

SULFONASI FILM cPTFE TERCANGKOK STIRENA UNTUK MEMBRAN PENGHANTAR PROTON SEL BAHAN BAKAR

Yohan

Departemen Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia
Fakultas Perikanan dan Kelautan, Universitas Satya Negara Indonesia, Jakarta 12240, Indonesia

E-mail: yohantiara@yahoo.com

Abstrak

Telah dilakukan proses sulfonasi pada politetrafluoroetilena berikatan silang yang teriradiasi sinar- γ dan tercangkok monomer stirena (film cPTFE-g-S). Penelitian bertujuan untuk membuat bahan membran hidrofil yang dapat berperan sebagai membran penukar proton pada sel bahan bakar jenis PEMFC. Sulfonasi dilakukan dengan asam klorosulfonat dalam pelarut dikloroetana pada berbagai kondisi. Pengaruh persen pencangkokan, konsentrasi asam klorosulfonat, waktu dan suhu reaksi terhadap sifat-sifat film tersulfonasi diuji. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses sulfonasi yang dilakukan pada suhu kamar tidak memberikan hasil yang sempurna. Peningkatan konsentrasi ClSO_3H dan suhu reaksi mempercepat terjadinya proses sulfonasi namun juga menambah jumlah reaksi samping. Akibatnya kapasitas penukaran ion, pengikatan air, dan konduktivitas proton film menjadi semakin berkurang namun ketahanan oksidasi pada larutan perhidrol menjadi semakin bertambah. Membran cPTFE-g-SS yang dihasilkan mempunyai kestabilan dalam larutan H_2O_2 30% volume selama 20 jam.

Abstract

Sulfonation of cPTFE Film grafted Styrene for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Sulfonation of γ -ray irradiated and styrene-grafted crosslinked polytetrafluoroethylene film (cPTFE-g-S film) have been done. The aim of the research is to make hydrophilic membrane as proton exchange membrane fuel cell. Sulfonation was prepared with chlorosulfonic acid in chloroethane under various conditions. The impact of the percent of grafting, the concentration of chlorosulfonic acid, the reaction time, and the reaction temperature on the properties of sulfonated film is examined. The results show that sulfonation of surface-grafted films is incomplete at room temperature. The increasing of concentration of chlorosulfonic acid and reaction temperature accelerates the reaction but they also add favor side reactions. These will lead to decreasing of the ion-exchange capacity, water uptake, and proton conductivity but increasing the resistance to oxidation in a perhidrol solution. The cPTFE-g-SS membrane which is resulted has stability in a H_2O_2 30% solution for 20 hours.

Keywords: proton exchange membrane, sulfonation, chlorosulfonic acid, cPTFE film.

1. Pendahuluan

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) adalah salah satu sel elektrokimia yang dapat digunakan sebagai sumberdaya listrik bagi kendaraan transportasi (mobil), pembangkit tenaga listrik, dan alat-alat elektronik *portable*. Penggunaan sel ini sangat menguntungkan karena dapat menghasilkan energi listrik dengan efisiensi yang tinggi, beroperasi pada suhu yang relatif rendah (50-80°C), bersih dan ramah lingkungan [1]. Akan tetapi, komersialisasi sel ini mengalami kendala mengingat penggunaan membran

nafion yang mahal dan berumur pendek. Oleh karena itu, perlu dikembangkan membran alternatif yang lebih murah dan mempunyai unjuk kerja yang tinggi, di antaranya melalui modifikasi film komersial menggunakan metode pencangkokan radiasi [2].

Film komersial yang digunakan dalam penelitian ini adalah politetrafluoroetilena (PTFE) yang merupakan fluoropolimer dengan rumus struktur $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m-$. Film ini mempunyai ketahanan kimia dan panas yang sangat baik sehingga untuk mengembangkan membran berbasis film ini sudah banyak diupayakan, namun

aplikasi praktisnya masih sangat terbatas mengingat film ini mudah terdegradasi pada radiasi energi yang tinggi. Tetapi, film PTFE dapat berikatan silang jika diiradiasi pada suhu lelehnya dan pada kondisi bebas oksigen [3]. Film PTFE berikatan silang (cPTFE) sangat stabil pada radiasi energi yang tinggi dan lebih mudah dicangkok stirena daripada film PTFE [4].

Film cPTFE tercangkok stirena (cPTFE-g-S) masih bersifat hidrofob. Agar bersifat hidrofil dan dapat menghantarkan proton maka film cPTFE-g-S disulfonasi dan dihidrolisis dalam air panas [5]. Pada makalah sebelumnya telah didiskusikan preparasi dan karakterisasi membran cPTFE-g-S [3]. Pada makalah ini akan didiskusikan hasil penelitian tentang sulfonasi pada film cPTFE-g-S.

2. Eksperimental

Bahan. Pada percobaan ini digunakan film PTFE (Chukoh), asam klorosulfonat (*reagent grade*, Merck), dikloroetana (*reagent grade*, Merck), stirena (*reagent grade*, Merck), propanol (*technical grade*).

Pencangkakan Radiasi. Prosedur lengkap proses pencangkakan dengan teknik iradiasi awal dapat dilihat pada makalah sebelumnya [3]. Secara singkat, cuplikan film PTFE 50 μm diiradiasi sinar- γ pada suhu 340°C dengan dosis 60 kGy. Setelah didinginkan film diiradiasi kembali pada suhu kamar dengan dosis 2,5-12,5 kGy. Film teriradiasi dicangkok dengan larutan stirena 20-60% volume dalam pelarut 2-propanol pada suhu 50-90°C selama 2-12 jam. Setelah itu, film tercangkok stirena diekstraksi dengan kloroform dan dikeringkan hingga diperoleh berat tetap. Porsen pencangkakan (PP) dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut [6]:

$$PP = \frac{m_c - m_a}{m_a} \times 100\% \quad (1)$$

di mana m_a adalah massa film mula-mula dan m_c adalah massa film tercangkok.

Sulfonasi. Sulfonasi dilakukan dalam tempat tertutup menggunakan asam klorosulfonat dalam dikloroetana. Mula-mula cuplikan film cPTFE-g-S direndam dalam pelarut dikloroetana yang telah dialiri gas N_2 selama 30 menit. Kemudian ditambahkan asam klorosulfonat hingga konsentrasi larutan selama reaksi tidak lebih dari 5% volume. Setelah selesai, cuplikan direndam dalam etanol selama beberapa jam, lalu dalam larutan NaOH 0,1 N dan dalam larutan HCl 0,1 N. Akhirnya, cuplikan dididihkan dalam air distilat selama beberapa jam.

Karakterisasi. Topografi permukaan dan distribusi unsur-unsur dalam film sebelum dan sesudah sulfonasi diamati dengan SEM-EDS. Keberhasilan reaksi

sulfonasi dievaluasi dari nilai kapasitas pertukaran ion (KPI). KPI ditentukan dengan titrasi asam-basa. Mula-mula film tersulfonasi direndam dalam larutan NaOH standard kemudian kelebihan NaOH dititrasi dengan larutan HCl standard. Derajat sulfonasi (DS) dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut [6]:

$$DS = \frac{KPI_{membran}}{KPI_{teoritis}} \times 100\% \quad (2)$$

di mana $KPI_{teoritis}$ dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut [7]:

$$KPI_{teoritis} = \frac{100PP}{100M_s + PP \cdot M_{ssa}} \quad (3)$$

di mana M_s adalah massa molar stirena (104 g/mol) dan M_{ssa} adalah massa molar stirena sulfonat (184 g/mol). $KPI_{teoritis}$ yang bernilai 100% akan menggambarkan pengikatan setiap gugus aromatik oleh satu gugus sulfonat

Konduktivitas proton (KP) cuplikan ditentukan dengan metode impedansi pada frekuensi 5-50 kHz tegangan 10 mV menggunakan alat Solartron 1260.

Untuk mengevaluasi kestabilan terhadap oksidasi, membran tersulfonasi dididihkan dalam air selama 1 jam lalu direndam dalam larutan H_2O_2 30% pada suhu 80°C selama 48 jam. Setelah itu cuplikan direndam kembali dalam air selama beberapa jam lalu dikeringkan dan ditimbang hingga berat tetap. Massa yang hilang dari film dalam bentuk kering dihitung.

3. Hasil dan Pembahasan

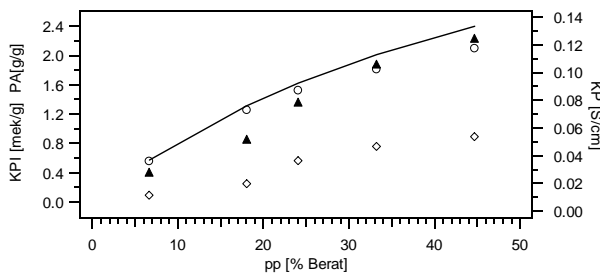
Reaksi sulfonasi sudah biasa dilakukan khususnya terhadap polistirena untuk membuat resin penukar ion. Pereaksi yang dapat digunakan adalah asam sulfat, oleum, belerang trioksida, asam klorosulfonat, dan asetil sulfat. Pada reaksi tersebut gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ ditambahkan pada lingkaran benzena melalui mekanisme reaksi substitusi elektrofilik. Beberapa reaksi samping seperti reaksi pembentukan sulfonil klorida dan reaksi pembentukan ikatan silang dapat terjadi [8]. Film cPTFE-g-S harus disulfonasi untuk mendapatkan membran penghantar proton. Tak banyak tulisan yang mempublikasikan tentang pengaruh parameter pengujian pada sifat-sifat film tercangkok dan tersulfonasi. Oleh karena itu, pada makalah ini akan didiskusikan pengaruh beberapa komponen utama terhadap KPI dan sifat-sifat membran lainnya.

Hasil percobaan pendahuluan mengungkapkan fakta bahwa reaksi sulfonasi tidak pernah terjadi pada film cPTFE yang belum tercangkok pada suhu kamar dan

konsentrasi asam klorosulfonat kurang dari 5% volume. Hal ini dimungkinkan mengingat reaksi sulfonasi yang mengikuti mekanisme reaksi elektrofilik membutuhkan media nukleofili sebagai donor elektron terhadap pereaksi elektrofilik $-\text{SO}_3\text{H}$. Film cPTFE yang belum terangkok tidak mempunyai atom karbon yang mampu bertindak sebagai nukleofili.

Pengaruh Persen Pencangkakan (PP). Pencangkakan radiasi stirena pada fluoropolimer mengikuti mekanisme reaksi yang meliputi tahap-tahap inisiasi, propagasi, dan terminasi. Pencangkakan mula-mula berlangsung di permukaan, kemudian menembus ke bagian dalam film [9]. Selama proses pencangkakan film teriradiasi dibiarkan berkontak dengan monomer hingga film tersebut terangkok secara utuh. Dengan demikian, kondisi iradiasi dan kondisi pencangkakan merupakan dua faktor yang menentukan nilai PP. Selanjutnya PP ini akan menentukan efisiensi reaksi sulfonasi. Masuknya gugus asam sulfonat ke dalam film terangkok stirena akan merubah sifat membran dari hidrofob ke hidrofil. Gugus elektrolifik $-\text{SO}_3\text{H}$ mengikat salah satu atom karbon pada lingkaran benzena yang bertindak sebagai donor elektron (nukleofili). Keberhasilan proses sulfonasi dapat diamati dari nilai KPI; sifat hidrofil membran diamati dari nilai penangkapan air (PA); dan kemampuan membran untuk menghantarkan proton diamati dari nilai KP. PP dan ketiga besaran ini mempunyai keterkaitan satu sama lain dan masing-masing hubungannya diperlihatkan pada Gambar 1.

Terlihat pada Gambar 1 bahwa nilai KPI meningkat dengan bertambahnya persen pencangkakan. Jika nilai $\text{KPI}_{\text{membran}}$ dibandingkan dengan nilai $\text{KPI}_{\text{teoritis}}$ maka nilai derajat sulfonasi 100% hanya dicapai pada persen pencangkakan di bawah 25% sedangkan nilai yang lebih besar dari 25% harga KPI-nya berada di luar kurva $\text{KPI}_{\text{teoritis}}$. Derajat sulfonasi film terangkok di atas 85%. Oleh karena itu nilai KPI yang dikehendaki dapat diatur dari nilai PP.

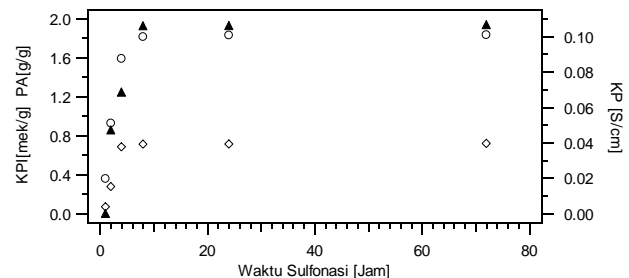


Gambar 1. Pengaruh PP terhadap (—) $\text{KPI}_{\text{teoritis}}$, (\circ) $\text{KPI}_{\text{membran}}$, (\square) PA, dan (\blacktriangle) KP. Sulfonasi dilakukan dalam ClSO_3H 1,25% volume pada suhu kamar selama 8 jam.

Terlihat pula, nilai KP bertambah dengan meningkatnya nilai PP. Hal ini dimungkinkan mengingat nilai KP sangat tergantung pada nilai KPI dan kemampuan mendisosiasi air. Seperti dijelaskan di atas, nilai PP yang bertambah dapat meningkatkan nilai KPI yang secara langsung akan meningkatkan nilai KP. Di samping itu peningkatan nilai KPI berdampak pada peningkatan nilai PA yang akhirnya bermuara pada peningkatan nilai KP. Secara hakiki peningkatan nilai PA menjelaskan adanya peningkatan sifat hidrofilisitas membran.

Pengaruh Kondisi Sulfonasi. Di samping asam klorosulfonat/dikloroetana, proses sulfonasi telah dilakukan pula dengan menggunakan beberapa pereaksi pada berbagai suhu, seperti asam sulfat pekat ($25\text{-}90^\circ\text{C}$) dan asetil sulfat/dikloroetana ($25\text{-}50^\circ\text{C}$). Namun penggunaan kedua pereaksi dan kondisi tersebut tidak menunjukkan hasil yang signifikan. Hal ini disebabkan oleh ketidakmampuan kedua pereaksi ini untuk menembus matriks hidrofobik dan rendahnya reaktivitas kedua pereaksi ini untuk mensulfonasi membran terangkok dalam bentuk padatan.

Laju reaksi sulfonasi sangat bergantung pada difusi gugus sulfonat ke dalam membran. Parameter yang berpengaruh dalam proses difusi asam klorosulfonat adalah waktu reaksi, konsentrasi pereaksi, dan suhu reaksi. Pengaruh waktu reaksi terhadap KPI, PA, dan KP ditunjukkan pada Gambar 2. Terlihat bahwa keleluasaan suatu pereaksi untuk berdifusi ke dalam film cPTFE sangat dipengaruhi oleh waktu. Pada konsentrasi larutan ClSO_3H tetap (1,25% volume) dan suhu tetap (suhu kamar), maka nilai KPI, PA, dan KP meningkat dengan semakin bertambahnya waktu reaksi. Pada waktu 4 jam pertama, terjadi kenaikan laju reaksi yang cukup tinggi dan mencapai titik optimumnya pada waktu 8 jam. Hal ini disebabkan gugus sulfonat masih lebih banyak dan lebih leluasa untuk bereaksi dengan gugus benzena yang ada dalam film terangkok. Namun pada jam-jam berikutnya terlihat KPI, PA, dan KP tidak sebesar pertambahan sebelumnya. Hal ini dapat



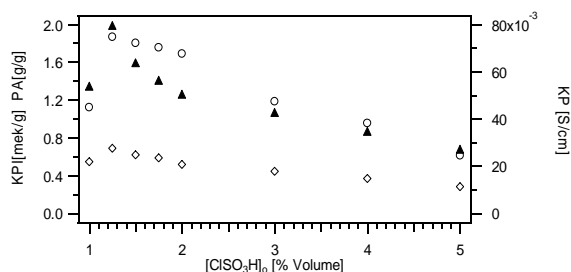
Gambar 2. Pengaruh waktu sulfonasi terhadap (\circ) $\text{KPI}_{\text{membran}}$, (\square) PA, dan (\blacktriangle) KP. Sulfonasi dilakukan dalam ClSO_3H 1,25% volume pada suhu kamar.

dimengerti mengingat jumlah gugus sulfonat yang semakin mengecil berakibat pada menurunnya laju propagasi.

Konsentrasi ClSO_3H memberi pengaruh pada nilai KPI, PA, dan KP karena berkaitan dengan difusibilitas atau kemampuan ClSO_3H berdifusi ke dalam matriks film tercangkok. Difusibilitas ClSO_3H akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi ClSO_3H . Namun pada konsentrasi ClSO_3H yang tinggi nilai-nilai KPI, PA, dan KP menurun. Sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 3, proses sulfonasi pada film cPTFE-g-S nilai KPI, PA, dan KP meningkat hingga konsentrasi 1,25% volume. Namun pada konsentrasi ClSO_3H yang lebih besar dari 1,25% volume nilai-nilai KPI, PA, dan KP menurun. Hal ini disebabkan oleh adanya reaksi samping antara film tercangkok dan ClSO_3H [9]. Pada konsentrasi yang tepat ClSO_3H akan menyerang lingkaran benzena dan membentuk gugus sulfonat. Namun ketika konsentrasinya lebih tinggi maka ClSO_3H akan menggerus permukaan film tercangkok. Terjadinya peristiwa semacam ini dibuktikan dengan adanya perubahan warna larutan pereaksi dari semula jernih menjadi kuning hingga coklat. Semakin tinggi konsentrasinya semakin coklat larutannya. Menurut Van Albada dan Cerfontain [8] produk samping berwarna kuning hingga coklat yang dihasilkan dalam reaksi sulfonasi adalah senyawa arenasulfonil klorida dan diarilsulfon.

Fakta lain yang mendukung terjadinya reaksi samping adalah ketebalan film yang semakin berkurang dengan bertambahnya konsentrasi ClSO_3H . Sebagaimana ditunjukkan Gambar 4, penurunan ketebalan membran ternyata berdampak pula pada pengurangan jumlah mol H_2O yang dapat diikat oleh setiap gugus sulfonat dan akhirnya berdampak pada penurunan nilai KP.

Aspek lain yang berkaitan erat dengan kinetika proses sulfonasi adalah suhu proses. Pada penelitian ini dipelajari variasi suhu sulfonasi dari 25°C sampai 55°C . Seperti diperlihatkan pada Gambar 5 nilai KPI meningkat dari suhu 25°C hingga 40°C namun



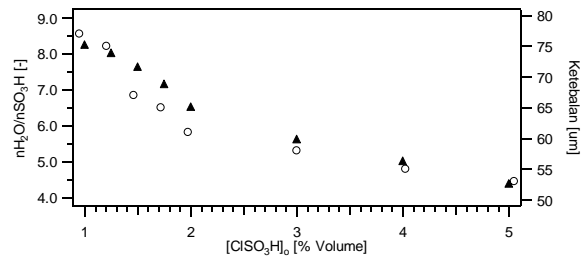
Gambar 3. Pengaruh konsentrasi ClSO_3H terhadap $\text{KPI}_{\text{membran}}$, PA, dan KP. Sulfonasi dilakukan pada suhu kamar selama 8 jam.

menurun kembali pada suhu 55°C . Suhu sulfonasi memberikan pengaruh secara bersamaan terhadap kelarutan dan daya difusi, kecepatan propagasi, dan kecepatan terminasi rantai yang merupakan kontrol pada proses difusi ClSO_3H . Hal itu menunjukkan bahwa laju sulfonasi dapat meningkat atau menurun tergantung pada dua parameter pertama.

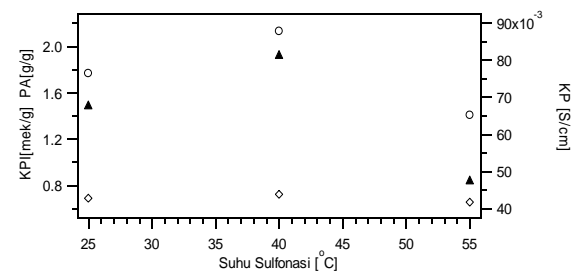
Sedangkan parameter ketiga menjadi tahap pengontrol. Dengan demikian, semakin tinggi suhu maka kecepatan terminasi akan semakin meningkat [5].

Kenaikan nilai KPI dari 25°C ke 40°C disebabkan pada suhu yang tinggi molekul-molekul ClSO_3H akan bergerak lebih cepat sehingga reaksi rekombinasi akan lebih cepat pula. Di samping itu, antara film tercangkok dan ClSO_3H terjadi reaksi samping yang cepat pula. Di antara peristiwa itu akan terjadi kompetisi.

Penurunan KPI pada suhu 55°C dimungkinkan mengingat pada suhu 55°C terjadi rantai-rantai cabang polimer secara cepat pada tahap propagasi, tetapi kemudian cabang-cabang itu terjebak dalam medium viskos karena proses terminasi yang terlalu cepat juga. Di samping itu pada suhu 55°C dimungkinkan terjadinya pengecilan ketebalan membran akibat



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi ClSO_3H terhadap $\text{KPI}_{\text{membran}}$, PA, dan KP. Sulfonasi dilakukan pada suhu kamar selama 8 jam.

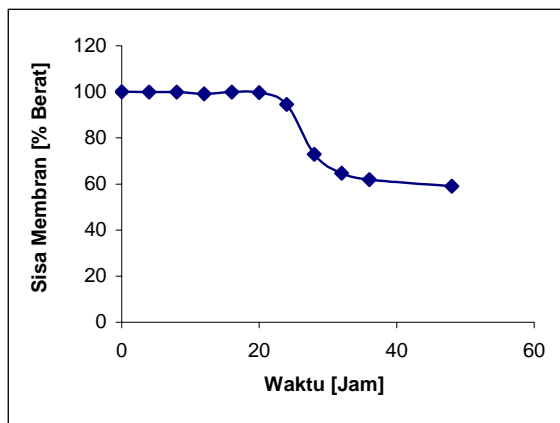


Gambar 5. Pengaruh Suhu Sulfonasi Terhadap $\text{KPI}_{\text{membran}}$, PA, dan KP. Sulfonasi dilakukan pada konsentrasi ClSO_3H awal selama 8 jam.

pembentukan produk samping dari reaksi antara film tercangkok dan konsentrasi ClSO_3H awal.

Kestabilan Kimia. Mengingat kompleksnya lingkungan di dalam sel bahan bakar, maka percobaan untuk mensimulasikan ketahanan kimia sebuah membran dalam sel bahan bakar secara langsung menjadi sukar. Beberapa publikasi telah melaporkan fenomena-fenomena semacam ini. Di antaranya, Buchi, dkk. [10] melaporkan bahwa degradasi pada membran tercangkok disebabkan oleh adanya difusi oksigen melalui membran menuju anoda dan bergabung dengan hidrogen untuk membentuk radikal $\text{HOO}\cdot$. Dalam polistirena bagian yang diserang adalah hidrogen tersier dan kerusakan yang ditimbulkannya perlu diperhitungkan [11]. Meskipun hasil percobaan simulasi sangat berbeda dengan kondisi nyata dalam suatu sel, perendaman membran dalam larutan hidrogen peroksida (H_2O_2) menghasilkan data menarik yang dapat digunakan untuk mengungkap kestabilan oksidatif membran. Metode ini pertama kali digunakan Hogdon [12] dan dilanjutkan Guzman-Garcia, dkk. [13] untuk membedakan antara membran tercangkok radiasi dan film polimer awalnya.

Pada penelitian ini dilakukan pengujian kestabilan kimia menggunakan larutan H_2O_2 30% volume pada suhu 80°C selama 48 jam. Berat membran dalam larutan H_2O_2 ditentukan sebagai fungsi waktu dan masing-masing diperlihatkan pada Gambar 6. Terlihat bahwa membran tetap stabil dalam larutan H_2O_2 30% selama 20 jam, setelah waktu itu membran mulai terdekomposisi. Dekomposisi dalam larutan H_2O_2 disebabkan oleh radikal $\text{HO}\cdot$ yang menyerang α -hidrogen pada rantai tercangkok.

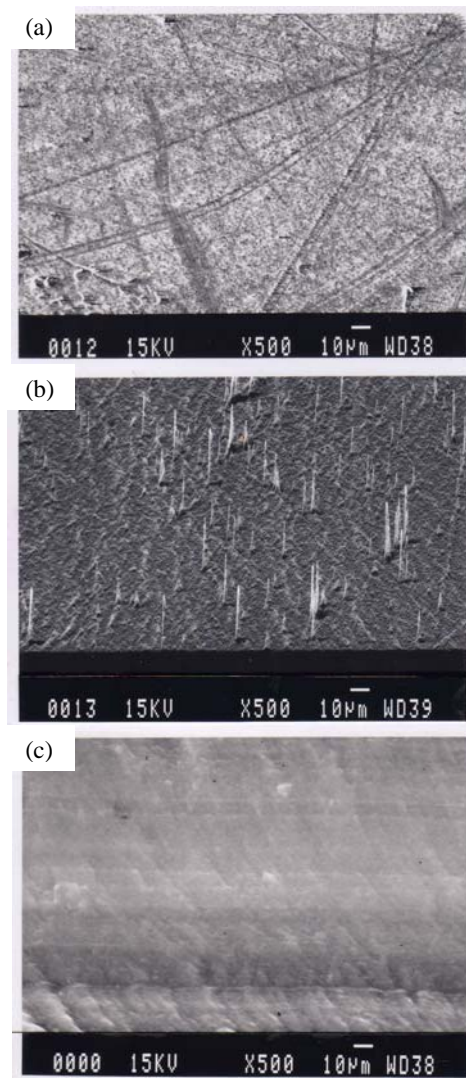


Gambar 6. Perubahan berat membran dalam larutan H_2O_2 30% pada 80°C .

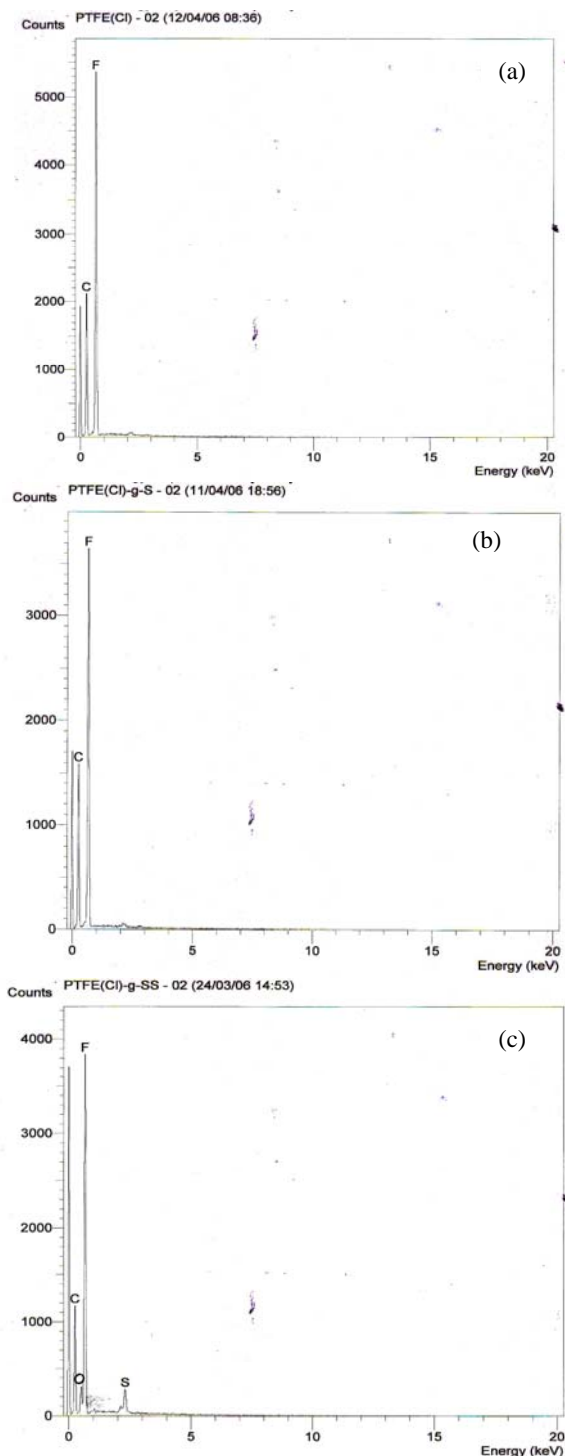
Topografi Permukaan dan Komposisi Kimia.

Berdasarkan pengujian menggunakan alat SEM/EDS terhadap struktur melintang film cPTFE, film cPTFE-g-S dan membran cPTFE-g-SS didapat topografi permukaan dan komposisi unsur-unsur penyusun masing-masing film seperti terlihat pada Gambar 7 dan Gambar 8. Terlihat bahwa topografi permukaan dan komposisi unsur-unsur di antara ketiga film berbeda satu sama lain.

Gambar 7 memperlihatkan perubahan topografi permukaan dari (a) film cPTFE mula-mula menjadi (b) film cPTFE tercangkok gugus stirena (film cPTFE-g-S)



Gambar 7. Topografi permukaan menggunakan alat SEM dengan perbesaran 500 kali: (a) Film cPTFE mula-mula, (b) Film cPTFE-g-S dan (c) film cPTFE-g-SS



Gambar 8. Komposisi unsur-unsur penyusun dengan alat EDS: (a) Film cPTFE, (b) Film cPTFE-g-S, dan (c) film cPTFE-g-SS

dan dilanjutkan (c) film cPTFE tercangkok stirena dan tersulfonasi (film cPTFE-g-SS). Perbedaan topografi pada permukaan film menunjukkan bahwa baik proses

pencangkakan maupun proses sulfonasi berjalan dengan sempurna. Film cPTFE-g-SS tidak memperlihatkan adanya pori hingga perbesaran maksimum pada alat SEM.

Gambar 8 memperlihatkan komposisi unsur-unsur pada ketiga film mengalami perubahan. Pada Gambar 8 (a) jenis unsur-unsurnya sama dengan Gambar 8 (b), namun komposisinya berbeda. Komposisi unsur C mengalami peningkatan (dari 10,74% menjadi 11,16%) sedangkan komposisi unsur F mengalami penurunan (dari 89,26% menjadi 88,84%). Hal ini disebabkan adanya reaksi substitusi antara gugus F dan gugus stirena selama proses pencangkakan dengan teknik iradiasi awal. Ketika proses sulfonasi diperlakukan pada film cPTFE-g-S maka jenis dan komposisi unsur-unsur pada film cPTFE-g-SS, seperti terlihat pada Gambar 8 (c), mengalami perubahan, yaitu unsur C (14,37%), unsur F (71,30%), unsur S (11,40%), dan unsur O (2,94%).

4. Kesimpulan

Proses sulfonasi yang dilakukan pada suhu kamar tidak memberikan hasil yang sempurna. Proses sulfonasi dipengaruhi oleh persen pencangkakan dan kondisi proses sulfonasi. Peningkatan konsentrasi ClSO_3H dan suhu reaksi mempercepat terjadinya proses sulfonasi namun juga menambah terjadinya reaksi samping. Akibatnya KPI, PA, dan KP menjadi semakin berkurang namun meningkatkan ketahanan oksidasi pada larutan perhidrol. Membran cPTFE-g-SS tetap stabil dalam larutan H_2O_2 30% selama 20 jam.

Daftar Acuan

- [1] M. C. William, *Fuel cell Handbook*, Fifth Edition, US Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 2000, 352 pp.
- [2] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, London, 1960, 556 pp.
- [3] A. Oshima, S. Ikeda, E. Katoh, Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.* 62 (2001) 39-45.
- [4] Yohan, R.M. Nur, L. Hendrajaya, E.S. Siradj, *J. Teknologi* 19 [4] (2005) 318-326.
- [5] M. Shen, S. Roy, J. W. Kuhlmann, K. Scott, K. Lovell, J. A. Horsfall, *J. Membr. Sci.* 251 (2005) 121-130.
- [6] N. Walsby, M. Paronen, J. Juhanaja, J. Sundholm, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 1572-1580.
- [7] J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, M. Yoshida, *J. Membr. Sci.* 271 (2006) 249-257.
- [8] M. P. Van Albada, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Perkin II* 12 (1977) 1548.
- [9] M. M. Nasef, E. A. Hegazy, *Prog. in Polym. Sci.* 29 (2004) 499-561.
- [10] F. N. Buchi, B. Gupta, O. Haas, G. G. Scherer, *Electrochim Acta* 40 (1995) 345.

- [11] R.A. Assink, C. A. Arnold, R. P. Hollandsworth, *J. Membr. Sci.* 56 (1991) 143.
- [12] R. B. Hogdon, *J. Polym. Sci. Part A Polym Chem.* 6 (1968) 171.
- [13] A. G. Guzman-Gracia, P. N. Pintauro, M. W. Verbrugge, E.W. Schneider, *J. Appl. Electrochem* 22 (1992) 204.