], [28]. Wraz ze zwiększającym się udziałem odpadu polimerowego w mieszance oprócz zmniejszającego się współczynnika przewodnictwa cieplnego, obniżeniu ulegają także właściwości mechaniczne

[25]–[31], ilość zaabsorbowanej wody [28], [29] porowatość oraz gęstość kompozytu [26], [28], [30]. Zaprawy, zawierające spieniony polistyren, poddane wielokrotnym cyklom zamrażania/rozmarzania cechują się dobrą, stabilną odpornością na działanie sił ściskających [29]. Przyczyną jest wbudowywanie się w strukturę zaprawy drobin napełniacza. Zastosowanie dodatkowo domieszek w postaci superplastyfikatorów bądź środków zwiększających retencje wody w zaprawie pozwala na wytworzenie zapraw o zwiększonym udziale spienionego polistyrenu i/lub większej ich trwałości [25], [29]. Wszystkie te cechy są pożądane w odniesieniu do potencjalnego zastosowania kompozytu jako materiału o zwiększonej termoizolacyjności.

Dzięki zastąpieniu w betonie części kruszywa polistyrenem można doprowadzić do zmniejszenia jego gęstości. Podobny efekt możemy uzyskać w blokach gipsowych; dodatek PS przyczyni się tu również do obniżenia wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego [41].

Domieszkowanie zapraw polistyrenem możliwe jest także po jego przekształceniu w polielektrolit, wspomnianą wcześniej, rozpuszczalną w wodzie sulfonową pochodną, otrzymywaną w wyniku procesu sulfonowania [32]–[35]. Reakcja w zależności od: warunków, użytych odczynników, stopnia i rodzaju zanieczyszczeń, ale również od pochodzenia odpadu, prowadzi do uzyskania produktu o różnym stopniu podstawienia grupami sulfonowymi. Skutkiem tego są obserwowane różnice w uzyskanych wynikach, np.: ilości zastosowanej domieszki w układzie, czy właściwościach mechanicznych otrzymanego materiału [32]–[35].

Dodatek sulfonowanego polistyrenu do zapraw powoduje poprawę ich właściwości. Obserwowany jest wzrost płynności zaczynu, poprawa retencji wody [32]–[35]. W próbkach wysezonowanych zapraw domieszkowanie powoduje zmianę porowatości zaprawy, ale jednocześnie nie przyczynia się do znaczących zmian jej wytrzymałości mechanicznej [32], [34]. Dodatkową zaletą, obserwowaną w wysezonowanych zaprawach, jest zmniejszenie

absorpcji wody poprzez podciąganie kapilarne. Domieszka tworzy nieprzenikalną barierę w porach materiału, uniemożliwiając tym samym przemieszczanie się wody w głąb struktury wysezonowanej zaprawy. Cecha ta jest ściśle uwarunkowana stopniem zsulfonowania. Na szczególną uwagę zasługuje wzrost przyczepności domieszkowanych zapraw [34]. Wymienione powyżej cechy wskazują potencjalne zastosowanie tego typu układów w budownictwie jako zaprawy klejące, czy zaprawy tynkarskie.

Odpady polistyrenu mogą także znaleźć zastosowanie w drogownictwie jako dodatek do asfaltu. Wpływ dodatku rozdrobnionego, ekspandowanego PS na właściwości asfaltu omówiono w wielu pracach [42]–[45].

Nassar i współpracownicy [42] badali morfologię i właściwości fizyczne asfaltów z dodatkiem 2, 3, 4, 5 i 6% wag. PS. Najlepsze rezultaty uzyskano dla asfaltu, zawierającego 5% wag. PS. Taka ilość polimeru poprawiała urabialność i odporność na deformację mieszanek asfaltowych. Analiza wykazała, że zarówno lepkość asfaltu w temperaturze 60°C i 135°C, jak i temperatura mięknięcia znacznie wzrosła w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego. Dodatek odpadowego polistyrenu poprawiał także stabilność termiczną materiałów.

Podobne rezultaty przedstawili w swojej pracy Fang [43] i Baker [44] oraz ich współpracownicy. Do analizy i oceny właściwości reologicznych zmodyfikowanego asfaltu użyto różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), lepkościomierza obrotowego i reometru dynamicznego ścinania (DSR) [43]. Otrzymane wyniki wskazują, że wrażliwość zmodyfikowanego asfaltu na temperaturę ulega zmniejszeniu, wskazując na poprawę odporności na pękanie zmodyfikowanego asfaltu. Ponadto po zmodyfikowaniu polepsza się lepkosprężystość asfaltu. Modyfikowany asfalt charakteryzuje się wysoką lepkością w niskiej temperaturze i niską lepkością w wysokiej temperaturze, co jest bardzo korzystne. Różnice te widoczne są szczególnie w niższych temperaturach [43], [44]. Im większy dodatek PS, tym większa lepkość spoiwa asfaltowego [42]–[45].

Stwierdzono również, że PS może rozwiązać główne problemy perkolacji i drenażu wody w powierzchniach asfaltowych [45]. Modyfikowany asfalt charakteryzuje się także większą wytrzymałością [42], [45]. W związku z tym, dodając PS podczas otrzymywania mieszanek asfaltowych, przy jednoczesnym wykorzystaniu znacznych ilości odpadów, można poprawić właściwości otrzymanego asfaltu oraz zmniejszyć zużycie kruszyw.

#### 4. PODSUMOWANIE

Skuteczne zredukowanie ilości odpadów, a tym samym zastosowanie recyklingu niepożądanego polistyrenu, można osiągnąć jedynie poprzez dodanie takiego materiału do stosowanych na dużą skalę kompozytów, w tym np. mieszanek asfaltowych czy betonów. Tylko takie rozwiązanie doprowadzi do skutecznej ochrony środowiska, zachowania zasobów naturalnych i zmniejszenia kosztów utylizacji tak dużej ilości odpadów PS.

Najbardziej ekonomicznym sposobem recyklingu PS jest jego rozpuszczanie, gdyż proces ten w znaczącym stopniu wpływa na zmniejszenie objętości zajmowanej przez wielkogabarytowe odpady PS. Technika ta nie wpływa w znaczący sposób na degradację łańcuchów polimerowych, co pozytywnie odróżnia ją od mechanicznego mielenia lub prasowania odpadów. Otrzymany polimer (rozpuszczony za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika) można stosunkowo łatwo odfiltrować od nierozpuszczalnych dodatków, a następnie wytrącić do stałej postaci. W tym stanie może on być powtórnie spieniony, przetworzony poprzez wyłaczanie przy użyciu odpowiednich katalizatorów lub w wyniku kolejnych etapów technologicznych można uzyskać całkowicie nowy produkt.

#### BIBLIOGRAFIA

1. A. Błędzki, J. Kijeński, and R. Jeziórska, "Odzysk i recykling materiałów polimerowych", Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017.

2. S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, "Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 10, pp. 2625–2643, 2009.
3. T. Maharana and Y. S. Negi, "Review Article : Recycling of Polystyrene," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 46, pp. 729–736, 2007.
4. C. Shin, G. G. Chase, and D. H. Reneker, "Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 262, pp. 211–215, 2005.
5. M. T. García, I. Gracia, G. Duque, A. De Lucas, and J. F. Rodríguez, "Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process," *Waste Manag.*, vol. 29, pp. 1814–1818, 2009.
6. A. Karaduman, E. H. Şimşek, B. Çiçek, and A. Y. Bilgesü, "Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 62, no. 2, pp. 273–280, 2002.
7. D. S. Achilias, I. Kanellopoulou, P. Megalokonomos, E. Antonakou, and A. A. Lappas, "Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis : Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, pp. 923–934, 2007.
8. S. Sato, T. Murakata, S. Baba, Y. Saito, and S. Watanabe, "Solvent effect on thermal degradation of polystyrene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 40, no. 11–12, pp. 2065–2071, 1990.
9. J. A. Marsh, C. Y. Cha, and F. D. Guffey, "Pyrolysis of waste polystyrene in heavy oil," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 129, no. 1, pp. 69–78, 1994.
10. O. Koji , U. ; Yoshio , M. ; Naoto , A. ; Tamaki , H. ; Sanae , H. ; Mitsunori, "Recycling of polystyrene," JP10130418, 1998.
11. J. Kim, W. Lee, S. Lee, S. Kim, and M. Choi, "Degradation of polystyrene waste over base promoted Fe catalysts," vol. 87, pp. 59–68, 2003.
12. H. Ukei, T. Hirose, S. Horikawa, Y. Takai, M. Taka, N. Azuma, and A. Ueno, "Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene with dispersed catalysts," *Catal. Today*, vol. 62, pp. 67–75, 2000.
13. Z. Zhibo, S. Nishio, Y. Morioka, U. Akifumi, O. Hironobu, T. Yoshio, M. Takanori, and K. Noriyoshi, "Thermal and chemical recycle of waste polymers," *Catal. Today*, vol. 29, pp. 303–308, 1996.
14. Z. Zhang, T. Hirose, S. Nishio, Y. Morioka, N. Azuma, A. Ueno, H. Ohkita, and M. Okada, "Chemical Recycling of Waste Polystyrene into Styrene over Solid Acids and Bases," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 4514–4519, 1995.
15. H. Ke, T. Li-hua, Z. Zi-bin, and Z. Cheng-fang, "Reaction mechanism of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical solvents," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, pp. 312–316, 2005.
16. S. Lee, J. Yoon, J. Kim, and D. Park, "Degradation of polystyrene using clinoptilolite catalysts," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 64, pp. 71–83, 2002.
17. H. Onishi and P. E. Foelak, "Solvent for polystyrene, method for reducing volume of polystyrene foam and method for recycling polystyrene foam," 5,629,352, 1997.
18. F. R. Marcello Notari, "Use of dialkyl carbonates as solvents for expanded polystyrene," WO 2005023922 A1, 2005.
19. C. Katz, H.; Iovino, "Reduction in polystyrene foams with dibasic esters," US 6,743,828 B1, 2004.
20. C. Shin and G. G. Chase, "Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent," *Polym. Bull.*, vol. 215, no. 55, pp. 209–215, 2005.
21. I. Yasuhito and K. Shigeo, "Converting waste polystyrene into a polymer flocculant for wastewater treatment," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 3, pp. 14–19, 2001.
22. I. B. Centre, N. De Recherche, E. Sciences, and S. B. Polyintell, "A technique for purifying wastewater with polymeric flocculant produced from waste plastic produced from waste plastic," *Desalination*, vol. 204, no. May 2016, 2007.
23. M. Poletto, J. Dettenborn, M. Zeni, and A. J. Zattera, "Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour," *Waste Manag.*, vol. 31, pp. 779–784, 2011.
24. M. Poletto, M. Zeni, and A. J. Zattera, "Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 1–15, 2012.
25. S. Wenbo, M. Linchang, L. Junhui, W. Jiaqi, and C. Yinan, "Durability of Modified Expanded Polystyrene Concrete after Dynamic Cyclic Loading," *Shock Vib.*, vol. 2016, pp. 1–5, 2016.
26. A. A. Sayadi, J. V. Tapia, T. R. Neitzert, and G. C. Clifton, "Effects of expanded polystyrene (EPS) particles on fire resistance, thermal conductivity and compressive strength of foamed concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 716–724, 2016.
27. K. Strecker, C. A. Da Silva, and S. L. M. Ribeiro Filho, "Experimental and numerical analysis of cement based composite materials with styrofoam inclusions," *Open Constr. Build. Technol. J.*, vol. 10, no. September, pp. 431–441, 2016.
28. B. A. Kaya and F. Kar, "Thermal and Mechanical Properties of Concretes with Styropor," *J. Appl. Math. Phys.*, vol. 2, no. 6, pp. 310–315, 2014.
29. V. Ferrándiz-Mas and E. García-Alcocel, "Durability of expanded polystyrene mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 46, pp. 175–182, 2013.

30. N. Liu and B. Chen, "Experimental study of the influence of EPS particle size on the mechanical properties of EPS lightweight concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 68, pp. 227–232, 2014.
31. K. Miled, K. Sab, and R. Le Roy, "Particle size effect on EPS lightweight concrete compressive strength: Experimental investigation and modelling," *Mech. Mater.*, vol. 39, no. 3, pp. 222–240, 2007.
32. W. Li, M. Suhua, H. Yueyang, and S. Xiaodong, "Hydration and Microstructure of Blended Cement With Sodium Polystyrene Sulfonate," *Ceram. - Silikáty*, vol. 61, no. 2, pp. 172–177, 2017.
33. R. M. N. De Assunção, B. Royer, J. S. Oliveira, G. R. Filho, and L. A. De Castro Motta, "Synthesis, characterization, and application of the sodium poly(styrenesulfonate) produced from waste polystyrene cups as an admixture in concrete," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 5, pp. 1534–1538, 2005.
34. L. A. C. Motta, J. G. Vieira, T. H. Oomena, F. A. C. Faria, G. Rodrigues Filho, and R. M. N. Assunção, "Mortar modified with sulfonated polystyrene produced from waste plastic cups," *Struct. Mater. J.*, vol. 9, no. 5, pp. 754–764, 2016.
35. E. Kołtuńczyk and G. Nowicka, "Effect of poly(sodium-4-styrenesulphonate) additives on properties of cement suspensions," in 2007, pp. 533–536.
36. S. Guruvanket, G. M. Rao, M. Komath, and A. M. Raichur, "Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, no. 1, pp. 278–284, 2004.
37. Y. Kumiko, Y. Akihiko, S. Yasuhiro, F. Kenji, and K. Nobuhiko, "Hydrophilic Modification of Plastic Surface by Using Microwave Plasma Irradiation," *Eng. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 29–33, 2013.
38. A. Kotwa and E. Spychał, "The influence of cellulose ethers on the chosen properties of cement mortar in the plastic state," *Struct. Environ.*, vol. 8, no. 3, pp. 153–159, 2016.
39. L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, and O. Devès, "Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 46–55, 2011.
40. M. Sobala, K. Nosal, and P. Pichniarczyk, "Effect of methyl cellulose on the properties of adhesive cement mortars," *Cem. Wapno Bet.*, no. 6, pp. 359–365, 2010.
41. A. Laukaitis, R. Zurauskas, and J. Kerien, "The effect of foam polystyrene granules on cement composite properties," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, pp. 41–47, 2005.
42. I. M. Nassar, K. I. Kabel, and I. M. Ibrahim, "Evaluation of the Effect of Waste Polystyrene on Performance of Asphalt Binder," *ARNP J. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 10, pp. 927–935, 2012.
43. C. Fang, L. Jiao, J. Hu, Q. Yu, D. Guo, Z. Xing, and Y. Ruien, "Viscoelasticity of Asphalt Modified With Packaging Waste Expanded Polystyrene," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 9, pp. 939–943, 2014.
44. M. B. Baker, R. Abende, Z. Abu-Salem, and T. Khedaywi, "Production of Sustainable Asphalt Mixes Using Recycled Polystyrene," *Int. J. Appl. Environ. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 183–192, 2016.
45. A. A. Motlagh, A. Kiasat, E. Mirzaei, and F. O. Birgani, "Improving Technical Characteristics of Asphalt Pavement Using Wastes of Polystyrene Disposable Dishes," *World Appl. Sci. J.*, vol. 18, no. 5, pp. 605–612, 2012.

Data wplynienia artykulu do redakcji: 31-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 13-10-2018