時分割 XAFS 法による硫黄架橋配合ゴムの架橋反応解析

福 森 健 三

Time-resolved XAFS Study on Crosslinking Reaction of Sulfur-based Rubber Compounds

Kenzo FUKUMORI (Toyota Central Research and Developments Laboratories, Inc., 41-1, Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192, Japan)

Crosslinking reaction of sulfur-based rubber compounds with sulfur, accelerators and zinc oxide (ZnO) as crosslinking agents was studied by a time-resolved X-ray adsorption fine structure (XAFS) method. The Zn K-edge XANES (X-ray absorption near-edge structure) spectra obtained during the process were properly decomposed into two components, assigned to ZnO and zinc sulfide (ZnS). The $[ZnO]/[Zn]$ ratio was found to decrease with the increased amounts of sulfur and accelerators, or by the addition of surface active-carbon black. It was confirmed that the decreasing behavior of the amount of ZnO gives a good indicator of the crosslinking reaction by changing of ZnO into ZnS through the chemical reactions with sulfur-containing reagents.

Key Words : Sulfur, Zinc Oxide, Zinc Sulfide, Crosslinking Reaction, K-edge X-ray Absorption Near-edge Structure, Carbon Black

1. は じ め に

ゴム分子間を結ぶ架橋点の導入により三次元的な網目構造を形成させる架橋反応過程は、ゴムの大きな特長であるゴム弾性を発現する上で不可欠である。実用上は、所定の加熱温度での架橋反応の進行に対応した、図1に示すような力学物性(周期的な一定振れ角条件下で発生するトルク)値の変化(架橋曲線)をモニターすることで、適正な架橋反応時間の設定の目安としている¹⁾。また上述の架橋曲線の評価以外で架橋反応を動的に追跡する手法(in-situ測定)として、接着剤(熱硬化性樹脂)や高分子ゲルの架橋反応の各種モニタリング方法^{2, 3)}と同様に、ゴムの架橋過程における各種物性測定(例えば、電気特性^{4, 5)}、熱特性⁶⁾、超音波特性⁷⁾、NMR緩和特性⁸⁾)や発生ガスの化学分析(連続測定)⁹⁾、小角X線散乱法による構造解析(時分割測定)¹⁰⁾、などの応用が検討されている。しかしながら、架橋反応をより直接的に、かつ反応の進行(反応速度)を定量的に見積もる手法は未だ確立されていない。一方、近年の高分子材料(ゴム、樹脂)を含めた材料科学分野において、大型放射光施設の高輝度X線を利用した精密な結晶構造解析、さらに外部刺激による構造変化のその場観察(時分割測定)が活発に行われている。それらの取り組み

図1 架橋反応過程での力学物性(トルク)値の変化: 模式図

福森 健三; (株)豊田中央研究所 有機材料研究室(〒480-1192 愛知県長久手市横道41-1) 主席研究員。1979年 京都大学大学院修士課程修了(高分子化学専攻)。同年(株)豊田中央研究所に入社。現在に至る。工学博士(東京大学)。愛知工業大学連携大学院 客員教授。専門は、エラストマー材料物性、ポリマーブレンド・アロイ、など。日本ゴム協会東海支部常任幹事、e-Journal of Soft Materials 編集委員。

の中で、着目元素の X 線吸収スペクトルに基づき、その価数や配位構造、また局所構造（中心原子まわりの微細構造：周辺原子数、種類、原子間距離など）に関する原子スケールの構造情報が得られる手法として、X 線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure: XAFS）法が重要な位置を占めている。XAFS 法は、原理的に試料の状態（気体～液体～固体、結晶～非晶、バルク～薄膜～粉末、生体材料など）に依存せず、幅広い測定が可能である。

本稿では、筆者らの放射光-XAFS 法を用いたゴムの硫黄架橋反応解析に関する最近の研究内容¹¹⁻¹⁴⁾ について紹介する。ここでは、ゴムの硫黄架橋配合における必須成分である酸化亜鉛（ZnO）に着目し、架橋反応の進行において、ZnO と加硫（架橋）促進剤や硫黄（S）との反応により硫化亜鉛（ZnS）が生成する過程が律速となるという仮定のもと、ZnO → ZnS の変化について、Zn を対象元素とする XAFS スペクトルの変化から追跡することで、硫黄架橋配合ゴムの架橋反応速度の評価を可能とした。以下に、その詳細について解説する。

2. XAFS 法のゴムの架橋反応解析への応用

2.1 XAFS 法とは

XAFS 測定では、対象元素に応じて、X 線の照射エネルギーを特定の範囲で低エネルギー側から変化させていくと、図 2 の模式図に示すように、X 線が原子核周りで最も内側にある K 殻（1s 軌道）にある電子と衝突してエネルギーを失うこと（非占有軌道への励起に相当）で X 線の吸収が急激になる吸収端が観測される。この吸収端から約 50 eV の高エネルギー側の比較的大きな X 線吸収がある領域のスペクトルは、X 線吸収端近傍構造（X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES）と呼ばれ、得られるスペクトルの構造には、着目元素の価数、配位構造等に関する詳細な情報が含まれている。つぎに鋭いピークをもつ吸収端から少し離れた高エネルギー側（50～1000 eV 程度）における X 線吸収領域のスペクトルは、広域 X 線吸

図2 XAFS測定におけるXANES領域とEXAFS領域

収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS）と呼ばれ、X 線吸収原子と近接原子との相互作用が反映された振動構造に相当する。そのスペクトル構造の解析により、局所的な構造情報（周りの原子の種類や数、原子間距離等）に関する情報が得られる。そして一般に、XANES と EXAFS を合わせて XAFS（X 線吸収微細構造）と呼ばれている。ここでの硫黄架橋配合ゴムの架橋反応過程の解析では、物質（化合物）そのものの化学構造変化を捉える目的であるため、上述の XAFS 法の中で、吸収端近傍の XANES スペクトルの測定が有効である。

ゴム材料への XAFS 法（XANES スペクトル測定）の応用は、軽元素（Li, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, など）の K-吸収端エネルギーに相当する軟 X 線領域（50～4 keV 程度の範囲）を利用し、硫黄架橋配合ゴムにおける架橋結合中の硫黄（S）原子（K 吸収端エネルギー：2472 eV）を対象とすることで、架橋構造に対するゴムと CB 粒子との相互作用¹⁵⁾、架橋促進剤¹⁶⁾、劣化^{17, 18)}、プレス成形時間¹⁹⁾ 等の各種影響を明らかにする静的な構造解析が主体である。

2.2 ZnO を配合した系の硫黄架橋反応と Zn の K 吸収端 XANES スペクトルとの関連性

硫黄と硫黄を含む架橋促進剤（チアゾール系、チウラム系など）および ZnO を配合したゴムの架橋反応過程について、律速となる ZnO が大きく関与する基本反応として、以下の反応スキーム（1）に着目した^{1, 20-22)}。なお、この反応の進行の途中段階では、架橋促進剤に Zn²⁺ イオンが配位した反応中間体の生成が考えられる。

ここでの対象元素である Zn の K 吸収端のエネルギーは 9660.8 eV であるため、その XAFS 測定には、硬 X 線領域（4 keV 以上）の X 線を利用する。図 3 に示す ZnO と ZnS の Zn-K 吸収端 XANES スペクトルを比較すると、両者の形が大きく異なることがわかる。したがって、上述の反応

図3 ZnO および ZnS の Zn-K 吸収端の XANES スペクトル

スキームが成り立つ場合、その反応過程における両 Zn 化合物のスペクトルを明確に区別することが可能である。

2.3 放射光を利用した時分割 XAFS 測定と Zn を含む硫黄架橋反応解析への応用

実験室規模の X 線源に比べて約 1 億倍の高輝度 X 線を利用できる放射光施設で実験を行う大きなメリットとして、広い実験室空間を活用した、各種試験機器の併用による実使用環境に近い外部負荷条件の設定、また実使用環境下で生じる様々な化学反応過程での構造変化のその場観察（時分割測定による動的解析）が可能となる点が挙げられる。筆者らが主に利用している大型放射光施設の SPring-8（兵庫県作用郡）内の BL-33XU（豊田ビームライン）²³⁾ は、二次電池、燃料電池、排ガス浄化触媒などの自動車関連材料を対象に、XAFS 測定による実動作環境（例えば、排ガス環境を模擬した混合ガス雰囲気や温度・電位・ガス雰囲気といった電池内の電気化学環境）に近い条件下での化学反応の動的解析を可能とするシステム設計と高速スキャン測定に適した分光器設計が行われている。2 台のコンパクト分光器（Si (111) 面用と Si (220) 面用）が配置されており、それぞれ 4.0～28.2 keV、6.6～46.0 keV のエネルギー範囲にある X 線（硬 X 線領域）を利用できる。測定装置の時間分解能は、3 種類の XAFS スキャンモードから適切なものを選定することにより、10 ms～s～min オーダーの範囲を設定できる。

硫黄架橋配合ゴムを対象とする時分割 XAFS 測定は、図 4 に示すように、リング状ヒータ部に両面をアルミ箔（厚さ：20 μm ）で挟まれた未架橋の円盤状ゴム試料（120 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 30 s の条件で圧縮成形により作製、直径：20 mm、厚さ：約 100 μm ）を設置し、50 $^{\circ}\text{C}$ の初期設定温度から架橋反応温度（160 $^{\circ}\text{C}$ ）まで昇温させて（所要時間：約 150 s）、160 $^{\circ}\text{C}$ に到達した時点を時分割 XAFS 測定の開

図4 時分割 XAFS 測定における試料部（リングヒータ加熱）

始とした。時分割 XAFS 測定におけるデータ取り込みは、架橋反応完了時間が約 30 min のゴムを対象としたため、比較的遅い 4 s 間隔に設定した。

(a) 水素化 NBR 系への応用^{11, 12)}

図 5 は、硫黄架橋水素化 NBR（HNBR）（日本ゼオン製 Zetpol2020, AN 量：36.2%, 水素化率：90%）の純ゴム配合（ZnO, ステアリン酸, 硫黄, 架橋促進剤：ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド（DM）およびテトラメチルチウラムモノスルフィド（TS））系について、160 $^{\circ}\text{C}$ （架橋温度）での加熱時の Zn-K 吸収端 XANES スペクトルの時間変化（0～20 min）を示す。全てのスペクトルは ZnO スペクトルと ZnS スペクトルの和（線形結合）として解析でき、またそれらの強度が一つの点で交わる等吸収点が複数存在していることより、ここでの Zn-K 吸収端 XANES スペクトルの時間変化は、反応スキーム（1）における ZnO から ZnS への変化を捉えているといえる。なお、未架橋ゴム配合物、あるいは架橋反応の初期段階において、ゴムへの各種配合剤の混練時に ZnO とステアリン酸が反応し生成したステアリン酸亜鉛（融点：140 $^{\circ}\text{C}$ ）の存在が確認される場合²⁴⁾ があるが、ここでのアルミ箔で両面を挟んだ厚み 100 μm の試料に対する 160 $^{\circ}\text{C}$ の加熱条件では、その存在は確認されなかった。つぎに硫黄架橋 HNBR の純ゴム配合とカーボンブラック（CB）配合（HAF カーボン 10 phr 充填）について、架橋温度に相当する 160 $^{\circ}\text{C}$ 加熱条件での Zn-K 吸収端 XANES スペクトル変化に基づく ZnO の残存率の時間変化（0～60 min）の解析として、Log（対数）[ZnO 残存率] vs. 時間プロットを図 6（a）、（b）にそれぞれ示す。ここで、ZnO の減少率は、ZnO の XANES スペクトルのピークに対応した 9675.2 eV における吸収強度変化より算出した。両配合系のプロットは、適正な架橋時間（30 min）までそれぞれ直線関係を示し、これは、ZnO $\rightarrow$ ZnS の変化に伴う ZnO 残存率の減少挙動が指数減衰関数形、すなわち一次反応として表されることを示唆する。そこで、これらのプロットの傾きより求まる

図5 水素化 NBR の硫黄架橋反応過程にて、4 秒毎に得られた Zn-K 吸収端 XANES スペクトルの重ね合わせ（0 分から 20 分経過まで）

図6 架橋反応過程における (a) 純ゴム配合系および (b) CB配合 (HAF10 phr) 系 HNBR の ZnO 残存率の時間変化: Log [ZnO 残存率] vs. 加熱時間プロット (図中の直線は最小二乗法に基づく回帰直線)

ZnOの減少速度定数を架橋反応速度定数として扱うことにした。図6 (a), (b) の比較により, CB配合系の反応速度定数値は, 純ゴム配合系の2倍以上となることがわかる。一方, 架橋時間 (30 min) 以降の領域における両配合系のプロットは直線性から外れる傾向が見られたが, その挙動に違い (純ゴム配合→二次反応, CB配合→零次反応にそれぞれ向う) が生じている理由は未だ明確になっていない。ここで, 架橋時間までの両配合系の反応速度の差は, 後者でのCB粒子周辺での不均一な架橋構造形成との関連性が考えられる。図7 (a), (b) に, 純ゴム (基準) 配合系とCB (HAFカーボン10 phr充填) 配合系について, 走査プローブ顕微鏡 (SPM) の力学物性測定モードで得られた弾性率像と粘着力像をそれぞれ示す。純ゴム配合系では, 配合剤が分散した領域以外のゴムマトリックス部 (弾性率像で暗く見える部分) の弾性率は低く, かつ粘着力は高いこと, また力学物性の不均一性が観察されない

図7 SPMの力学物性測定モードで得られた架橋HNBRの弾性率像と吸着力像

ことが確認された。一方CB配合系では, CB粒子周りに, CB粒子から離れたゴム領域に比べて弾性率が高く, かつ粘着力が低いゴム領域の存在が確認できた。この領域は, ゴムマトリックス中における架橋密度が高い領域, あるいは分子運動が拘束された領域 (拘束層) に相当するものと考えられる。またCB配合系の軟X線顕微鏡観察 (元素マッピング) により, 硫黄S原子がZnO周辺だけでなく, CB粒子周りに局在化する傾向が観察されている¹²⁾。したがって, 時分割XAFS測定にてCB粒子の存在下でZnOの減少速度が増加する傾向について, 各種解析結果を総合的に解釈して, CB粒子周りでの架橋反応の促進に伴い, 系の架橋密度が上昇するものと推定した。

(b) EPDM系への応用^{13, 14)}

表1に示す基準配合組成をベースに, EPDM (JSR製EP22, 5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) 量: 36.2%) をベースに, ZnO (5 phr) とステアリン酸 (1 phr) を一定量とし, 架橋剤成分 (硫黄, 架橋促進剤: テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD) および2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT)) を変量した4種類の純ゴム配合系, また各配合成分の役割を比較するため, 一

表1 硫黄架橋EPDM (純ゴム) 系の基準配合

配合	基準:PS
JSR EP22	100 phr
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
硫黄S	1.5
促進剤TMTD	1
促進剤MBT	0.5

架橋剤の変量: 1/2倍、2倍、3倍

phr: ゴム100に対する重量部
(架橋温度: 160°C)

部の成分を抜いた配合系をそれぞれ調製した。架橋剤量を変量した4種類の純ゴム配合系（架橋剤量：1/2倍，基準，2倍，3倍）について，160℃（架橋温度）の加熱条件における時分割XAFS測定で得られたZn-K吸収端XANESスペクトルをもとに，図8に示すLn（自然対数）[ZnO残存率] vs. 加熱時間プロットを行い，それらの傾きより架橋反応速度定数 k （基準量配合系に対する相対値）をそれぞれ求めた。これらの評価により，架橋剤量の増加（減少）に伴い， k 値の増加（減少）が生じることが確認できた。

つぎに架橋剤が基準量である純ゴム配合をベースに，配合成分の一部を除いた配合（ステアリン酸なし，硫黄配合なし，架橋促進剤配合なし）系と架橋剤の代わりにZnSを配合した系をそれぞれ調製し，図9に示すように，系の架橋反応性（架橋反応速度 k ）への影響を調べた。ステアリン酸配合なしの場合は， k 値への影響はほとんどなく，一方硫黄配合なし，あるいは架橋促進剤配合なしの場合には k 値が大きく減少し，特に架橋促進剤配合なしの影響が顕著（ k 値：基準配合の1/6以下）となった。なお，本来は架橋反応の進行に伴い生成するZnSを架橋剤の代わりに

配合した系では，架橋反応には関与しないことに対応して，ZnO量の変化は見られなかった。図10に上述の配合成分の一部を除いた各配合系の架橋曲線を示したが，架橋反応性に関して，時分割XAFS測定で評価される k 値の変化と定性的によく一致している。すなわち，時分割XAFS測定で評価される架橋反応性の低下に及ぼす影響の大きさは，架橋促進剤>硫黄>ステアリン酸の関係にあった。なお，ZnO配合なしの系は基準配合からの架橋曲線の変化（架橋反応性低下）が大きいが，Zn原子を含まないため，ここでのXAFS測定の対象外である。

EPDMの各種配合系について，図11に架橋反応がほぼ完了に近い加熱時間20 min経過時点における時分割XAFS測定で求めたZnO残存率と架橋曲線-トルク値との関係を示す。両者の間にはよい相関関係が成り立ち，これは架橋反応の進行を反映したZnO残存率の変化は従来の

図8 架橋剤を変量した純ゴム配合系EPDMのZnO残存率の時間変化：Ln [ZnO残存率] vs. 加熱時間プロット（図中の直線は最小二乗法に基づく回帰直線）

図9 配合成分の一部を除いた純ゴム配合系EPDMのZnO残存率の時間変化：Ln [ZnO残存率] vs. 加熱時間プロット（図中の直線は最小二乗法に基づく回帰直線）

図10 配合成分の一部を除いた純ゴム配合系EPDMの架橋曲線（トルク値の時間変化）

図11 配合成分を調整した各種純ゴム配合系EPDMの架橋反応過程（20min経過時点）におけるZnO残存率と架橋曲線トルク値の関係：○は架橋剤変量，●は配合剤調整（特定成分の有無）に相当

架橋曲線と密接に関わっていることを示唆する。つぎに架橋時間 (30 min) 以降における ZnO 残存率の減少挙動に関しては、図 6 に示した HNBR 系のプロットに見られたように、純ゴム配合系と CB 配合系との比較において、両系は異なった傾向にあり、すなわち架橋反応とは別の要因の影響が現れていることが推定される。例えば、単純な熱履歴の影響が主体の場合、予めゴムに対する熱履歴とそれによる ZnO の減少挙動の関係が十分把握できているという前提のもと、実使用後のゴムについて初期 (未劣化) に対する ZnO 残存率を調べることで、熱履歴の大きさ、そして残存寿命を見積もることが可能になることが考えられる。そのような観点から、各種熱酸化試料について XAFS (Zn-K 吸収端 XANES スペクトル) 測定による詳細な解析²⁵⁾が進められている。

3. お わ り に

各種架橋配合ゴムに対する適正な架橋条件の設定には、通常、架橋反応過程での三次元網目構造形成に伴う架橋曲線 (力学物性) の時間変化を指標とする評価法を利用しているが、架橋ゴム製品のさらなる生産性や品質・信頼性の向上を実現するためには、その過程での化学反応の進行を直接捉えることで、より正確な架橋条件の適正化・設定が可能になるものと考えられる。本稿で紹介した XAFS 法は、他材料に比べて、これまでゴムを含めた高分子材料への応用は比較的少ないが、近年の放射光の高輝度 X 線を用いた測定が身近になったことにより、高分子材料の微細構造や、その化学的变化を理解する上で極めて有効な解析手法として位置づけられる。今後の XAFS 法のゴム材料への積極的な応用により、多くの有用な情報が得られることが期待される。

References

- 1) Coran, A. Y.: in "Science and Technology of Rubber, 2nd. Ed", edited by Mark, J. E. et al., Chap.7, p.339-385, Academic Press, 1994
- 2) Olusanya, A.: "A comparison of techniques for monitoring the cure of adhesives", *NPL Report CMMT(B104)*, Nov., 1996
- 3) Tanaka, H., Fukumori, K., Nishi, T.: *J. Chem. Phys.*, **89**, 3363 (1988)
- 4) Gondo, T., Mitsuoka, Y., Toh, M., Okai, D.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **71**, 281 (1998)
- 5) Bovtun, V., Stark, W., Kelm, J., Porokhonsky, V., Yakimenko, Y.: *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **55**, 16 (2002)
- 6) Ferrero, F.: *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **83**, 373 (2006)
- 7) Jaunich, M., Stark, W.: *Polymer Testing*, **28**, 901 (2009)
- 8) Kahle, S., Nussbaum, W., Hehn, M., Raich, H. P., Wilhelm, M., Blümmler, P.: *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **61**, 92 (2008)
- 9) Yamada, T., Watanabe, K.: *TOYODA GOSEI TECHNICAL REVIEW*, **51**, 14 (2009)
- 10) Fukumori, K., Matsunaga, T., Aoki, Y., Mitsuoka, T., Murase, A., Nakai, K.: *Nippon Gomu Kyokai 25th Elastomer Toronkai Koen Yoshishu*, **C-20**, 2013

- 11) Mitsuoka, T., Aoki, Y., Nonaka, T., Araki, T., Fukumori, K.: *61st Kobunshi Toronkai Yokosyu*, **61**, 3511 (2012)
- 12) Mitsuoka, T., Aoki, Y., Nonaka, T., Araki, T., Fukumori, K.: *16th Kobunshi Bunseki Toronkai Yoshishu*, **II-16**, 2011
- 13) Aoki, Y., Mitsuoka, T., Fukumori, K., Dohmae, K., Nonaka, T.: *3rd Toyota Beamline Kenkyu Happyokai, Proc.*, **2011A7013**, p.17-18, 2012
- 14) Aoki, Y., Mitsuoka, T., Nonaka, T., Araki, T., Fukumori, K.: *Nippon Gomu Kyokai 23th Elastomer Toronkai Koen Yoshishu*, **B-25**, 2011
- 15) Brendebach, B., Modrow, H.: *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **55**, 157 (2002)
- 16) Taweepreda, W., Nu-Mard, R., Pattanasiriwisawa, W., Songsiriritthigun, P.: *J. Physics, Conference Series*, **190**, 012150 (2009)
- 17) Kishimoto, H., Kaneko, F., Shinohara, Y., Handa, M., Amemiya, Y., Tamenori, Y.: *SPring-8 User Experiment Report*, **2010A1722**
- 18) Araki, T., Mitsuoka, T., Aoki, Y., Fukumori, K., Nakanishi, K., Ohta, T.: *Ritsumeikan Univ. SR Center 2011 Seikahokoku*, **R1102**, 2011
- 19) Ikeda, Y., Yasuda, Y., Tohsan, A., Phakkeeree, T.: *Ritsumeikan Univ. SR Center 2012 Seikahokoku*, **R1247**, 2012
- 20) Bukhina, M. F., Morozov, Y. L., van de Ven, P. M., Noordermeer, J. W. M.: *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **56**, 172 (2003)
- 21) Havinga, J.: *Natuurrubber* 42-2nd quarter 2006, p.1
- 22) Horiuchi, S., Dohi, H.: *Langmuir*, **22**, 4607 (2006)
- 23) Nonaka, T.: *1st Toyota Beamline Kenkyu Happyokai, Proc.*, p.7-p.10, 2010
- 24) Ikeda, Y., Minoda, S., Yokohama, H., Ohashi, T.: *SPring-8 User Experiment Report*, **2010A1778**
- 25) Aoki, Y., Mitsuoka, T., Koga, T., Fukumori, K.: *Nippon Gomu Kyokai Nenjitakai 2013 Koen Yoshishu*, **P-7**, 2013

日本語表記参考文献

- 4) 権藤豊彦, 松岡友貴子, 藤道治, 岡井大三郎, 森哲夫: 日本ゴム協会誌, **71**, 281 (1998)
- 9) 山田隆男, 渡辺健市: 豊田合成技報, **51**, 14 (2009)
- 10) 福森健三, 松永拓郎, 青木良文, 光岡拓哉, 村瀬篤, 中井恭子: 日本ゴム協会第25回エラストマー討論会講演要旨集, **C-20**, 2013
- 11) 光岡拓哉, 青木良文, 野中敬正, 荒木暢, 福森健三: 第61回高分子討論会予稿集, **61**, 3511 (2012)
- 12) 光岡拓哉, 野中敬正, 青木良文, 荒木暢, 福森健三: 第16回高分子分析討論会講演要旨集, **II-16**, 2011
- 13) 青木良文, 光岡拓哉, 福森健三, 堂前和彦, 野中敬正: 第3回豊田ビームライン研究発表会, プロシーディングズ, **2011A7013**, p.17-18, 2012
- 14) 青木良文, 光岡拓哉, 野中敬正, 荒木暢, 福森健三: 日本ゴム協会第23回エラストマー討論会講演要旨集, **B-25**, 2011
- 17) 岸本浩通, 金子房恵, 篠原佑也, 半田昌史, 雨宮慶幸, 為則雄祐: *SPring-8 User Experiment Report*, **2010A1722**
- 18) 荒木暢, 光岡拓哉, 青木良文, 福森健三, 中西康次, 太田俊明: 立命館大学SRセンター2011年度成果報告, **R1102**, 2011
- 19) 池田裕子, 安田和敬, トーサン アチタヤ, ツリーティップ パッキー: 立命館大学SRセンター2012年度成果報告, **R1247**, 2012
- 23) 野中敬正: 第1回豊田ビームライン研究発表会, プロシーディングズ, p.7-p.10, 2010
- 24) 池田裕子, 箕田真也, 横濱弘幸, 大橋巧: *SPring-8 User Experiment Report*, **2010A1778**
- 25) 青木良文, 光岡拓哉, 古賀智之, 福森健三: 日本ゴム協会年次大会講演要集 2013, **P-7**, 2013