

光 分 解 性 プ ラ ス チ ッ ク

Photo-degrading Plastics

中 村 賢市郎*・本 多 健 一*

Kenichiro NAKAMURA and Kenichi HONDA

プラスチックの使用量は近年急激に増大し、その生産量に比例して廃棄量も年々増え続けている。ところがその廃棄プラスチックの処理対策は十分に確立されてはいない。本報告において、プラスチックの処理の総合的な考察から、処理の一方式としての光分解法の特徴を述べる。さらに光分解プラスチックの具体的な構造や、光分解機構などについて考察する。

1. プラスチックの処理

プラスチックは現在都市のごみの内約3%位を占めているが、この割合は年々増加する傾向にある。収集後のごみは焼却または野外投棄によって主に処理されるが、プラスチックはこれら処理方式において大きな問題を残している。プラスチックを焼却した場合、焼却時かなりの高温を出すため、その熱による焼却炉の損傷が大きく、また完全燃焼が困難なため大気汚染の原因となる。プラスチックは物理的・化学的に安定なものが多く野外投棄された場合も、風化されずにいつまでも原形を保って環境汚染の原因となる。そこでプラスチック廃棄物の対策が急務となってきている。

プラスチックは安価、軽量、高強度、耐薬品性などの優れた特性を持つため、その使用量は年々増大してきている。米国の Koppers Co. の予測では西暦 2000 年にはスチール以上のプラスチックが生産されるとされている¹⁾。表1に日本におけるプラスチック生産量と廃棄量

表1 プラスチックの生産量と廃棄量 (日本)

年	プラスチック生産量	廃棄量	年	プラスチック生産量	廃棄量
1969	380 万 t	172 万 t	1972	690 万 t	319 万 t
1970	530	230	1975	1,000	510
1971	610	270			

を示したが²⁾、生産されたプラスチックの内、一定の割合は常に廃棄され、またその年に廃棄されなかったものもその翌年以降に廃棄されるので、蓄積による廃棄量をも加えたプラスチック廃棄量は、今後急速に増大していくであろう。プラスチック処理で特に問題となるのはドリンク用に使用されるプラスチックビンである。これらは重量に比して非常に大きな容積を占め、主に家庭で使用されるため家庭ごみとなってそのまま排出され、使用量が大きかつ今後ますます増大していく。米国のプラスチックビン工業界は、食品分野のみで10億箱以上のビンが1975年には使用されると見積っておりこれは現在の使用量の約15倍である³⁾。プラスチックの処理に問題があるため、将来は廃棄処理に要する費用を含んだも

のがプラスチック物品の価格となり、この費用で処理が行なわれる方向に向っている。

プラスチックはほとんどが石油を原料としている。石油の主な用途は燃焼用(エネルギー)と化学原料であるが、化学原料として使用される石油原料の多くはプラスチック製造用に使われる。プラスチックの多くは使用後投棄または焼却されてしまうが、回収されるプラスチックは適当な処理をして再び成型してプラスチックとして使用するか、熱分解などによる高分子から低分子への変換を行えば石油原料として再利用も可能である。プラスチックの石油原料からのこれらサイクルを図1に示し

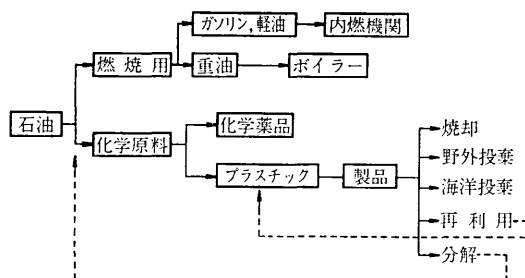


図1 プラスチックサイクル

た。プラスチック廃棄物を化学的処理と高周波照射によって分解し、ガソリンや灯油として回収する方法は実験段階を経てテストプラントの建設段階に入っている⁴⁾。この場合問題はプラスチックの消費者からの回収段階であり、再終使用者まで行なっているプラスチックの完全回収はほとんど不可能である。プラスチックがその種類ごとに分類されて回収されるならばその再利用や石油への還元も困難ではないが、現実にはこれはほとんど不可能に近く回収漏れのプラスチックもかなりの割合で生ずるであろう。したがって必然的に野外投棄または焼却すべきプラスチックが常に一定割合はある。光分解性プラスチックは特にこのような恐れのある分野に使用すべきである。

プラスチック廃棄物の処理にはかなりの費用を現実には必要とする。アメリカでは特にプラスチック容器などに処理費用を含めることが法律的に義務づけられようとしている。たとえばニューヨーク州ではすべてのビール、

* 東京大学生産技術研究所 第4部

炭酸または非炭酸系飲料類のプラスチック容器に対して 1 コ 18 円程度の保証金の積立てを義務づけ、プラスチック容器もガラス容器のように再使用するよう勧告している。また処理の困難な PVC (ポリ塩化ビニール) は使用しないこととしている (州法 3326 および 3492)⁴⁾。マサチューセッツ州などではプラスチック容器に対して累進課税を課すことを決めている。日本でも全国都市清掃会議の意見として「これ以上プラスチック廃棄物をふやさぬため、牛乳類のポリ容器は認めないでほしい」として、厚生省でも全国大手乳酸飲料業者には、回収、処理を条件にポリ容器の使用許可をしている。業者により自己回収されたポリ容器は業者自身による焼却や道路補修材料などの再加工用に使用されている。ただしこのような規制を行なっても回収率は悪く、現在 35% 程度である。

プラスチックの処理方式として焼却、回収再生、投棄の 3 種の方法があるが、これを以下に考えてみよう。

a) 焼却

プラスチックの完全燃焼には 1,300°C の温度が必要で、この高温では炉の損傷が大きく、また高温でのプラスチックの溶融が起こり、炉内の目詰まりが生ずる。またポリスチレンのような芳香族系ポリマーは完全燃焼が困難で、燃焼時カーボンブラックを発生させて大気汚染の原因となる。空気を炉壁に循環させて壁を冷やしながらか燃焼し、循環空気により同時に HCl などの有毒ガス成分も捕集する炉が開発され、1,100°C で操作されているが¹⁾、未だ完全なものはない。米国の AEC (原子力エネルギー委員会) では核融合によるプラズマ流を利用してプラスチックをイオン化して処理する方式まで検討されている⁵⁾。Bigelow-Liptak Corp. ではポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンを処理することのできる炉を完成したと報告⁶⁾している。将来はより完全な炉が開発されていくものと考えられる。ただ完全な炉が開発されても、以下に述べる回収法や投棄にまわされるプラスチックは必ず存在するのでこの焼却による方式ですべてプラスチックの廃棄物処理が終わるわけではない。

b) 回収、再生

プラスチック廃棄物を完全に回収して再利用できれば理想的である。しかし現実には廃棄プラスチックは多くの種類の混合物で、その中からプラスチックをより分けることは非常に困難であり、その組成を一定にすることはほとんど不可能である。その上プラスチックは重量に比して容積が大きいため回収費用がかなり高くなる。

TRW Co. ではポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニールの熱化学平衡や反応速度計算などからプラスチック間の結合や、空気、水、アンモニア、塩酸、塩素ガスなどとの結合を 500°C 付近で調べている¹⁾。そこで下記のような結果を得た。

1. アンモニアとの反応……炭化水素、水素化

2. 空気との反応……CO, CO₂ の発生
3. HCl との反応……塩素化物
4. 熱分解

PVC → ベンゼン, HCl

PS (ポリスチレン) → ベンゼン, スチレン

この方法で得たスチレンは 20~30 円/kg 市販品より安価だという。プラスチックをとにかく低分子物に変化して分離できれば再び化学原料や燃料として使用することができるので非常に便利である。この方式で一番問題となるのはむしろ回収方式であろう。

c) 投棄

年々廃棄物が多くなると回収しても処理しきれないごみが出てきて、これらは野外投棄される。また回収されずに野外投棄されていくごみもある。野外投棄されたごみの一部は埋め立てなどに使われ、また一部は海洋投棄される。プラスチックはこの野外投棄の場合にも問題となる。プラスチックは大きな無効容積を持っているため埋め立てなどの用途には不適で、耐食性も強いいため原形をいつまでも保って残存する。またバクテリアなどにも強く風化現象が起こらない。ポリメチルメタアクリレート、ポリアクリロニトリル、アセチルセルロース、フェノールホルムアルデヒド、ポリエチレン、ポリスチレン、塩化ビニール、ポリイソブチレン、シリコンなどは全く安定である。ただしポリアミド、ポリカプロラクタン、ポリビニルアルコール、セルロース、ニトロセルロース、ゴムなどは多少生物分解される⁷⁾。このように安定なプラスチックは野外投棄された場合環境破壊の原因となるので、野外投棄のおそれのあるプラスチックは風化を受けやすいようなものにする必要がある。プラスチックを分解するバクテリアも見い出されつつあるが、野外投棄された場合、野外に存在しているバクテリアによってプラスチックが分解されなければ意味がないので、天然に大量に存在する光エネルギーを利用する光分解方式が適当と考えられる。野外投棄されたプラスチックが光分解を受けて原形を失い粉末状になれば、埋め立てなどにも使え、海洋投棄されたものもいつかは海洋に吸収されて海の養分となり、土の上に投棄されたものもその後適当な風化現象などを受けて土の養分となっていく可能性がある。このような意味で光分解プラスチックは野外投棄される恐れのあるプラスチックに、特に使われていくだろう。

2. 光分解性プラスチック

プラスチックを分解する方法は種々考えられるが、自然現象としての分解法は下記のごときものであろう。

1. 酸化
2. 加水分解
3. 生物学的分解

4. 光分解

それほど高温に加熱すること無しに空気酸化することができれば、プラスチックポリマーはアルデヒドからさらに低分子状に崩壊するだろう。低分子状物になれば、強度も弱くなり風化を受けやすくなる。地表・地下水などによって加水分解を受けるなら、やはり強度を失い、水に溶け去っていく。ただし多くの高分子は完全に疎水性なのでそのままの形では加水分解を全く受けない。水溶性 PVA などのような特殊なプラスチックのみが可能である。生物学的分解はすでにみたようにバクテリアやカビなどによって分解する方式である。以上 3 者の方式は現在多く使用されているポリエチレン、ポリスチレン、塩化ビニールなどには適用されないの、これらに対しては光分解方式が有効であろう。光分解は次の 4 つに分類される。

1. 光酸化
2. 光還元
3. 光開裂
4. 光可溶性

プラスチックはそのままの形では分解し難いので他に何らかのエネルギーを加える必要があり、このエネルギーとして天然に存在する太陽エネルギーを利用するのがこの方式である。有機物に光をあてると光酸化または光還元が一般に起るが、光酸化の方がより一般的で、光酸化されればこの項の最初に述べたようにプラスチックの崩壊まで引き起こす。光酸化や光還元されずに直接プラスチックポリマー鎖を分解して崩壊することも考えられるが、この直接分解にはかなりの高エネルギーを必要とするので特殊な例を除いて困難である。たとえばエチレン結合の直接光分解には約 160 kcal/mol (または 6.9 eV)⁸⁾ のエネルギーが必要で地表上ではこのような短波長側に太陽光からのエネルギー分布はない。一方光によって構造的変化を起こし、水に可溶性にすれば、加水分解や溶解過程によってプラスチックはやはり崩壊していく。このためにはもちろんポリマー側鎖などに適当な光により構造を変化する基を導入しておく必要がある。

光分解を起させるにはまずプラスチックによって光が吸収されなければならない。したがって光分解を受け易い基として次のようなものがあるが、

1. カルボニル基 $>C=O$
2. アルデヒド基 $-CHO$
3. アゾ基 $-N=N-$
4. 酸アミド基 $-CONH-$

これらの基はいずれも紫外光の光を吸収する。ポリマー中に適当にこれらの基があると、光分解を受けやすくなる。

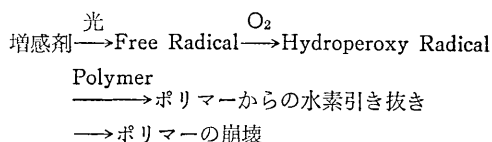
Univ. of Tront¹⁾では少量で有効な紫外線に感度を持つ増感剤を見い出している。合成時にポリマー鎖中に増

感グループを少量導入するとプラスチックは光分解により物理的強度を失い粉粒化すると報告している。

鍵谷⁹⁾はポリエチレンを放射線と光によって分解する新しい方法を発展させた。市販ポリエチレンフィルムに触媒としてメチルアセチレンと四弗化エチレンの混合物をふれさせて化学反応を起こさせ、この後コバルト 60 のガンマ線を 2~20 時間照射して製品とする。これに紫外線ランプ (100 W) で 10 時間照射するとプラスチックは強度を失って崩壊する。放射線照射は特にコバルト 60 を使用する必要はなく原子炉からの使用済燃料でもよく、コストも 1 kg のポリエチレンの処理で 10 円程度になるという。またこの方法はポリエチレン以外にポリエステル、塩化ビニール、ポリプロピレン、スチレンポリマー、ポリアクリロニトリルなどにも適用できる。

Eastman Co. は¹⁰⁾エチレンに CO 基を共重合させた系における光分解性を調べ、CO 含有量を調整することにより分解度を任意にコントロールできると報告している。たとえば CO 含有量が 1% の場合日光暴露 8 日間で風化を受けやすくなり、この量を多くするとさらに短期間での光分解も可能であるという。またポリオレフィン系プラスチックに遷移金属化合物を加えても光分解性を付与できると述べている。

アストン大学では¹¹⁾光増感剤を使用した光分解性プラスチックを発表している。光によりフリーラジカルを形成する化合物を増感剤として使用する。増感剤の吸収波長は 280~330 mμ なので室内ではこの波長の光はガラスにより完全に吸収されて安定である。この光分解スキームは次のごとくであろう。



この方法によりポリオレフィンを 80 時間ランプ照射(その強度は太陽エネルギーの約 2 倍)して分解できた。

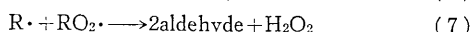
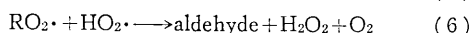
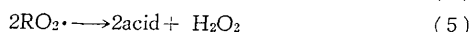
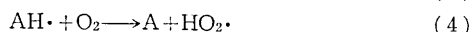
上に述べたように増感剤の添加やプラスチックの構造を少し変化させることにより易分解性プラスチックは可能である。ただ実用的なプラスチックとしてはさらに改良を要し、なお今後の研究が必要である。

3. プラスチックの光による分解

次にプラスチックの具体的な光による分解とその機構について考察しよう。

A. 光酸化

キノン類は光酸化の増感剤として働くことが知られている。Bolland¹²⁾によればアントラキノンの酸化反応は下式のごとくである。ここで A はアントラキノン、RH は有機物である。

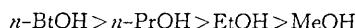


(2) 式の水素引き抜き反応により生じたラジカルが空気中の酸素と反応して、アルデヒドや過酸化物を形成する。さらに反応が進行すると酸化による結合の切断反応が起きる。この機構は酸素圧や A の濃度を変えた定常状態法から裏づけられた。ただ酸素が (3) 式 (4) 式のように反応するかどうかは疑問のあるところで, Schenck¹³⁾ が指摘したように直接増感剤と反応するか、増感剤により吸収されたエネルギーが酸素に伝達されることも考えられる。基底状態の酸素は三重項状態にあり、増感剤がキノン類などのとき、励起状態で三重項状態の方が寿命が長いので、このようなエネルギー移動が起こった場合、励起酸素は一重項状態であろう。これら増感酸化の機構については多くの報告があるので¹⁴⁻²⁰⁾ それらを参照されたい。

光酸化反応は無機化合物を使っても行なうことができる。第二鉄塩は光により環元されるが²¹⁾ その時同時に有機物の酸化反応が起こる。



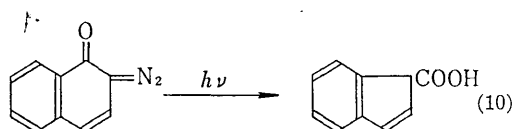
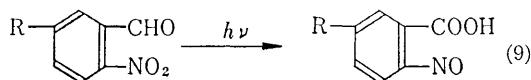
クロム酸や水銀塩も光還元反応を起こすので同様の目的に使えるだろう。アルコール溶液中で重クロム配アンモンを光照射するとアルコールの酸化反応が起こり、この時



の順に酸化されやすいことが、著者等により確かめられた²²⁾。

B. 光溶解

光をプラスチックに照射した場合水に可溶性になるなら風化を受けて水に溶解し分解していく。光溶解型にする基として下記のごときものが考えられる。



この例として O-ニトロベンズアルデヒドをノボラック樹脂に導入して光可溶化樹脂が作られている²³⁾。キノンジアジドは光分解によりカルボン酸を形成して水に可溶性となる²⁴⁾。フェノール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂や

ポリカーボネート化合物などと縮合したものが報告されている²⁵⁻²⁷⁾。

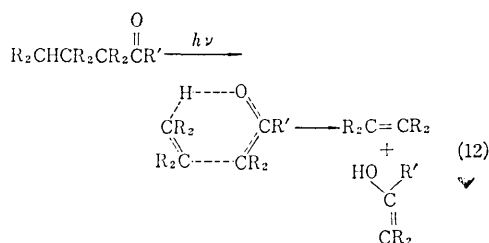
C. 光分解

アゾ化合物は日光により、下記のように分解反応を起こす²⁸⁻²⁹⁾。

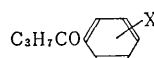


ポリマー中にこのような基を導入すればここで分解を起こさせる。硫黄化合物で -S-S- 結合を有するものも容易に光分解を起こす³⁰⁾。

ケトンを含む化合物は下式のような 6 員環化合物を中間体として光分解する³¹⁻³³⁾。



光分解初期過程においてはオレフィンとケトンのエノールタイプが生成する³³⁾。ブチロフェノンの置換基 X

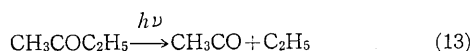


を変えると量子収率は表 2 のごとく変化する³⁴⁾。このタ

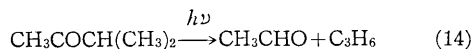
表 2 ブチロフェノン *p*-置換体の光分解におけるエチレン生成物の量子収率

置換基 X	ϕC_6H_4	三重項単位(eV)	リン光寿命(sec)
なし	0.42	3.24	0.002
<i>p</i> -メチル	0.39	3.20	0.009
<i>p</i> -フルオロ	0.29	3.32	0.004
<i>p</i> -メトキシ	0.10	3.18	0.051
<i>p</i> -ヒドロキシ	0	3.08	0.084
<i>p</i> -アミノ	0	2.80	0.084

イプの化合物は $n-\pi^*$ 吸収を示し 3 重項で反応が進行する。このような反応は Norrish Type II の反応といわれ、ケトン類のみならず酸、アルデヒド、アミド、エステルなど広く CO 基を含む化合物で見られる。ポリメチルメタアクリレート (PMMA) は電子ビームのような高エネルギー粒子線でも分解する³⁵⁾。Norrish の反応は単純なケトンの光分解³⁶⁾ のような Type II



や β -H の移動に伴う分解³⁷⁾ のような Type III



などもあるが、エチレン化合物を生じる Type II が一番実用性があるように見える。前記の Eastman による CO 基の導入による光分解プラスチックはこの方式に基づいている。

4. 光 増 感 剤

光増感剤を使用する光分解プラスチックはプラスチックの光化学的処理対策のなかでは最も有望と思われる。光増感剤使用の特徴は前述したように、プラスチックの性質を変えることなくその添加量を変化させることによって分解時間を任意にコントロールできる。また1つの光増感剤が多くのプラスチックに共通して使える可能性がある。

ポリオレフィン類(ポリエチレンやポリプロピレン等)にアルドール- α -ナフチルアミンを添加すると光分解プラスチックを形成することが報告されている²⁾。増感剤添加量を0.2%としたとき、ポリプロピレンの曲げ強度の劣化は140時間の光照射により600時間の耐性時間が40時間に減少する。

著者等の研究によれば³⁸⁾ポリスチレンに対しても光増感剤の添加が可能である。ポリスチレンを25%位のかなり濃いベンゼン溶液とし、これに α -ナフトキノンポリスチレンに対し10%添加して、表面のなめらかな金属板上でポリスチレン溶液を蒸発させると0.1mm厚のポリスチレンフィルムが得られた。これを1kW Xeランプで30cmの距離にて約1時間光照射した所、図2

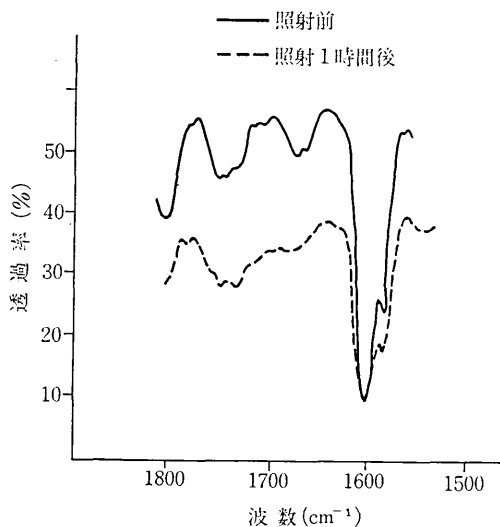


図2 ポリスチレンの赤外吸収スペクトル
(光増感剤ナフトキノン (10%) 含有)

の如く赤外吸収において特に1,700 cm⁻¹ 近辺に吸収が生じている。これは光増感剤による酸化反応が進行してカルボニルやアルデヒドが生成するためと考えられる。一方図3からわかるように330m μ 近くに生じる(アントラキノンの例を示したが、 α -ナフトキノでも同様の变化を示す)吸収帯が消失していくことから光増感剤も同時に分解していくことがわかる。増感剤の添加量を変化させると分解速度もコントロールすることができる。

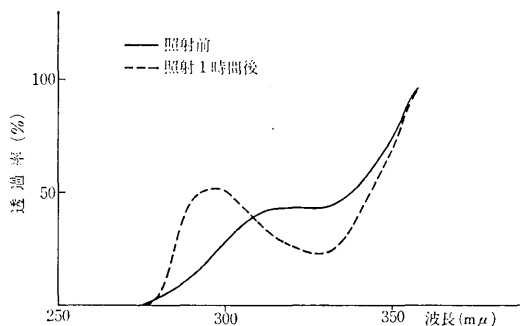
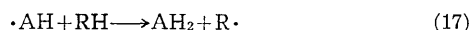
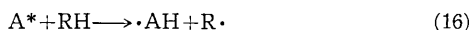


図3 アントラキノ添加ポリスチレンの紫外吸収スペクトル
(アントラキノ添加量 3%)

積水化成では光分解性発泡ポリスチレンの開発を行なったが²⁾、この発泡ポリスチレンを圧縮して透明プラスチックフィルムを形成させ赤外吸収スペクトルを測定したところ、図2に見られるような変化を起こさせるためには同一条件で約40時間の照射が必要であった。この試料の強度劣化試験を振動型試験機で行なったところ照射前4分であったものが照射後40秒と大幅に劣化した。このようにキノン類は光増感剤としてかなり有効にプラスチックに作用することがわかった。

光照射と共にアントラキノンの吸収も消失していくことから下記のような機構が考えられる。



以下の酸化反応は(3)~(7)式で示したものと同一と考えられるが、 $\cdot AH$ はアントラキノンのキノン基の1つがヒドロキシル基となったものでこれはさらに水素を引き抜くか、あるいは2量化して安定化する。紫外吸収の消失はキノン構造にもとづく $n-\pi^*$ 吸収の消失によるものであろう。

5. 光分解性プラスチックの利用

光分解性プラスチックの最大利用面は、前に記したように野外投棄や海洋投棄のおそれのあるプラスチックについてである。通常のプラスチックが野外に投棄された場合いつまでもその強じん性のため残存するが、光分解プラスチックを利用すれば自然に風化されてしまい、海洋にいつまでも浮んでいるということはない。

しかし光分解性プラスチックが現在の焼却法によってかわるべき処理法になるとは考えられない。それはまず大量に処理をするには膨大な光源を必要とし経済的には焼却法に及ばない。ただ分解物が完全に回収されて石油などに還元できるならば良いが、現段階ではかなり困難である。プラスチックのみを完全に回収して処理するのならばその分解物の回収もそれほど困難ではないが、こ

の場合の分解法としては経済的には熱分解や超音波分解などの方がすぐれているだろう。さきに述べたようにごみには必ず回収もれのものが存在し、また現実問題としてプラスチックをその種類ごとに分類して収集することは不可能である。理想的にはプラスチック供給者が自発的に供給したものを回収すればよいが、それでも回収もれは考えておく必要がある。光分解プラスチックはこのような場合の対策として考えておく必要がある。

光分解プラスチックの積極的な利用分野としては農業がある。温室用プラスチックやマルチフィルムは普通一年ごとに取り換える必要がある。これらは冬の間だけ使用し春になると不必要となるので巻き取って処理されるが、これがある時期になると自然に分解し、土に吸収されてその養分となるならば理想的である。光分解プラスチックの分解速度を適当に調節するならばこのような分野に最適である。

光分解プラスチックを実際に使用する場合、使用中は完全な強度を保っていて、不必要になった時に急激にその強度が減少すると良い。野外投棄された場合強い太陽光が存在するので分解速度を適当にすればそのようにできるが、そのためには分解速度、光増感剤や分解機構についてさらに多くの研究が必要である。

最後に本研究において実験の一部を担当した東海大学工学部山田哲嗣氏に感謝する。

(1971 年 7 月 27 日受理)

文 献

- 1) Chem. Eng. News, June 15, 1970, p. 88
- 2) 蓮沼健, PPM 1971/6, p. 40
- 3) 産経新聞, 昭和 46 年 7 月 15 日朝刊
- 4) Chem. Eng. News, March 29, 1971, p. 12
- 5) Chem. Eng. Dec. 15, 1969, p. 56
- 6) Chem. Eng. Apr. 6, 1970, p. 68
- 7) 井上真由美, PPM 1971/6, p. 68
- 8) J. G. Calvert, J. N. Pitts, "Photochemistry" p. 558 John Wiley & Sons, New York (1967)
- 9) 鍵谷勤, 日本高分子学会 46. 5. 24. 東京
- 10) Eastman Chemicals, 日特公 42-18812, 45-13702

- 11) European Chem. News 1970, 7, 24
- 12) J. L. Bolland and H. R. Cooper, Nature, 172, 413 (1953) Proc. Roy. Soc. A 225, 405 (1954)
- 13) G. O. Schenck and K. Ziegler, Naturwiss, 32, 157 (1944)
- 14) G. O. Schenck, Ang. Chem. 64, 12 (1952)
- 15) G. O. Schenck and E. Koch, Z. Electrochem 64, 170 (1966)
- 16) G. Oster, J. S. Bellin, R. W. Kimball and M. E. Schrader, J. Am. Chem. Soc. 81, 5095 (1959)
- 17) J. A. Howaral, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 90, 1056 (1968)
- 18) E. J. Corey, W. C. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 86, 3881 (1964)
- 19) D. E. Hoare and G. S. Pearson, Advances in Photochemistry 3, 83 (1964)
- 20) M. Niclaude, J. Lemaire and M. Letort, Advances in Photochemistry 4, 25 (1966)
- 21) F. W. H. Muëller, H. Erans, Phot. Sci. Eng. 6, 227 (1962)
- 22) M. Sasaki, K. Honda and S. Kikuchi, Bull. Soc. Phot. Sci. Tech. Japan, 20, 18 (1970)
- 23) O. Süss, Ger. P. 936371 (1955)
- 24) O. Süss, Liebigs Ann. chem. 556, 65, 84 (1944), 557, 237 (1947), 593, 91 (1955), 599, 233 (1956)
- 25) M. P. Schmidt, O. Süss, Ger P. 865860 (1953)
- 26) オリエンタル写真工業, 日特公, 昭 41-11222
- 27) 富士写真フィルム, 日特公, 昭 43-28403
- 28) R. E. Rebbert, P. Ausloos, J. Phys. Chem. 23, 1302 (1955)
- 29) W. C. Sleppy, J. G. Calvert, J. Am. Chem. Soc. 81, 769 (1959)
- 30) W. E. Lyons, Nature, 162, 1004 (1948)
G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc. 64, 280 (1942)
- 31) F. O. Rice and E. Teller, J. Chem. Phys. 6, 489 (1938)
- 32) W. Davis Jr. and W. A. Noyes Jr., J. Am. Chem. Soc. 83, 4897 (1961)
- 33) G. R. McMillan, J. G. Calvert and J. N. Pitts, Jr. J. Am. Chem. Soc., 86, 3602 (1964)
- 34) E. J. Baum, Doctral Dissertation, University of California, Riverside, 1965
- 35) I. Haller, M. Hatzakis, et al, IBM J. Research and Development, 12, 251~256 (1968)
- 36) J. N. Pitts, Jr., and F. E. Blacet, J. Am. Chem. Soc., 72, 2810 (1950)
- 37) A. Zahra, Doctral Dissertation, University of Rochester, June 1964
- 38) 中村, 本多, 山田: 日化第 26 年会発表予定