

## LC/MS를 이용한 고분자 첨가제 분석

최성신

## 1. 서론

고분자 소재를 제조할 때는 공정조제, 산화 방지제, 자외선 흡수제(혹은 자외선 차단제) 등 다양한 첨가제가 사용되고 있다. 자외선 흡수제(UV absorber, UVA)와 자외선 안정제(UV stabilizer, UVS)는 자외선으로부터 고분자 주사슬의 분해를 막아주는 중요한 역할을 하고 있다. 자외선 흡수제들은 대부분 benzophenone계, benzotriazole계, 혹은 hydroxyphenyl triazine 계이고, 이들은 유해한 자외선을 선택적으로 흡수하고 열에너지를 분산시켜 고분자의 분해 과정을 늦춘다.<sup>1,2</sup> 자외선 안정제들은 광-산화 안정성을 제공하며 자외선에 의한 손상으로부터 고분자 물질을 보호한다.<sup>3</sup> 자외선 안정제들은 대부분 아민(hindered amine light stabilizer, HALS) 구조를 가지고 있다. HALS는 보통 고분자 물질의 광 분해를 예방하기 위해 라디칼 제거제(radical scavenger)로서 첨가된다.<sup>4</sup>

원재료 고분자 첨가제를 분석하는 방법으로는 적외선분광법(infrared spectroscopy, IR), 핵자기공명분광법(nuclear resonance spectroscopy, NMR), 질량분석법(mass spectrometry, MS) 등이 널리 사용되고 있다. 고분자 첨가제 중에는 순수한 단일 물질이 아닌 혼합물인 경우도 있다. 이런 경우에는 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC)나 액체 크로마토그래피(liquid chromatography, LC) 등의 분리분석법을 사용한다. 질량분석법을 크로마토그래피의 검출 방법으로 도입하면, 분리된 개개의 성분의 화학 구조를 규명할 수 있어서 혼합물 상태의 고분자 첨가제나 고분자 복합체에 잔류하는 첨가제의 성분을 분석하는데 매우 유용하다. GC/MS는 휘발성 저분자량 물질의 분석에 매우 유용하게 사용되나, 비휘발성 물질이나 분자량이 큰 첨가제의 분석에는 사용할 수 없다. 비휘발성 물질이나 분자량이 큰 첨가제의 분석에는 LC/MS가 적합하다.

본 총설에서는 LC/MS를 이용한 고분자 첨가제의 분석에 대해 소개한다. 고분자 소재에서 자외선 흡수제와 자외선 안정제의 존재는 제품의 수명을 결정하는 요소이므로, 여기서는 LC/MS를 이용한 자외선 흡수제와 자외선 안정제의 분석에 초점을 두었다.

## 2. 질량분석법

질량분석법이란 물질을 이온화시켜 질량 대 전하의 비( $m/z$ )를 측정하는 방법으로 분자량을 측정하고 이온의 쪼개짐 형태(fragmentation pattern)를 분석하여 분자의 구조를 규명하는 분석 방법이다. 질량분석법으로 분석할 수 있는 대상은 기체, 액체, 고체 상태의 물질 모두이며, 저분자량 물질은 물론이고 고분자량 물질도 분석할 수 있다. 또한, 유기물을 비롯하여 무기물, 금속, 산화금속 모두 분석 가능하다. 단, 시료를 기체 상태(분자 상태)로 만들어야 한다.

자연계에는 원자번호는 같고 원자량이 다른 동위원소가 존재한다. 질량 스펙트럼에는 평균 질량이 아닌 절대 질량이 나타난다. 동위원소 함량에 따라 피크 세기가 달라진다. 예를 들면, 염소 원자의 경우  $^{35}\text{Cl}$ 와  $^{37}\text{Cl}$ 이 자연계에  $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$ 의 비율로 존재하며, 평균 원자량은 35.45이다. 염소 원자의 질량 스펙트럼에는  $m/z$  35.45인 피크 하나가 나타나는 것이 아니라,  $m/z$  35와 37인 두 개의 피크가 3 : 1의 비율로 나타난다. 어떤 이온이 염소 원자 1개를 포함하고 있으면, 질량 차이가 2인 2개 피크가 3 : 1의 비율로 나타난다. 동위원소의 질량차와 함량비에 따라 검출되는 이온의 질량과 세기가 결정되므로 이를 이용하여 특정 동위원소의 존재를 파악할 수 있다. 표 1은 주요 원소의 동위원소 비를 요약한 것이다.

이온을 질량/전하의 비로 분리하는 질량분석기에는 비행시간 질량분석기(time-of-flight mass spectrometer), 자기선택 질량분석기(magnetic sector mass spectrometer), 사중극자 질량분석기(quadrupole mass spectrometer), 이온 트랩 질량분석기(ion trap



최성신

1986 서울대학교 화학교육과(학사)  
1992 KAIST 화학과(박사)  
현재 세종대학교 화학과 교수

## Analysis of Polymer Additives Using LC/MS

Seung-Seen Choi, Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea e-mail: sschoi@sejong.ac.kr

표 1. 주요 원소의 동위원소 종류와 함량비

원소	평균질량	동위원소표시	함량비(%)	절대질량
Hydrogen	1.00797	<sup>1</sup> H	99.984	1.00783
		<sup>2</sup> H(D)	0.016	2.0141
Carbon	12.01115	<sup>12</sup> C	98.93	12
		<sup>13</sup> C	1.07	13.00336
Nitrogen	14.0067	<sup>14</sup> N	99.6	14.0031
		<sup>15</sup> N	0.38	15.0001
Oxygen	15.9994	<sup>16</sup> O	99.76	15.9949
		<sup>17</sup> O	0.2	16.9991
		<sup>18</sup> O	0.04	17.9992
Fluorine	18.9984	<sup>19</sup> F(only)	100	18.9984
Silicon	28.086	<sup>28</sup> Si	92.21	27.9769
		<sup>29</sup> Si	4.7	28.9765
		<sup>30</sup> Si	3.09	29.9738
Phosphorus	30.974	<sup>31</sup> P(only)	100	30.974
Sulfur	32.064	<sup>32</sup> S	95.08	31.9721
		<sup>33</sup> S	0.74	32.9715
		<sup>34</sup> S	4.18	33.9679
Chlorine	35.453	<sup>35</sup> Cl	75.47	34.9689
		<sup>37</sup> Cl	24.53	36.9659
Bromine	79.909	<sup>79</sup> Br	50.51	78.9183
		<sup>81</sup> Br	49.49	80.9163

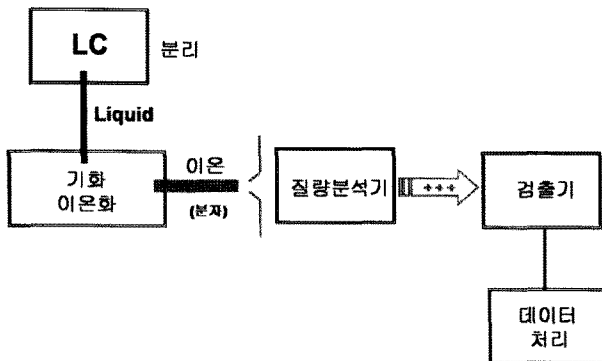


그림 1. LC/MS 개념도.

mass spectrometer), 이온 사이클로트론 공명 질량분석기(Fourier transform ioncyclotron resonance mass spectrometer) 등이 있다. 이 중에서 LC/MS에 가장 많이 사용하는 것은 사중극자 질량분석기이다.

### 3. LC/MS의 구성 및 기본 원리

LC/MS의 구성은 기본적으로 액체 크로마토그래프, 이온화 장치, 그리고 질량분석기로 되어 있다. 액체 크로마토그래프에서 혼합물을 분리하고, 분리된 개개의 분석물은 이온화 장치에서 이온으로 된다. 이 이온들은 질량분석기에서 질량/전하의 비로 분리되어 스펙트럼으로 나타난다. 그림 1은 LC/MS에 대한 대략적인 구성도이다.

LC/MS에서 사용하는 가장 일반적인 이온화 방법은 대기압 이온화(atmospheric pressure ionization, API) 방법이다. 대기압 이온화 방법은 비교적 조사 에너지의 세기가 낮은 방법으로 분석물의 분자 이온에 대한 정보를 주로 제공한다. 대기압 이온화는 대기압 상태에서 분석물 분자가 이온화되고, 분석물 이온이 중성 분자에서 분리되는 과정

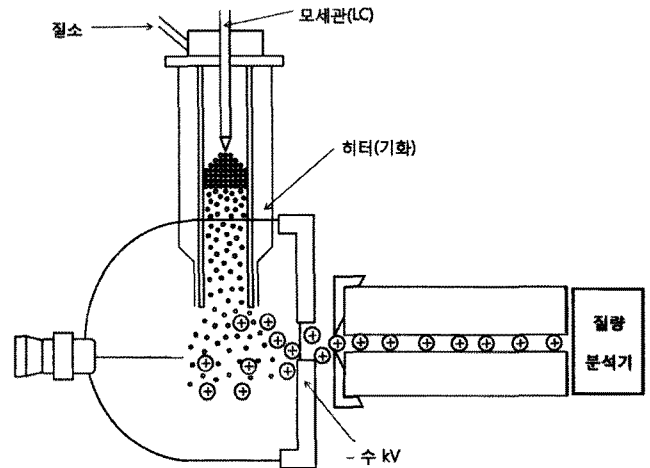


그림 2. 양이온 방식 LC/MS 개념도.

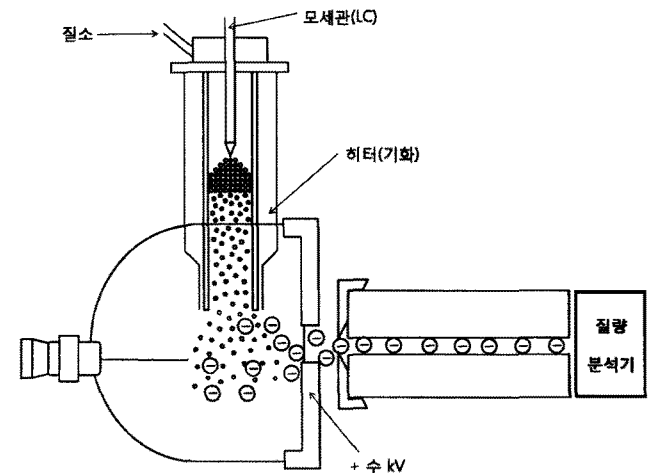


그림 3. 음이온 방식 LC/MS 개념도.

을 거친다. 양이온과 음이온 모두를 분석할 수 있다. 그림 2와 3은 각각 양이온 방식과 음이온 방식 LC/MS에 대한 개념도이다. 양이온을 검출하기 위해서는 질량분석기 입구에 수 kV의 음(-) 전압을 걸어 주면, 양이온만 질량분석기로 주입된다. 이와는 반대로 질량분석기 입구에 수 kV의 양(+) 전압을 걸어 주면, 음이온만 질량분석기로 주입되어 음이온을 분석할 수 있다.

### 4. 대기압 이온화

#### (Atmospheric Pressure Ionization, API) 방법

대기압 이온화 방법에는 전자분무 이온화(electrospray ionization, ESI) 방법, 대기압 화학이온화(atmospheric pressure chemical ionization, APCI) 방법, 대기압 광이온화(atmospheric pressure photoionization, APPI) 방법 등이 있다.

#### 4.1 전자분무 이온화(Electrospray Ionization, ESI) 방법

전자분무 이온화는 용매와 분석물이 함께 섞인 액체 용액에 고전압을 가하여 이온화시키는 방법이다. 하전된 액체 용액이 모세관을 통과하여 분무된다. 액체 용액에 고전압을 가하여 이온화시켜야 하므로 용액은 전기를 통해야 한다. 따라서 극성 용매를 사용해야 한다. 하전된 분

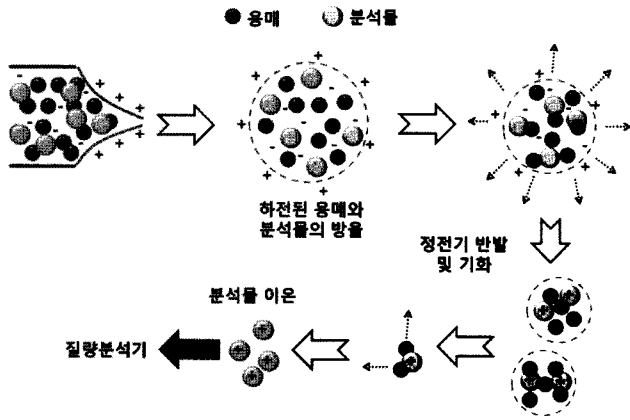


그림 4. 전자분무 이온화에 의한 분석물의 이온화 과정.

무 방울은 정전기에 의한 반발과 이온화 영역의 높은 온도에 의해 용매가 휘발되고, 분석물 이온이 형성된다(그림 4). 용매와 분석물간의 상호작용이 좋은 경우에는 용매 분자가 붙은 분석물 이온이 형성되기도 한다. ESI는 극성 물질 특히, 단백질, 펩타이드, 올리고핵산염(oligonucleotide) 등과 같은 생체 분자 분석에 유용하다. 이들 생체 분자는 다중 이온을 잘 형성하는 특징이 있다.

전자분무 이온화에 영향을 주는 요인으로는 용매의 유속, 분석물의 해리상수(pK), 용액의 산도(pH), 용액의 전도도 등을 들 수 있다. 전자분무 이온화는 전기가 흐르는 전도성 용액에서 가능하기 때문에, 비극성 용매를 사용하는 비극성 분석물을 분석하는 것은 곤란하여 대부분 극성이 크지 않은 고분자 첨가제의 분석에는 적합하지 않다.

#### 4.2 대기압 화학이온화(Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI) 방법

대기압 화학이온화 방법에서는 ESI 방법과는 달리 용매와 분석물이 기화된 상태에서 이온화 과정이 이루어진다. 용매와 분석물이 함께 섞인 액체 용액이 모세관을 빠져 나오면서 분무되고 이때 고온 영역(보통 250~400 °C)을 통과하면서 기화된다. 용매 분자와 분석물 분자가 기화된 상태에서 코로나 방전으로 전자를 조사한다. 분석물 분자의 수에 비해 용매 분자의 수가 월등히 많아 조사한 전자는 대부분 용매 분자를 먼저 이온화시킨다. 용매 이온과 중성 분석물 분자간의 이온-분자 반응(전하 이동이나 프로톤 이동 반응 등)에 의해 분석물 이온이 형성된다. APCI 이온화 과정을 그림 5에 나타내었다.

APCI로 분석이 적합한 시료는 중간 정도의 분자량과 극성을 갖는 화합물로 각종 고분자 첨가제, 다환방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH), 폴리염화바이페닐(polychlorinated biphenyl, PCB), 지방산, 각종 프탈레이트 등을 들 수 있다. 또한, 탄화수소, 알코올류, 알데하이드류, 케톤류, 에스테르류 등 산성이나 염기성 작용기가 없는 화합물과 ESI에서 이온화가 잘 되지 않는 화합물을 APCI로 분석할 수 있다. APCI는 ESI에 비해 용매 상태나 유속에 덜 영향을 받으며, ESI에서는 사용하기 곤란한 극성이 낮거나 비극성인 용매들을 사용할 수 있다. 하지만, 고온 영역에서 기화 과정을 거치므로 열적으로 불안정한 화합물의 경우에는 분해가 일어나면 정확한 분자량을 얻을 수 없다.

#### 4.3 대기압 광이온화(Atmospheric Pressure Photoionization, APPI) 방법

대기압 광이온화 방법에서는 APCI 방법과 마찬가지로 용매와 분석물이 기화된 상태에서 이온화 과정이 이루어진다. 용매와 분석물이 함께 섞인 액체 용액이 모세관을 빠져 나오면서 분무되고 이때 고온 영역(보

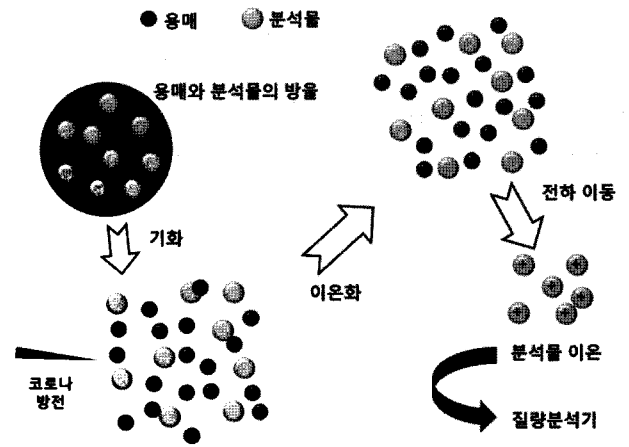


그림 5. 대기압 화학이온화에 의한 분석물의 이온화 과정.

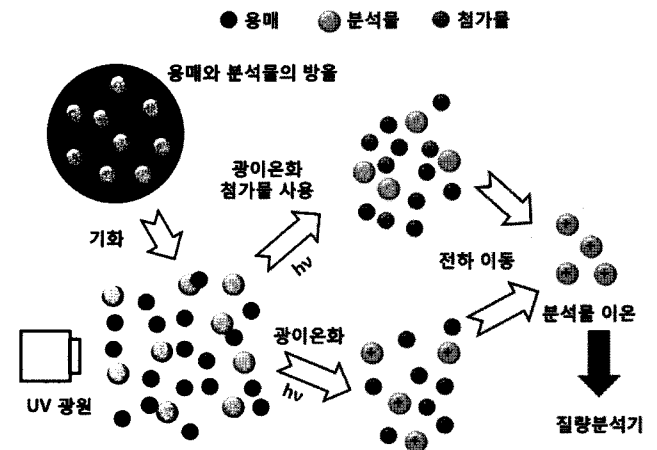


그림 6. 대기압 광이온화에 의한 분석물의 이온화 과정.

통 250~400 °C)을 통과하면서 기화된다. 용매 분자와 분석물 분자가 기화된 상태에서 자외선을 조사한다. 분석물이 자외선을 잘 흡수하면 바로 분석물이 이온화된다. 분석물보다 용매 분자의 흡광도가 높은 경우에는 분석물 분자의 수에 비해 용매 분자의 수가 월등히 많아 용매 분자가 이온화되고, 용매 이온과 중성 분석물 분자간의 이온-분자 반응(전하 이동이나 프로톤 이동 반응 등)에 의해 분석물 이온이 형성될 수 있다. 분석물의 흡광도가 낮은 경우에는 흡광도가 높은 첨가물(dopant)을 용액에 첨가하여 사용한다. 조사한 빛에 의해 첨가물이 이온화되고 첨가물 이온과 중성 분석물 분자간의 이온-분자 반응에 의해 분석물 이온이 형성된다. APPI 이온화 과정을 그림 6에 나타내었다.

APPI는 자외선 흡광도가 높은 물질의 분석에 매우 유용하다. 예를 들면, PAH는 ESI로 이온화시키지 못하는 물질이며, APPI에 의한 PAH에 대한 이온화 효율이 APCI보다 우수하다. 자외선 흡광도가 높은 벤조산과 같은 일부 화합물의 경우에는 ESI나 APCI보다 감도가 우수하다.

### 5. APCI-MS를 이용한 순물질 혹은 혼합물의 직접 분석

APCI를 비롯한 API 방법은 분석물에 가해진 에너지가 낮은 부드러운 이온화(soft ionization) 방법이므로 조각 이온은 거의 나타나지 않고 분자 이온과 관련된  $[M+H]^+$ ,  $[M-H]^-$ , 혹은  $[M+cation]^+$ 이나  $[M+anion]^-$ 이 주로 형성된다. 이러한 특성을 이용하면, 혼합물을 분

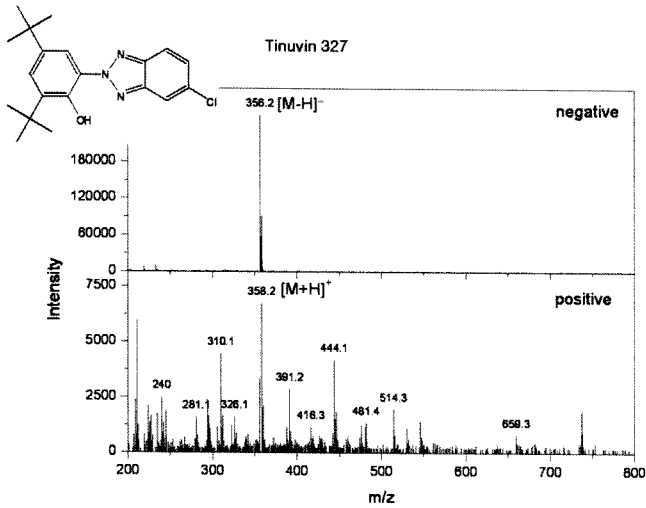


그림 7. Tinuvin 327의 음이온과 양이온 APCI-MS 스펙트럼.

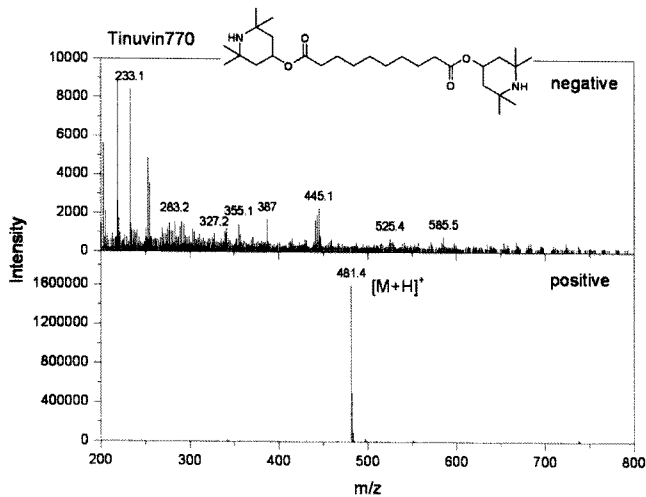


그림 8. Tinuvin 770의 음이온과 양이온 APCI-MS 스펙트럼.

리하지 않고 직접 질량분석법으로 분석하는 것도 가능하다. 2가지 이상의 물질이 혼합된 혼합물을 직접 분석하는 경우, 개개의 성분을 질량/전하 비에 따라 분리하는 것으로 생각해도 무방하다.

그림 7과 8은 각각 자외선 흡수제와 자외선 안정제인 Tinuvin 327과 Tinuvin 770의 APCI-MS 스펙트럼으로 음이온과 양이온 방식 모두로 분석한 결과이다. Tinuvin 327의 경우(그림 7), 양이온 방식에서는  $[M+H]^+$ 가 검출되었고 음이온 방식에서는  $[M-H]^-$ 가 검출되었다. 하지만 음이온 방식의 감도가 양이온 방식보다 200배 이상 높다.  $[M-H]^-$ 의 경우에는  $m/z$  356과  $m/z$  358의 피크 세기가 3 : 1이고,  $[M+H]^+$ 의 경우에는  $m/z$  358과  $m/z$  360의 피크 세기가 3 : 1이다. 이는 Tinuvin 327에 있는 염소 원자 1개에 의한 동위원소 효과 때문이다.

Tinuvin 770의 경우(그림 8), 양이온 방식에서는  $[M+H]^+$ 가 검출되었으나 음이온 방식에서는 분자 이온과 관련된 피크가 전혀 나타나지 않았다. 이는 Tinuvin 770이 음이온을 형성하기 힘든 아민계 화합물이기 때문이다. 아민계 화합물은 프로톤을 받아  $[M+H]^+$ 를 잘 형성한다.

Tinuvin 213은 2가지 자외선 흡수제와 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol, PEG)이 섞인 혼합물이다. 자외선 흡수제 2가지도 단

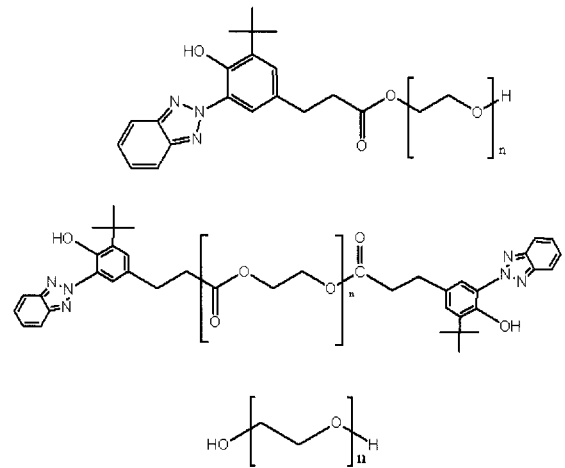


그림 9. Tinuvin 213 구성 성분.

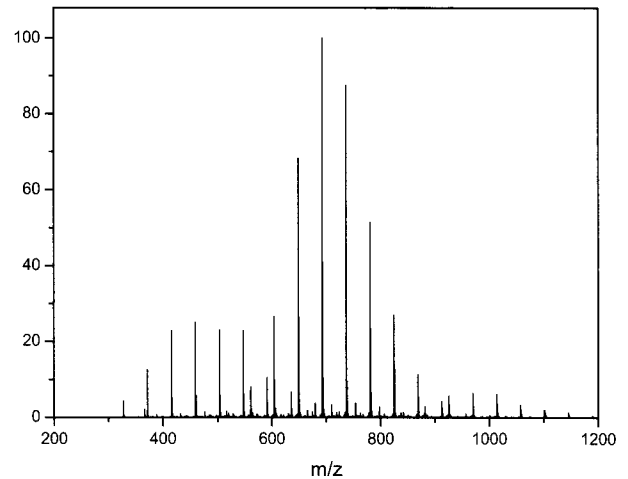


그림 10. Tinuvin 213의 APCI-MS 스펙트럼.

일 물질이 아니라 그림 9와 같은 반복체의 크기가 다른 혼합물이다.

그림 10은 Tinuvin 213을 APCI-MS로 분석하여 얻은 질량 스펙트럼으로 많은 피크가 나타났다.  $m/z$  300~600 범위의 피크들은 PEG에 대한 것들로 단위체 크기  $n=7-13$ 에 해당하는 PEG에 대한 이온들이다.  $m/z$  600~900 범위의 피크들은 단위체가  $-(CH_2CH_2O)_n-$ 인 자외선 흡수제(그림 9의 위 화합물)에 대한 것들로 단위체 크기  $n=6-12$ 에 해당하는 이온들이다.  $m/z$  900 이후의 피크들은 주로 단위체가  $-(CO_2CH_2CH_2O)_n-$ 인 자외선 흡수제(그림 9의 가운데 화합물)에 대한 것들로 단위체 크기  $n=6-11$ 에 해당하는 이온들이다. 이와 같이 APCI-MS를 이용하면, 혼합물인 경우에도 분리하지 않고 직접 분석하여 혼합물의 구성 성분을 분석할 수 있다.

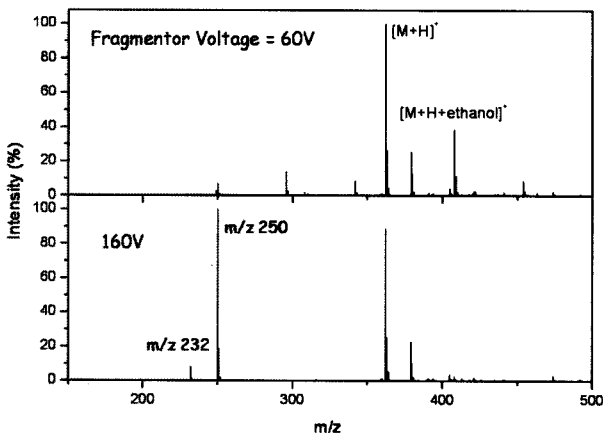
## 6. Fragmentor Voltage 효과

LC/MS의 이온화 영역에서 생성된 이온이 질량분석기로 들어갈 때 이온이 가속되는 정도에 따라 어미 이온이 중성 입자와 충돌하는 에너지가 달라진다. 즉, 이온화 영역 이후의 모세관 양단에 걸리는 전압 차이를 fragmentor voltage라고 하는데, fragmentor voltage가 클수록 더 높은 충돌 에너지를 갖는다.

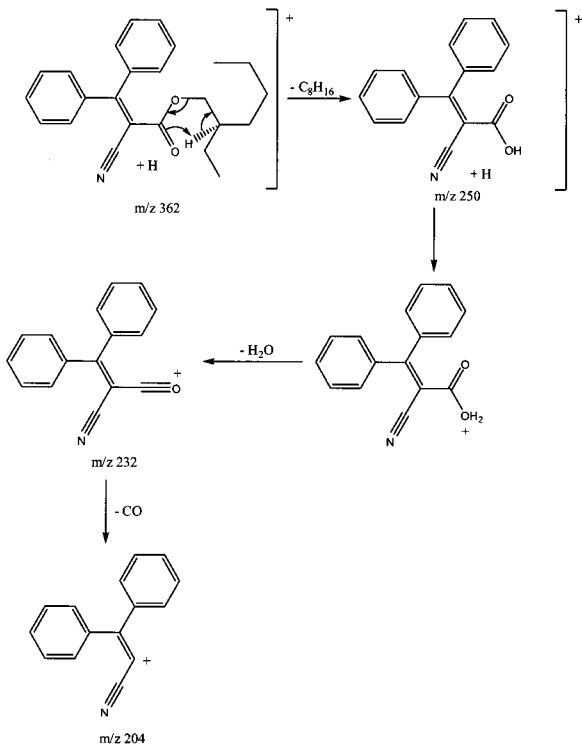
그림 11은 자외선 흡수제인 Uvinul 3039의 양이온 APCI-MS 스

펙트럼으로 fragmentor voltage가 60 V와 160 V일 때의 차이를 보여 준다. Fragmentor voltage가 60 V일 때는  $[M+H]^+$  피크가 가장 컸으며,  $[M+H]^+$  이외에 용매 분자인 에탄올이 붙은  $[M+H+ethanol]^+$ 도 검출되었다. Fragmentor voltage를 160 V로 높이면  $[M+H+ethanol]^+$ 는 검출되지 않았고  $[M+H]^+$ 보다 더 작은 이온도 검출되었다.  $[M+H]^+$ 보다 질량이 더 작은  $m/z$  250과 232 이온들은 딸이온(어미 이온이 쪼개져 생성된 이온)으로 분석물의 구조 분석에 중요한 단서를 제공한다. **그림 12**에 Uvinul 3039의  $[M+H]^+$ 의 분해 메커니즘을 나타내었다.

부드러운 이온화 방법의 높은 fragmentor voltage에서 얻은 딸이온들은 전자 충격 이온화 방법과 같은 셸 이온화(hard ionization)에 의해 생성되는 딸이온과 종류가 다를 수 있다. Fragmentor voltage를 높이면 충돌 에너지가 높아져 어미 이온이 충돌에 의해 분해되는데, 이때는 선택성이 보다 높아진다. 이와 같이 부드러운 이온화 방법인 APCI를 사용해도, fragmentor voltage를 적절히 조절함으로써 이온의 종류



**그림 11.** Uvinul 3039의 양이온 APCI-MS 스펙트럼.<sup>5</sup>



**그림 12.** Uvinul 3039의  $[M+H]^+$ 의 분해 메커니즘.<sup>5</sup>

와 피크 세기를 달리 볼 수 있으며 미지 시료의 구조 분석에도 활용할 수 있다.

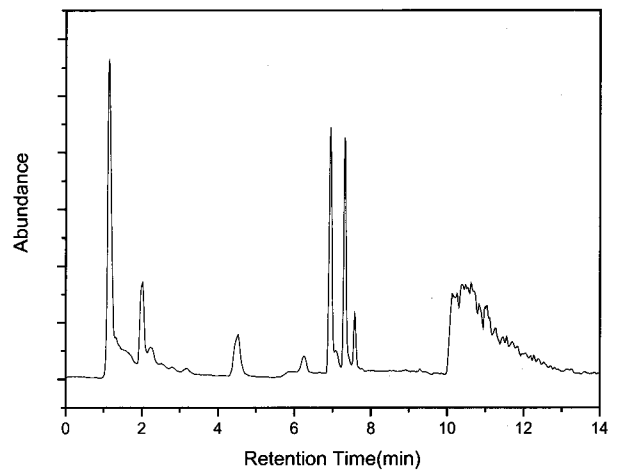
## 7. LC/APCI-MS를 이용한 혼합물의 분석

범용 고분자 중의 하나인 poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) (ABS)에 있는 고분자 첨가제를 분석하기 위해, 용매로 유기물을 추출하였다. 그 추출물을 LC/APCI-MS로 분석한 결과를 **그림 13**에 실었다. 각 피크마다 질량 스펙트럼을 해석하여 화합물의 구조를 밝힐 수 있다. 만일 수십 가지의 혼합물인 경우에는 일일이 모든 질량 스펙트럼을 해석해야 하므로 시간이 많이 필요하다.

GC/MS나 LC/MS와 같은 질량분석법을 검출기로 사용하는 분석에서 얻은 크로마토그램은 이온의 양인 전류 값을 y-축으로 해서 나타낸다. 크로마토그래피법-질량분석법의 크로마토그램을 총이온 크로마토그램(total ion chromatogram, TIC)이라고 한다. 총이온 크로마토그램에 나타난 각 피크에는 해당 물질의 질량 스펙트럼이 담겨있다. 특정한  $m/z$  값을 갖는 피크를 총이온 크로마토그램에서 추출할 수 있는데, 이렇게 해서 얻은 크로마토그램을 추출 이온 크로마토그램(extracted ion chromatogram, EIC)이라고 한다. 추출 이온 크로마토그램은 크로마토그래피법-질량분석법만이 갖는 독특한 장점으로, 이를 이용하면 미지 혼합물의 분석에서 관심 대상 물질이 크로마토그램의 피크들 중 어디에서 나오는지 알 수 있다.

**그림 13**은 ABS 추출물의 총이온 크로마토그램이고, 이 중에서 자외선 흡수제인 Tinuvin P와 자외선 안정제인 Tinuvin 765의 존재 여부를 확인하려면 Tinuvin P와 Tinuvin 765에 대한 추출 이온 크로마토그램을 확인하면 된다. Tinuvin P와 Tinuvin 765의 분자량은 각각 225와 508이다. APCI-MS로 측정하였고 양이온 방식이므로 Tinuvin P와 Tinuvin 765의  $[M+H]^+$ (각각  $m/z$  226과 509)가 생성되었을 것이므로, 이들에 대한 추출 이온 크로마토그램을 구성하여 확인하면 된다. **그림 14**는  $m/z$  226에 대한 추출 이온 크로마토그램이고 **그림 15**는  $m/z$  509에 대한 추출 이온 크로마토그램이다.

**그림 13**과 같은 잘 분리된 크로마토그램을 얻기 위해서는 LC 분리 조건을 잘 설정해야 한다. LC 분리 조건은 분석 대상 혼합물의 구성에



**그림 13.** ABS 제품에서 추출한 유기물의 LC/APCI-MS 총이온 크로마토그램.

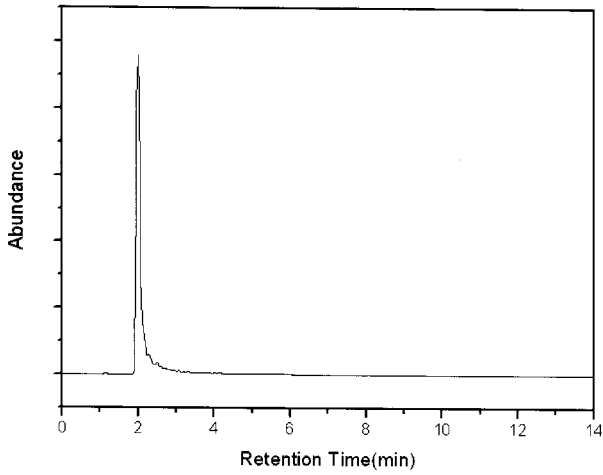


그림 14. ABS 제품에서 추출한 유기물의 m/z 226(Tinuvin P)에 대한 추출 이온 크로마토그램.

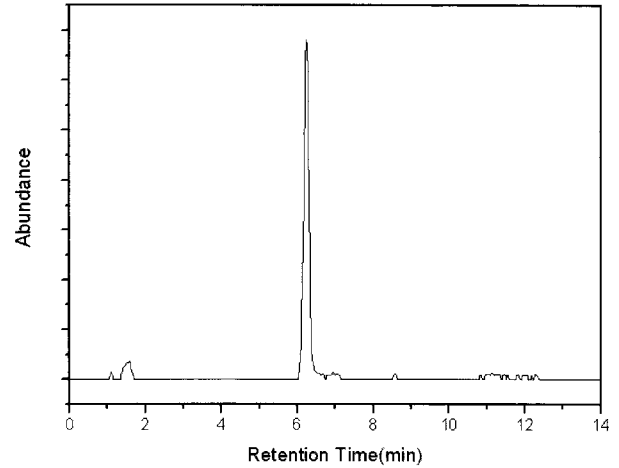


그림 15. ABS 제품에서 추출한 유기물의 m/z 509(Tinuvin 765)에 대한 추출 이온 크로마토그램.

따라 달라지므로, 문헌에 보고되지 않은 새로운 혼합물인 경우에는 분리 조건을 새로 설정해야 한다. APCI를 비롯한 LC/MS에서 사용하는 이온화 방법인 API는 부드러운 이온화 방법이므로, 양이온 방식인 경우에는  $[M+H]^+$  혹은  $[M+cation]^+$ 에 해당하는 추출 이온 크로마토그램을 이용하거나, 음이온 방식인 경우에는  $[M-H]^-$  혹은  $[M+anion]^-$ 에 해당하는 추출 이온 크로마토그램을 이용하면, 미지 시료에서 관심 대상 물질의 존재 여부를 쉽게 확인할 수 있다. 만일 분리가 제대로 이루어지지 않아 2가지 이상의 화합물이 한 피크에 몰려 있다면, 그 피크의 질량 스펙트럼에는 m/z 값이 다른 2가지 이상의 피크가 나타날 것이다. 이런 경우에는 분리 조건을 다시 설정해야 하나, 새로운 분리 조건을 설정하기 곤란한 경우에는 이온화 조건을 잘 설정하여 한 분자당 1가지 이온(예를 들면,  $[M+H]^+$ )만이 생성된다면 그 상태로 사용할 수도 있다.

### 참고문헌

1. M. Stein, F. Keck, F. Wailblinger, A. P. Flugge, H. E. A. Kramer, A. Hartschuh, H. Port, D. Leppard, and G. Rytz, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2055 (2002).
2. A. Maliakal, G. Lem, N. J. Turro, R. Ravichandran, J. C. Suhadolnik, A. D. DeBellis, M. G. Wood, and J. Lau, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7680 (2002).
3. N. Haider and S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 103 (2001).
4. Y. Taguchi, Y. Ishida, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Kimura, T. Yoshikawa, and H. Matsubara, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 221 (2004).
5. S.-S. Choi and M. J. Song, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, **22**, 2580 (2008).