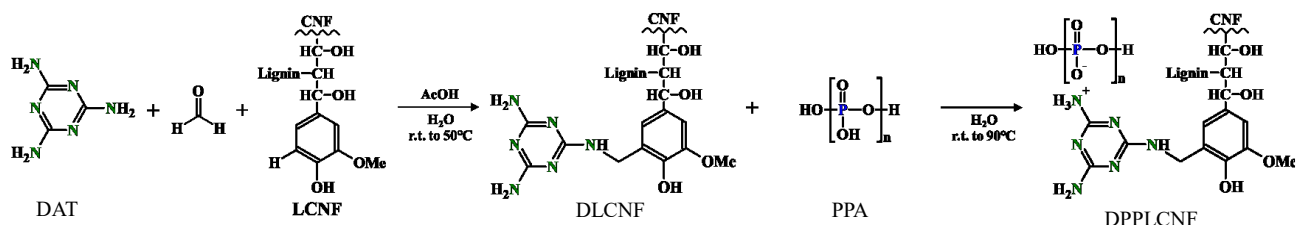


## 【緒言】

セルロースナノファイバー (CNF) は軽量かつ高強度、低環境負荷など優れた特徴を有しているが、易燃性が問題となる。リグノセルロースナノファイバー (LCNF) はリグニン等が被覆した CNF であり、CNF と同様の優れた特徴に加え、低コストでリグニンに含まれる様々な官能基による豊富な反応性を示す。我々は合成した臭素系難燃剤をリグニンに化学修飾することで高い難燃性を示す LCNF の作製に成功した (*RSC Adv.*, 12, 3300-3308, (2022))。一方、臭素系難燃剤は燃焼時にダイオキシン等を発生することが報告されている。我々は Mannich 反応により melamine を LCNF に化学修飾し、ハロゲンフリーな難燃性 LCNF の作製を試みた。しかし、melamine 樹脂が異なる LCNF を架橋して LCNF が凝集した。そこで本研究では 2 級アミンである 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT) を LCNF に化学修飾し、その後ポリリン酸を結合させてハロゲンフリーで高い難燃性を示す LCNF の作製を試みた。

## 【実験】

酸性条件下での Mannich 反応により DAT を化学修飾した LCNF (DLCNF) を作製した。その後、90℃ の水中で polyphosphoric acid (PPA) を加え攪拌し、PPA が結合した DLCNF (DPPLCNF) を作製した (Scheme 1)。また、対照サンプルとして melamine を化学修飾した LCNF (MLCNF) と PPA を加え攪拌し、PPA が結合した MLCNF (MPPLCNF) を同様の手法にて作製した。生成物は FT-IR/ATR、元素分析を用いて化学修飾を確認したのち、溶媒キャストによりフィルムを作製し燃焼試験を行った。また、凍結乾燥したサンプルで FE-SEM を用いて物性を評価した。



Scheme 1. Reaction for preparation of DPPLCNF

## 【結果・考察】

LCNF1g に対し、DAT を 15mmol 反応させた試料の ATR 結果を Fig. 1 に示す。DAT のトリアジン環に由来する  $1548\text{ cm}^{-1}$  のピークとアミンに由来する複数のピークが確認できたことから DLCNF の生成を確認した。また、同量の melamine で反応させた試料では melamine に由来するピーク強度が小さく、DAT の高い反応性が示唆された。一方、DLCNF1g に対し、PPA を 1g 反応させた試料では  $\text{P}=\text{O}$  ( $1233\text{ cm}^{-1}$ ) と  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  ( $490\text{ cm}^{-1}$ ) のピークが出現したことから DPPLCNF の生成を確認することができた。

凝集体の有無を調べるために FE-SEM 観察を行ったところ、MLCNF と比べて DLCNF に繊維形態の大きな変化は観測されなかった。架橋反応に寄与するアミンを減少させたことで樹脂形成による架橋が抑制できたと考えられる。

Fig. 2 に DLCNF の燃焼試験の結果を示す。着火すると 1 秒以内に自己消火した。このことから DLCNF は優れた難燃性を示すことを確認した。以上の結果から、低環境負荷なプロセスで高い難燃性を示すハロゲンフリーな DLCNF を作製できたと考えられる。

本発表時には DPPLCNF の繊維形態や燃焼試験、DAT の修飾量依存性の詳細についても紹介する。

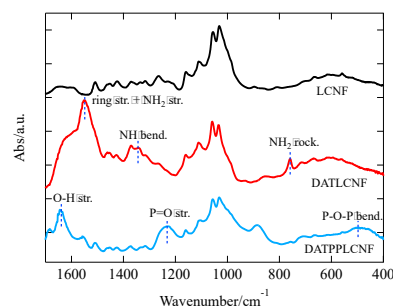


Fig. 1. ATR spectra of LCNFs

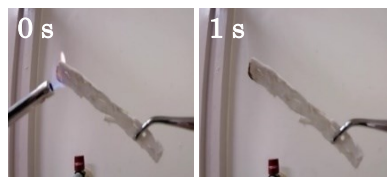


Fig. 2. Combustion test of DLCNF

Preparation of Halogen-Free Flame-Retardant Lignocellulose Nanofibers Using Secondary Amines, Hayate OCHI, Daisuke TODOME, Noboru OSAKA: Graduate School of Science, Okayama University of Science, 1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan. Tel: 086-256-9735, E-mail: s20c021oh@ous.jp