

リモネンによるポリスチレン溶解の効率化

石川県立金沢泉丘高等学校理数科

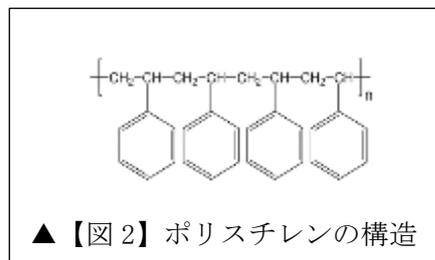
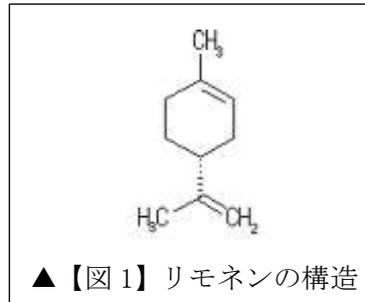
赤木 俊太 上田 琉人 西尾 朋人 西川 剛 橋本 空

要旨

リモネンは柑橘類の皮汁成分の1つであり、化学構造の似たポリスチレンを溶かす作用がある。我々はそこで、現在大部分が燃料として使用されているポリスチレンを、リモネンを使って溶解しリサイクルすることを考えた。まず初めに、効率よくポリスチレンを溶かすことのできる条件を見つけ出すことを目的とした。実験により、溶媒温度と溶解速度の関係が、溶解速度式として知られるノイエス・ホイットニー式で表せることが分かった。今後は、リモネンに対するポリスチレンの溶解速度を、時間と絶対温度、溶媒濃度のみに依存する1つの式で表し、数学的に効率の良い条件を探る。

1. 研究背景・目的

リモネンは柑橘類の皮に含まれる物質でプラスチック類を分解する性質がある。これはリモネンがこれらと似た化学構造を持つためである(【図1】、【図2】)。そこで私たちはリモネンを使ってポリスチレンを溶解し、再発泡することで発泡スチロールをリサイクルできないだろうか考えた。現在、使用済み発泡スチロールの約4割が燃料として燃やされている(参考文献[1])。この手法は二酸化炭素を排出し、燃焼に多くのエネルギーを使うため環境に悪影響を及ぼす。一方でリモネンによるリサイクルの利点には、リモネンが自然由来の物質であることや、ポリスチレンの溶解の過程において温室効果ガスを排出しないこと、溶解したポリスチレンとそれに使用したリモネンのどちらも9割以上が再利用できることが挙げられる。しかし、先例を調べたところ、コストがかかるという短所が浮上した(参考文献[2])。そこで私たちはリモネンによる低コストで高効率なリサイクルの実現を目標とした。まずその第一段階として、リモネンの温度と、ポリスチレンの溶解速度の関係を調べた。



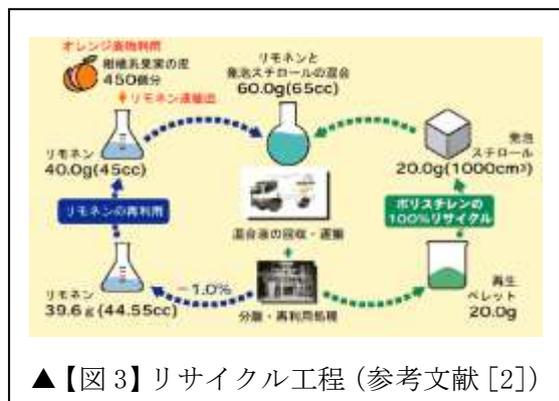
▼リモネンの基本情報

- ・単環式モノテルペン
- ・化学式 $C_{10}H_{16}$
- ・分子量 136.23
- ・密度 0.8411g/cm³
- ・沸点 449K(176°C)
- ・引火点 323K(50°C)

2. リモネンによるリサイクル方法

- (1) 発泡スチロールをリモネン液に溶解させる。

- (2) 加熱してリモネンを飛ばし、(リモネンを冷却回収して再利用) ポリスチレン樹脂を回収。
 (3) ブタンを混ぜたビーズ状のポリスチレンを加熱して再発砲する。(【図 3】)



3. 先例

株式会社ソニーがリモネンを用いたリサイクル方法を開発。2001年に高知県で株式会社エコライフ土佐が実際に行った。しかし、前述したようにこの方法はコストがかかる。コストは取り扱うポリスチレンの量を増やすことによりある程度抑えることができる。そこで我々はポリスチレンの溶解の工程において、その効率を上げることでコストを抑えることができないか考えた。

4. 実験①・研究手法

【器具】

100mL ビーカー、500mL ビーカー、100mL メスシリンダー、電気温度計(株式会社佐藤計量器製作所 PC-9215、測定精度は 0~140℃で±1℃、その他で±2℃)、攪拌機(アドバンテック東洋株式会社 SRS116A)、固定盤(プラスチック、半径 2.5cm、中央穴 1.2cm×1.2cm)、電子天秤(島津サイエンス東日本株式会社 UX8205、秤量 820g、量小表示 0.01g)

【試薬】

リモネン(関東化学株式会社(R)-(+)-リモネン、純度 95%)

【手順】

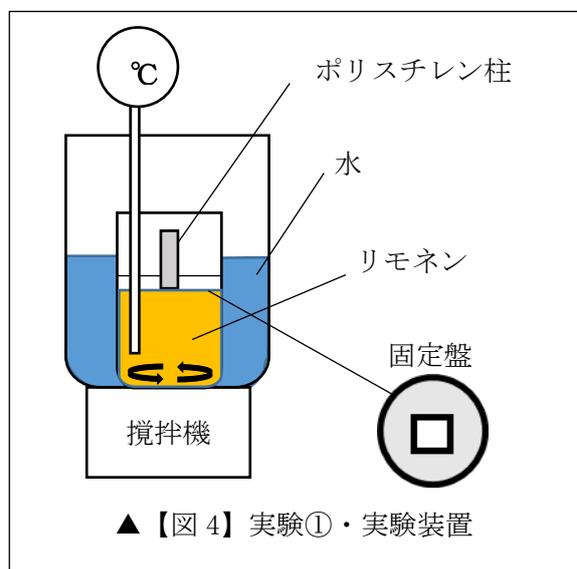
- (1) 質量 0.10 g、底面積 1.0 cm²のポリスチレン

柱を準備する。

- (2) 100mL ビーカーにリモネン 60mL を入れる。
 (3) 【図 4】のような実験装置を組み、(1)のポリスチレン柱を 1本ずつ溶かしていく。(注 1)
 (4) ポリスチレン柱の溶解した時間を記録する。
 (5) 上記実験を 4℃、10℃、20℃、30℃、40℃、50℃の 6条件において行う。(注 2)

(注 1) 溶液の均一化のため攪拌機を使用した。また、常にポリスチレン柱の底面のみがリモネンに触れるようにするため固定盤を使用した。

(注 2) リモネンのビーカーを 500mL ビーカーに入れ、その隙間を氷やお湯で満たし温度を一定に保った。温度は電気温度計を使って常時計測した。



5. 仮説

下記は、溶液全般に成り立ち、溶解速度を表すとされるノイエス・ホイットニー式である(参考文献[3])。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{V\delta} (C_s - C) \quad \dots(*)$$

$$D = \frac{R}{6\pi r\eta N} \times T$$

C_s : 溶解度 D : 拡散定数 r : 粒子径
 V : 溶液の容積 S : 固体の表面積
 δ : 拡散層の厚さ η : 溶媒の粘度
 R : 気体定数 N : アボガドロ定数
 T : 絶対温度

ポリスチレンがリモネンに溶けた溶液（以下リモネン溶液）はコロイド溶液であり、厳密にはポリスチレンは溶解しているとは言えない。そこで、まず上式がリモネン-ポリスチレン間にも成り立つと仮説をたて、このことを確かめることにした。もしこの仮説が正しいならば、実験で得た時間-溶解質量グラフは下のような形の式で近似するはずである。

$$y \approx m - me^{-nx} \quad \dots\textcircled{1}$$

これは、(*)式を変形し以下の変換を与えたものである。

$$m = C_s$$

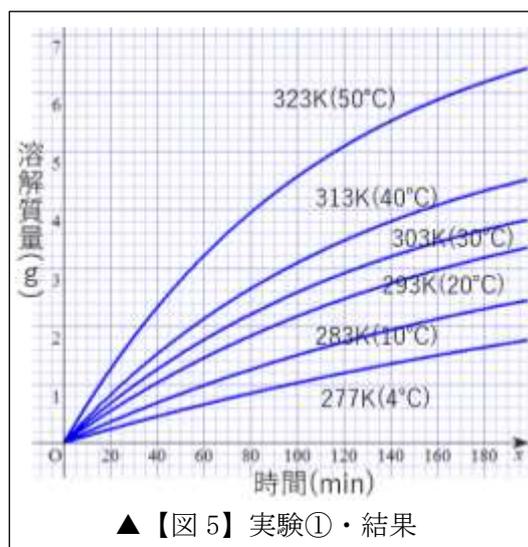
$$n = \frac{DS}{V\delta}$$

こうすることで、近似式の係数から式中の各要素の値が求められると考えた。

6. 実験①・結果

溶媒温度が高いほど、溶解速度と溶解質量も大きくなった(【図5】)。また、どの温度においても、時間がたつにつれ溶解速度は小さくなっていった。さらに溶媒温度が低いほど溶液の粘性が大きくなることも、数値的ではないが、

観察から分かった。



また、アプリケーション「grapes(ver. 7.71)」を使用し各温度におけるグラフの近似式を求めたところ、①の形で表すことができた。各温度における m 、 n の値は【表1】の通りである。

▼【表1】近似式中 m 、 n の値

	温度	m	$n(\times 10^{-5})$
A	4°C	3.66	5.50
B	10°C	4.08	7.67
C	20°C	4.81	1.00
D	30°C	5.03	12.0
E	40°C	5.80	12.7
F	50°C	7.75	14.8

7. 実験①・考察

近似式が①の形で表せたことから(*)がリモネン-ポリスチレン間にも成り立つと考えられる。

7-1. m の値について

m は(*)において溶解度である。溶媒温度が高くなるにつれ大きくなっていることがわか

る(【図6】)。ここで、一般に溶解度曲線は以下のような式で表せる。

$$\log \left(\frac{Cs_2}{Cs_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Cs_1 : T_1 における溶解度

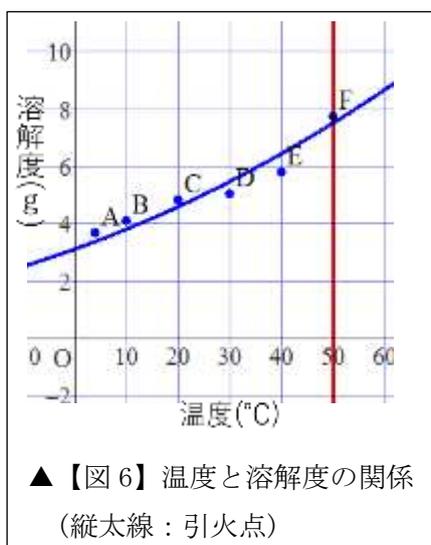
Cs_2 : T_2 における溶解度

R: 気体定数 ΔH : 溶解熱

このことから、ポリスチレンのリモネンに対する溶解度は、以下のような形で近似できると考えた。

$$Cs \approx 3.12 \times e^{1550 \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T} \right)} \quad \dots \textcircled{2}$$

近似には前述の grapes を使用した。



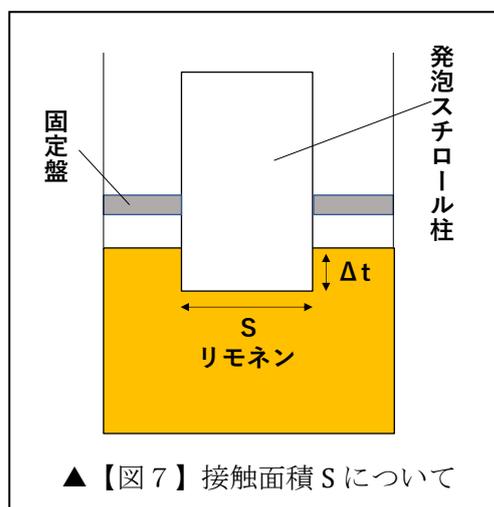
7-2. nの値について

nの値は(*)において以下のように表せる。

$$n = \frac{SRT}{6\pi VN r \eta \delta}$$

ここでR、Nは定数で、Vは実験全体を通して一定値をとっている。さらに、Sについては、発泡スチロールの密度はリモネンの密度に比べ非常に小さいため、【図7】の Δt は無

視できるほど十分に小さくなり、さらにポリスチレン柱は固定盤で傾きが抑制されているため、リモネンとポリスチレン柱の接する面積は常に一定値をとると考えられる。Tは各実験の中で一定のため、これらの値を省いた $r\eta\delta$ の値を求めた。



▼【表2】溶媒温度ごとの $r\eta\delta$ の値

	温度	$r\eta\delta (\times 10^{-18})$
A	4°C	6.14
B	10°C	4.50
C	20°C	3.58
D	30°C	3.08
E	40°C	3.01
F	50°C	2.66

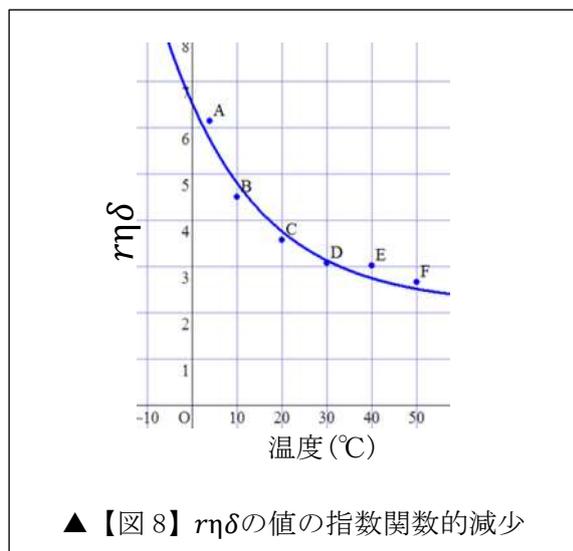
【表2】から、温度が高くなるほど値が小さくなっていることがわかる。r(リモネンの粒子径)は温度によらず一定の値を取るため η (溶媒の粘度)、 δ (拡散層の厚さ)の温度による変化を考察した。

7-2 (I) . η の温度による変化について

実験の観察から、溶液の温度が高いほど粘度が低くなっていることが明らかであった。

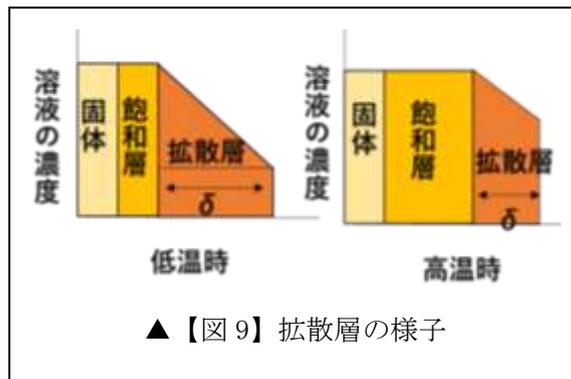
さらに、粘度は一般的に温度上昇に伴い指数関数的に減少するが(参考文献[4])、 $\eta\delta$ も同様の減少傾向を見せていることから(【図8】)、粘度の減少が $\eta\delta$ の減少の一因であると考えた。下式は【図8】の近似式である。

$$\eta\delta \approx 0.7 \times e^{-0.05(T-310)} + 2.16$$



7-2 (II). δ (拡散層の厚さ)について

拡散層とは、溶液の中の濃度の濃い部分と薄い部分に挟まれた層のことで、 δ はその層の厚さである(【図9】)。溶液内に固体があるとき、液中の濃度は厳密には均一でない。(参考文献[3])【図9】の縦軸は溶液の濃度、横軸は固体からの距離を表す。固体に近いほど溶液の濃度が濃く、遠いほど薄い。今回の実験で、溶媒の温度がより高いと、対流が低温時より活発化し、飽和層が広がることで、拡散層の厚さ δ の値が小さくなったと考えられる。これも $\eta\delta$ の減少の一因である可能性がある。



8. 実験②・研究手法

実験①では各温度における溶解の様子が①式の形で表されることが分かった。次に更に(*)式内の各要素を数式化することを目的とした実験を行った。まず溶解度 Cs について②式が成り立つかを調べた。

【器具】

500mL ビーカー、100mL メスシリンダー、温度計、冷蔵庫(三菱電機株式会社、ノンフロン冷凍冷蔵庫 MR-H26M-T)、ビニール袋

【試薬】

リモネン(実験①と同じもの)

【手順】

- (1) ビーカーに 60mL リモネンを入れる。
- (2) (1)にポリスチレンを 5.0g 入れる。(注 3)
- (3) (2)を袋に包み冷蔵庫に入れる。同時に温度計も入れる。(注 4)
- (4) 一日経過後、温度計の温度を確認し、溶け残ったポリスチレンの質量をはかる。

(注 3) 事前に冷蔵庫内部の温度を測ったところ約 8.0°Cであった。8.0°Cにおいて②式から想定される溶解度は 3.67g だったため、それより十分多いと考えた 5.00g のポリスチレンを使用した。

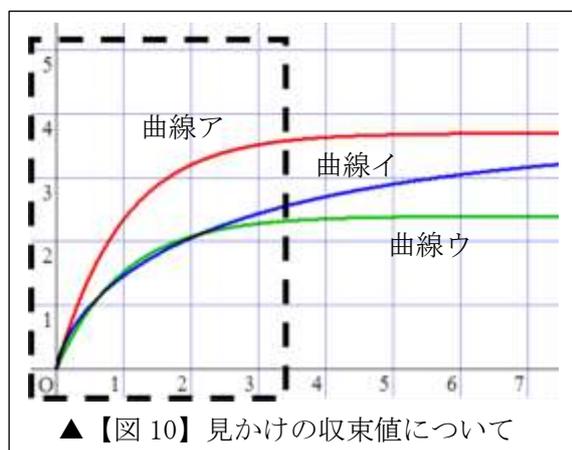
(注 4) 揮発性のリモネンが蒸発するのを防ぐため袋に入れた。

9. 実験②・結果

1日後に観察したところ、ポリスチレンはすべて溶けてしまっていた。予想値の1.4倍以上の量が溶けたことになる。

10. 実験②・考察

7. 実験①・考察では温度一定の溶媒においては η (溶媒の粘度)が不変であるとして考えていた。しかしながら、今回実験②が終わった後のリモネン溶液の様子を観察したところ、はじめの状態よりも明らかに粘性が強くなっていた。このことから、溶解質量が多くなるほど粘性が強くなったのだと考えられる。ここでノイエス・ホイットニー式をもう一度見てほしい。(*)は時間-溶解質量グラフの傾きの値を表すが、実験①において、溶解質量 C が増加するにつれて η の値が増加していたのだとすると、グラフの傾きは η が一定の時よりも急速に小さくなる。するとグラフの収束値が実際より小さく見えて、溶解度を実際よりも小さく見積もってしまっていた可能性がある。



例えば【図10】の3曲線はいずれも①式の形で表せる。収束値は曲線ア、イが等しく、ウの収束値がそれより小さい。ただし、曲線イについては式中 η の値が、溶解質量が増えるにつれ大きくなるように設定されており、一方でア、ウについては一定値をとるようになっている。ここで黒破線枠の内部だけを見ると、

まるで曲線イとウの収束値が同じように見えることがわかる。つまり、曲線イの収束値が実際よりも小さく見積もられてしまう。我々もこれと同じ誤認をしていた可能性がある。

11. 実験①②のまとめ

リモネン-ポリスチレン間にもノイエス・ホイットニー式が成り立つことが分かったが、式中の各要素については増減の大まかな特徴はわかったものの、それらの温度依存性、時間依存性などについては更なる考察が必要である。

12. 今後の展望

- ・ η (溶媒の粘度)の温度による変化、またポリスチレンの溶解質量が増えることによる変化を調べる。

- ・ δ (拡散層の厚さ)は、実験に用いる容器によって異なると考えられるため、この値の容器依存性を調べる。

- ・実験②について、今回は長時間にわたり溶媒温度を一定に保てるものが冷蔵庫だけであったため、8.0°Cにおいてしか実験できなかった。正確な溶解度曲線を描くために更に他の温度においても実験を行う。

- ・今回の実験では溶液の温度を変えて溶解速度の変化を見た。今後は、よりこのリサイクル方法を実用化に近づけるため、リモネンの純度を変えて実験を行おうと考えている。なぜなら、実際に柑橘類から抽出したリモネンは不純物を含んでいると考えられるからだ。もし純度の低いリモネンでも高い溶解効率を実現できるなら、リモネン精製のコストを省くことができる。

- ・実験①も②も非常に時間がかかった。より効率の良く正確な実験方法も模索している。

- ・リモネンの抽出、精製の方法についても効率化を図れる箇所を探す。

- ・溶解したポリスチレンと、それに利用したり

モネンは 9 割以上が再利用できると言われているが、ポリスチレンについては何回程度繰り返し溶解し再利用できるのか、リモネンについては複数回使用により溶解能力がどう変化するかを調べる。

1 3. 謝辞

今回の研究を進めていくにあたり、ご指導いただいた北陸先端科学技術大学院大学の小田和司先生をはじめとする方々や、石川県立金沢泉丘高等学校の先生方に心から感謝申し上げます。ご協力ありがとうございました。

1 4. 参考文献

[1]一般社団法人プラスチック循環利用協会(2021). “プラスチック情報局：新着情報”.<http://www.pwmi.or.jp>,(参照 2020-11-16).

[2]いよぎん地域経済研究センター (2002). “発泡スチロール処理に画期的なシステム”.http://www.iyoirc.jp/post_industrial/20020801/,(参照 2021-2-17).

[3]物質の溶解と速度(2019) <https://yaku-tik.com/yakugaku/sz-1-1-2/>,(参照 2021-2-17).

[4] ヘイシン・モーノディスペンサー(2018). “液体の温度と粘度の関係”.
<http://www.mohnodispenser.jp/compass/compass03.html>,(参照 2021-2-17)