



(10) 申请公布号 CN 118765308 A

(43) 申请公布日 2024.10.11

(21) 申请号 202280092495.8

(22) 申请日 2022.09.21

(30) 优先权数据

2022-032074 2022.03.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/035257 2022.09.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/166767 JA 2023.09.07

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 福有未 名木野俊文 浜边理史

今西正义

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

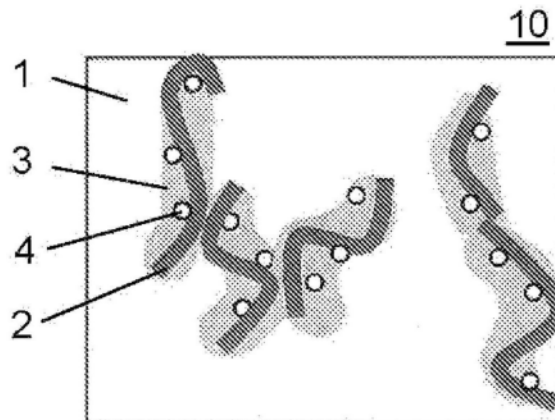
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

复合树脂成形体及其制造方法

(57) 摘要

一种复合树脂成形体,其为具有主剂树脂、分散于主剂树脂中的多个天然纤维、以及多个天然纤维各自所搭载的微生物和酶中的至少一者的复合树脂成形体,多个天然纤维中的至少一个具有在复合树脂成形体的表面露出的部分,多个天然纤维各自的表面的至少一部分由被覆树脂进行了被覆。



1. 一种复合树脂成形体,其具有主剂树脂、分散于所述主剂树脂中的多个天然纤维、以及所述多个天然纤维各自所搭载的微生物和酶中的至少一者,

所述多个天然纤维中的至少一个具有在所述复合树脂成形体的表面露出的部分,所述多个天然纤维各自的表面的至少一部分由被覆树脂进行了被覆。

2. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,按照JIS L0105:2020中规定的方法得到的所述多个天然纤维各自的水分率为5%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的复合树脂成形体,其中,所述复合树脂成形体中的所述主剂树脂为包含选自聚羧基酸、聚羧基烷酸酯、聚亚烷基二羧酸酯、以及改性淀粉类中的任意者的生物降解性树脂。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的复合树脂成形体,其中,所述被覆树脂为选自聚乙烯醇、聚环氧乙烷、羧甲基纤维素、以及淀粉系树脂中的任意的的水溶性树脂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的复合树脂成形体,其中,在将所述复合树脂成形体设为100体积%时,若将所述主剂树脂的体积%设为A、将搭载有所述微生物和酶中的至少一者的天然纤维的体积%设为B、将所述被覆树脂的体积%设为C,则 $A+B+C=100$ 、并且 $0.01B \leq C \leq 0.5B$ 、并且 $10 \leq B+C \leq 99$ 、并且 $C \leq A$ 成立。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的复合树脂成形体,其中,所述复合树脂成形体中的所述多个天然纤维各自在纤维表面搭载有所述微生物和酶中的至少一者。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的复合树脂成形体,其中,所述多个天然纤维各自为纤维素类。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的复合树脂成形体,其中,所述多个天然纤维各自在纤维长度方向的端部具有解纤部位。

9. 一种复合树脂成形体的制造方法,包含:

准备微生物和酶中的至少一者、天然纤维、水溶性的被覆树脂、以及主剂树脂的步骤;

使所述微生物和酶中的至少一者搭载于所述天然纤维的步骤;

使搭载有所述微生物和酶中的至少一者的所述天然纤维、以及所述被覆树脂分散于水中,进行干燥粉碎,得到所述天然纤维的表面的至少一部分被覆有所述被覆树脂的被覆天然纤维的步骤;

将所述被覆天然纤维与所述主剂树脂一起进行熔融混炼处理而从所述被覆天然纤维的纤维长度方向的端部进行解纤,得到所述端部的解纤部的表面积扩大了了的复合树脂材料的步骤;

将所述复合树脂材料成形,得到复合树脂成形体的步骤。

复合树脂成形体及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种机械特性优异、在多湿环境下的生物降解速度受到调节的复合树脂成形体及其制造方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚氯乙烯 (PVC) 等所谓的“通用塑料”不仅价格非常便宜,而且容易成形且重量轻,与金属、或陶瓷相比重量为几分之一。因此通用塑料作为袋、各种包装、各种容器、片材类等各种各样的生活用品的材料、或者作为汽车部件、电气部件等工业部件、以及作为日用品、杂货用品等的材料而被充分利用。

[0003] 出于这样的情况,使用后的塑料废弃物的量逐年增加,塑料废弃物由于是具有难以分解的特性的物质而积累在自然环境中,因此引起了如破坏、污染自然环境这样的公害问题。近年来,作为解决这些问题的策略之一,提出了在自然环境下可分解为水和二氧化碳的生物降解性塑料,期待其代替利用石油系原料的通用塑料并扩大其应用。

[0004] 然而,生物降解性塑料与通用塑料相比,具有机械强度不充分等缺点。因此,现状是:生物降解性塑料不具有对用于以汽车等机械制品、以及电气/电子/信息产品为首的各种工业制品的材料所要求的充分的特性,其适用范围受到限制。

[0005] 另一方面,环境对于废弃后的生物降解性塑料的生物降解速度影响很大。在海洋中等微生物少的环境中,到实现完全分解为止需要很长的时间,无法充分发挥生物降解性这种特性。为了解决这样的问题,提出了在生物降解性塑料的废弃后加速分解的各种方法。

[0006] 为了解决这样的问题,公开了使生物降解性塑料中复合具有分解该材料的酶活性的微生物的制品(例如,参照专利文献1。)、使生物降解性塑料中含有预先进行了微囊化的微生物的方法(例如,参照专利文献2。)

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2013-209587号公报

[0010] 专利文献2:日本特表2020-520794号公报

发明内容

[0011] 本公开的一个方式的复合树脂成形体为具有:主剂树脂、分散于主剂树脂中的多个天然纤维、以及多个天然纤维各自所搭载的微生物和酶中的至少一者的复合树脂成形体,多个天然纤维中的至少一个具有在复合树脂成形体的表面露出的部分,多个天然纤维各自的表面的至少一部分由被覆树脂进行了被覆。

[0012] 本公开的一个方式的复合树脂成形体的制造方法包含:准备微生物和酶中的至少一者、天然纤维、水溶性的被覆树脂、以及主剂树脂的步骤;使微生物和酶中的至少一者搭载于天然纤维的步骤;使搭载有微生物和酶中的至少一者的天然纤维、以及被覆树脂分散于水中,进行干燥粉碎,得到天然纤维的表面的至少一部分被覆有被覆树脂的被覆天然纤

维的步骤;将被覆天然纤维与主剂树脂一起进行熔融混炼处理而从被覆天然纤维的纤维长度方向的端部进行解纤,得到端部的解纤部的表面积扩大了复合树脂材料的步骤;将复合树脂材料成形,得到复合树脂成形体的步骤。

附图说明

[0013] 图1是示出实施方式的复合树脂成形体的截面结构的示意图。

[0014] 图2是示出作为实施方式的复合树脂成形体的构成材料的天然纤维的截面结构的示意图。

[0015] 图3是示出实施方式的含有具有解纤部位的天然纤维的复合树脂成形体的截面结构的示意图。

[0016] 图4是实施方式的复合树脂成形体的制造工艺的示意图。

[0017] 图5是示出实施方式的实施例和比较例的复合树脂成形体的构成和测定结果的图。

具体实施方式

[0018] 对于专利文献1中记载的方法而言,为了将微生物直接混炼于生物降解性塑料,材料被限定于在微生物能够生存的温度下可以成形的生物降解性塑料。

[0019] 另一方面,对于专利文献2中记载的方法而言,存在为了从微囊中释放微生物而需要物理性破坏成形体的课题,另外,存在随着微囊的含量增加,成形体的刚性会下降的课题。

[0020] 本公开的一个方式的目的在于解决上述现有的课题,提供在使用时维持高刚性、废弃后在海洋中、土壤中等多湿环境下促进生物降解的复合树脂成形体。

[0021] 第1方式的复合树脂成形体为具有主剂树脂、分散于主剂树脂中的多个天然纤维、以及多个天然纤维各自所搭载的微生物和酶中的至少一者的复合树脂成形体,多个天然纤维中的至少一个具有在复合树脂成形体的表面露出的部分,多个天然纤维各自的表面的至少一部分由被覆树脂进行了被覆。

[0022] 在上述的第1方式中,第2方式的复合树脂成形体的天然纤维的水分率按照JIS L0105:2020中规定的方法也可以为5%以上。

[0023] 在上述的第1或第2方式中,第3方式的复合树脂成形体的主剂树脂也可以为包含选自聚羧基酸、聚羧基烷酸酯、聚亚烷基二羧酸酯、以及改性淀粉类中的任意者的生物降解性树脂。

[0024] 在上述的第1至第3中的任一方式中,第4方式的复合树脂成形体的被覆树脂也可以为选自聚乙烯醇、聚环氧乙烷、羧甲基纤维素、以及淀粉系树脂中的任意的的水溶性树脂。

[0025] 在上述的第1至第4中的任一方式中,对于第5方式的复合树脂成形体而言,在将复合树脂成形体设为100体积%时,若将主剂树脂的体积%设为A、将搭载有微生物和酶中的至少一者的天然纤维2的体积%设为B、将被覆树脂3的体积%设为C,则也可以成立 $A+B+C=100$ 、并且 $0.01B \leq C \leq 0.5B$ 、并且 $10 \leq B+C \leq 99$ 、并且 $C \leq A$ 。

[0026] 在上述的第1至第5中的任一方式中,第6方式的复合树脂成形体中的多个天然纤维也可以各自在纤维表面搭载有微生物和酶中的至少一者。

[0027] 在上述的第1至第6中的任一方式中,第7方式的复合树脂成形体的多个天然纤维也可以各自为纤维素类。

[0028] 在上述的第1至第7中的任一方式中,第8方式的复合树脂成形体的多个天然纤维也可以各自在纤维长度方向的端部具有解纤部位。

[0029] 第9方式的复合树脂成形体的制造方法包含:准备微生物和酶中的至少一者、天然纤维、水溶性的被覆树脂、以及主剂树脂的步骤;使微生物和酶中的至少一者担载于天然纤维的步骤;使担载有微生物和酶中的至少一者的天然纤维、以及被覆树脂分散于水中,进行干燥粉碎,得到天然纤维的表面的至少一部分被覆有被覆树脂的被覆天然纤维的步骤;将被覆天然纤维与主剂树脂一起进行熔融混炼处理而从被覆天然纤维的纤维长度方向的端部进行解纤,得到端部的解纤部的表面积扩大了复合树脂材料的步骤;将复合树脂材料成形,得到复合树脂成形体的步骤。

[0030] 以下,参照着附图对实施方式的复合树脂成形体及其制造方法进行说明。需要说明的是,在以下的说明中,对于相同的构成部分赋予相同的符号,对说明进行适当省略。

[0031] (实施方式)

[0032] 图1是示出实施方式的复合树脂成形体10的截面结构的示意图。图2是示出作为实施方式的复合树脂成形体10的构成材料的天然纤维的截面结构的示意图。

[0033] 实施方式的复合树脂成形体10包含主剂树脂1与担载有微生物和/或酶4(微生物和酶中的至少一者)的由被覆树脂3被覆的天然纤维2的熔融混炼物。如图1的示出截面结构的示意图所示,被覆有被覆树脂3的担载有微生物和/或酶4的天然纤维2分散于复合树脂成形体10的主剂树脂1中。

[0034] 进而,如图3的示出实施方式的含有具有解纤部位天然纤维2的复合树脂成形体10的截面结构的示意图所示,通过在天然纤维2的端部具有解纤部位,解纤部位的比表面积增加,天然纤维2彼此的接触点增加。由此,可以在多湿环境下经由天然纤维2彼此的接触点而吸水至复合树脂成形体10的内部。

[0035] 根据该复合树脂成形体10,至少一个天然纤维2在复合树脂成形体的表面露出,由于天然纤维2彼此具有接触点,因此在高弹性模量化的基础上,还具有高吸水性。在多湿环境下,天然纤维2的吸水导致被覆树脂3被溶解时,天然纤维2所担载的微生物和/或酶4被释放,主剂树脂1的分解受到促进。因此,能够实现使用中维持高刚性、废弃后在海洋中、土壤中等多湿环境下的生物降解性优异的复合树脂成形体10。

[0036] 以下,对构成该复合树脂成形体的各材料进行说明。

[0037] <主剂树脂>

[0038] 本实施方式中,主剂树脂1优选为包含选自聚羧基酸、聚羧基烷酸酯、聚亚烷基二羧酸酯、以及改性淀粉类中的任意者的生物降解性塑料。另外,为了确保良好的成形性,优选为热塑性树脂,上述的树脂可以单独使用,也可以组合两种以上使用。需要说明的是,主剂树脂1只要具有生物降解性即可,不限于上述的材料。

[0039] 本实施方式中,“生物降解性塑料”是指“使用时具有与现有的源自石油的树脂同样的功能,使用后通过自然界的土壤、海洋中的微生物而最终分解为水和二氧化碳的树脂”。具体而言,可举出聚羧基丁酸酯、聚羧基戊酸酯等聚羧基烷酸酯、聚乳酸、聚乙醇酸、聚己内酯等聚羧基酸、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚琥珀酸乙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯

等聚亚烷基二羧酸酯等聚酯系树脂、聚酰胺、改性淀粉等。生物降解性塑料除了上述树脂的单体的均聚物以外,还可包括聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)等上述树脂的单体的共聚物、上述树脂的单体与其他共聚性单体的共聚物。

[0040] <天然纤维>

[0041] 接着,对天然纤维2进行说明。添加本实施方式的复合树脂成形体10中所含的天然纤维2(以下,有时仅称作“纤维”。)的第1个主要目的在于:当复合树脂成形体10在使用后被废弃时,不对环境施加负荷,通过在土壤、海洋中吸水,从而使被覆树脂3与水接触并溶解。出于该目的,天然纤维2优选吸水性高,天然纤维2的水分率优选按照JIS L0105:2020中规定的方法为5%以上。具体而言,优选为纸浆、纤维素、纤维素纳米纤维、木质纤维素、木质纤维素纳米纤维、棉、丝或者麻等。

[0042] 添加天然纤维2的第2个目的在于:通过机械特性的提高、线膨胀系数的降低来提高尺寸稳定性。出于该目的,天然纤维2优选比主剂树脂1的弹性模量更高。具体而言,可举出纸浆、纤维素、纤维素纳米纤维、木质纤维素、木质纤维素纳米纤维、棉、丝、羊毛或者麻等。另外在这些之中,进一步从获得性、高弹性模量、低线膨胀系数的观点出发,特别优选为纤维素类。需要说明的是,天然纤维2只要可以提高机械特性且具有吸水性即可,不限于上述的材料。

[0043] 天然纤维2承载有微生物和/或酶4,由被覆树脂3被覆天然纤维的至少一部分后,复合树脂成形体10中的承载有微生物和/或酶4的天然纤维2以及被覆树脂3的含有率在将复合树脂成形体10设为100体积%时,优选为10体积%以上且99体积%以下。当承载有微生物和/或酶4的天然纤维2以及被覆树脂3的含有率小于10体积%时,在复合树脂成形体10的内部,天然纤维2彼此难以具有接触点,不具有充分的吸水性。另一方面,当承载有微生物和/或酶4的天然纤维2以及被覆树脂3的含有率大于99体积%时,由于主剂树脂1的比例变小,使天然纤维2彼此粘接的效果消失,成形性变差。

[0044] 对复合树脂成形体10中的天然纤维2的形态进行说明。由于天然纤维2与被覆树脂3的接合界面越大,则越促进天然纤维2吸水时被覆树脂3的溶解,因此优选天然纤维2的比表面积高。另一方面,为了提高复合树脂成形体10的吸水性,天然纤维2优选在复合树脂成形体10的表面露出。通过天然纤维2在复合树脂成形体10的表面露出,由天然纤维2的露出部吸收水,通过构成天然纤维的纤维的毛细现象而吸水至复合树脂成形体10的内部。天然纤维2在复合树脂成形体10的表面露出的露出部分的比表面积越小,则吸水性越高。这是由于在表面露出的天然纤维2的露出部分的比表面积大时,微细的凹凸的效果导致防水性提高。进而,如图3所示,通过在天然纤维2的端部具有解纤部位,解纤部位的比表面积增加,天然纤维2彼此的接触点增加,由此能够在多湿环境下经由天然纤维2的接触点使吸水率增加。

[0045] 比表面积小且没有解纤的天然纤维2的中央部分与主剂树脂1的缠绕少,根据成形条件,容易在复合树脂成形体表面露出。反而是已解纤的天然纤维2的前端部分与主剂树脂1的缠绕多,与主剂树脂1一起进入到内部。由此,可以得到天然纤维2的不包含两端部的中央部在表面露出的复合树脂成形体10。

[0046] 存在于天然纤维2的两端部的前端解纤部位的合计长度,优选为天然纤维2整体的纤维长L的5%以上且50%以下。当解纤部位小于整体的纤维长L的5%时,由于比表面积小,

因此无法观察到弹性模量的提高,当解纤部位长于整体的纤维长L的50%时,纵横比大的解纤部位在复合树脂成形体表面露出,吸水性变差。

[0047] 接着,对天然纤维2的特性进行说明。关于主剂树脂1和天然纤维2的种类,如上所述,如果天然纤维2相对于主剂树脂1过于柔软,即天然纤维2的弹性模量小,则复合树脂成形体10整体的弹性模量变小,结果强度降低。另一方面,如果天然纤维2相对于主剂树脂1过硬,即天然纤维2的弹性模量大,则在冲击时产生的冲击波无法被传播,而在主剂树脂1与天然纤维2的界面处被吸收,因此在该界面附近容易产生裂纹、裂缝,结果耐冲击强度降低。因此,主剂树脂1的弹性模量与天然纤维2的弹性模量的关系优选为:天然纤维2的弹性模量高于主剂树脂1的弹性模量,并且它们的差越小越好。作为最合适的关系,可根据模拟结果算出,优选主剂树脂1与天然纤维2的弹性模量差在20GPa以内。

[0048] 另外,这些天然纤维2出于提高其与主剂树脂1、被覆树脂3的粘接性或者提高其在复合树脂成形体10中的分散性的目的,有时会进行表面处理,但当天然纤维2的吸水性因为表面处理而受损时,优选不预先进行表面处理。

[0049] <添加剂>

[0050] 根据提高主剂树脂1与天然纤维2的亲合性等目的的需要,也可以使用添加剂。需要说明的是,使用通常所使用的添加剂即可。

[0051] <被覆树脂>

[0052] 接下来对被覆树脂3进行说明。本实施方式中的被覆树脂3在复合树脂成形体10的制造时,保护天然纤维2所搭载的微生物和/或酶4,并抑制微生物和/或酶4受到来自熔融的主剂树脂1的热损伤。另外,在复合树脂成形体10的使用中,以保护天然纤维2所搭载的微生物和/或酶4、防止与主剂树脂1接触为目的而使用。在复合树脂成形体10被废弃后,为了促进其在多湿环境下的生物降解,需要溶解被覆树脂3、释放天然纤维2所搭载的微生物和/或酶4。因此,被覆树脂3优选为在温度20°C下可溶于水的水溶性树脂。具体而言,可举出聚乙烯醇、聚环氧乙烷、羧甲基纤维素、改性淀粉类。上述树脂可以单独或组合两种以上而使用。需要说明的是,被覆树脂3只要具有水溶性,则不限于上述的材料。

[0053] 另外,在复合树脂成形体10中,为了维持被覆树脂3被覆于天然纤维2的表面的至少一部分的状态,在将复合树脂成形体10设为100体积%时,如果将主剂树脂1的体积%作为A、将搭载有微生物和/或酶4的天然纤维2的体积%作为B、将被覆树脂3的体积%作为C,则优选 $A+B+C=100$ 、并且 $0.01B \leq C \leq 0.5B$ 、并且 $C \leq A$ 成立。当 $0.5B < C$ 时,被覆树脂3相对于天然纤维2的体积%过大,难以维持天然纤维2彼此的接触点。当 $C < 0.01B$ 时,被覆树脂3相对于天然纤维2的体积%过小,难以保护天然纤维2所搭载的微生物和/或酶4。当 $A < C$ 时,被覆树脂3的体积%过大,在复合树脂成形体10表面露出的水溶性被覆树脂3变得容易劣化,因此难以维持耐久性。

[0054] 对复合树脂成形体10中的被覆树脂3的存在状态进行说明。被覆树脂3通过控制天然纤维2的体积%,从而延迟天然纤维2所搭载的微生物和/或酶4的释放,能够控制分解速度。

[0055] <微生物和/或酶>

[0056] 接着,对微生物和/或酶4进行说明。本实施方式中的微生物和/或酶4以加速在多湿环境下复合树脂成形体10的分解为目的而使用。本实施方式中的微生物和/或酶4根据主

剂树脂1而有所不同,具体而言,可举出作为聚乳酸分解物质以及聚丁二酸丁二醇酯分解物质的拟无枝酸菌属微生物。另外,作为聚3-羟基丁酸分解物质,可举出:链霉菌属微生物;假单胞菌属微生物,例如勒氏假单胞菌;产碱菌属微生物、争论产碱菌等。进而,作为聚乙烯醇等聚醚的分解物质,可举出:假单胞菌属微生物,例如施氏假单胞菌、绿脓杆菌、泡囊假单胞菌;产碱菌属微生物;不动杆菌属微生物;黄单胞菌属微生物等。

[0057] 作为本实施方式中的酶,例如可举出从上述的微生物中被提取出的各种酶。具体而言,作为聚乳酸分解用的酶可举出蛋白酶K、用于聚乙烯醇的分解的聚乙烯醇脱氢酶、聚乙烯醇氧化酶、仲醇氧化酶等,作为聚3-羟基丁酸分解用的酶可举出PHB解聚酶,作为聚氨酯分解用的酶可举出胆固醇酯酶、壳聚糖胆固醇酯酶(日文:キトパールコレステロールエステラーゼ)、脲酶等。上述的微生物和/或酶可以单独使用,也可以组合两种以上使用。需要说明的是,微生物和/或酶只要对于主剂树脂1具有分解性,则不限于上述材料。

[0058] <复合树脂成形体的制造方法>

[0059] 接着,对复合树脂成形体10的制造方法进行记载。图4是例示出本实施方式的复合树脂成形体10的制造工艺的流程图。

[0060] (1) 预先使微生物和/或酶4担载于天然纤维2的表面。担载微生物和/或酶4的方法可举出:基于干混的物理吸附、使用分散溶剂的天然纤维的浸渗法、交联法、包裹法(日文:包括法)等。担载的方法只要是可以将微生物和/或酶4保持于天然纤维2的表面的方法,则不限于上述方法。

[0061] (2) 使担载有微生物和/或酶4的天然纤维2和水溶性的被覆树脂3分散于水并使之干燥后,通过切割机或粉碎机进行粉碎,由此可以得到本实施方式的表面的至少一部分由被覆树脂3被覆的天然纤维2。作为具体的方法,可举出造粒机、球磨机、辊磨机、锤磨机、Wonder破碎机、气流粉碎机以及它们的组合等。只要是维持天然纤维2的至少一部分由被覆树脂3被覆的状态的方法,则也可以是除上述以外的切割或粉碎方法。

[0062] (3) 将主剂树脂1、由被覆树脂3被覆的天然纤维2进行干混后,投入熔融混炼处理装置内,在装置内进行熔融混炼。此时,因为由被覆树脂3进行了被覆,所以可以抑制对天然纤维所担载的微生物和/或酶的热损伤。由此,通过装置的剪切作用来促进天然纤维2的凝聚块的解纤,可以使被覆的天然纤维2微细地分散在主剂树脂1中。此时通过调整剪切条件,天然纤维2的端部也能够如图3所示的那样进行解纤,得到解纤部位。

[0063] 以往,在将纤维复合至树脂时,使用通过湿式分散等前处理而事先将纤维进行了解纤而得到的材料。然而,在湿式分散所使用的溶剂中对天然纤维进行解纤时,纤维因溶剂而溶胀,因此为了使天然纤维在复合树脂成形材料中充分地吸水膨胀,在与主剂树脂进行混炼之前,需要对天然纤维中的溶剂进行干燥处理。另外,通过湿式分散而进行解纤与在熔融的主剂树脂中进行解纤相比,纤维更容易被解纤,因此难以仅对端部进行解纤,成为天然纤维整体被解纤的状态。另外由于合并了前处理,因此存在工序增加、生产率变差的问题。

[0064] 相对于此,本实施方式的复合树脂成形体10的制造工艺中,不进行以天然纤维2的解纤为目的的基于湿式分散的前处理,而是与主剂树脂1一起进行熔融混炼处理(全干式工艺)。在该工艺中,通过不进行天然纤维2的湿式分散处理,可以抑制制造工艺中的天然纤维2的溶胀,可以提高复合树脂成形体10中的天然纤维2的吸水率。通过事先或者混炼时对天然纤维2进行干燥处理,可以进一步提高复合树脂成形体10在多湿环境下的吸水率。另外,

天然纤维2通过如上述那样具有解纤部位,在复合树脂成形体10内部纤维彼此具有更多的接触点,经由纤维彼此的接触点可以增加复合树脂成形体10的吸水率。

[0065] 在利用全干式工艺制作本实施方式的天然纤维2时,优选在混炼时施加高剪切应力。作为具体的混炼方式,可举出单轴混炼机、双轴混炼机、辊式混炼机、班伯里混炼机以及它们的组合等。从容易施加高剪切、且量产性也高的观点出发,特别优选连续式双轴混炼机、连续式辊式混炼机。只要是施加高剪切应力的方法,则也可以是除上述以外的混炼方式。

[0066] (4) 通过将从熔融混炼装置挤出的复合树脂组成物进行注射成形,可以制作作为注射成形品的复合树脂成形体10。

[0067] 以下,对于发明人等进行的实验中的各实施例和各比较例进行说明。

[0068] (实施例1)

[0069] 实施例1中,通过以下的制造方法来制造纤维素复合聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)树脂成形体。

[0070] 作为天然纤维的起始原料,使用针叶树纸浆(三菱制纸制商品名:NBKP Celgar)。作为PHBV分解酶,使用从链霉菌属微生物的培养液中提取的PHB解聚酶。将针叶树纸浆与PHB解聚酶进行干混,使得体积比成为90:10,通过辊磨机而进行粉碎,得到担载有酶的纤维素填料。

[0071] 称量作为被覆树脂的聚乙烯醇(PVA)(Kuraray制商品名:PVA-217)与上述担载有酶的纤维素填料,使得体积比成为10:90,使之分散于纯水,利用拉伸机(井元制作所制IMC-1124)进行片材化并使之干燥。将得到的纤维素PVA片材用Wonder破碎机(大阪化学制WC-3)进行粉碎,得到由PVA树脂被覆的纤维素填料。粉碎条件设为转数15000rpm。

[0072] 称量由PVA树脂被覆的纤维素填料与作为主剂树脂的PHBV(TianAn Biopolymer制商品名:Y1000P),使得体积比成为90:10,并进行干混。然后,使用双轴混炼机(栗本铁工所制KRC捏合机)进行熔融混炼。螺杆采用中剪切型的规格。熔融混炼的条件设为材料温度180℃、转数50min⁻¹。将从双轴混炼机排出的复合树脂组成物进行热切割,制作主剂树脂、担载有酶的天然纤维、以及被覆树脂的体积比为10:81:9的纤维素复合PHBV树脂粒料。

[0073] 然后,通过注射成型机(日本制钢所制180AD)制作纤维素复合PHBV树脂成形体的试验片。试验片的制作条件设为主剂树脂的温度200℃、金属模具温度50℃、注射速度100mm/s、保压100Pa。此时,上述熔融混炼以及注射成形的总加热时间设定在5分钟以内。试验片的形状根据下述记载的评价项目而进行变更。

[0074] (纤维的吸水性评价)

[0075] 对于纤维的吸水性,根据JIS L0105:2020中规定的方法的纤维的水分率测定来进行评价。具体而言,测定在80℃下干燥了24小时的纤维的重量,并将其作为基准重量。然后,测定在温度20℃、湿度65%中保持了24小时的纤维的重量。将自基准的重量起增加的增加重量作为水分,算出水分率。将水分率小于5%的记作B,将5%以上的记作A。对于实施例1的复合树脂成形体,针叶树纸浆的水分率为6.5%,其评价为A。

[0076] (纤维的端部解纤性)

[0077] 将得到的纤维素复合PHBV树脂成形体浸渍于氯仿以及纯水,使PHBV和PVA溶解,对于剩下的纤维素纤维,利用SEM观察纤维的形状。实施例1的复合树脂成形体中,纤维的端部

为解纤的状态。

[0078] (复合树脂成形体的弹性模量评价)

[0079] 使用得到的JIS K7139型A12尺寸的哑铃形状的试验片,实施3点弯曲试验。其中,作为弹性模量的评价方法,将其数值小于200MPa的记作B,将200MPa以上的记作A。实施例1的复合树脂成形体中,该试验片的弹性模量为605MPa,其评价为A。

[0080] (复合树脂成形体的劣化试验)

[0081] 使用得到的JIS K7139型A12尺寸的哑铃形状的试验片,实施劣化试验。将试验片在温度60°C、湿度40%下保持48小时。60°C的环境是相对于常温的通常气氛中的约50倍左右的加速试验。使用劣化试验后的试验片,实施3点弯曲试验。作为劣化评价方法,将相对于加速试验前的弹性模量的减少率小于10%的记作A,将10%以上的记作B。实施例1的复合树脂成形体中,该试验片的弹性模量的减少率为5%,其评价为A。

[0082] (复合树脂成形体的生物降解性评价)

[0083] 使用由得到的纤维素复合树脂成形体制成的棒状试验片,实施生物降解试验。向塑料容器中投入堆肥用接种源(日文:植種源)(八幡物产制YK-11)50g,将预先测定过重量的高度20mm、宽度10mm、厚度3mm的棒状试验片埋入该接种源中,评价在温度58°C、湿度50%的条件下保持2个月后的重量减少。作为生物降解率的评价方法,将重量减少的数值为50%以上的记作AA,将40%以上且小于50%的记作A,将小于40%的记作B。实施例1的复合树脂成形体中,该试验片的生物降解率为41%,其评价为A。

[0084] (实施例2)

[0085] 实施例2中,将主剂树脂、担载有酶的天然纤维、以及被覆树脂的体积比变更为40:40:20,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样地制作纤维素复合PHBV树脂成形体。关于评价,也与实施例1实施同样的评价。

[0086] (比较例1)

[0087] 比较例1中,没有使用被覆树脂,并且将主剂树脂与担载有酶的纤维素填料的体积比变更为19:81,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样地制作纤维素复合PHBV树脂成形体。关于评价,也与实施例1实施同样的评价。

[0088] (比较例2)

[0089] 比较例2中,没有使用天然纤维,并且将主剂树脂、酶、以及被覆树脂的体积比变更为82.9:8.1:9,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样地制作PHBV复合树脂成形体。关于评价,也与实施例1实施同样的评价。

[0090] (比较例3)

[0091] 比较例3中,将主剂树脂、担载有酶的天然纤维、被覆树脂的体积比变更为10:40:50,除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样地制作纤维素复合PHBV树脂成形体。关于评价,也与实施例1实施同样的评价。

[0092] (比较例4)

[0093] 比较例4中,使用纤维径20 μm 、纤维长100 μm 的PET纤维来代替针叶树纸浆,制作担载有酶的PET纤维。除此以外的材料条件以及工艺条件与实施例1同样地制作PHBV复合树脂成形体。关于评价,与实施例1实施同样的评价。

[0094] 实施例1和2、比较例1~4的复合树脂成形体的构成及测定结果如图5所示。

[0095] 如图5所阐明的那样,通过被覆树脂保护天然纤维所搭载的酶的实施例1和2中,弹性模量高达200MPa以上,与实施例2相比,天然纤维的比例更大的实施例1显示出更高的弹性模量。在湿度40%的低湿度环境下,弹性模量的减少与比较例3相比受到了抑制。生物降解速度与比较例相比受到了促进。

[0096] 如上所述,确认了如果将表面搭载有酶的天然纤维进行复合、天然纤维的纤维表面的至少一部分由水溶性树脂被覆、纤维在复合树脂成形体的表面露出、并且天然纤维的吸水率高,则可以得到高弹性模量、高耐久性、高生物降解性的复合树脂。

[0097] 没有使用被覆树脂地制作的比较例1由于天然纤维的复合而与比较例2相比弹性模量提高,但由于在成形时没有通过被覆树脂保护酶,酶在混炼及成形时的热损伤大,因此与实施例1相比生物降解速度降低,评价为B。

[0098] 对于没有使用天然纤维地制作的比较例2,由于没有通过天然纤维进行至复合树脂成形体内部的吸水,因此PVA的溶解没有进行,与实施例1相比生物降解速度下降,评价为B。

[0099] 对于被覆树脂相对于主剂树脂的体积比高的比较例3,劣化试验中水溶性的被覆树脂进行了溶解,弹性模量降低,弹性模量减少率的评价为B。

[0100] 使用PET纤维来代替针叶树纸浆而制作的比较例4由于PET纤维的水分率低、没有吸水性,因此在生物降解性评价中PVA的溶解没有进行,与实施例1相比生物降解速度降低,评价为B。

[0101] 根据以上的评价,确认了只要使用具有吸水性的天然纤维和生物降解性塑料、在天然纤维的表面搭载有酶、纤维的表面的至少一部分由水溶性的被覆树脂被覆、且纤维在复合树脂成形体的表面露出,就可以得到高弹性模量、高耐久性、高生物降解性的复合树脂成形体。另外,由于天然纤维所搭载的微生物和/或酶由被覆树脂进行了被覆,因此在制造复合树脂成形体时所进行的熔融混炼中,可以从归因于熔融主剂树脂的热损伤中保护天然纤维所搭载的微生物和/或酶。

[0102] 需要说明的是,在本公开中,包含将上述的各种实施方式和/或实施例中的任意的实施方式和/或实施例进行适当组合而得的方案,能够实现各个实施方式和/或实施例具有的效果。

[0103] 本公开的一个方式的复合树脂成形体与树脂单体相比,可以实现不仅高弹性模量化,还能控制在多湿环境下的生物降解速度也得以促进的复合树脂成形体。

[0104] 产业上的可利用性

[0105] 根据本公开的一个方式的复合树脂成形体,可以提供与以往的生物降解性塑料相比,能够控制机械强度以及生物降解速度的成形体。根据本公开的一个方式的复合树脂成形体,由于可以使主剂树脂的特性提高,因此能够作为源自石油的通用塑料的替代物而使用。由此,能够大幅削减源自石油的通用塑料制的各种工业制品或者生活用品的环境负荷。进而,能够用于包装材料、日用品、家电壳体、建材等。

[0106] 附图标记说明

[0107] 1 主剂树脂

[0108] 2 天然纤维

[0109] 3 被覆树脂

- [0110] 4 微生物和/或酶
- [0111] 10 复合树脂成形体

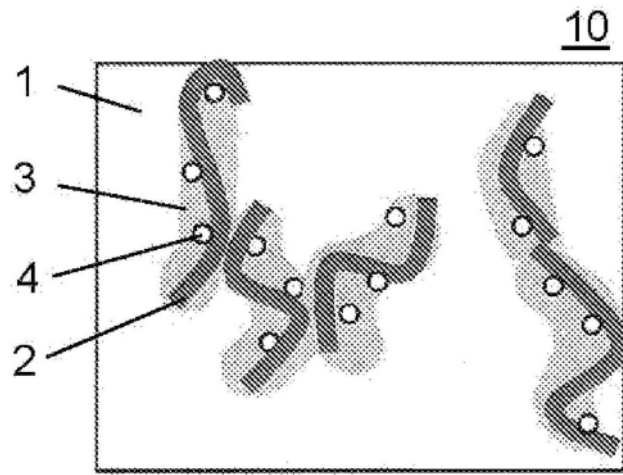


图1

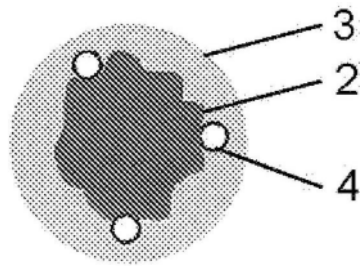


图2

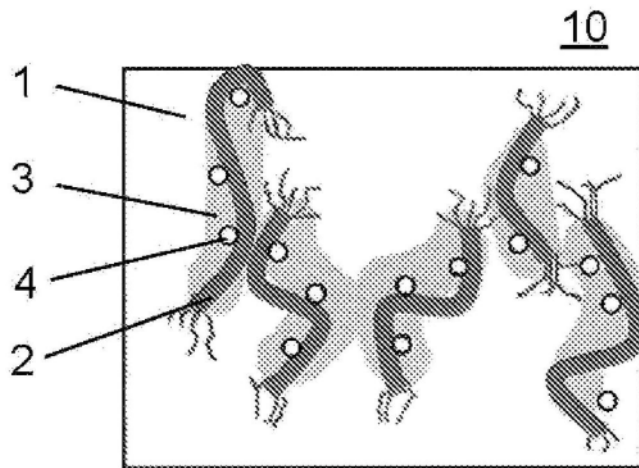


图3

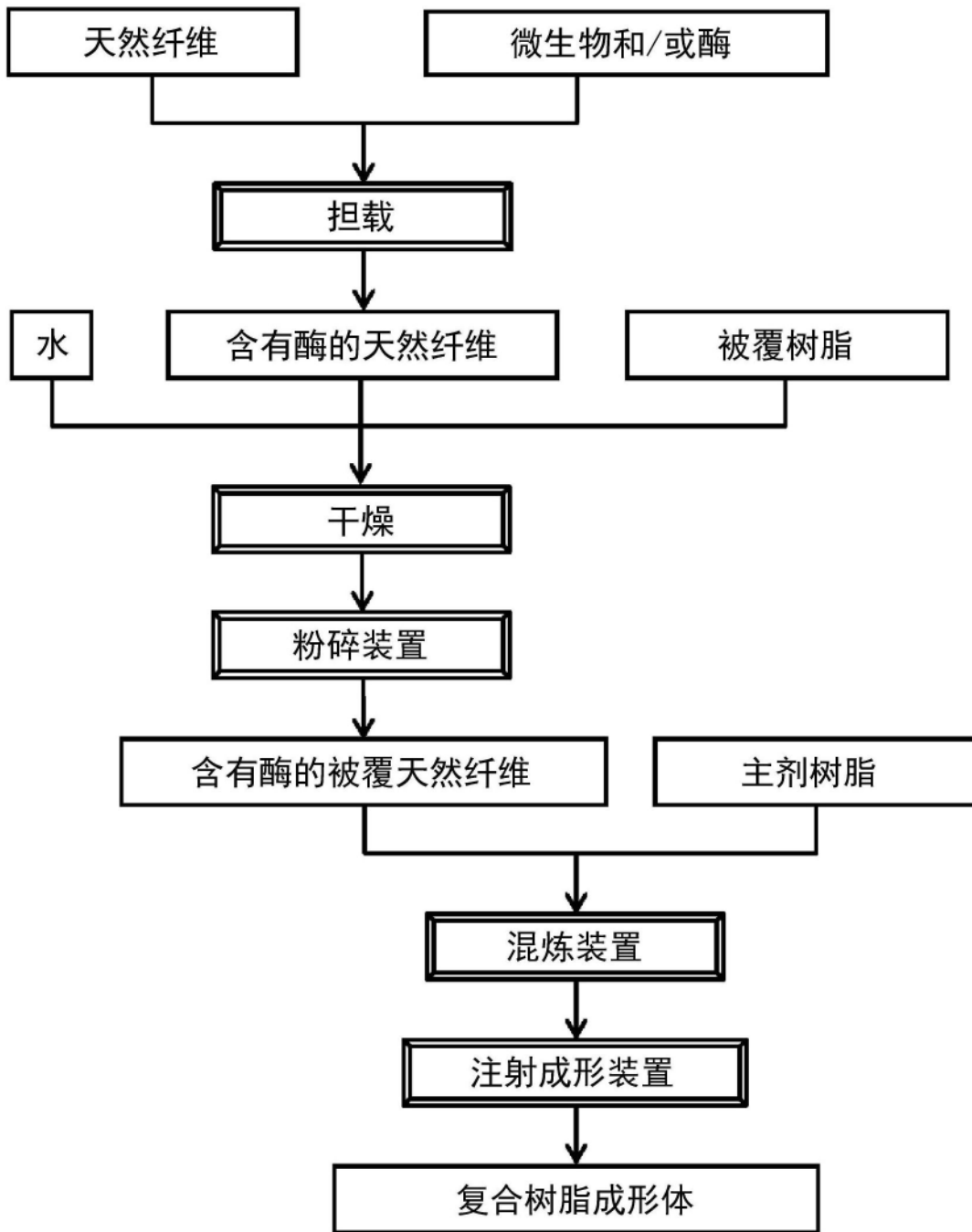


图4

	A 主剂 树脂	B 纤维+酶	C 被覆 树脂	体积% A:B:C	纤维水分率		前端 解纤	弹性模量		弹性模量 减少率		生物 降解率	
					[%]	评价		[MPa]	评价	[%]	评价	[%]	评价
实施例1	PHBV	纤维素 PHB解聚酶	PVA	10:81:9	6.5	A	有	605	A	5	A	41	A
实施例2	PHBV	纤维素 PHB解聚酶	PVA	40:40:20	6.5	A	有	383	A	7	A	56	AA
比较例1	PHBV	纤维素 PHB解聚酶	-	19:81:0	6.5	A	有	608	A	3	A	35	B
比较例2	PHBV	- PHB解聚酶	PVA	82.9:8.1:9	-	-	-	193	B	4	A	37	B
比较例3	PHBV	纤维素 PHB解聚酶	PVA	10:40:50	6.5	A	有	367	A	12	B	42	A
比较例4	PHBV	PET纤维 PHB解聚酶	PVA	10:81:9	0.4	B	无	600	A	3	A	6	B

图5