(日本化学会誌, 1974, (12), p. 2272~2276)

ジアゾニウム塩を用いる光印写システムにおける熱増幅過程

(1974 年 6 月 18 日 受理)

井上 英一・小 門 宏・島 田 文 生*

ジアゾニウム塩を感光材料として用いる立場からジアゾニウム塩を光分解したのち加熱すると残留しているジアゾニウム塩の分解が促進される現象(熱増幅)に注目し, ジアゾニウム塩の固有吸収光分解(紫外線照射)ならびに色素増感光分解(赤色光照射)を行なって熱増幅の可能性や条件を明らかにすることを試みた。その結果, ジアゾニウム塩水溶液の紫外線照射により生じたフェノール類が溶存酸素を介してジアゾニウム塩を分解し, この反応が加熱により促進されると推定した。この過程はジアゾニウム塩の置換基ならびに pH の影響を受け, 見かけ上一次反応で, 活性化エネルギーが 26 kcal/mol であることからジアゾ基の解離が律速段階であると見なされた。ジアゾニウム塩の色素増感光分解における熱増幅では固有吸収光分解とほぼ同様な結果が得られたが, 熱増幅反応の速度定数 k が 57 倍も固有吸収光分解の熱増幅反応の速度定数より大きかった。

1 緒 言

芳香族ジアゾニウム塩の光分解を利用していくつかの印写プロセスが実用化されている。たとえば, 事務複写用のジアゾタイプは, 光分解によってカップリング反応による色素形成能を失うことを利用するプロセスで広く使われている。しかし, 銀塩写真の現像プロセスのような増幅が困難であることは, ジアゾニウム塩印写システムの使用範囲に感度面から制約を与えている。したがって, この印写システムになんらかの増幅が可能となれば, その応用範囲は飛躍的に拡大できる可能性がある。

さきに, 著者らはある種の還元剤の介在によってジアゾニウム塩の色素増感(分光増感)光分解が可能になったことを報告したが¹⁾, そのさい一部光分解を受けたジアゾニウム塩溶液を加熱することによって残留しているジアゾニウム塩の熱分解が加速される現象を見いだした。この現象は, ジアゾニウム塩を用いる光印写システムの感度を増加する方法として注目すべきことであり, 熱エネルギーで光反応を増幅できることを示すもので, 熱増幅と呼ぶことにする。

本報告では, ジアゾニウム塩を固有吸収光ならびに色素増感光で光分解したのち熱増幅を行ない, 見かけ上の量子収率(1 光子あたりの熱増幅後のジアゾニウム塩の分解量)を大きくすることに留意して, 基礎的反応条件の検討を行なった。反応の検討は主としてジアゾニウム塩水溶液で行ない, 熱増幅過程におよぼす溶存酸素効果, 加熱温度効果, 光分解量依存性ならびに pH 依存性などの諸因子について調べた。

2 実 験

固有吸収光の照射光源としてはウシオ USH-500 D 超高圧水銀灯を使用し, フィルターとしてコーニング社製 No. 0-52, No. CS-751 の組み合わせで 340~430 nm の光を用いた。色素増感光の照射光源としては 1 kW タングステンランプを使用し, フィルターとしてコーニング社製 No. 1-75, No. CS 2-80, および東芝製 VO-62 の組み合わせで熱線を除いて, 620 nm より長波長の光を用いた。

照射光量の測定は紫外光(固有吸収光)ではトリオキサラト鉄(Ⅲ)酸カリウムの化学量計を用いた²⁾。色素増感光の場合はメチレンブルー(MB: 2.0×10^{-5} mol/l), *p*-トルエンスルホン酸ナトリウム(STS: 2.5×10^{-5} mol/l), 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩(4-DS: 3.4×10^{-5} mol/l)の組成からなる量子収率既知の水溶液(pH 6)を化学量計として使用した³⁾。

使用したジアゾニウム塩は, 4-DS, 4-ジアゾ-*N,N*-ジエチルアニリンフッ化ホウ素塩(DAF), 4-ジアゾ-2,5-ジブトキシ-1-ホルホルノベンゼンフッ化ホウ素塩(DMF), 2-ジアゾ-1-ナフトール-5-スルホン酸(DNS)などで, 実用的見地から選んだ。これらジアゾニウム塩のモル吸収係数や固有吸収光分解ならびに色素増感光分解の量子収率を表 1 に示す。これらのうち 4-DS, DAF, DNS についてはアセトンと酢酸の混合溶媒に溶解し, この溶液をエチルエーテルに滴下してジアゾニウム塩を再沈させることにより精製して用いた。DMF はエタノールから再結晶して用いた。

各種ジアゾニウム塩の分解量はそれぞれの吸収ピークの光学密度の減少を測定して求めた。実験時のジアゾニウム塩の初濃度は 3.5×10^{-5} mol/l 程度であった。吸光度測定にさいしては日立 Perkin Elmer 分光器 139 ならびに島津分光光度計 MPS 50 を用いた。

* 東京工業大学情報理工学研究施設, 152 東京都目黒区大岡山

- 1) T. Yamase, T. Ikawa, H. Kokado, E. Inoue, *Photogr. Sci. Eng.*, 17, 28(1973).
- 2) T. Yamase, T. Ikawa, H. Kokado, E. Inoue, *ibid.*, 17, 268(1973).

- 3) 日本化学会編, “実験化学講座(第6巻)反応速度”, 丸善(1956) p. 289.

Table 1 Photochemical data for some diazonium salts
(Photolysis at room temp., pH 6)

Diazonium salts	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	ϕ (UV)	ϕ (Dye)
4-Diazodiphenylamine hydrogensulfate (4-DS)	380	3.2×10^4	0.38	0.33
4-Diazo- <i>N,N</i> -dichthyl- aniline fluoroborate (DAF)	381	3.7×10^4	0.31	0.06
4-Diazo-2,5-dibutoxy-1- morpholinobenzene fluoroborate (DMF)	398	2.6×10^4	0.27	0.34
2-Diazo-1-naphthol-5- sulfonic acid (DNS)	398	4.6×10^5	0.49	0

 $\lambda_{\max}$: Maximum of absorption band. ϵ : Molar extinction coefficient ($\text{mol/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). $\phi(\text{UV})$: Quantum yield of the disappearance of diazonium salts by the UV photolysis. $\phi(\text{Dye})$: Quantum yield of the disappearance of diazonium salts by the dye-sensitized photolysis.

反応系の pH の制御は 4.0~7.0 の間では Clark & Lubs の組成 (水酸化ナトリウム, フタル酸水素カリウム) の緩衝液を, また 7.0~9.0 の間では Kolthoff の組成 (ホウ砂, 第一リン酸カリウム) の緩衝液を用いた。これらの試薬はいずれも市販特級のものを使用した。

熱分解測定における試料の加熱は十分大きな熱容量の湯浴を用いて 30~60°C の間で $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で行なった。分解量の測定は加熱した試料よりある時間ごとに約 4 ml とり出し, そのときのジアゾニウム塩の濃度を分光光度計で測定する方法で行なった。

溶存酸素の除去には試料冷却剤としてアセトンにドライアイスを加えたものを用い, 冷却~脱気サイクルを 5 回行なって脱気後シールした試料を測定した。

3 結果と考察

3.1 4-DS の紫外線照射による分解と熱増幅過程

4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩 (4-DS) の水溶液中における吸収スペクトルとその紫外光による光分解のようすを図 1 に示す。光分解の進行につれてあらたに 275 nm 付近に吸収ピークが現われた。ジアゾニウム塩 (4-DS) の分解量はこの吸収帯波長光の光学密度 (D_λ) を測定することによって得られた。

4 DS を一部光分解した試料を 50°C で暗所に放置したときの $\log D_\lambda$ -放置時間 (t) 特性を光照射しない試料と比較し図 2 に示す。この結果, 一部光分解した試料では明らかにジアゾニウム塩の分解が光照射しない試料に比較して促進され, 熱増幅が行なわれていることがわかった。また, 図 2 からどちらの試料においてもよい直線性が認められたので, 分解過程は見かけ上一次反応で整理できることがわかった⁴⁾。

高量子収率, 熱的安定性の見地から選んだ表 1 のようなジアゾニウム塩の熱増幅過程の定性的な評価を表 2 に示す。表 2 では, 横軸に光分解したジアゾニウム塩水溶液の種類を表わし, 縦軸にこの横軸の試料を加えた光照射しないジアゾニウム塩水溶液の種類を表わした。この評価のさい, 分解量は各ジアゾニウム塩の吸

Fig. 1 Absorption spectral change of 4-diazodiphenylamine hydrogensulfate (4-DS) in water (pH 4.6) during UV irradiation

(4-DS)_{ini} = 3.0×10^{-5} mol/l

Irradiation with a 500 Watts high-pressure Hg arc at about 30 cm.

Irradiation time (sec) —

a: 0, b: 15, c: 20, d: 30

Fig. 2 Dark decomposition of 4-diazodiphenylamine hydrogensulfate (4-DS) at 50°C before and after incomplete direct photolysis under an aerobic condition at room temperature

Diazonium salt: (4-DS)_{ini} = 3.1×10^{-5} mol/lConcentration of photodecomposed 4-DS: 8.0×10^{-6} mol/l, pH 6

●: Reference sample (not photolyzed)

○: Partly photolyzed sample (10 sec irradiated)

Table 2 Dark decomposition of diazonium salts after the addition of photodecomposed diazonium salts
(Dark decomposition at 50°C. Photolysis at room temp. and pH 6)

Photodecomposed diazonium salts	(4-DS)	(DAF)	(DMF)	(DNS)
4 DS	○	○	○	○
DAF	△	△	△	△
DMF	△	△	△	△
DNS	×	×	×	×

Concentration of the added photodecomposed diazonium salts; about 10^{-6} mol/l

○: Well decomposed, △: Decomposed, ×: Little decomposed.

- 4) この熱増幅を図 2 に示したように pH 6, 50°C で 100 分間行なうと見かけ上の量子収率は 0.97 となり, 量子収率の約 2.7 倍の値が得られた。

収ピーク波長における光学密度 (D_λ) から求め, 光分解を行なった熱増幅した試料と光照射せずに加熱した試料の光学密度の差 (ΔD_λ) を比較し, 50°C で約 100 分間暗所に放置したときの ΔD_λ

が 0.5 以上になるものを○で, $0 < 4D_1 \leq 0.5$ になるものを△, $4D_1 \sim 0$ となるものを×で示した。この結果, 4-DS が熱増幅に適しており, この熱増幅過程は光分解したジアゾニウム塩の種類にはよらず, 残留しているジアゾニウム塩の種類に依存することがわかった。4-DS は置換基としてジアゾ基に対してパラ位に第二級アミノ基を有している点で他のジアゾニウム塩と異なっている。DNS は熱増幅過程においてまったく熱分解反応が認められなかった。これは DNS がナフトキノンジアジド構造であり, 熱的に安定であるためと考えられる⁹⁾。

3.2 溶存酸素の影響ならびに加熱温度効果

4-DS がここで用いたジアゾニウム塩のうちで熱増幅過程に有効であることがわかったので, 4-DS を用いて熱増幅反応に影響をおよぼす諸因子について検討した。

まず, 溶存酸素の効果に関しては完全に脱気された系では熱増幅反応は起きず, 酸素を補給するとこの反応が促進されることを確かめた。したがって, この反応(熱増幅)には溶存酸素が必要であると結論できる。

30~60°C の範囲では 4-DS の熱増幅反応は見かけ上一次で表われ, その速度定数から Arrhenius プロットを行ない活性化エネルギー ΔE とヒンデンス因子 A を求めて表 3 にあげる。Crossley らは⁹⁾, ペンゼンジアゾニウム塩の一置換体の熱分解反応の活性化エネルギー ΔE が約 22~32 kcal/mol で, $\ln A$ が約 26~38 の間で変化すると報告している。これはここで得られた熱増幅反応の値に近い。したがって熱増幅反応も熱分解反応と類似してジアゾ基の解離が律速段階となっていると推定される。

3.3 光分解量ならびに pH 依存性

加熱温度を一定 (40°C), 光分解量を一定 (5.1×10^{-5} mol/l) とし, 熱増幅反応の速度定数 k を pH に関して整理してみると図 3 の結果を得た。この結果から熱増幅反応は pH 6~7 以上で非常に速くなることがわかった。したがって, ジアゾニウム塩の熱増幅は弱アルカリ性領域で有効であることがわかる。

光分解量に関しても同様に加熱温度を一定 (40°C), pH 6 とし, 熱増幅反応の速度定数を光分解量 Δ (Diazo) に関して整理してみると図 4 の結果を得た。 Δ (Diazo) が 1.0×10^{-6} mol/l 以下では k は Δ (Diazo) に比例して増加することがわかった。すなわち, 4-DS に吸収された光量に比例して熱増幅反応が速くなった。したがって,

$$k = C \cdot \Delta(\text{Diazo}) \quad (1)$$

で表わされる。ただし, C は定数である。

Table 3 Activation energy of thermal (dark) decomposition of 4-DS after addition of photodecomposed solution of 4-DS

Concentration of photodecomposed 4-DS (mol/l)	Activation energy (kcal/mol)	Frequency factor (sec ⁻¹)
1.0×10^{-5}	26	1.4×10^{14}
8.1×10^{-6}	26	1.0×10^{14}
5.4×10^{-6}	26	7.8×10^{13}
2.7×10^{-6}	26	5.8×10^{13}

- 5) J. D. C. Anderson, R. J. W. LeFèvre, I. R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2082.
6) M. L. Crossley, R. H. Kienle, C. H. Bendrook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1400(1940).

Fig. 3 pH dependence of the rate constant of 4-DS dark decomposition at 40°C under an aerobic condition

● : Rate constant of 4-DS dark decomposition
○ : Rate constant of 4-DS dark decomposition after the addition of photodecomposed 4-DS

Fig. 4 The rate constants of dark decomposition vs. the concentrations of photodecomposed 4-DS

Photolysis at room temp., pH 6

Thermal (dark) decomposition at 40°C under an aerobic condition.

ここで, ジアゾニウム塩の固有吸収光による分解速度は,

$$-\frac{d[\text{Diazo}]}{dt} = \epsilon \cdot \phi \cdot I [\text{Diazo}] \quad (2)$$

で表わされる。ただし, ϵ , ϕ , I はそれぞれ吸光係数, 量子収率, 光強度である。

Δ (Diazo) がジアゾニウム塩の初期濃度 $[\text{Diazo}]$ にくらべて無視できる条件下では

$$-\frac{d[\text{Diazo}]}{dt} = C' \cdot I \quad (3)$$

ただし, $C' = \epsilon \cdot \phi \cdot [\text{Diazo}]$ で一定と考えると, 光分解によるジアゾニウム塩の減少量は,

$$\Delta(\text{Diazo}) = C' \cdot I \cdot \Delta t = C' \cdot E \quad (4)$$

と近似できる。ただし、 E は露光量である。

そこで、熱増幅反応の速度定数 k は(1)、(4)式から、

$$k = C \cdot C' \cdot E \quad (5)$$

となり、 k が照射光量に比例することが導かれる。

4-DSの固有吸収光分解量 $A(\text{Diaz})$ が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ を超えると、 k は $A(\text{Diaz})$ に関して飽和してくる。これは溶存酸素が空气中の酸素と平衡状態にあって一定(40°C, 6.56 ppm)で、ジアゾニウム塩の熱増幅反応を制約するためと推定されるが、詳しくはつぎの反応機構のところで検討する。

3.4 反応機構についての考察

以上の結果 k が生成物濃度に比例していることがわかる。そこでジアゾニウム塩の光分解生成物について検討することは重要であろう。

Lee⁷⁾は、*p*-ニトロベンゼンジアゾニウムクロリドの光分解において、水溶液ではイオン分解が主で、*p*-ニトロフェノールが生じ、アルコール溶液ではラジカル分解が主で、*p*-ニトロベンゼンが生じると報告している。

4-DS水溶液について光分解生成物を分光分析で調べてみると、図1からわかるように275 nm付近に吸収極大波長をもつ*p*-ヒドロキシジフェニルアミン(PHDA)がほぼ100%生じることがわかった。つぎに4-DSを紫外光で光分解した系とそのさいの分解量と等しい量のPHDAを加えた別の系について熱増幅過程の比較を行なった。その結果を図5に示す。図5から両者がほぼ一致することが認められる。そこでPHDAが熱増幅に関係していると推定し、PHDAを生じない光分解機構では熱増幅が起こらないことを確かめるため、溶存酸素を含むエタノール中で4-DSを固有吸収光で光分解したのち加熱したが、熱増幅反応は認められなかった。さらに、他のフェノール類について実験したところ、フェノール($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)を添加しても熱増幅反応は起こらず、フェノールのパラ位にアミノ基やジアルキルアミノ基などの置換基を有するものが熱増幅反応を起こし得ることがわかった。これらは一般にキノイド構造をとることが可能でフェノールよりも還元力

が強いと考えられている。

したがって、これらの事実からジアゾニウム塩の熱増幅反応はジアゾニウム塩の光分解で生じた還元性を有するフェノール類によって溶存酸素を介して引き起こされるものと推定される。

ZandstraとEvleth⁸⁾は、ESRを用いてジアゾニウム塩の光分解の研究を行ない、*p*-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウムクロリド水溶液をpH 5以上で光分解したとき、*p*-ジメチルアミノフェノールの酸化で得られた*p*-ジメチルアミノフェノキシラジカルのシグナルと同じシグナルを検知している。このシグナルは脱気系では検知されていない。そこでジアゾニウム塩の光分解で生じたフェノール類が酸素により酸化されたフェノキシラジカルを生成して熱増幅反応に関与していると考えつぎのような反応機構を提出する。

熱増幅過程

熱増幅過程の詳細に関しては現段階では推定の域を出ないが、見かけ上一次反応であることを説明するためにはジフェニルアミンラジカルより酸素または水の関与でフェノール類が1分子生成されることが必要である⁹⁾。光分解により生成したフェノール類の酸化で得られたフェノキシラジカルがジアゾニウムイオンに電子を与えるとジアゾニウム塩は分解する。光分解量依存性で得られた結果からフェノール類の濃度が溶存酸素濃度より小さい場合には、熱増幅反応の速度定数 k は照射光量に比例することから(5)式で表わされ、大きい場合には、フェノキシラジカルの濃度が一定となり速度定数 k が飽和すると考えられる。またさきに述べたように、律速過程はジアゾ基の解離反応(電子受容反応)

である。

3.5 色素増感光分解と熱増幅過程

ジアゾニウム塩が紫外線照射により光分解し熱増幅が可能であることは示したが、これが可視光照射によっても可能であれば光増感性を増したうに感度を増大することが期待される。

色素にメチレンブルー(MB)、アクチバイターに*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム(STS)を選び、固有吸収光による分解と同様に熱増幅過程におよぼす諸因子について検討した。その結果、ジアゾニウム塩としては4-DSが紫外光照射後の熱増幅と同様に有効で、溶存酸素下において見かけ上一次で分解され、pH依存性や光分解量依存性も固有吸収光分解で得られた結果とはほぼ類似していた。たとえば、熱増幅反応の速度定数は色素増感光分解量に関して正比例して増加する。しかし、ジアゾニウム塩(4-DS)

Fig. 5 Effect of the added *p*-hydroxydiphenylamine (PHDA) on 4-DS dark decomposition at 40°C, pH 6

- (a): The concentration of the photodecomposed 4-DS; $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
The rate constant: $9.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
(b): The concentration of the added PHDA; $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
The rate constant: $1.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

7) W. E. Lee, J. G. Calvert, E. W. Mahnberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1928(1961).

8) P. J. Zandstra, E. M. Evleth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2664(1964).

9) フェノキシラジカルがくり返し利用される機構も見かけ上一次になるが、この機構は表2の結果を説明できない。

Fig. 6 Dark decomposition of 4-DS on the exposed MB-STS system at room temp.

Irradiation at room temp., pH 6

(MB) = 2.0×10^{-5} mol/l, (STS) = 2.5×10^{-3} mol/l

Irradiation of red light with a 1 kW tungsten lamp at about 15 cm

の光分解量を一定としたときの熱増幅反応の速度定数は、固有吸収光分解後の熱増幅反応の速度定数より 57 倍も大きいことがわかった¹⁰⁾。

そこで、色素増感光分解の場合は固有吸収光分解の場合に活性種となると想定したフェノキシラジカルのほかに、MB-STS-4-DS 系において赤色光照射によって別の活性種が生成していることが予測された。このことを確かめるために MS-STS 系のみに赤色光照射したのち、その溶液を 4-DS 溶液に添加して 4-DS の分解量を検討した。その結果、図 6 に示すように 4-DS が分解される過程には見かけ上一次の部分に重なって初期の段階において一次からはずれる部分が存在することがわかった。

Margerum らは、MS-STS 系に赤色光を照射してアクリル酸パリアムやアクリルアミドの光重合を行なう場合、反応は STS

- 10) この熱増幅を pH 6、室温で 120 分行なうと見かけ上の量子収率は 2.7 となり、色素増感光分解の量子収率の約 8 倍の値が得られた。

のスルホニルラジカルを経て起こると推定している¹¹⁾¹²⁾。著者らの色素増感光分解における熱増幅においても 4-DS の分解を促す活性種として 4-DS の分解で生じたフェノキシラジカルのほか、スルホニルラジカル (あるいは STS-O₂•) および MB のセミキノソラジカルなどが考えられるが、これらのラジカルの詳しい挙動については今後の検討を待たねばならない。

4 総 括

ジアゾニウム塩を感光材料として用いる画像形成プロセスにおいて増幅プロセスを取り入れることは感度向上のために意義がある。本研究ではジアゾニウム塩の熱増幅の可能性や条件を明らかにすることを目的として熱増幅過程におよぼす溶存酸素効果、加熱温度効果、光分解量依存性ならびに pH 依存性などの諸因子について検討を行なった。

熱増幅には 4-DS のように分解後還元性の強いフェノール類を生ずるジアゾニウム塩が適しており、ジアゾニウム塩の置換基の選択が重要である。

固有吸収光分解では、この熱増幅過程はジアゾニウム塩の紫外線照射で生じたフェノール類によって溶存酸素を介して引き起こされ、その分解の過程は見かけ上一次でジアゾ基の解離が律速段階である熱分解反応とはほぼ同じ機構であろうと考えられた。

色素増感光分解では、固有吸収光分解とはほぼ同じ結果が得られたが、熱増幅反応の速度定数が固有吸収光分解のそれより 57 倍も大きく、固有吸収光分解の場合に想定した活性種 (フェノキシラジカル) のほかに STS より生じたスルホニルラジカルや MB のセミキノソラジカルなどが活性種として考えられた。

本研究を行なうにあたり、伊香輪恒男助教授、山瀬利博博士に御討論をいただいた。付記して謝意を表します。

- 11) J. D. Margerum, A. M. Lacker, M. I. Little, C. T. Detrusis, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3066 (1971).

- 12) J. D. Margerum, L. J. Miller, J. B. Rust, *Photogr. Sci. Eng.*, **12**, 177 (1968).

Accelerated Thermal Decomposition of Diazonium Compounds Following Photolysis

Eiichi INOUE, Hiroshi KOKADO and Fumio SHIMADA

Imaging Science and Engineering Laboratory; Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

When some kinds of diazonium compounds were partly photolyzed by UV or visible light, the remaining diazonium compounds decomposed at an accelerated rate. This enhanced thermal decomposition of diazonium compounds was remarkable especially after the dye-sensitized photolysis. The decomposition rate was affected by the chemical structure of the diazonium compound, the extent of exposure and other factors such as the pH of the solution, the amount of dissolved oxygen and the temperature. Benzene diazonium compounds with *p*-amino substituents showed notable enhanced thermal decomposition at a pH from 6 to 7 under an aerobic condition, where the dissolved oxygen played a significant role. After UV exposure, 4-diazodiphenylamine hydrogensulfate (4-DS) acceleratedly decomposed with a pseudo first-order rate (activation energy: 26 kcal/mol). The species responsible for the enhanced thermal decomposition was proposed to be *p*-hydroxydiphenylamine which was the main product of the UV photolysis.