

11-2-2005

Synthesis of Fuel Cell Membrane: Copolymerization of Styrene on ETFE Film by Grafted pre-Irradiation

Yohan Yohan

Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia, yohan_tiara@hotmail.com

Rifai M. Nur

Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

Lilik Hendrajaya

Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

E. S. Siradj

Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

Follow this and additional works at: <https://scholarhub.ui.ac.id/mjt>



Part of the [Chemical Engineering Commons](#), [Civil Engineering Commons](#), [Computer Engineering Commons](#), [Electrical and Electronics Commons](#), [Metallurgy Commons](#), [Ocean Engineering Commons](#), and the [Structural Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Yohan, Yohan; Nur, Rifai M.; Hendrajaya, Lilik; and Siradj, E. S. (2005) "Synthesis of Fuel Cell Membrane: Copolymerization of Styrene on ETFE Film by Grafted pre-Irradiation," *Makara Journal of Technology*. Vol. 9: Iss. 2, Article 6.

DOI: 10.7454/mst.v9i2.340

Available at: <https://scholarhub.ui.ac.id/mjt/vol9/iss2/6>

This Article is brought to you for free and open access by the Universitas Indonesia at UI Scholars Hub. It has been accepted for inclusion in Makara Journal of Technology by an authorized editor of UI Scholars Hub.

SINTESIS BAHAN MEMBRAN SEL BAHAN BAKAR: KOPOLIMERISASI STIRENA PADA FILM ETFE DENGAN TEKNIK IRADIASI AWAL

Yohan, Rifaid M. Nur, Lilik Hendrajaya, dan E. S. Siradj

Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

E-mail: ytiara@ristek.go.id, yohan_tiara@hotmail.com

Abstrak

Telah dilakukan pencangkakan monomer stirena pada film ETFE dengan teknik iradiasi awal. Penelitian dilakukan dengan cara meradiasi film ETFE dengan sinar- γ pada variasi dosis total radiasi dari 2,5 sampai 12,5 kGy dan variasi laju dosis dari 1,3 sampai 1,9 kGy/jam. Kemudian kopolimer teriradiasi dicangkok menggunakan monomer stirena dalam berbagai pelarut etanol, 2-propanol, dan toluena dengan variasi konsentrasi dari 20 sampai 70% volume, suhu pencangkakan dari 50 sampai 90°C, dan waktu pencangkakan dari 2 sampai 12 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa persen pencangkakan meningkat dengan meningkatnya dosis total radiasi dan menurunnya laju dosis radiasi. Diperoleh kondisi optimum percobaan pada dosis total 10 kGy, laju dosis 1,9 kGy/jam, pelarut 2-propanol, stirena 40% volume, waktu pencangkakan 4 jam, dan suhu pencangkakan 70°C.

Abstract

Synthesis of Fuel Cell Membrane: Copolymerization of Styrene on ETFE Film by Grafted pre-Irradiation. Pre-irradiation Grafting styrene monomer on ETFE film has been prepared. Research has been performed by γ -ray radiation at various total dose from 2.5 – 12.5 kGy and various dose rate from 1.3 – 1.9 kGy/hour. Irradiated copolymer is then grafted by styrene monomer in various solvent: ethanol, 2-propanol, and toluene, various concentration from 20 – 70% volume, various temperature from 50 – 90°C, and various grafting time from 2 – 12 hours. The results showed that percent of grafting is increase with increase of total dose and decrease of rate dose. The optimum experiment conditions are obtained at total dose 10 kGy, dose rate 1,9 kGy/hour, 2-propanol solvent, 40% volume styrene, 4 hours grafting time, and 70°C grafting temperature.

Keywords: grafted pre-irradiation, fuel cell, ETFE Film

1. Pendahuluan

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah salah satu sumber energi listrik yang ramah lingkungan. Alat ini bekerja dengan cara mereaksikan hidrogen dan oksigen untuk menghasilkan listrik dengan hasil samping air. Teknologi sel bahan bakar yang sekarang tengah diupayakan adalah pembuatan sel bahan bakar secara langsung, artinya bahan bakar hidrokarbon bisa langsung digunakan tanpa harus melalui suatu *reformer*. Hal ini dapat dilakukan dengan membuat media membran penukar proton [1].

Membran yang dimaksud menjadi komponen yang sangat penting dalam *polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC). Hal tersebut dimungkinkan karena

peran komponen ini dalam menahan umpan (gas H₂) dan menjadi sarana transportasi ion hidrogen yang dihasilkan oleh reaksi anoda menuju katoda sehingga reaksi katoda yang menghasilkan energi listrik dapat terjadi. Saat ini membran yang digunakan terbuat dari fluoro-polimer, yaitu politetrafluoroetilena (PTFE), dengan rantai cabang mengandung gugus asam sulfonat dan dikenal dengan nama dagang *Nafion*[®]. Kemampuan *Nafion*[®] untuk menahan gas H₂ dan menghantar proton sudah terbukti sangat efisien. Namun, untuk mengembangkan PEMFC lebih lanjut, penggunaan terhadap bahan ini secara tekno-ekonomi menjadi kendala karena mahal dan secara teknis bahan ini masih kurang sempurna dalam hal menahan gas dan belum dapat mencegah *fuel cross-over* secara baik. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian yang mendasar

dan sistematis guna mendapatkan membran alternatif yang di satu sisi mempunyai efisiensi pemisahan yang tinggi dan di sisi lain lebih ekonomis.

Pencangkakan secara radiasi adalah salah satu metode untuk memodifikasi bahan-bahan polimer. Metode ini telah banyak digunakan misalnya untuk menyiapkan membran selektif dan absorben, memodifikasi fiber polietilena densitas tinggi, mendayagunakan polimer-polimer dapat urai, dan memeriksa proses pembuatan membran penukar ion [2]. Pada teknik ini radiasi diperlukan sebagai suatu penginisiasi terjadinya proses polimerisasi. Hal ini bisa dilakukan dengan menggunakan sinar- γ . Pencangkakan dilakukan setelah polimer diiradiasi (pencangkakan iradiasi awal) [3]. Agar terjadi reaksi kimia antara bagian aktif polimer dan monomer maka pencangkakan metoda iradiasi dilakukan dalam suasana vakum [4] atau jenuh gas nitrogen [2].

Mekanisme reaksi kopolimerisasi meliputi tahap-tahap inisiasi, propagasi, dan terminasi [5]. Pada pencangkakan secara radiasi, inisiasinya adalah radikal yang dihasilkan dari proses iradiasi polimer. Radikal polimer yang terbentuk pada tahap propagasi akan bereaksi dengan monomer. Selanjutnya pada tahap terminasi aktivitas pertumbuhan polimer akan terhenti.

Pada penelitian ini dikembangkan teknik pencangkakan secara radiasi awal menggunakan kopolimer polietilena tetrafluoroetilena (ETFE) atau Aflon dan monomer stirena. Membran yang diharapkan pada penelitian ini adalah membran yang mempunyai sifat-sifat mekanik polimer yang mempunyai kekuatan mendekati sifat-sifat mekanik material asal. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dicari laju dan dosis total radiasi yang diharapkan. Di samping itu, pengurangan *fuel cross-over* dapat dicapai bila persen pencangkakan membran yang dihasilkan lebih besar dari 30% [2]. Pada penelitian ini dicoba untuk mendapatkan persen pencangkakan sekitar 40%.

2. Eksperimental

Alat yang digunakan untuk proses pencangkakan secara radiasi adalah gelas cuplikan dan alat vakum gelas yang didisain secara khusus, pompa vakum, *vacuum controller*, penangas air, tabung gas nitrogen dan *flowmeter*nya, oven, neraca analitik, seperangkat peralatan refluks, dan iradiator panorama serbaguna – BATAN dengan aktivitas 13,9 kCi pada 15 Februari 2005.

Bahan yang dipakai adalah ETFE dengan ketebalan 50 μm buatan Chukoh Jepang, Stirena, 2-propanol, etanol, toluena, khloroform masing-masing buatan Merck, dan gas N_2 dengan kemurnian tinggi.

Sebelum diiradiasi, cuplikan film ETFE berukuran 5x6 cm diekstraksi 12 jam dengan etanol lalu dikeringkan dalam oven hingga diperoleh berat konstan. Cuplikan divakumkan kemudian dialiri dengan gas nitrogen. Selanjutnya cuplikan diiradiasi dengan laju dosis 1,9 kGy/jam dan dosis total dari 2,5 sampai 12,5 kGy. Setelah itu cuplikan yang telah diiradiasi divakumkan kembali dan ditambahkan larutan stirena yang telah dialiri gas nitrogen kemudian dicangkok pada suhu 70°C selama 4 jam. Percobaan diulangi untuk laju dosis 1,6 kGy/jam dan 1,3 kGy/jam. Hasil optimasi dari percobaan variasi dosis total dan variasi laju dosis digunakan untuk mengulangi percobaan dengan variasi jenis dan konsentrasi pelarut, kemudian variasi suhu dan waktu pencangkakan.

Cuplikan tercangkok stirena diekstraksi dengan kloroform dan selanjutnya dikeringkan hingga diperoleh berat konstan. Persen pencangkakan (PP) dihitung dengan menggunakan persamaan (1).

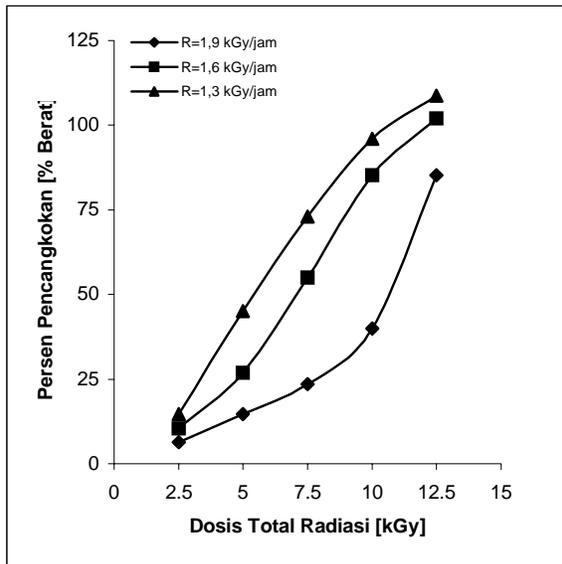
$$PP = \frac{m_c - m_a}{m_a} \times 100\% \quad (1)$$

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

Gugus fungsi film tercangkok diuji dengan FTIR-410 buatan JASCO dan topografi permukaannya diuji dengan SEM JSM-840A buatan JEOL.

3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh laju dan dosis total radiasi terhadap persen pencangkakan film ETFE (ETFE-g-S) ditunjukkan pada Gambar 1. Terlihat bahwa ternyata pada semua laju dosis persen pencangkakan ETFE-g-S semakin meningkat dengan semakin besarnya dosis total radiasi yang diberikan. Hal ini dimungkinkan mengingat dengan semakin besarnya dosis radiasi maka jumlah radikal bebas yang akan terbentuk menjadi semakin banyak. Akibatnya reaksi kopolimerisasi dengan monomer menjadi semakin tinggi. Pada dosis total 2,5 hingga 10 kGy peningkatan persen pencangkakannya proporsional. Namun setelah 10 kGy peningkatan persen pencangkakannya tidak proporsional lagi. Pada laju dosis 1,3 dan 1,6 kGy/jam kenaikan persen pencangkakan lebih rendah dibandingkan kenaikan persen pencangkakan pada dosis-dosis total yang lebih rendah. Hal ini diperkirakan karena ada sebagian ikatan rantai polimer yang terdegradasi [6] oleh sinar- γ sehingga mengurangi jumlah radikal bebas yang terbentuk. Namun, pada laju dosis 1,9 kGy/jam peningkatan persen pencangkakannya jauh lebih besar dibandingkan kenaikan persen pencangkakan pada dosis-dosis total yang lebih kecil. Hal ini bisa terjadi karena pada laju yang lebih besar maka tekanan sinar- γ



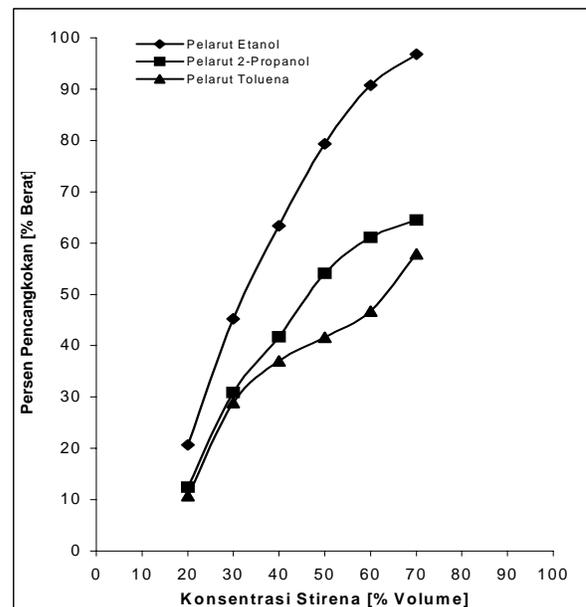
Gambar 1. Pengaruh Dosis Total Radiasi Terhadap Persen Pencangkokan ETFE-g-S (Kondisi percobaan: monomer stirena 40% volume, pelarut 2-propanol, suhu pencangkokan 70°C, dan waktu pencangkokan 4 jam)

terhadap rantai ikatan film relatif lebih ringan. Berdasarkan laju dosisnya, terlihat pula pada Gambar 3 bahwa untuk jumlah dosis total radiasi yang sama, maka semakin kecil laju dosis yang digunakan akan menghasilkan persen pencangkokan yang semakin besar. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pada berbagai laju dosis yang digunakan pada penelitian ini, persen pencangkokan tertinggi dicapai oleh laju dosis 1,3 kGy/jam, diikuti dengan laju dosis 1,6 kGy/jam, dan akhirnya 1,9 kGy/jam. Hal ini dimungkinkan karena pada laju dosis yang kecil maka lebih banyak waktu yang digunakan sinar- γ untuk membuka rantai ikatan, akibatnya jumlah radikal bebas yang terbentuk akan lebih banyak.

Bila dosis total dinaikkan hingga melampaui 12,5 kGy diperkirakan derajat pencangkokannya pun akan semakin meningkat. Namun kenaikan dosis total di atas 12,5 kGy pada penelitian ini sudah tidak diperlukan lagi mengingat target pencapaian derajat pencangkokan sebesar 40% telah terlampaui. Terlebih peningkatan dosis total radiasi dapat menurunkan kekuatan tarik [7]. Pencangkokan akan mencapai batas tertentu pada dosis yang lebih tinggi karena adanya rekombinasi antara radikal-radikal bebasnya [8]. Pada polimer semikristalin semacam ETFE, dosis total yang tinggi akan menyebabkan peningkatan kristalinitas. Peningkatan kristalinitas akan menurunkan kecepatan difusi monomer pada film polimer. Dengan demikian, dosis yang terlalu tinggi akan menurunkan efisiensi radikal

pada reaksi pencangkokan. Dengan memperhitungkan aspek ekonomi, waktu dan kemungkinan buruk yang dapat terjadi bila dosis total terlalu tinggi maka untuk keperluan preparasi bahan membran ETFE-g-S selanjutnya akan dipakai laju dosis 1,9 kGy/jam dan dosis total 10 kGy.

Difusi monomer ke dalam bagian aktif film polimer membutuhkan media pembawa, yaitu pelarut. Oleh karena itu, mobilitas media pelarut dalam membantu proses difusi merupakan salah satu faktor yang sangat penting. Gambar 2 memperlihatkan pengaruh jenis pelarut dan konsentrasi monomer terhadap persen pencangkokan. Terlihat bahwa pada setiap konsentrasi monomer ternyata pelarut etanol (E) memberikan persen pencangkokan yang lebih tinggi dibandingkan pelarut lainnya. Setelah itu pelarut 2-propanol (P), dan terakhir pelarut toluena (T). Berarti kemampuan etanol dalam membawa stirena (S) ke bagian aktif film ETFE jauh lebih tinggi dibandingkan dua pelarut lainnya. Hal ini dimungkinkan bila memperhatikan massa molekul relatif (M_r) dari masing-masing pelarut. Semakin ringan suatu material maka pergerakan material tersebut akan semakin cepat pula. Dibandingkan dengan 2-propanol ($M_r=60$) dan toluena ($M_r=92$), maka etanol ($M_r=46$) mempunyai mobilitas yang lebih tinggi kemudian disusul dengan 2-propanol.



Gambar 2. Pengaruh Jenis Pelarut dan Konsentrasi Mono-mer Terhadap Persen Pencangkokan ETFE-g-S (Kondisi percobaan: Laju Dosis 1,9 kGy/jam, Dosis Total 10 kGy, Suhu Pencangkokan 70°C dan Waktu Pencangkokan 4 jam)

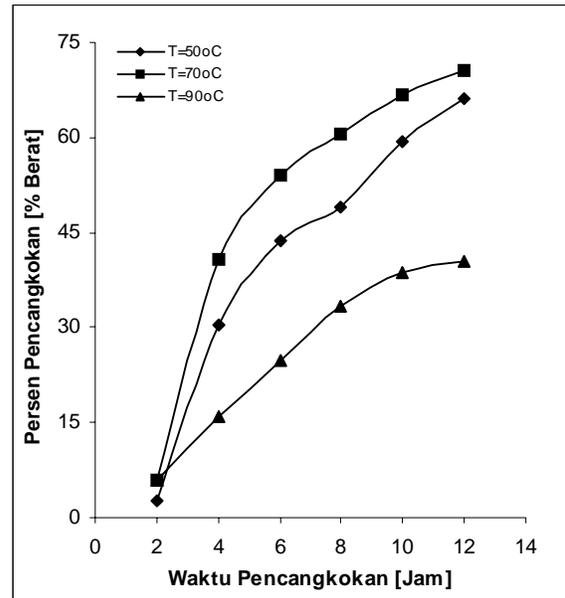
Semakin besar konsentrasi stirena yang digunakan akan menghasilkan persen pencangkakan yang semakin besar pula. Hal ini disebabkan meningkatnya difusi stirena ke dalam bagian aktif film ETFE dengan meningkatnya konsentrasi stirena. Meskipun demikian konsentrasi monomer yang tinggi dapat berakibat pada meningkatnya homopolimer dalam larutan karena reaksi antar molekul monomer yang menghasilkan homopolimer cenderung meningkat. Pada penelitian ini dipilih pelarut 2-propanol dan konsentrasi monomer 40% volume. Hal ini didasarkan pada pencapaian target persen pencangkakan yang telah dicapai oleh jenis pelarut dan konsentrasi monomer ini, disamping pada studi awal terhadap sifat-sifat mekanik ternyata pemakaian pelarut ini memberikan sifat-sifat mekanik yang lebih baik dibanding kedua pelarut lainnya.

Aspek lain yang berkaitan erat dengan kinetika proses pencangkakan adalah suhu pencangkakan. Pada penelitian ini dipelajari variasi suhu pencangkakan pada 50°C, 70°C, dan 90°C. Sebagaimana terlihat pada Gambar 3 persen pencangkakan meningkat dari suhu 50°C hingga 70°C namun menurun drastis pada suhu 90°C.

Suhu pencangkakan memberikan pengaruh secara bersamaan terhadap kelarutan dan daya difusi, kecepatan atau laju propagasi, dan kecepatan terminasi rantai yang merupakan kontrol pada proses difusi monomer. Hal itu menunjukkan bahwa laju pencangkakan dapat meningkat atau menurun tergantung pada dua parameter pertama. Sementara parameter ketiga menjadi tahap pengontrol laju atau kecepatan pencangkakan. Dengan demikian, semakin tinggi suhu, kecepatan terminasi akan semakin meningkat [6].

Kenaikan persen pencangkakan dari 50°C ke 70°C disebabkan pada suhu yang tinggi (akibat pemanasan), radikal bebas polimer akan bergerak lebih cepat sehingga reaksi rekombinasi antara radikal akan lebih cepat pula. Di samping itu, antara radikal polimer dan monomer terjadi reaksi aditif yang membentuk kopolimer cangkok yang cepat pula. Di antara peristiwa itu akan terjadi kompetisi.

Penurunan persen pencangkakan pada suhu 90°C dimungkinkan mengingat pada suhu 90°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. Bila terjadi difusi udara pada suhu 90°C maka terjadi gugus-gugus hidroperoksil yang meningkatkan homopolimerisasi dan pada suhu ini bagian-bagian polimer yang bersifat kristalin meleleh dalam medium reaksi.

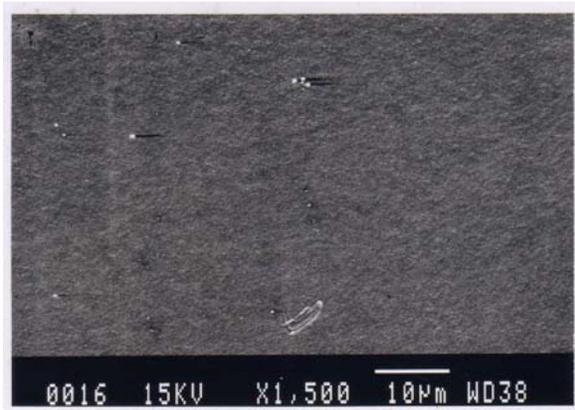


Gambar 3. Pengaruh Waktu Pencangkakan Terhadap Per-sen Pencangkakan ETFE-g-S (Kondisi percoba-an: Laju Dosis 1,9 kGy/jam, Dosis Total 10 kGy, Pelarut 2-propanol, monomer stirena 40% volume)

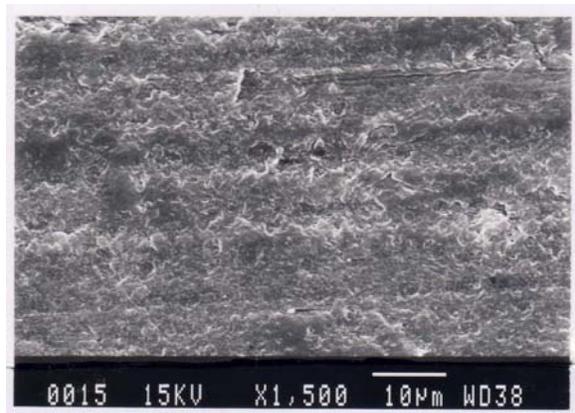
Keleluasaan radikal bebas untuk bereaksi dengan monomer dan difusi monomer ke film polimer ETFE sangat dipengaruhi oleh waktu. Pengaruh waktu pencangkakan terhadap persen pencangkakan ETFE-g-S diperlihatkan pada Gambar 3.

Pada berbagai suhu pencangkakan, persen pencangkakan meningkat dengan semakin bertambahnya waktu pencangkakan. Pada waktu 4 jam pertama, terjadi kenaikan laju kopolimerisasi cangkok pada masing-masing suhu yang jauh lebih besar dibandingkan pada jam-jam berikutnya. Hal ini disebabkan radikal bebas masih lebih banyak dan lebih leluasa untuk bereaksi dengan monomer. Kecepatan reaksi propagasi pada jam-jam ini sangat tinggi, sementara laju pembentukan homopolimer masih kecil. Namun pada jam-jam berikutnya terlihat persen pencangkakan tidak sebesar pertambahan sebelumnya. Hal ini dapat dimengerti mengingat jumlah radikal bebas yang semakin mengecil berakibat pada menurunnya laju propagasi.

Perbedaan topografi permukaan antara film ETFE mula-mula dan film tercangkok (ETFE-g-S) diperlihatkan pada Gambar 4. Terlihat bahwa film ETFE-g-S mempunyai permukaan yang lebih kasar dibanding film ETFE mula-mula. Hal ini membuktikan bahwa proses pencangkakan stirena telah terjadi pada film ETFE.



(1) film ETFE sebelum dicangkok

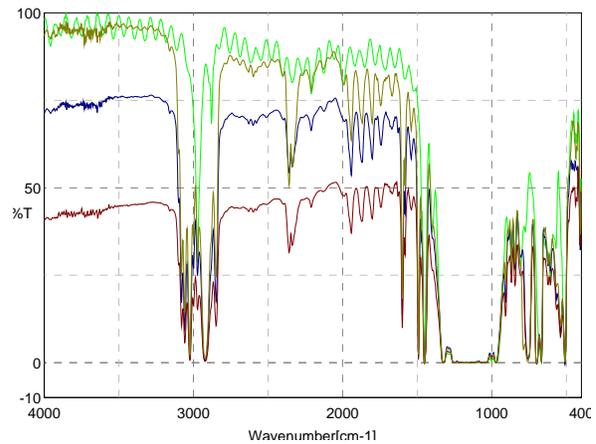


(2) film ETFE-g-S

Gambar 4. Topografi Permukaan Film ETFE Sebelum dan Sesudah Pencangkokan (Kondisi Pencangkokan: Laju Dosis 1,9 kGy/jam, Dosis Total 10 kGy, Pelarut 2-propanol, monomer stirena 40% volume, waktu pencangkokan 4 jam dan suhu pencangkokan 70°C).

Spektrum serapan inframerah film ETFE sebelum dan sesudah pencangkokan diperlihatkan pada Gambar 5. Tampak pada gambar bahwa pada semua spektrum film ETFE-g-S mempunyai posisi serapan yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa variasi laju dan variasi percobaan lainnya pada proses pencangkokan akan tetap memberikan Spektrum inframerah yang sama. Juga terlihat bahwa proses pencangkokan tidak mengubah puncak serapan di daerah *finger print* film mula-mula. Hal ini menunjukkan bahwa proses pencangkokan tidak sampai mengubah struktur asli dari film ETFE.

ETFE mula-mula memiliki sedikit serapan dengan puncak yang kuat. Pita serapan yang kuat terlihat pada 2939 cm^{-1} dan 1675 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur



Gambar 5. Spektrum Serapan Inframerah:

- █ ETFE sebelum pencangkokan
- █ ETFE-g-S pada laju dosis 1,9 kGy/jam
- █ ETFE-g-S pada laju dosis 1,6 kGy/jam
- █ ETFE-g-S pada laju dosis 1,3 kGy/jam

gugus metilen $-\text{CH}_2-$. Selain itu terlihat pula pita serapan vibrasi tekuk $-\text{CH}_2-$ pada bilangan gelombang 1475 cm^{-1} , pita serapan yang sangat kuat dari gugus fungsi $-\text{CF}_2-$ pada bilangan gelombang $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ dan pita-pita serapan pada daerah *finger print*. Pita-pita serapan ini muncul kembali pada film ETFE-g-S. Karena tercangkok stirena maka pada film ETFE-g-S muncul pita-pita serapan tambahan dari gugus-gugus fungsi senyawa stirena, seperti pita serapan vibrasi tekuk $-\text{C}=\text{C}-$ pada bilangan gelombang 2400 cm^{-1} dan 1675 cm^{-1} .

4. Kesimpulan

Berdasarkan percobaan kopolimerisasi stirena pada film ETFE dengan teknik iradiasi awal yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa: persen pencangkokan meningkat dengan meningkatnya dosis total, waktu pencangkokan dan berkurangnya laju dosis radiasi yang diberikan. Kondisi optimum pencangkokan film ETFE dengan monomer stirena adalah pada laju dosis 1,9 kGy/jam, dosis total 10 kGy, pelarut 2-propanol, konsentrasi stirena 40% volume, suhu pencangkokan 70°C dan waktu pencangkokan 4 jam. Monomer stirena telah tercangkok dengan baik pada permukaan film ETFE. Struktur film ETFE yang tercangkok monomer stirena dengan teknik iradiasi awal tidak mengalami perubahan.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Negara Riset dan Teknologi untuk beasiswa S-3 sehingga penelitian ini bisa berjalan dengan baik. Juga kepada Dr. Yanti S. Subianto dan Marga Utama, APU

atas saran dan kritisi yang membangun, serta Dr. Agung Basuki, Nusin Samosir, ST., dan Maskur, SST. atas bantuan pengukuran dengan alat SEM dan FTIR.

Daftar Acuan

- [1] M.C. William, Fuel Cell Handbook, 5th Edition, US Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 2000, p.352.
- [2] N. Walsby, F. Sundholm, T. Kallio, G. Sundholm, J. Polym Sci. Part A: Polym Chem. 39 (2001) 3008.
- [3] A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, London, 1960.
- [4] Y. S. Subianto, K. Makuuchi, I. Ishigaki, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 152 (1987) 159.
- [5] M. M. Nasef, E.A. Hegazy, Progress in Polymer Science 29 (2004) 499.
- [6] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymer, Interscience Publishers. London, 1962.
- [7] M. Utama, Majalah BATAN XVII (1986) 1.
- [8] A. Hegazy, N.H. Taher, A. Rabie, M.A. Dessauki, J. Okamoto, Journal of Applied Polymer Science 26 (1981) 3872.