

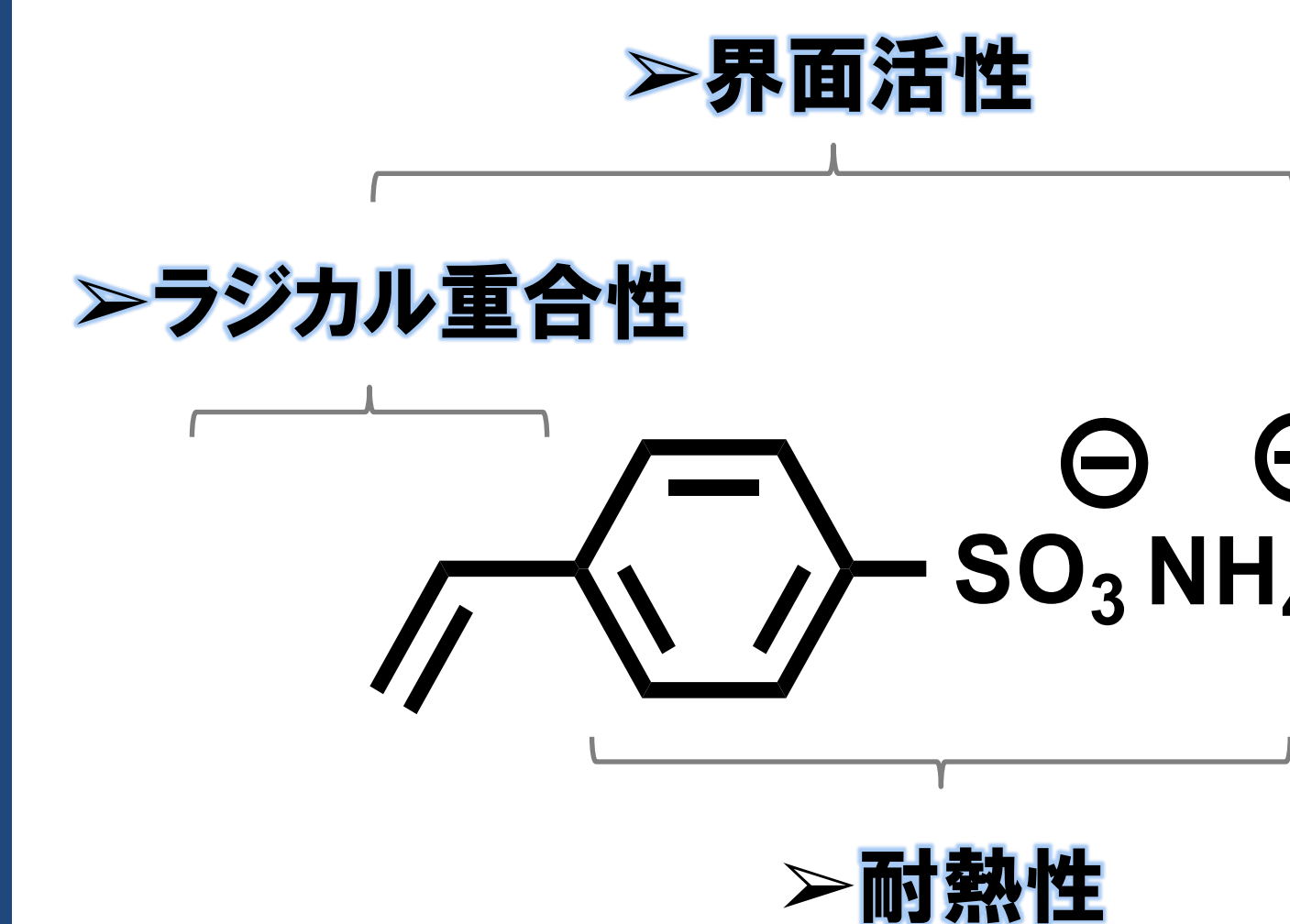
1. Introduction

◆SPINOMAR® AmSSの開発と検討経緯

- スチレンスルホン酸ナトリウム(NaSS)は、広範な工業用途に使用されている。
- 一方NaSSは、アルカリ金属を嫌う一部用途への適用が制限される課題があった。
- AmSSは非アルカリ金属塩として公知の化合物ではあったが、工業入手性に課題があった。
- 近年当社は、AmSSの工業的製法を確立し、従来未知であった物性研究が可能となった。

◆特徴

➢ **メタルレス** ➢ **有機溶媒可溶**



◆用途 : 乳化重合・溶液重合での樹脂改質、機能付与



2. Basic Information

Table1. Comparison of basic properties

	AmSS	NaSS
性状	白色粉末	
pH (10wt% aq.)	5 ~ 6	10 ~ 12
組成 (wt%)		
純度	≥ 95	≥ 84
アルカリ金属類	≤ 0.5	9 ~ 12

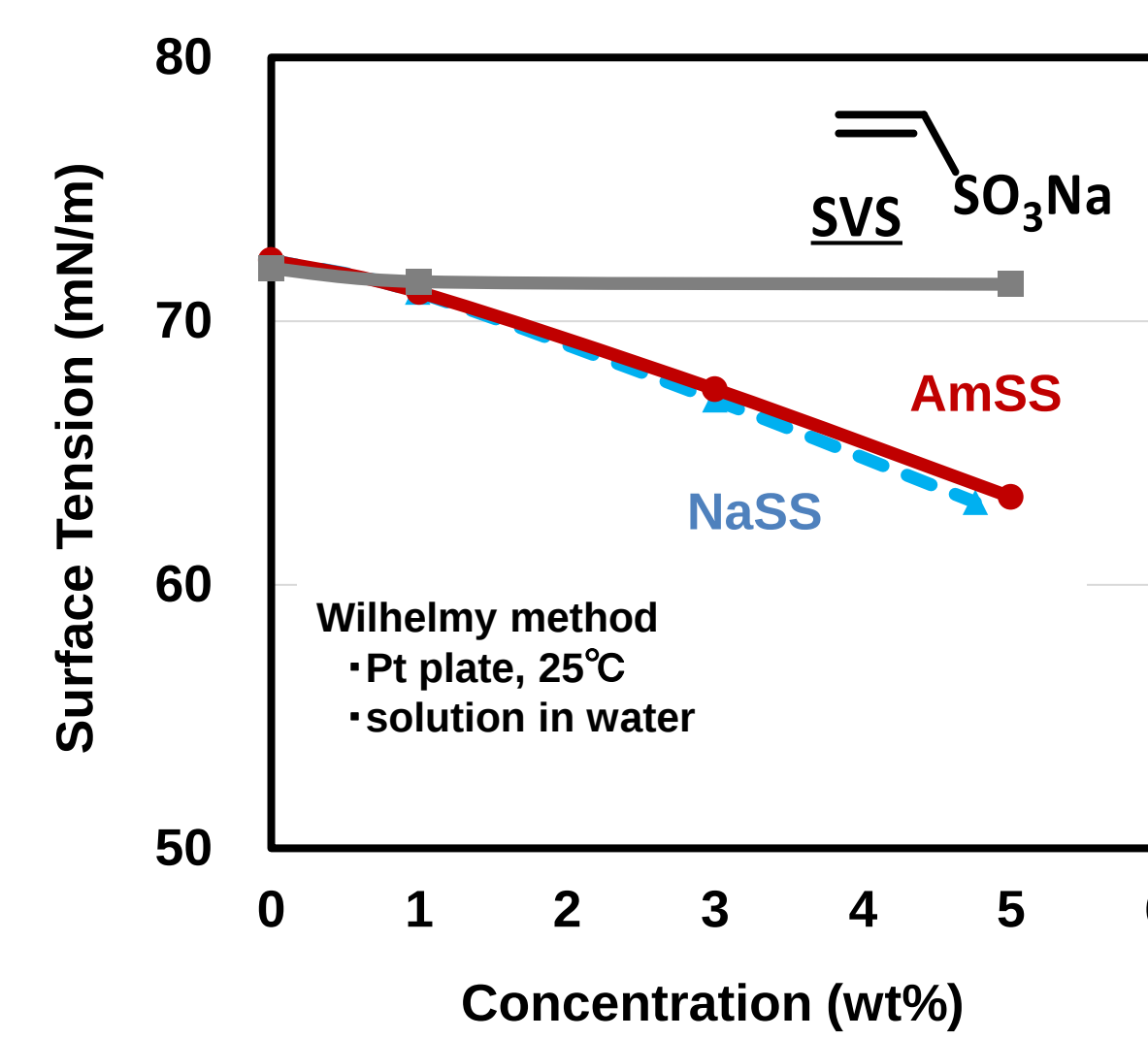


Fig.2. Surface Activity

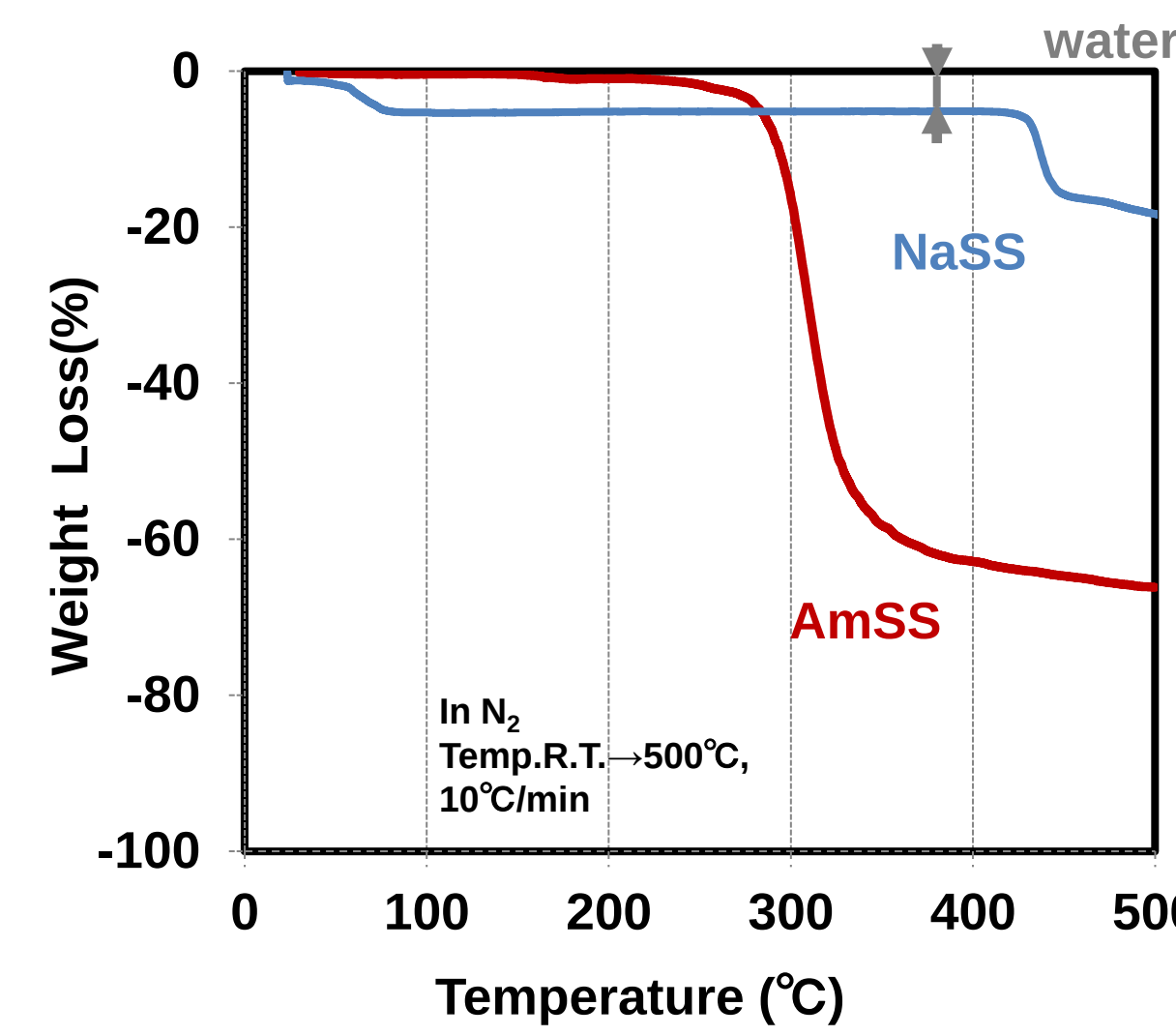


Fig.3. Decomposition Temperature

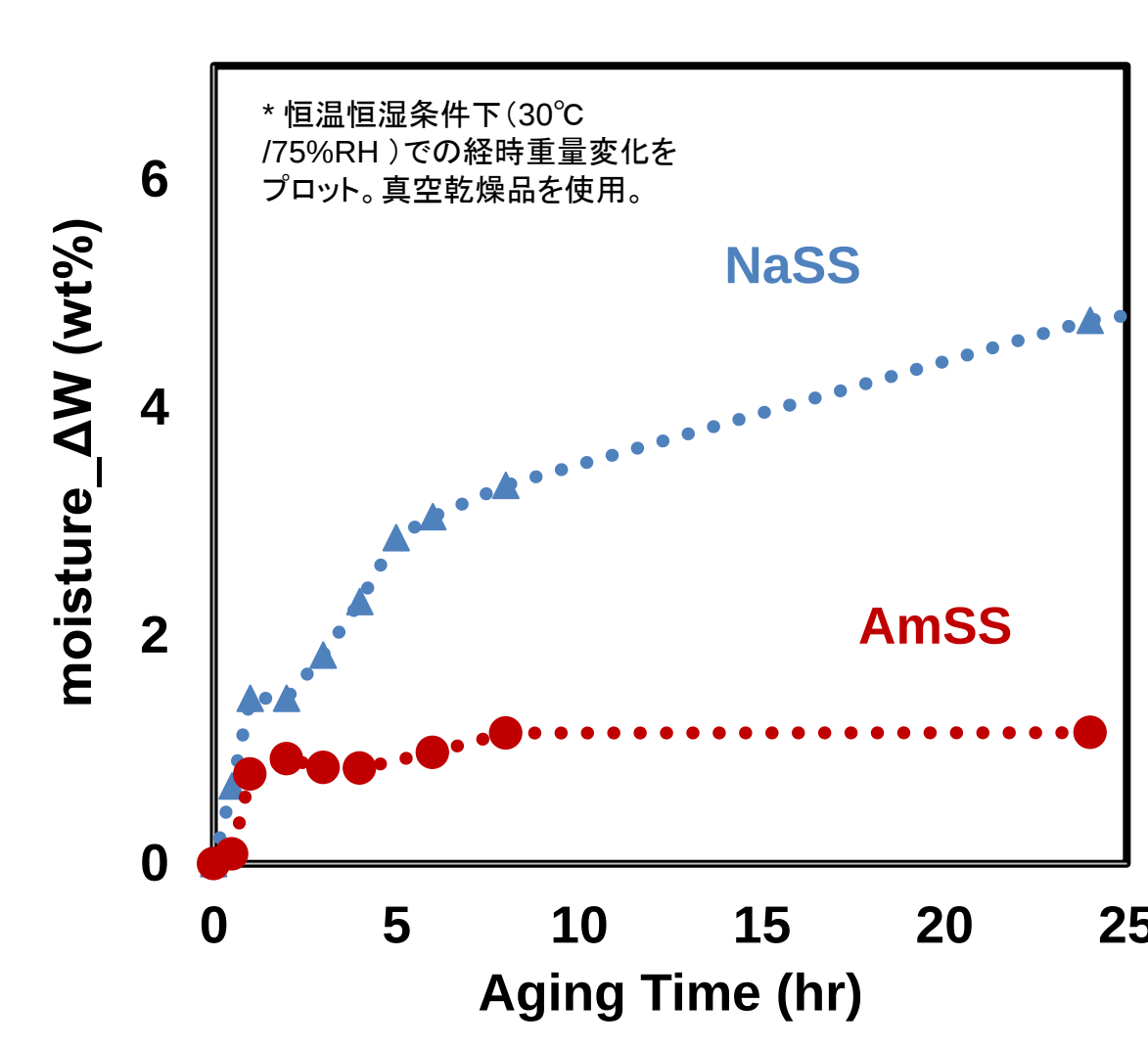


Fig.4. Moisture absorption test *

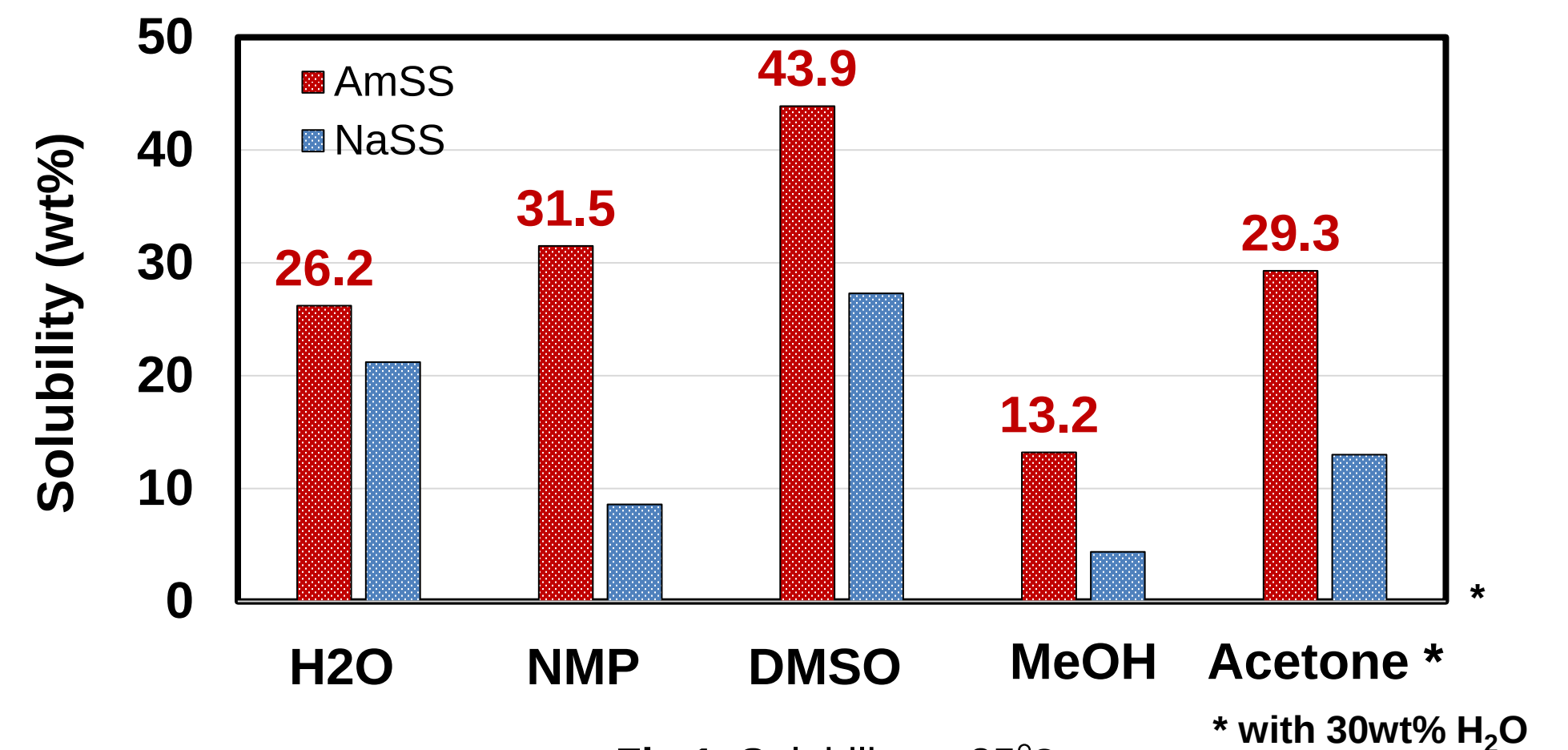


Fig.1. Solubility at 25°C * with 30wt% H₂O

3. Solution properties

(1) 溶解度と塩基添加効果

✔ 塩基添加により水溶液の溶解度が向上

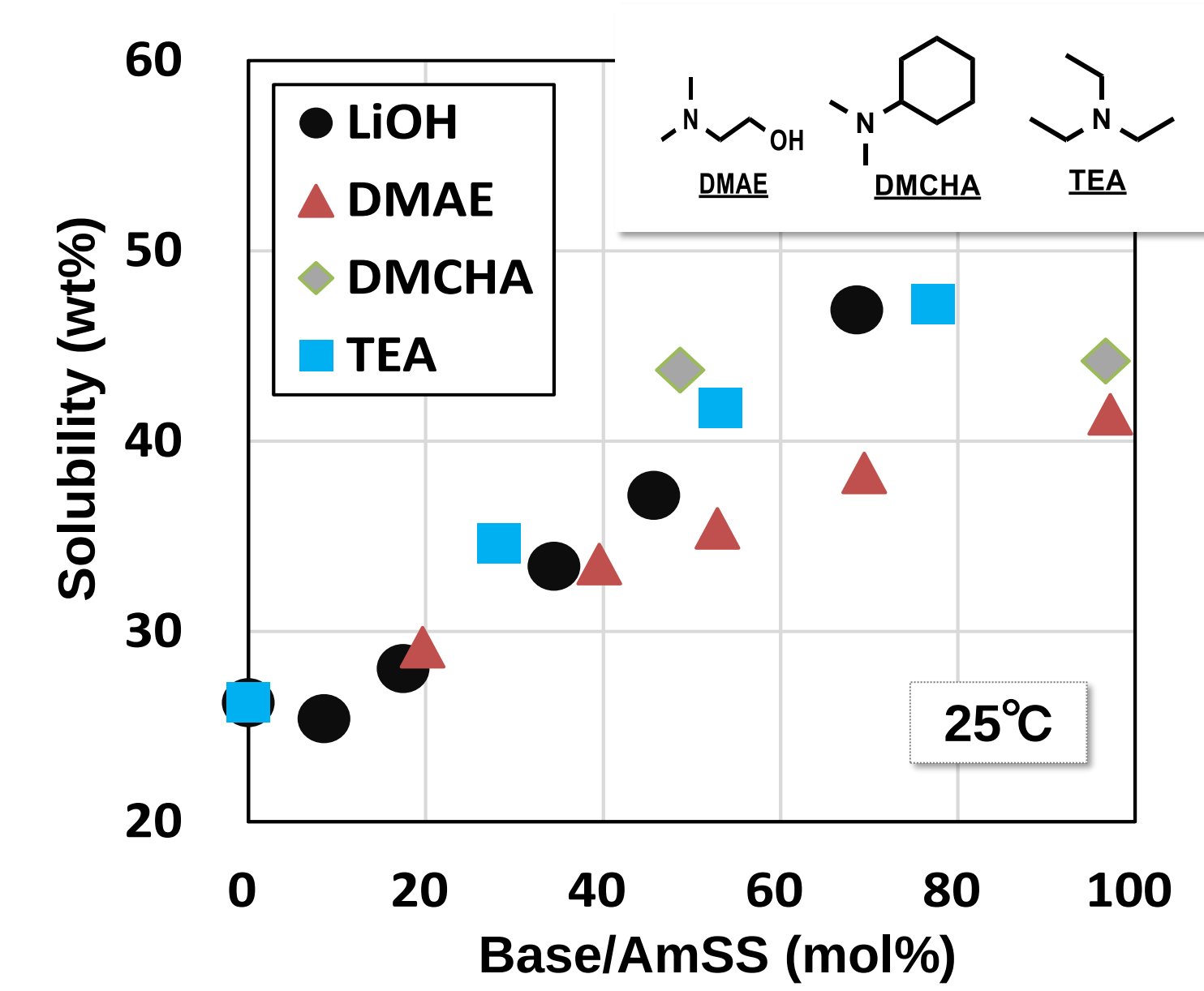


Fig.5. Solubility in water (Effect of adding base)

(2-1) 安定性 - 水溶液 -

- ✖ 短時間で自然重合が進行(NaSS比)
- ✔ 塩基添加(高pH化)で重合抑制可能

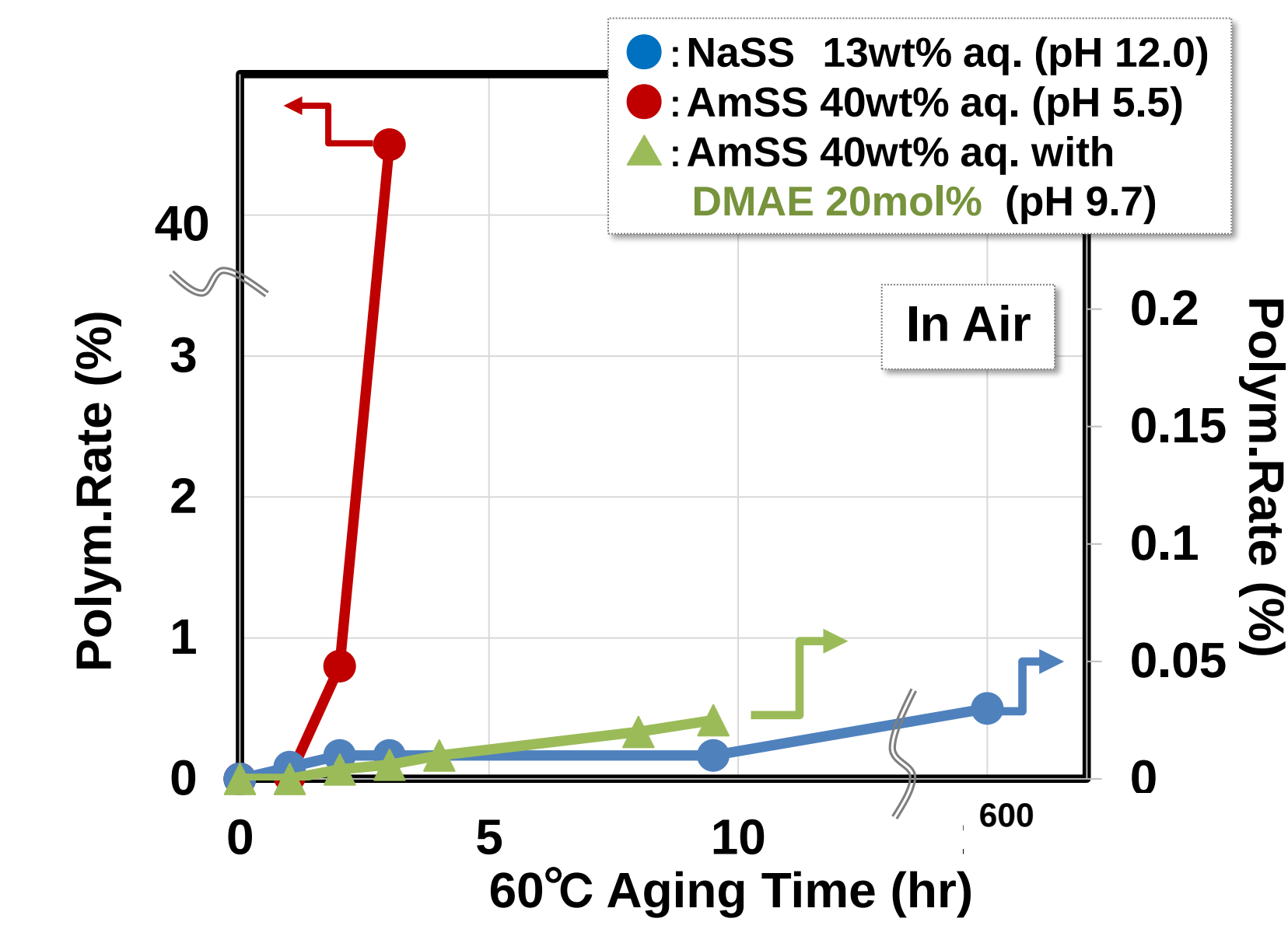


Fig.6-1. Aging time of NaSS/ AmSS aq. and polym.rate

(2-2) 安定性 - NMP溶液 -

- ✖ 水溶液と同等に自然重合が進行
- ✔ 塩基添加による重合抑制効果を確認

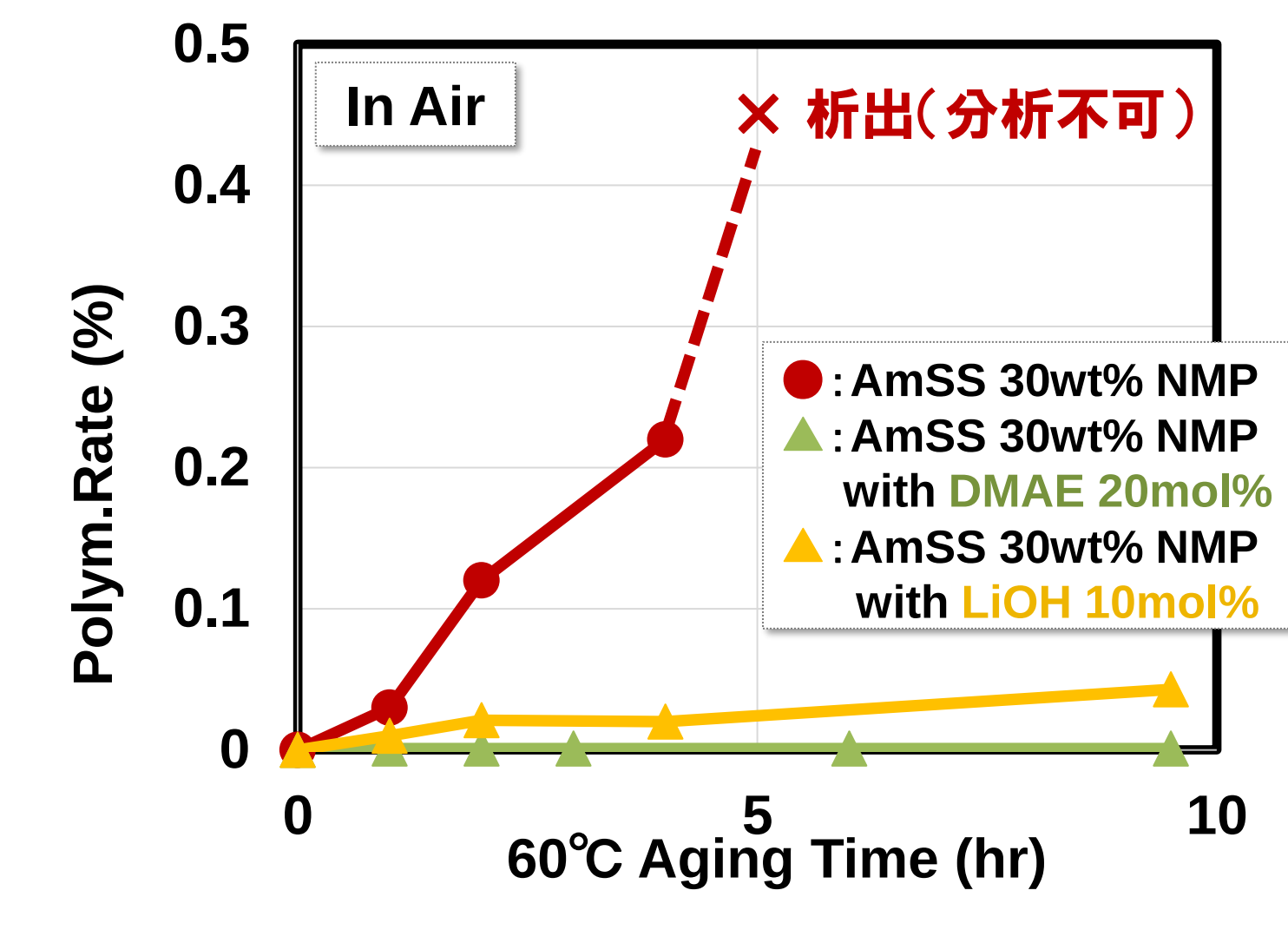


Fig.6-2. Aging time of AmSS NMP solution and polym.rate

○Br塩又は水による安定化効果

- ✔ 水又はBr塩の添加により自然重合が遅延→Brのラジカル重合阻害効果¹⁾と考察

¹ A.Matsumoto et al., *Polymer Journal*, 2023, 55, 1057-1066.

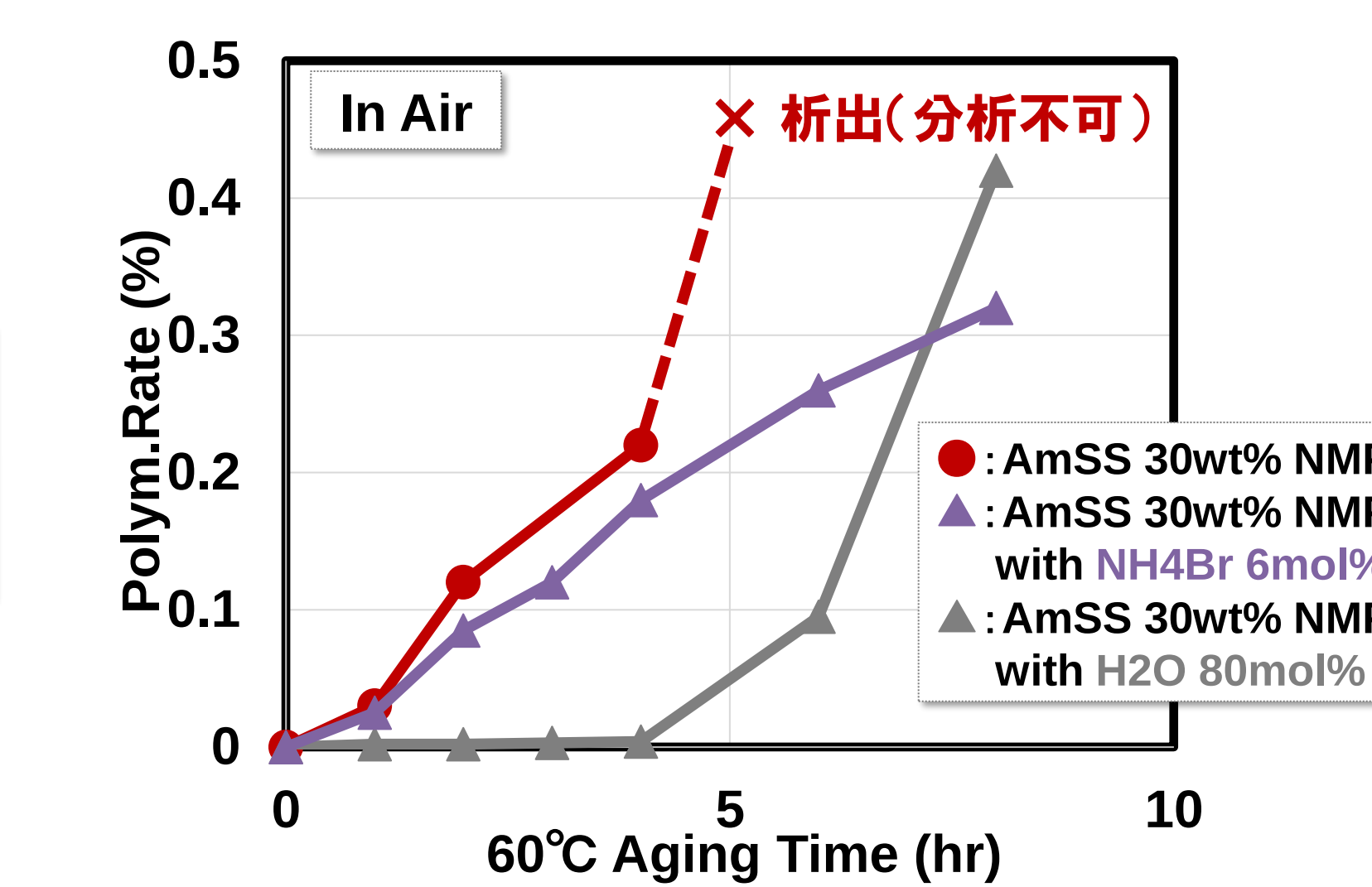


Fig.6-3. Effect of adding Br or H₂O (AmSS NMP sol.)

4. Polymerization

(1) 溶液重合_単独/水溶液中

✔ 重合速度が速い(NaSS比)

◆実験と結果

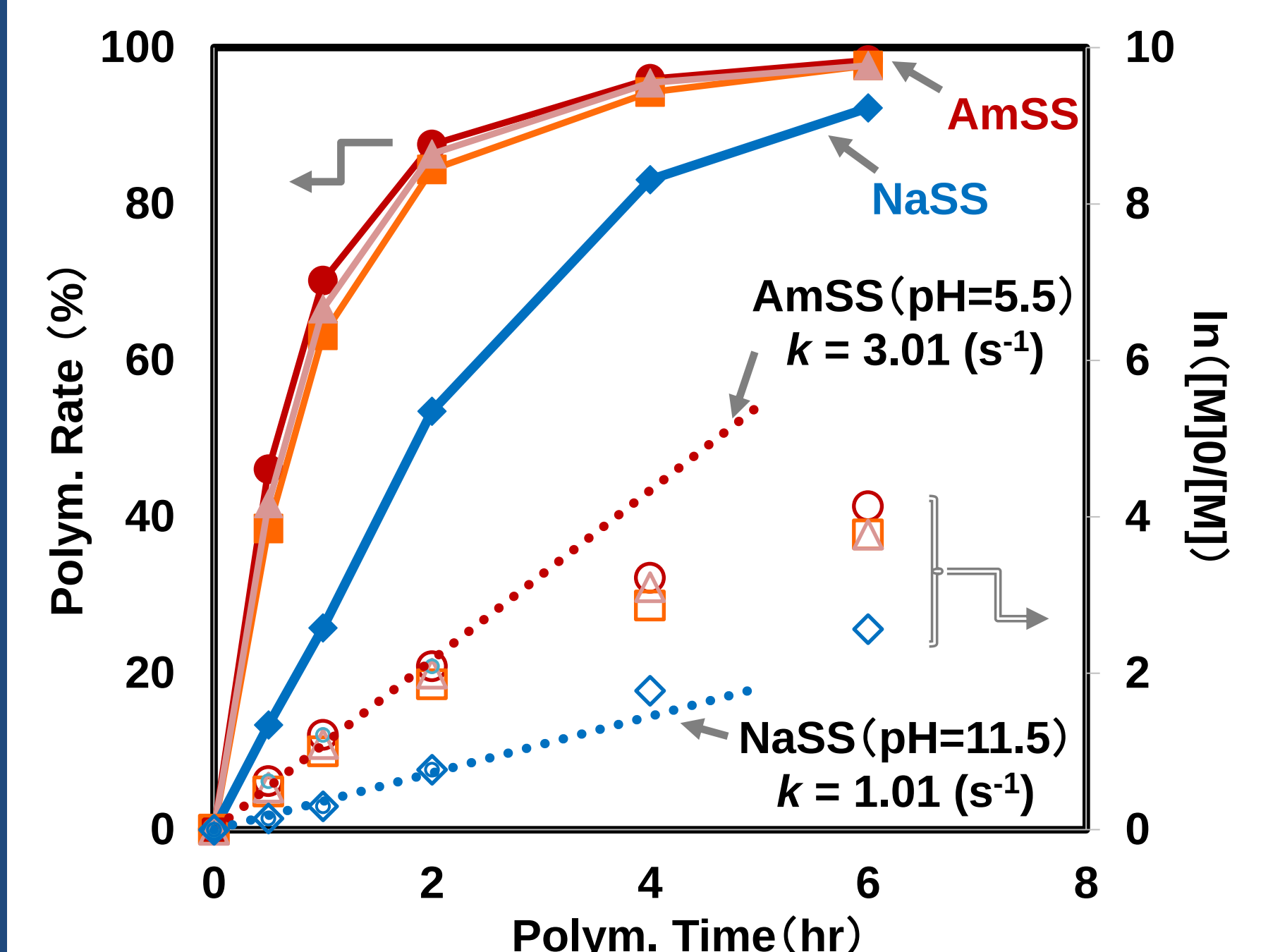
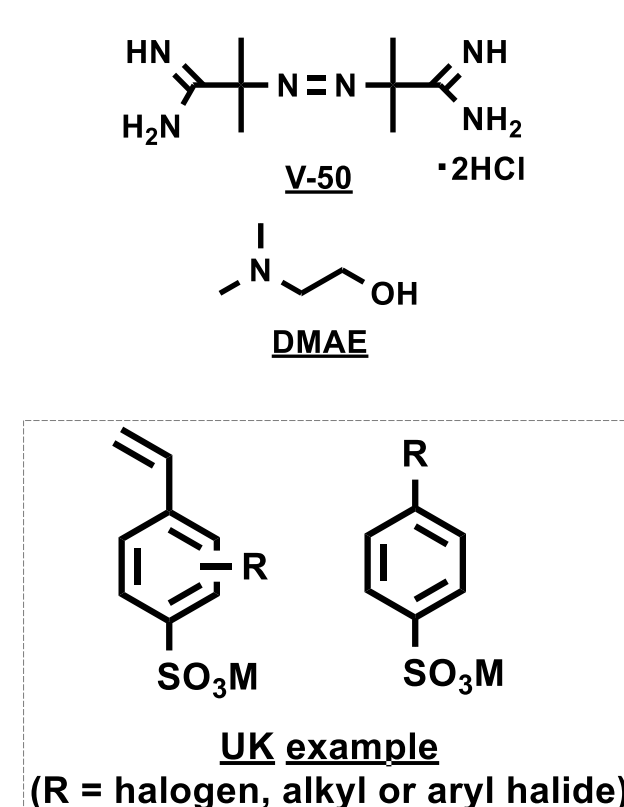


Fig.7. Time-conversion relationship for the radical polymerizations of NaSS and AmSS in aq. solution.(For the plots of closed and open symbols indicate the results for the conversion and first-order plots.)

<Recepe>

- Polymerization in one pod at a time
- Monomer : 10wt%
- Initiator V-50 : 0.15mol%
- Solvent : Water
- Additives : None or NaOH or DMAE
- Temp. : 75°C



²⁾ J.C.Salamone, *Polymer Letters Edition*, 1971, 15, 487-491.
³⁾ 林ら, 東洋曹達研究報告, 1983, 27, 82-86.

◆考察 ... 下記考察/検討中

①pHの影響

- スチレンスルホン酸塩の自然重合性²⁾
- 重合活性末端およびモノマーのイオン化度の変化³⁾

②微量不純物の影響

- Brによるラジカル重合阻害効果¹⁾
- 有機不純物(UK)による開始剤の失活等

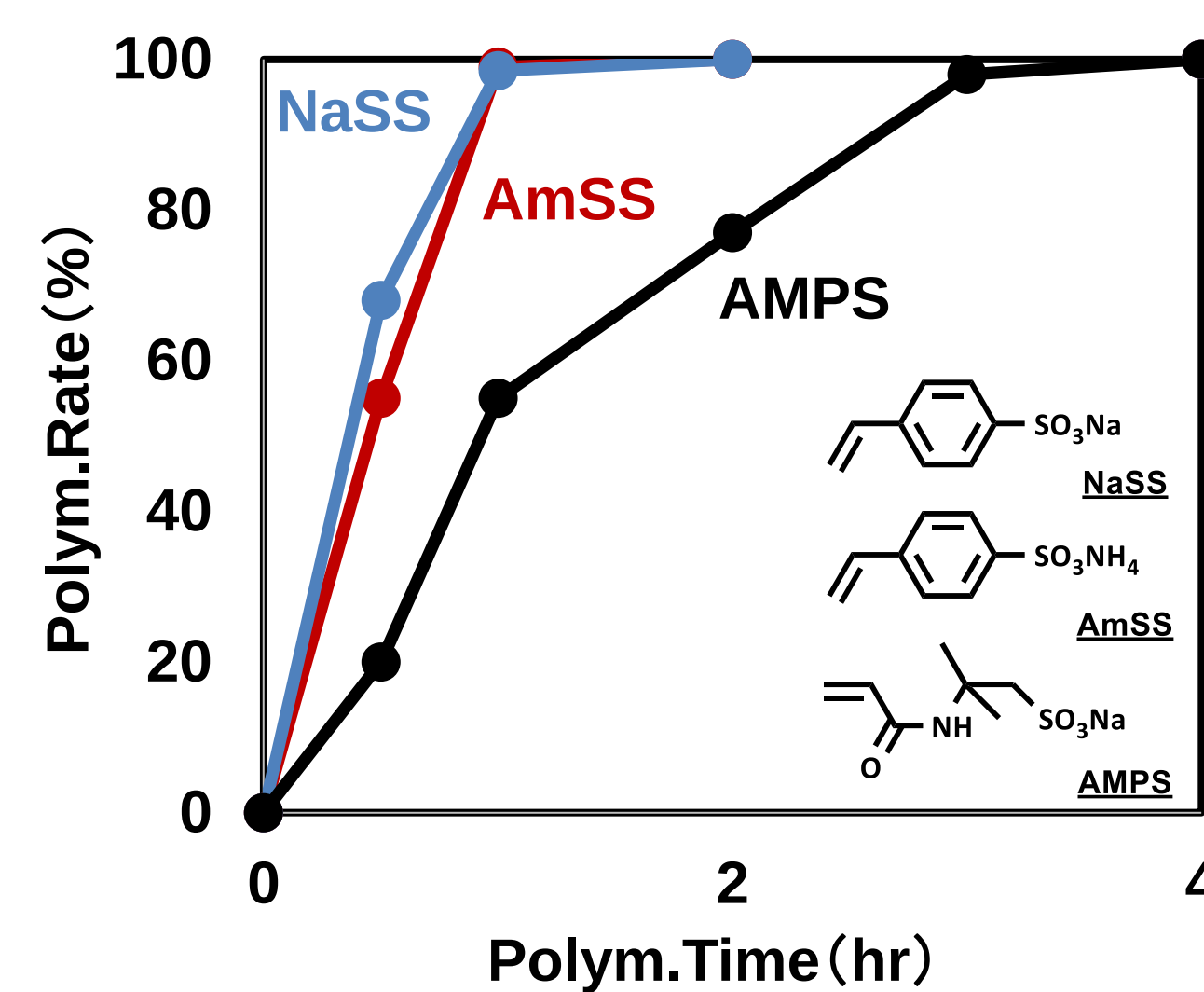


Fig.9. Time vs overall conversion by the solid content

- <Recepe> ○Polymerization in one pod at a time
- St content : 33wt%
 - DBS-NH₄ : 0.02mol% (1.1mM)
 - APS : 0.1mol%
 - Temp. : 65°C

(2) 乳化重合

✔ NaSS同等の反応性

◆結果と考察

- ✔ 高品質なスチレンエマルションを取得可能
- 高い反応性、適度な表面張力、低凝集物(⇔ AMPSは共役系モノマーと相性Δ)
- 粒子表面のスルホ基による静電反発が安定化に寄与

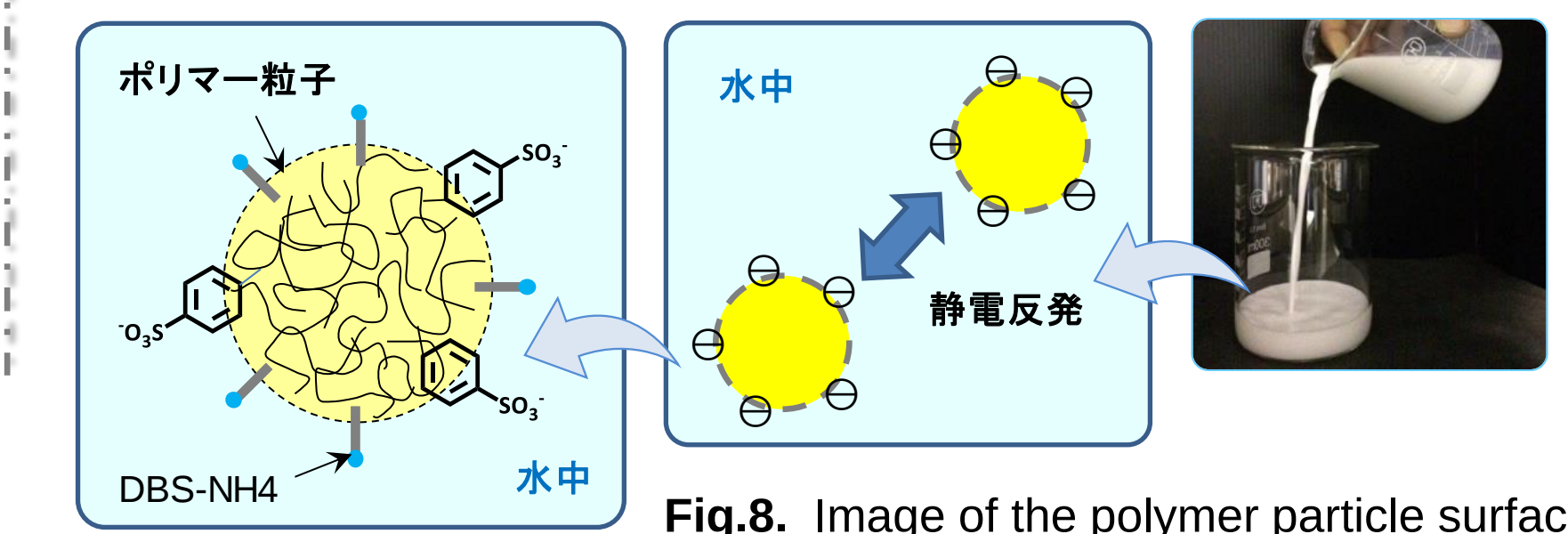


Fig.8. Image of the polymer particle surface

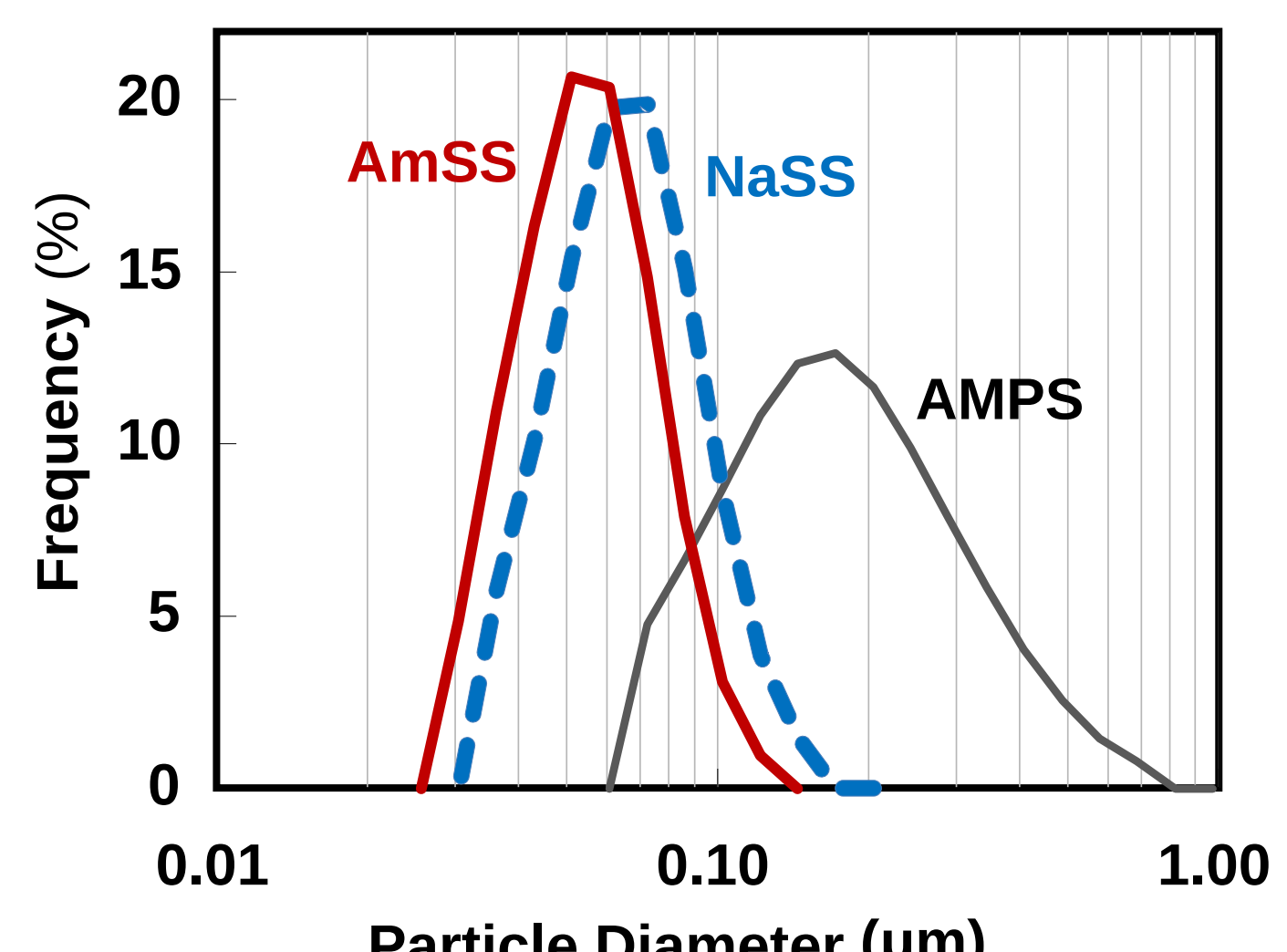


Fig.10. Particle size distribution measured by DSL

5. Application

◇ 耐水性を改良した水性塗料/接着剤

- ✖ エマルション塗膜の欠点: 乳化剤による耐水性の悪化
- ✔ AmSS使用: 吸水成分(Na塩他)を低減可能
- 吸水を抑制 = 外観が改良

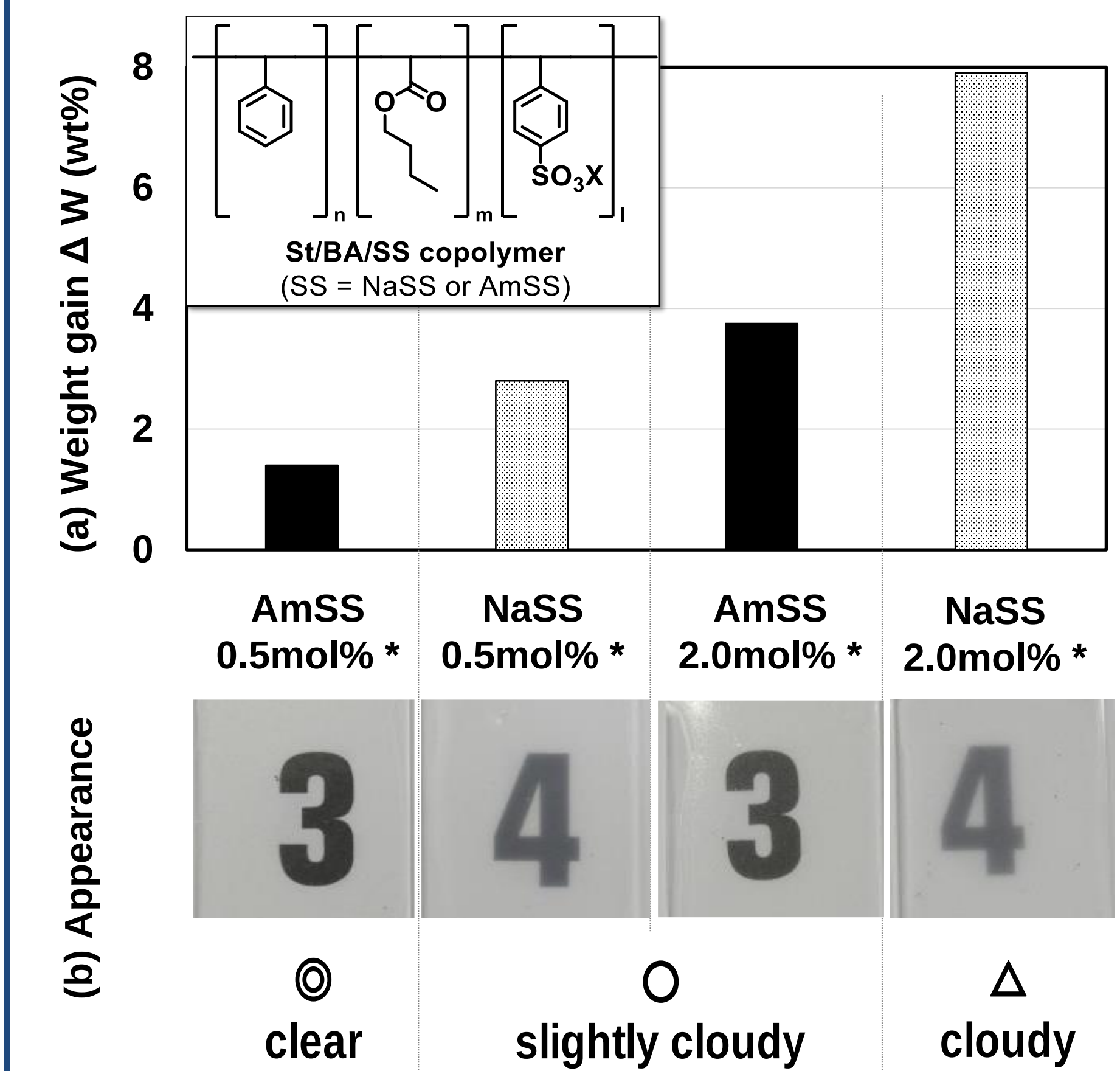


Fig.11. Water immersion test results for St/BA/SS copolymer film ((a) graph: weight change after immersion, (b) photo: appearance comparison after immersion) * SS content in copolymer

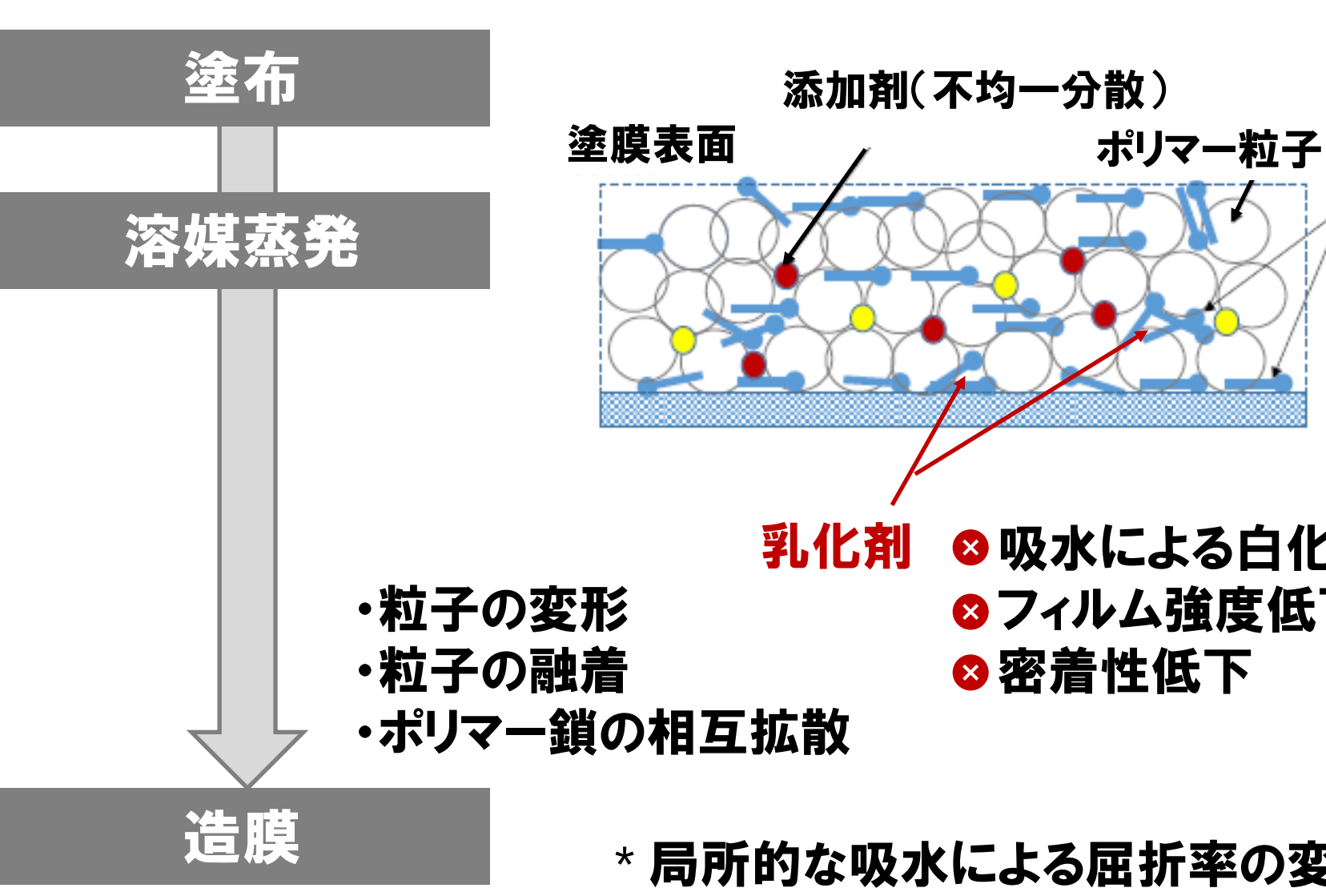
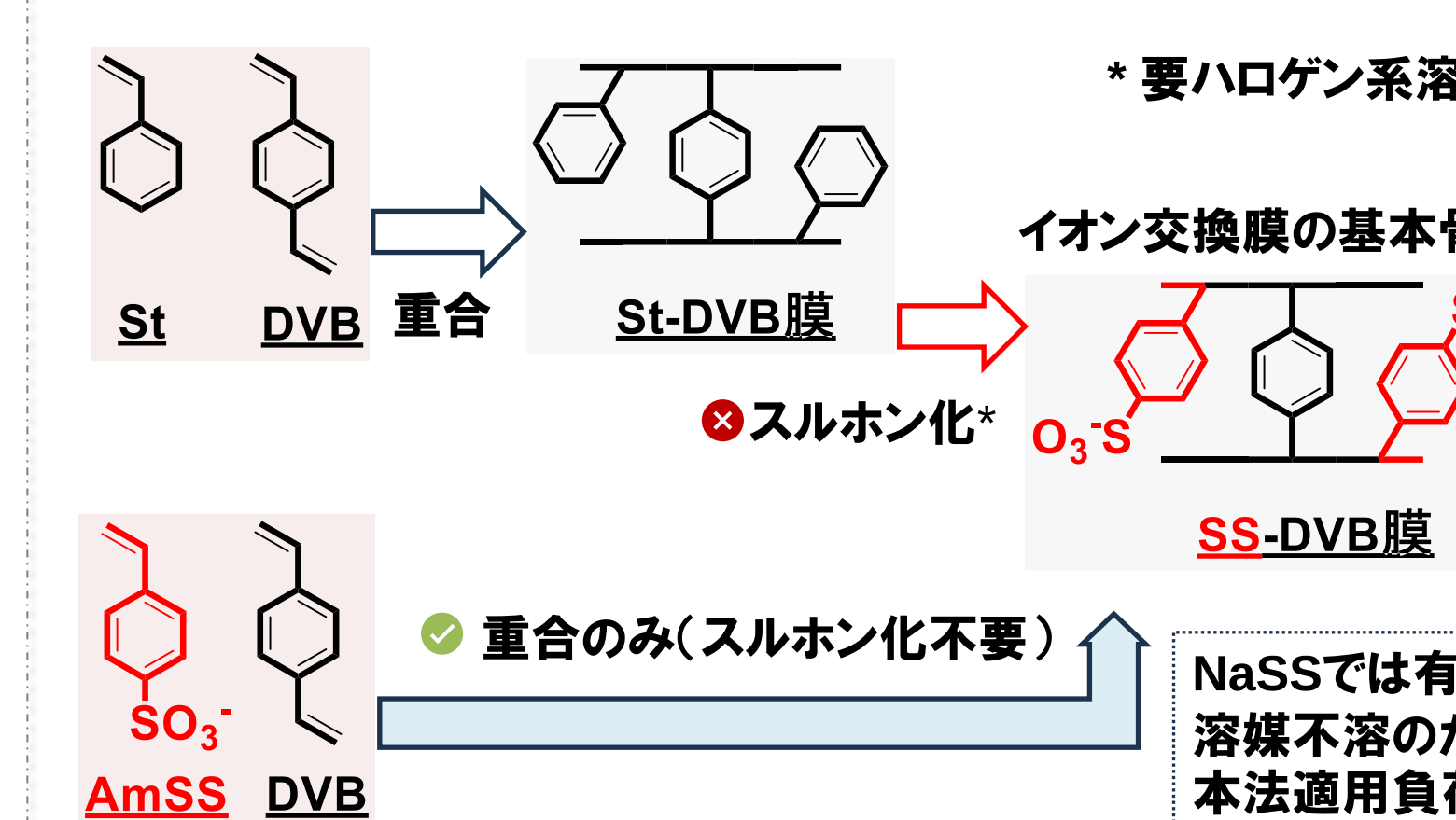


Fig.12. Image and disadvantages of emulsion coating formation

◇ イオン交換膜

- ✔ 従来製法で必須のスルホン化工程(環境負荷大*)が不要



6. Conclusion

- AmSSはNaSSと類似の物性を有しつつも、①アルカリ金属含有量、②有機溶媒への溶解性、③ラジカル重合反応速度の観点で、特異な性質を有するモノマーであることを見出した。
- 重合挙動・溶液安定性に関しては、より学術的な検討と考察による解明が期待される。
- AmSSの特性を生かした用途として、電子材料、イオン交換膜、耐水性を改良した水性塗料などへの展開が進行している。今後のさらなる用途拡大が期待される。