

CO₂/N₂ Gas Separation Using Nanocomposite Membranes Comprised of Ethylene-Propylene-Diene Monomer/Multi-Walled Carbon Nanotubes (EPDM/MWCNT)

Zeinab Rajabi¹, Faramarz Afshar Taromi², Ali Kargari^{1,3*}, and Hamidreza Sanaeepur¹

1. Membrane Processes Research Laboratory (MPRL), Department of Petrochemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Mahshahr Campus, P.O. Box: 415, Mahshahr, Iran
2. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran
3. Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 2 October 2014, accepted: 16 March 2015

ABSTRACT

Nanocomposite membranes of ethylene-propylene-diene monomer/multiwalled carbon nanotubes (EPDM/MWCNT) were prepared by solution casting, solvent evaporation and cross-link technique to be applied in CO₂/N₂ gas separation. Both simple and functionalized MWCNTs have been used. The effect of incorporated different amounts multiwalled carbon nanotubes (0-4 wt%), of both simple and functionalized types, on the performance of nanocomposite membranes was studied. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and field emission scanning electron microscopy (FESEM) were used to evaluate the structural/morphological observations of nanocomposite membranes. Comparing the FTIR results of pure and functionalized nanotubes confirmed the presence of carboxylic groups on the functional carbon nanotubes. The FESEM images indicated that at low concentrations, carbon nanotube particles were dispersed well in the EPDM matrix, but they formed agglomerates at concentrations beyond 1 wt%. By incorporation of MWCNTs, the mechanical properties of nanocomposite membranes including tensile strength, Young's modulus and elongation-at-break considerably were improved. By increasing carbon nanotube loading up to 0.75 wt%, the permeability of both CO₂ and N₂ and the CO₂/N₂ selectivity increased. Further loading led to higher permeability of CO₂/N₂, while the selectivity of the system decreased that could be attributed to further agglomeration of carbon nanotube particles. Furthermore, functionalization of carbon nanotubes improved their dispersion and the mechanical properties and gas separation performance of nanocomposite membranes. Through functionalizing of MWCNTs, both the CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity of the optimum membrane (0.75 wt% MWCNTs) increased from 37.95 and 18.03 Barrer to 57.57 and 23.43 Barrer, respectively. At ambient temperature, by the increase in feed pressure a slight increase in the permeability of both CO₂ and N₂ gases was observed, while the CO₂/N₂ selectivity was not highly affected.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kargari@aut.ac.ir

Keywords:

multi-walled carbon
nanotube,
membrane,
nanocomposite,
gas separation,
functionalization

جداسازی کربن دی اکسید- نیتروژن با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی اتیلن-پروپیلن دی ان مونومر- نانولوله های کربن چنددیواره

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۳،
صفحه ۲۲۴-۲۱۱، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

زینب رجبی^۱، فرامرز افشار طارمی^۲، علی کارگری^{۳*}، حمیدرضا سنایی پورا^۱

۱- ماهشهر، پردیس ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی (MPRL)،

صندوق پستی ۴۱۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و علوم رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۹۳/۷/۱۰، پذیرش: ۹۳/۱۲/۲۵

چکیده

در این پژوهش، غشای نانوکامپوزیتی اتیلن پروپیلن دی ان مونومر- نانولوله های کربن چنددیواره (EPDM/MWCNT) به روش ریخته گری محلول، تبخیر حلال و شبکه ای کردن پلیمر ساخته شد و برای جداسازی گازهای کربن دی اکسید و نیتروژن به کار گرفته شد. بدین منظور، از نانولوله های کربن چنددیواره خالص و عامل دار شده استفاده شد. اثر افزودن مقادیر مختلف (۰ تا ۴٪ وزنی) از نانولوله های خالص و عامل دار بر عملکرد غشای نانوکامپوزیتی بررسی شد. از آزمون های طیف سنجی زیرقرمز (FTIR) و میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) برای ارزیابی ساختار و شکل شناسی نانولوله ها و غشا استفاده شد. وجود گروه های عاملی کربوکسیلیک اسید با مقایسه طیف های FTIR حاصل از نانولوله های خالص و عامل دار تأیید شد. تصاویر FESEM غشاهای نانوکامپوزیتی، پراکنش مناسب نانولوله های خالص در غلظت کم و کلوخ شدن نانولوله ها در ماتریس EPDM را برای غلظت های بیش از ۱٪ وزنی نشان داد. افزودن نانولوله های کربن چنددیواره، خواص مکانیکی غشا شامل استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی را به مقدار قابل توجهی بهبود بخشید. با افزایش مقدار نانولوله های کربن تا ۰/۷۵٪ وزنی، تراوایی گازهای کربن دی اکسید و نیتروژن و گزینش پذیری کربن دی اکسید- نیتروژن افزایش یافت. در مقادیر بیشتر، همراه با افزایش تراوایی، به دلیل افزایش کلوخ شدن نانولوله ها گزینش پذیری کاهش یافت. افزون بر این، عامل دار کردن باعث بهبود پراکنش نانولوله ها، خواص مکانیکی و عملکرد جداسازی غشای نانوکامپوزیتی شد. به طوری که با عامل دار کردن نانولوله ها، تراوایی کربن دی اکسید و گزینش پذیری کربن دی اکسید- نیتروژن در غشای بهینه (۰/۷۵٪ وزنی از نانولوله کربن عامل دار) به ترتیب از ۳۷/۹۵ Barrer و ۱۸/۰۳ به ۵۷/۵۷ Barrer و ۲۳/۴۳ افزایش یافت. در دمای محیط با ازدیاد فشار، تراوایی هر دو گاز در غشای نانوکامپوزیتی افزایش یافت، در حالی که گزینش پذیری تغییر قابل توجهی نداشت.

واژه های کلیدی

نانولوله کربن چنددیواره،
غشا،
نانوکامپوزیت،
جداسازی گازی،
عامل دار کردن

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

kargari@aut.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر، جداسازی غشایی به‌عنوان فناوری نوین در جداسازی گازها به‌کار گرفته شده است [۱،۲]. از میان انواع غشاهای پلیمری به دلیل صرفه اقتصادی، ساخت آسان و انعطاف‌پذیری زیاد، توجه زیادی را به‌ویژه در دو دهه گذشته به خود جلب کرده است [۳،۴]. با وجود این، کاربرد غشاهای پلیمری همچنان به دلیل ارتباط معکوس میان تراوایی و گزینش‌پذیری، محدودیت دما و فشار و اثرپذیری از مواد شیمیایی موجود در سامانه، محدود شده است [۵-۷]. Robeson [۸] نشان داد، اصلاح ساختار شیمیایی پلیمر باعث بهبود تراوایی همراه با کاهش گزینش‌پذیری یا برعکس می‌شود. تاکنون، برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری، روش‌های مختلفی مانند آمیزه‌سازی پلیمرها، به‌کارگیری زنجیرهای نرم، افزودن عوامل قطبی، اختلاط پلیمر با یک حامل، ایجاد پیوند عرضی و افزودن نانوپرکننده‌ها استفاده شده است [۹].

از میان روش‌های نامبرده، یک راه حل مناسب برای غلبه بر مشکل ارتباط معکوس میان تراوایی و گزینش‌پذیری غشای پلیمری، ساخت غشای نانوکامپوزیتی پلیمری-معدنی است. این غشا شامل ذرات معدنی (با اندازه نانومتری) پراکنده در ماتریس پلیمری است. غشای نانوکامپوزیتی می‌تواند انعطاف‌پذیری و فرایندپذیری پلیمرها را با گزینش‌پذیری و پایداری گرمایی پرکننده‌های معدنی ترکیب کند [۱۰-۱۲]. به همین دلیل، مطالعات بسیاری برای انتخاب ترکیبی مناسب از نانوذرات معدنی و ماتریس پلیمری انجام شده و مواد معدنی مختلفی مانند سیلیکا [۱۳]، زئولیت [۱۴،۱۵]، کربن فعال شده [۱۶،۱۷] و نانوذرات اکسید فلزی [۱۸،۱۹] به‌عنوان پرکننده برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی استفاده شده‌اند.

با وجود مطالعات علمی و تجربی مؤثری که گزارش شده، همچنان توسعه مواد جدید برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی مورد نیاز است. در این زمینه، به‌تازگی نانولوله‌های کربن در هر دو نوع تک‌دیواره و چنددیواره مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند [۲۰]. در سال ۲۰۰۲، نخستین تلاش‌ها برای شبیه‌سازی نظریه نفوذ سیالات در نانولوله‌های کربن انجام شد. نتایج شبیه‌سازی سرعت بسیار زیاد انتقال و نیز تراوایی زیاد گازهای سبک در نانولوله‌های کربن با آرایش عمودی را حتی بیش از غشاهای بلوری با پرکننده زئولیت نشان داد [۲۱-۲۳]. از آن زمان استفاده از نانولوله‌های کربن در ماتریس پلیمری برای توسعه غشاهای نانوکامپوزیتی در فناوری جداسازی گازی به‌سرعت گسترش یافت.

برای مثال، Kim و همکاران [۲۴] غشای نانوکامپوزیتی پلی‌ایمیدسیلوکسان-نانولوله‌های کربن تک‌دیواره را تهیه کردند و

نتیجه گرفتند، با افزایش مقدار نانولوله‌ها در پلیمر، تراوایی گازهای اکسیژن، نیتروژن و متان افزایش یافت. Cong و همکاران غشای نانوکامپوزیتی BPPO_{dp} را با افزودن نانولوله‌های کربن تک‌دیواره و چنددیواره تهیه کردند. آنها دریافتند، افزودن مقادیر بسیار کمی از نانولوله‌های کربن، بدون کاهش گزینش‌پذیری، تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن را به‌ویژه برای نانولوله‌های کربن چنددیواره افزایش داد [۲۵].

همچنین، Weng و همکاران [۲۶] غشاهای نانوکامپوزیتی MWCNT/PBNPI را تهیه کردند. آنها نتیجه گرفتند، تراوایی و گزینش‌پذیری گازهای هیدروژن، کربن دی‌اکسید و متان، به‌ویژه در مقادیر بیش از ۵٪ وزنی به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. از خواص بی‌نظیر این نانولوله‌ها نسبت منظر (نسبت طول به قطر زیاد)، سطح تماس ویژه زیاد، سطوح بی‌اصطکاک، ساختار لوله‌ای منحصر به فرد، چگالی کم، خواص مکانیکی استثنایی، سهولت در عامل‌دار کردن و پخش مناسب در پلیمرهای آلی است [۲۷-۲۹]. از این رو، افزایش قابل توجه استحکام مکانیکی حتی در مقادیر کم، افزایش پایداری گرمایی و نفوذ جرمی و نیز کنترل مناسب ابعاد حفره‌ها در مقیاس نانومتر را فراهم می‌کند. به همین دلیل، غشاهای نانوکامپوزیتی برپایه نانولوله‌های کربن برای استفاده در جداسازی گازی هم از نظر اقتصادی و هم از نظر کارایی قابلیت مناسبی دارند [۳۰]. با وجود تمام این مزایا، وجود نیروهای واندروالس بین نانولوله‌ها و نیز انرژی سطحی زیاد آنها، باعث تجمع ذرات شده و اصطلاحاً کلوخه‌های پایدار را تشکیل می‌دهند [۳۱،۳۲]. بنابراین، برای ساخت غشای نانوکامپوزیتی، پراکنش یکنواخت نانولوله‌ها در حلال و ماتریس پلیمری و افزایش چسبندگی بین نانولوله‌ها و ماتریس پلیمری مسئله مهمی است.

به‌تازگی، روش‌هایی مانند پراکنش به کمک امواج فراصوت، تغییر در شرایط اختلاط، اصلاح سطحی با مواد سطح‌فعال و عامل‌دار کردن شیمیایی برای دستیابی به توزیع بهتر نانولوله‌ها به‌کار گرفته شده است [۳۳،۳۴]. ایجاد گروه‌های عاملی در سطح پرکننده‌های معدنی، نه تنها به پراکنش بهتر آنها در غشای پلیمری کمک می‌کند، بلکه به جذب و انتقال بهتر نفوذکننده‌ها نیز کمک می‌کند که منجر به افزایش تراوایی و گزینش‌پذیری می‌شود. عامل‌دار کردن نانولوله‌ها می‌تواند با اکسایش در مجاورت اکسیژن، هوا، سولفوریک اسید، نیتریک اسید یا مخلوط‌های اسیدی انجام شود [۳۵].

اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) لاستیک پلی‌اولفینی غیراشباع است که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ آمده و در مطالعات متعددی برای جداسازی گازی به‌کار گرفته شده است. Duval و همکاران [۳۷]

تجربی

مواد

نانولوله کربن چنددیواره با قطر خارجی ۹/۵ nm از شرکت Nanocyl بلژیک تهیه شد که پیش از استفاده برای حذف رطوبت احتمالی، به مدت ۵ h در گرم‌خانه خلأ با دمای ۱۰۰°C خشک شد. ماتریس پلیمری، اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) نوع 3092M ساخت شرکت Mitsui ژاپن با ۶۶٪ اتیلن و مقدار ۴/۶٪ ENB (۵-اتیلیدن-۲-نوربورنن، مونومر غیراشباع) بود. تولوئن با خلوص ۹۹/۹٪ به عنوان حلال از پتروشیمی بندر امام تهیه شد. دی‌کومیل پراکسید (DCP) که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ آمده است، از شرکت Aldrich تهیه و به عنوان عامل ایجاد پیوند عرضی استفاده شد. سولفوریک اسید و نیتریک اسید از شرکت Merck آلمان تهیه و گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن نیز با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ از شرکت اکسیژن یاران خریداری شد.

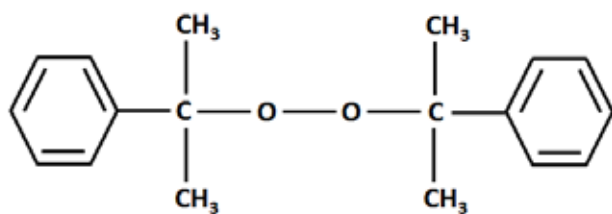
دستگاه‌ها

اندازه‌گیری تراوایی گازهای خالص با یک سلول غشایی بن‌بستی از جنس فولاد زنگ‌نزن به روش فشار ثابت انجام شد. برای بررسی ساختار شیمیایی نانولوله‌های کربن چنددیواره خالص و عامل‌دار شده (f-MWCNT) از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Varian-1000 در محدوده عدد موجی $5000-500 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. طیف‌سنجی، با تهیه قرص شفاف از مخلوط پتاسیم برمید و نانولوله کربن انجام شد. برای بررسی و مقایسه نحوه پراکنش نانولوله‌های کربن در غشاهای نانوکامپوزیتی EPDM/MWCNT و EPDM/f-MWCNT و شکل‌شناسی سطح غشاها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی FESEM: SUPRA میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی ساخت آلمان استفاده شد. خواص مکانیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با دستگاه آزمون کشش LLOYD-EZ 20 ساخت شرکت AMETEK بررسی شد که مقادیر مربوط به استحکام

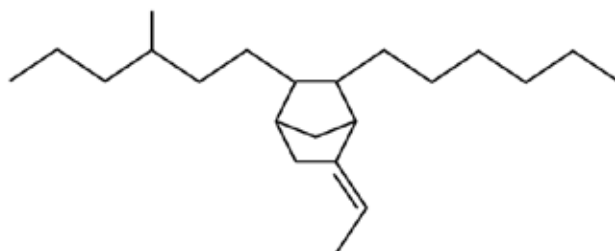
در استفاده از غشای خالص EPDM، تراوایی کربن دی‌اکسید و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن را در فشار ۵/۳ bar و دمای ۲۴°C، به ترتیب Barrer ۸۱ و ۱۵/۲ گزارش کردند. Meuleman و همکاران [۳۸] با استفاده از دی‌کومیل پراکسید (DCP)، غشای شبکه‌ای شده EPDM را تهیه کردند. آنها در فشار ۳/۵ bar و دمای ۳۰°C، تراوایی کربن دی‌اکسید و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن را به ترتیب Barrer ۱۱۰ و ۱۴ گزارش کردند.

همچنین، در مطالعه‌ای که به تازگی انجام شده، حسین‌خانی و همکاران [۲] غشای انتقال تسهیل یافته Co(II)-S-EPDM را به روش ریخته‌گری محلول تهیه کردند. آنها برای بهترین نمونه غشایی در فشار ۲ bar و دمای ۳۰°C، تراوایی کربن دی‌اکسید و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن را به ترتیب Barrer ۱۵۳/۶۶ و ۷/۸۵ گزارش کردند. همان‌طور که بحث شد، EPDM به دلیل هزینه کم، قابلیت بسیاری برای دریافت مقادیر زیادی از پرکننده‌ها، مقاومت زیاد در برابر اکسیژن، ازن و گرما به عنوان ماتریس پلیمری انتخاب شده است [۲،۳۹]. از شبکه‌ای کردن پراکسیدی غشای EPDM به عنوان روشی مؤثر برای کنترل ساختار و بهبود خواصی مانند پایداری مکانیکی، مقاومت در برابر نرم‌شوندگی ناشی از گاز کربن دی‌اکسید در فشارهای زیاد استفاده شده است [۴۰،۴۱].

در این پژوهش، غشای نانوکامپوزیتی EPDM/MWCNT به روش ریخته‌گری محلول ساخته شده است. اثر افزودن مقادیر مختلف نانولوله کربن چنددیواره خالص (MWCNT) و عامل‌دار شده (f-MWCNT) بر شکل‌شناسی و عملکرد غشا بررسی شده است. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربن چنددیواره با آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR) بررسی شد. غشاهای ساخته شده با آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM)، استحکام کششی و آزمون تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن ارزیابی شده است. در نهایت، اثر افزایش فشار گاز ورودی بر تراوایی گازها و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن بررسی شد.



(ب)



(الف)

شکل ۱- ساختار شیمیایی: (الف) اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر [۳۶] و (ب) دی‌کومیل پراکسید [۴۲].

تهیه شد. همچنین، مخلوطی از نانولوله کربن در تولوئن با همزدن شدید (۲۴ h) و قراردادن در حمام فراصوت (۳۰ min) تهیه و به محلول اولیه اضافه شد. این ترکیب به مدت ۲۴ h به شدت همزده شده و برای اطمینان از اختلاط کامل و یکنواخت آن، به مدت ۱۰ min در حمام فراصوت نیز قرار داده شد. به منظور افزودن عامل پیوند عرضی (دی‌کومیل پراکسید) به ترکیب مدنظر، ابتدا مقدار مشخصی از این ماده در تولوئن حل شده و سپس به مخلوط نهایی (نسبت ۳٪ وزنی عامل پیوند عرضی به EPDM) اضافه شد. در پایان، برای یکنواخت کردن این مخلوط، از همزدن به مدت ۲ h در دمای ۶۰°C استفاده شد. ترکیب حاصل با مقدار ۱۰٪ وزنی از EPDM با فیلم کش غشا روی صفحه شیشه‌ای مسطح ریخته‌گری شد. فیلم غشایی در دمای محیط به مدت یک شبانه‌روز و به دنبال آن، برای حذف حلال باقی‌مانده در گرم‌خانه خلأ با دمای ۵۰°C به مدت دو شبانه‌روز خشک شد. فیلم مدنظر به مدت ۸۰ min در گرم‌خانه خلأ با دمای ۱۷۵°C قرار داده شد تا واکنش ایجاد پیوندهای عرضی تکمیل شود. غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲، ۳ و ۴٪ وزنی از نانولوله‌های خالص (MWCNT) و نانولوله‌های عامل‌دار (f-MWCNT) با ضخامت حدود ۶۰ μm تهیه شدند.

اندازه‌گیری تراوایی گاز

تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن خالص در غشاهای نانوکامپوزیتی در دمای ۲۵°C به روش فشار ثابت اندازه‌گیری شد. اثر فشار (۱-۶ bar) بر عملکرد غشاهای نانوکامپوزیتی بررسی شد. آزمون‌های تراوایی، برای هر نمونه حداقل سه مرتبه تکرار شد. داده‌های گزارش شده، از دقت خوبی (خطای بین ۳ تا ۷٪ درصد) برخوردار بودند. در حالت پایا، تراوایی گازهای خالص (تک‌جزئی) با معادله (۱) محاسبه شد:

$$P = \frac{QL}{A\Delta P} \quad (1)$$

در این معادله، P تراوایی گاز برحسب Barrer، Q سرعت حجمی اندازه‌گیری شده (cm³/s)، L ضخامت غشا (cm)، A سطح مؤثر غشا (cm²) و ΔP اختلاف فشار میان دو طرف غشا (cmHg) است. گزینش پذیری ایده‌آل نیز از نسبت تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن مطابق با معادله (۲) محاسبه شد:

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (2)$$

به ترتیب تراوایی گازهای خالص کربن دی‌اکسید و نیتروژن است.

کششی، مدول ینگ و ازدیاد طول تا پارگی به دست آمد. حمام فراصوت ساخت شرکت HAVER & BOECKER مدل USC200-80 برای پراکنش یکنواخت نانولوله‌های کربن در حلال تولوئن و محلول EPDM استفاده شد. از فیلم کش غشای دارای تیغه‌ای با دهانه ۱ mm از جنس فولاد زنگ‌نزن برای ریخته‌گری محلول و تهیه فیلم غشایی استفاده شد. همچنین، برای اندازه‌گیری ضخامت غشای نهایی از ضخامت‌سنج رقمی Mitutoyo با دقت ۱ μm ± استفاده شد.

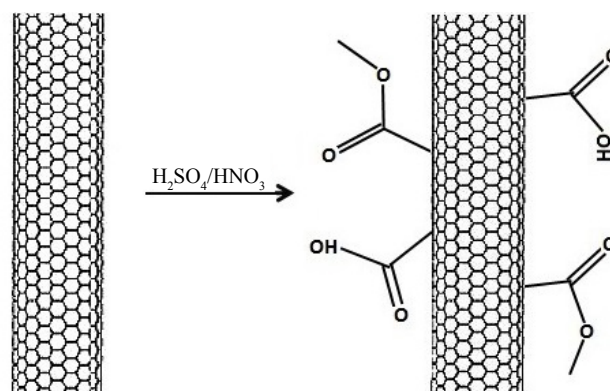
روش‌ها

عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربن

برای افزایش برهم‌کنش نانولوله‌های کربن و ماتریس پلیمری و دستیابی به پراکنش بهتری از آنها، عامل‌دار کردن شیمیایی با اکسایش با مخلوط اسیدی، با هدف ایجاد گروه‌های کربوکسیلی بر سطح نانولوله‌ها انجام شد. بدین منظور، ابتدا نانولوله‌های کربن در مخلوطی از سولفوریک اسید و نیتریک اسید با نسبت حجمی ۳ به ۱ طی مدت ۴ h در دمای ۸۰°C پخش شدند. پس از قراردادن مخلوط در حمام فراصوت (۱ h)، مجدداً به مدت ۱۲ h در دمای ۶۰°C همزده شدند. سپس، نانولوله‌های کربن چند مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شدند تا در نهایت pH مخلوط به حالت خنثی (نزدیک ۷) برسد. در نهایت، نانولوله‌ها به مدت ۳۶ h درون گرم‌خانه خلأ با دمای ۷۰°C کاملاً خشک شدند [۴۳]. شکل ۲ طرحی از ایجاد گروه‌های کربوکسیلی بر سطح نانولوله‌های کربن را نشان می‌دهد. نانولوله‌های عامل‌دار شده (f-MWCNT)، در مراحل بعدی در ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی به کار گرفته شدند.

ساخت غشای نانوکامپوزیتی

برای تهیه غشای نانوکامپوزیتی EPDM/MWCNT از روش ریخته‌گری محلول استفاده شد. ابتدا، محلولی از EPDM در تولوئن



شکل ۲- طرحی از عامل‌دار کردن نانولوله کربن [۴۳].

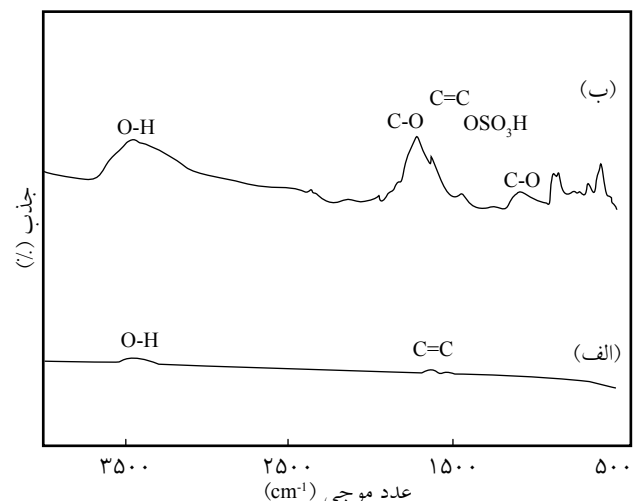
نتایج و بحث

آزمون طیف سنجی زیرقرمز (FTIR)

نتایج آزمون FTIR نانولوله‌های کربن خالص و عامل دار شده در شکل ۳ آمده است. در طیف مربوط به نانولوله کربن، پیک جذب در عدد موجی 1635 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $C=C$ ناشی از ارتعاش ساختار کربن نانولوله‌های کربن چنددیواره و نیز پیک بسیار ضعیف در عدد موج 3440 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) رطوبت جذب شده است. در طیف حاصل از نانولوله کربن عامل دار شده، پیک جذب در عدد موجی 1716 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $C=O$ گروه کربوکسیلی است. پیک‌های جذب در عدد موجی 1095 و 1384 cm^{-1} به ترتیب مربوط به وجود گروه‌های $C-O$ و OSO_3H در سطح نانولوله‌هاست. همچنین، پیک جذب در عدد موجی 3448 cm^{-1} مربوط به وجود گروه عاملی OH در ساختار نانولوله‌های کربن است. قوی بودن این پیک در مقایسه با پیک مشاهده شده در محدوده مشابه برای نانولوله‌های خالص و پیک‌های مربوط به پیوندهای $C=O$ و $C-O$ نشان‌دهنده عامل دار شدن نانولوله‌ها در نتیجه اصلاح اسیدی است [۴۳-۴۵].

میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM)

تصاویر FESEM غشاهای نانوکامپوزیتی دارای 0.075 ، 0.1 و 2% وزنی نانولوله کربن خالص (EPDM/MWCNT) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشای پلیمری EPDM شبکه‌ای شده دارای سطحی کاملاً همگن و یکنواخت است. بدیهی



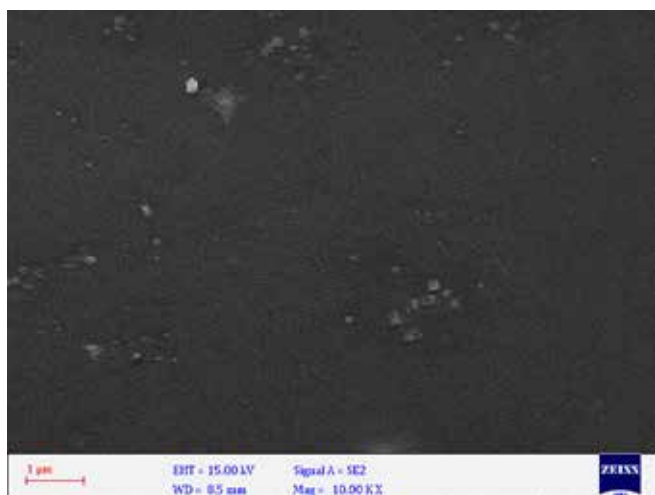
شکل ۳- طیف FTIR نانولوله‌های کربن: (الف) خالص و (ب) عامل دار شده.

است، به دلیل وجود نیروهای واندروالس بین نانولوله‌های کربن و نیز سطوح نسبتاً صاف بدون پیوندهای بین‌سطحی، نانولوله‌ها به تشکیل تجمع‌های پایدار و ایجاد کلوخه در ماتریس پلیمری تمایل دارند [۱۲]. از این‌رو، نانولوله‌های خالص در غشاهای نانوکامپوزیتی در مقادیر کمتر از 1% پراکنش نسبتاً یکنواخت و مناسبی دارند (شکل ۴-ب و ج)، در حالی که با افزایش مقدار نانولوله‌ها به 2% وزنی (شکل ۴-د) کلوخه‌هایی در سطح غشا مشاهده می‌شود تا جایی که در سطح غشای شامل 4% وزنی نانولوله (شکل ۴-ه)، این تجمع‌ها و کلوخه‌ها به شدت افزایش یافته است.

شکل ۵ تصاویر FESEM غشاهای نانوکامپوزیتی با نانولوله‌های عامل‌دار (EPDM/f-MWCNT) دارای 0.075 ، 1 و 2% وزنی نانولوله کربن عامل‌دار شده را نشان می‌دهد. به دلیل ممانعت فضایی و نیروی دافعه میان عوامل کربوکسیلی در سطح نانولوله‌ها، تمایل به کلوخه شدن کمتر می‌شود. همچنین، سازگاری میان نانولوله‌های عامل‌دار و ماتریس پلیمری نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه این عوامل، امکان چسبندگی بهتر نانولوله‌ها با ماتریس EPDM و دستیابی به پراکنش مطلوب‌تر فراهم می‌شود. از این‌رو، پراکنش نانولوله‌های کربن عامل‌دار مطلوب‌تر است تا حدی که در مقادیر کم (تا حدود 0.075% وزنی) مشاهده نانولوله‌ها در سطح نانوکامپوزیت، حتی در بزرگ‌نمایی‌های زیاد، به سختی امکان‌پذیر است. با افزایش مقدار نانولوله کربن تا حدود 2% وزنی، این یکنواختی در پراکنش نانولوله‌ها همچنان مشاهده می‌شود و پراکنش بهتری را، حتی در مقایسه با مقادیر کم نانولوله خالص، نشان می‌دهد.

استحکام مکانیکی

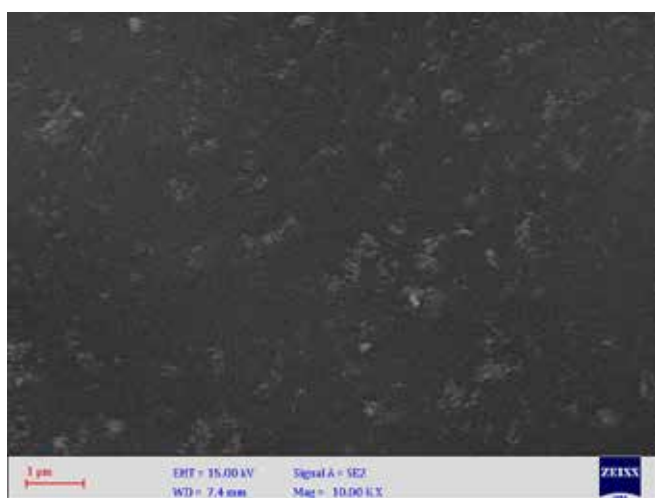
شکل ۶ اثر مقدار نانولوله‌ها را بر خواص مکانیکی شامل استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی غشاهای نانوکامپوزیتی EPDM/MWCNT و EPDM/f-MWCNT نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، غشاهای نانوکامپوزیتی از خواص مکانیکی بسیار بهتری نسبت به غشای EPDM خالص برخوردارند. با افزایش مقدار نانولوله‌های کربن، مقادیر استحکام کششی و مدول یانگ به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد، به طوری که استحکام کششی و مدول یانگ به ترتیب از 0.3 و 0.16 MPa برای غشای EPDM خالص به 1.54 و 4.32 MPa برای غشای نانوکامپوزیتی شامل 4% وزنی نانولوله افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۶، نوساناتی در رفتار کلی غشاها مشاهده می‌شود که به دلیل ایجاد نواقص ساختاری پراکنده در سطح برخی نانولوله‌ها، به‌ویژه در دو سر انتهای نانولوله‌ها، ناشی از نشانندن گروه‌های عاملی اسیدی و



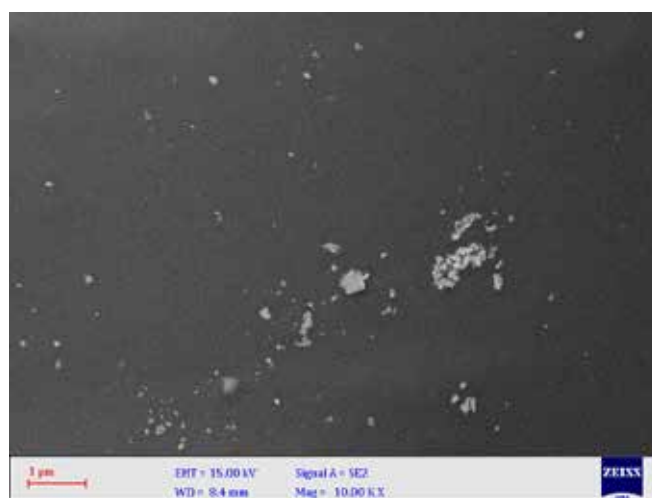
(ب)



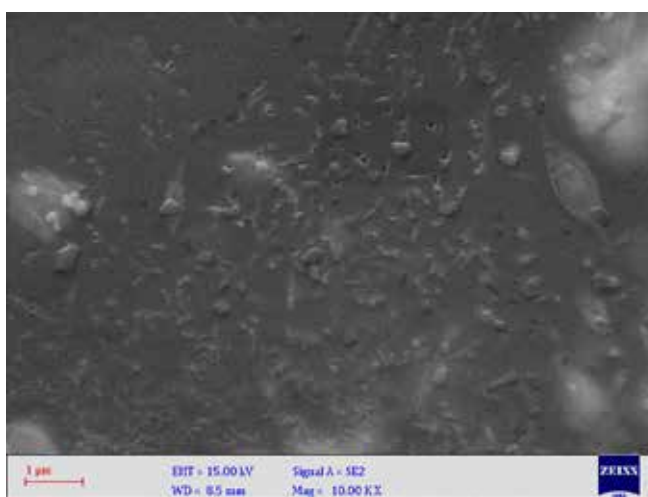
(الف)



(د)

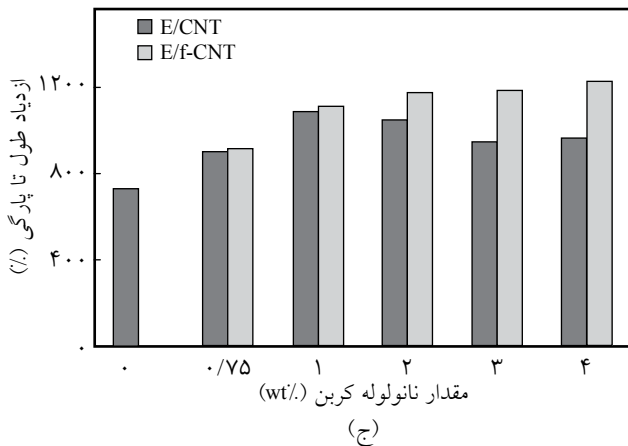
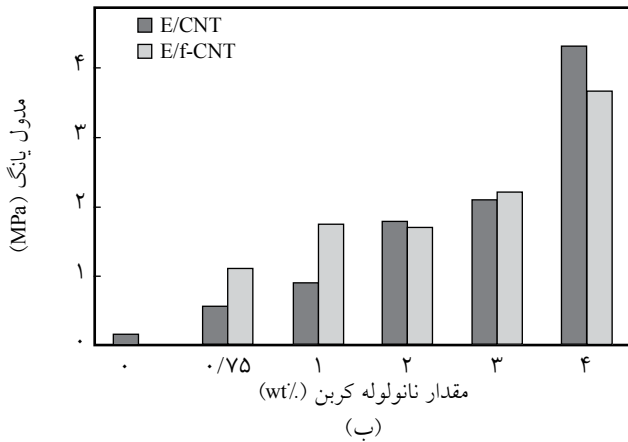
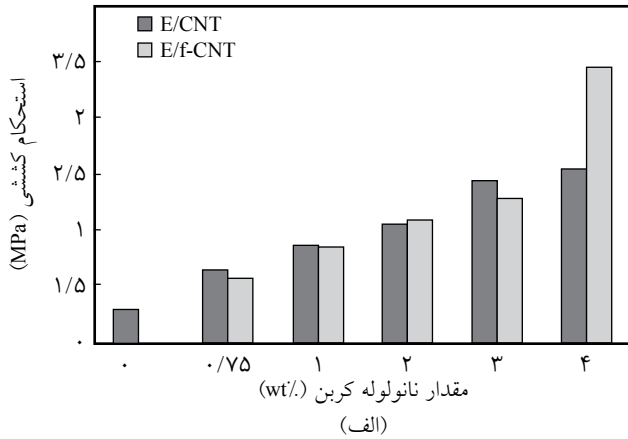


(ج)



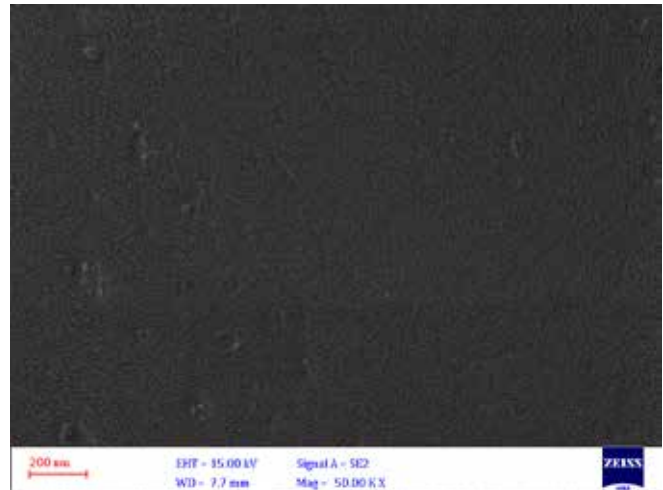
(ه)

شکل ۴- تصاویر FESEM مربوط به سطح غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف وزنی: (الف) ۰، (ب) ۰/۷۵٪، (ج) ۱٪، (د) ۲٪ و (ه) ۴٪ از نانولوله کربن خالص، مقدار بزرگ‌نمایی در تمام شکل‌ها ۱۰۰۰۰ برابر است.

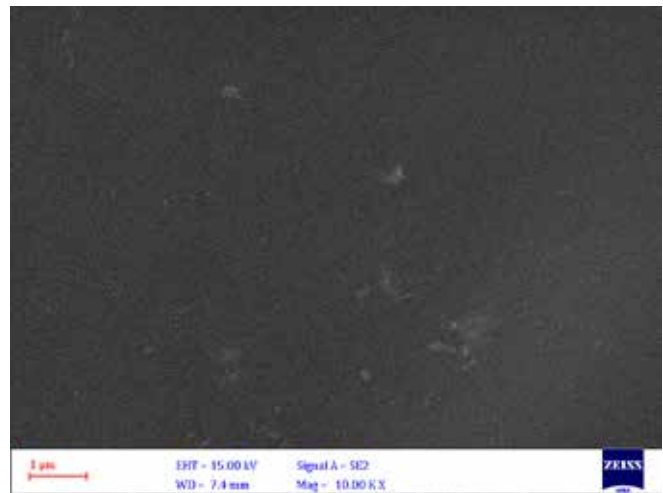


شکل ۶- اثر مقدار نانولوله کربن بر خواص مکانیکی غشاهای نانوکامپوزیتی شامل: (الف) استحکام کششی، (ب) مدول یانگ و (ج) ازدیاد طول تا پارگی.

در نتیجه کاهش خواص مکانیکی نانولوله‌های عامل‌دار است که در اغلب مطالعات نیز اغلب مشاهده می‌شود. همچنین، با افزایش مقدار نانولوله کربن تا ۱٪ وزنی، ازدیاد طول تا پارگی افزایش یافته در حالی که در مقادیر بیشتر، کاهش می‌یابد. این کاهش در ازدیاد طول تا پارگی می‌تواند ناشی از نقاط ضعف ایجاد شده به دلیل چسبندگی ضعیف میان کلوخه‌های نانولوله کربن خالص و ماتریس



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵- تصاویر FESEM مربوط به سطح غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف وزنی از نانولوله کربن عامل‌دار شده: (الف) ۰.۷۵٪، (ب) ۱٪ و (ج) ۲٪. مقدار بزرگ‌نمایی در شکل (الف) ۵۰۰۰۰ برابر و در شکل‌های (ب) و (ج) ۱۰۰۰۰ برابر است.

جداسازی کربن دی‌اکسید-نیترژن در غشای نانوکامپوزیتی

اثر نانولوله‌های کربن خالص

نتایج مربوط به تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیترژن و گزینش‌پذیری ایده‌آل دی‌اکسیدکربن-نیترژن برای غشاهای دارای نانولوله‌کربن خالص (EPDM/MWCNT) و عامل‌دارشده (EPDM/f-MWCNT) در مقادیر مختلف نانولوله‌های کربن در فشار ۲ bar در جدول ۱ آمده است. شایان ذکر است، به دلیل وجود پیوندهای عرضی در غشاهای نانوکامپوزیتی، اثر نرم‌شوندگی گاز کربن دی‌اکسید ناچیز خواهد بود. نتایج نشان می‌دهد، تراوایی هر دو گاز در تمام غشاهای نانوکامپوزیتی بیشتر از غشای EPDM خالص است. با افزایش مقدار نانولوله‌های کربن، تراوایی کربن دی‌اکسید و نیترژن افزایش می‌یابد. به طوری که تراوایی کربن دی‌اکسید از ۶۷ Barrer برای غشای EPDM به ۶۵/۲۶ Barrer برای غشای نانوکامپوزیتی با ۴٪ وزنی نانولوله‌کربن خالص افزایش یافته است. همچنین، تراوایی نیترژن از ۱/۰۳ Barrer برای غشای EPDM

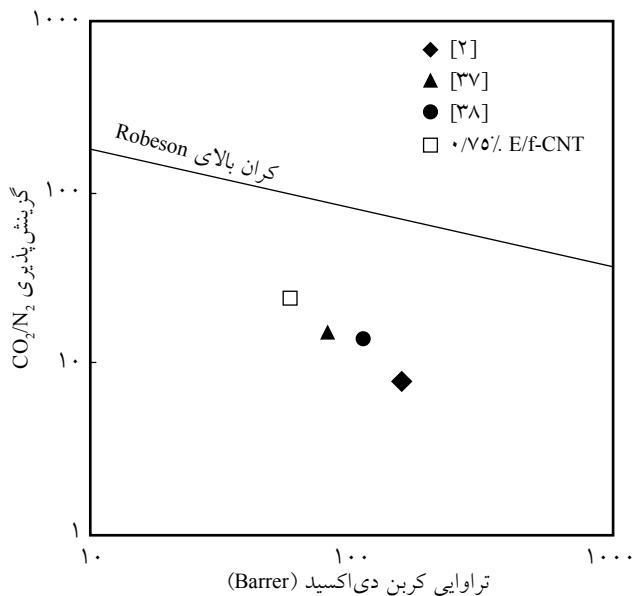
EPDM باشد که در تصاویر FESEM نیز مشهود است. با وجود این، به دلیل پیوندهای عرضی، استحکام کششی و مدول یانگ از این رفتار پیروی نمی‌کند.

با توجه به شکل ۶، خواص مکانیکی غشاهای EPDM/f-MWCNT نسبت به غشاهای EPDM/MWCNT بهبود یافته است، به طوری که استحکام کششی و مدول یانگ به ترتیب تا مقادیر ۲/۴۴ و ۳/۶۷ MPa برای غشای نانوکامپوزیتی شامل ۴٪ وزنی نانولوله افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل پراکنش مطلوب تر نانولوله‌های کربن عامل‌دار، ازدیاد طول تا پارگی نیز در غشاهای نانوکامپوزیتی EPDM/f-MWCNT افزایش می‌یابد. بهبود خواص غشاهای دارای نانولوله‌های عامل‌دار در مقایسه با غشاهای دارای نانولوله‌های خالص، به طور عمده ناشی از چسبندگی و برهم‌کنش‌های قوی میان نانولوله‌های عامل‌دار و EPDM است. همچنین، پراکنش مطلوب تر نانولوله‌های عامل‌دار باعث انتقال مؤثرتر تنش و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی شده است.

جدول ۱- تراوایی و گزینش‌پذیری گازها در غشاهای نانوکامپوزیتی مختلف در فشار ۲ bar و دمای ۲۵°C.

گزینش‌پذیری CO ₂ /N ₂	تراوایی (Barrer)*		مقدار نانولوله (vol%)	مقدار نانولوله (wt%)	نمونه غشا
	نیترژن	کربن دی‌اکسید			
۶/۵	۱/۰۳	۶/۷	۰	۰	E/CNT 0.0
۹/۰۷	۱/۵۱	۱۳/۷۲	۰/۱۲	۰/۲۵	E/CNT 0.25
۱۳/۴۱	۱/۸۴	۲۴/۶۲	۰/۲۴	۰/۵	E/CNT 0.50
۱۸/۰۳	۲/۱۱	۳۷/۹۵	۰/۳۶	۰/۷۵	E/CNT 0.75
۱۶/۱۲	۲/۹۰	۴۶/۷	۰/۴۸	۱	E/CNT 1.0
۱۳/۸۲	۳/۸۹	۵۳/۸	۰/۹۶	۲	E/CNT 2.0
۱۰/۹۱	۵/۳۲	۵۸/۰۴	۱/۴۴	۳	E/CNT 3.0
۹/۹۳	۶/۵۷	۶۵/۲۶	۱/۹۲	۴	E/CNT 4.0
۱۲/۶۹	۱/۶۱	۲۰/۳۶	۰/۱۲	۰/۲۵	E/f-CNT 0.25
۱۷/۸۶	۲/۰۶	۳۶/۸۵	۰/۲۴	۰/۵	E/f-CNT 0.50
۲۳/۴۳	۲/۴۶	۵۷/۵۷	۰/۳۶	۰/۷۵	E/f-CNT 0.75
۲۰/۱۴	۳/۳۲	۶۶/۸۱	۰/۴۸	۱	E/f-CNT 1.0
۱۷/۲۹	۴/۱۸	۷۲/۳۱	۰/۹۶	۲	E/f-CNT 2.0
۱۳/۵۸	۵/۷۵	۷۸/۰۵	۱/۴۴	۳	E/f-CNT 3.0
۱۲/۳۴	۶/۹	۸۵/۱۷	۱/۹۲	۴	E/f-CNT 4.0

* ۱ Barrer = ۱۰^{-۱۰} cm³ (STP) cm/cm² s cmHg



شکل ۷- مقایسه عملکرد غشای نانوکامپوزیتی بهینه (۰/۷۵٪ وزنی نانولوله عامل دار) و مطالعات پیشین با کران بالای نمودار Robeson [۲۸، ۳۷، ۳۸].

بیشتر است. به طوری که تراوایی کربن دی‌اکسید از ۶/۷ Barrer برای غشای EPDM به ۸۵/۱۷ Barrer برای غشای نانوکامپوزیتی با ۴٪ وزنی نانولوله عامل دار افزایش یافت. همچنین، تراوایی نیتروژن از ۱/۰۳ Barrer برای غشای EPDM خالص به ۶/۹ Barrer برای غشای نانوکامپوزیتی با ۴٪ وزنی نانولوله عامل دار رسید. تراوایی گاز دی‌اکسید کربن در مقایسه با نیتروژن افزایش بیشتری داشته است. این افزایش، به دلیل برهم کنش قابل توجه گاز دی‌اکسید کربن با گروه‌های کربوکسیلی در سطح نانولوله‌های عامل دار شده است. از سوی دیگر، سازگاری و چسبندگی بین سطحی مطلوب‌تر میان نانولوله‌های

خالص به ۶/۵۷ Barrer برای غشای نانوکامپوزیتی با ۴٪ وزنی نانولوله کربن خالص افزایش یافته است.

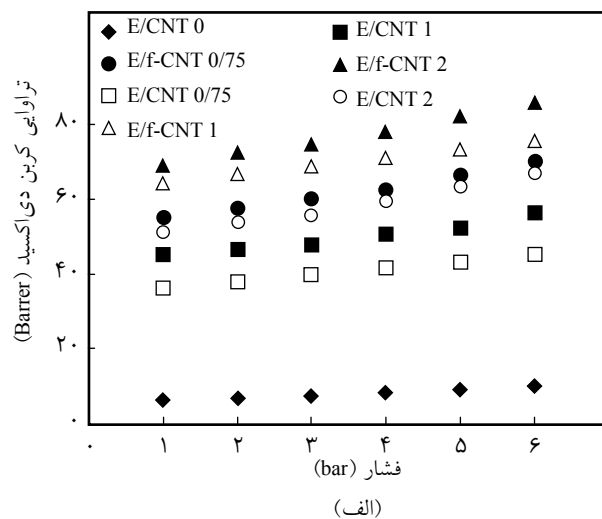
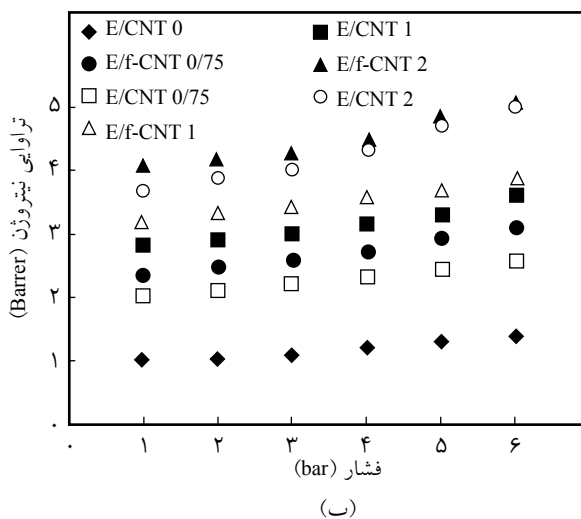
افزایش تراوایی گازها به دلایل زیر است:

- کاهش تراکم زنجیرهای پلیمری و نفوذ مولکول‌های گازی،
- افزایش قابل توجه حجم آزاد اضافی حاصل از توسعه شبکه‌ای از کانال‌ها در ماتریس پلیمری و ایجاد شکاف‌ها در محل سطح مشترک زنجیرهای پلیمری و نانولوله‌های کربن،
- ایجاد فضاهای خالی در اثر تشکیل کلوخه‌های نانولوله‌ها و
- ساختار لوله‌ای نانوپرکننده‌ها که به عنوان کانال و عامل بهبود سرعت انتقال مولکول‌های گاز عمل می‌کند [۲۴-۲۶، ۳۰، ۳۱، ۴۶].

با افزایش مقدار نانولوله کربن تا ۰/۷۵٪ وزنی (شکل ۴-الف تا ۴-ج)، به دلیل پراکنش مناسب نانولوله‌های کربن و چسبندگی مناسب آنها به ماتریس پلیمری، گزینش پذیری دی‌اکسید کربن-نیتروژن نیز افزایش می‌یابد و در مقدار ۰/۷۵٪ وزنی به بیشترین مقدار یعنی ۱۸/۰۳ می‌رسد. با افزایش مقدار نانولوله‌ها به بیش از این مقدار (یعنی ۱٪ وزنی و زیادتر از آن)، به دلیل تشکیل کلوخه‌های نانولوله‌ها (شکل ۴-د و ۴-ه) و افزایش فضای خالی اطراف آنها و نیز چسبندگی نامطلوب ناشی از برهم کنش ضعیف نانولوله‌ها با ماتریس پلیمری و تشکیل شکل شناسی ناپیوسته، کاهش قابل توجهی در گزینش پذیری دی‌اکسید کربن-نیتروژن مشاهده می‌شود.

اثر نانولوله‌های کربن عامل دار

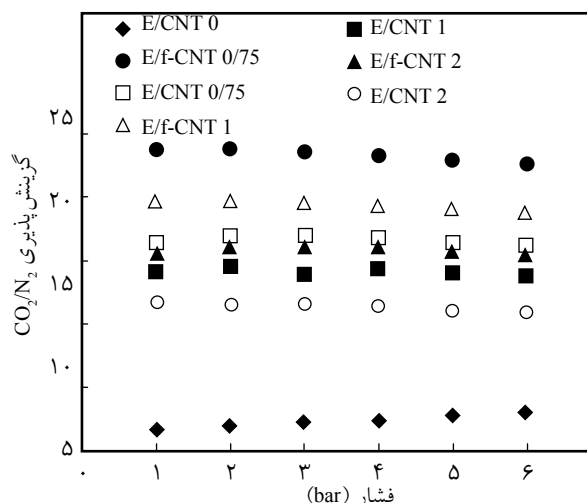
به دلیل پراکنش مطلوب‌تر نانولوله‌های کربن عامل دار در ماتریس EPDM (شکل ۵)، در غشاهای نانوکامپوزیتی حاصل از کاربرد نانولوله‌های عامل دار در مقایسه با ذرات خالص، تراوایی گازها



شکل ۸- اثر فشار بر تراوایی در غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف نانولوله کربن: (الف) کربن دی‌اکسید و (ب) نیتروژن.

اثر فشار

تغییرات تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن و گزینش پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن در غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف نانولوله کربن برحسب تغییرات فشار (۶-۱ bar)، به ترتیب در شکل های ۸ و ۹ نشان داده شده است. با افزایش فشار، تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار نانولوله‌ها در ماتریس پلیمری و حاکم شدن نفوذ از مسیر نانولوله‌ها، این افزایش شدیدتر می‌شود. افزایش فشار تغییرات چندانی در گزینش پذیری غشاهای نانوکامپوزیتی ایجاد نمی‌کند که ناشی از استحکام مکانیکی غشاهای نانوکامپوزیتی در اثر افزودن نانولوله‌های کربن است [۴۸].



شکل ۹- اثر فشار بر گزینش پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن در غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف نانولوله کربن.

نتیجه گیری

غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلفی از نانولوله کربن خالص و عامل دار شده در ماتریس EPDM ساخته شد. تصاویر FESEM نشان داد، نانولوله‌های کربن خالص در مقادیر زیاد کلوخه می‌شوند و عامل دار کردن نانولوله‌های کربن تا حد زیادی پراکنش آنها را در ماتریس EPDM بهبود می‌بخشد. با افزودن نانولوله کربن، افزایش چشمگیری در خواص مکانیکی غشاها شامل استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی، مشاهده شد. با افزایش مقدار نانولوله‌های کربن، تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن افزایش یافت. همچنین با افزایش مقدار نانولوله‌ها تا ۰/۷۵٪ وزنی، گزینش پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن افزایش یافت. در مقادیر بیشتر، به دلیل پدیده کلوخه‌ای شدن، گزینش پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن به طور قابل توجهی کاهش یافت. تصاویر FESEM نیز این پدیده را نشان داد. همچنین، استفاده از نانولوله‌های کربن عامل دار در مقایسه با نوع خالص، باعث پراکنش بهتر نانولوله‌ها و بهبود خواص مکانیکی و جداسازی غشای نانوکامپوزیتی شد. بهترین نمونه غشایی از دیدگاه خواص ساختاری، شکل شناسی و عملکرد جداسازی گاز، غشای دارای ۰/۷۵٪ وزنی از نانولوله کربن عامل دار است. در نهایت نشان داده شد، با افزایش فشار خوراک، تراوایی هر دو گاز افزایش می‌یابد ولی گزینش پذیری تغییر چشمگیری نشان نمی‌دهد.

عامل دار و ماتریس EPDM، باعث پراکنش بهتر نانولوله‌ها و جلوگیری از تشکیل کلوخه‌ها و در نهایت افزایش انحلال پذیری گازها (به ویژه گاز اسیدی کربن دی‌اکسید) در غشای نانوکامپوزیتی می‌شود [۴۷]. بنابراین، گزینش پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن در غشاهای نانوکامپوزیتی EPDM/f-MWCNT در مقایسه با EPDM/MWCNT بیشتر است. از میان تمام نمونه‌های غشایی تهیه شده، گزینش پذیری برای غشای نانوکامپوزیتی EPDM/f-MWCNT با ۰/۷۵٪ وزنی نانولوله عامل دار به بیشترین مقدار (۲۳/۴۳) رسیده است.

داده‌های بهینه گزینش پذیری تراوایی مربوط به کار حاضر و مطالعات پیشین (که تعدادی از آنها در مقدمه آمده است) در شکل ۷ مقایسه شده است. اگرچه مقادیر تراوایی بهینه کربن دی‌اکسید در مقالات پیشین برای غشاهای EPDM [۲،۳۷،۳۸]، اغلب برابر یا بیشتر از مقادیر به دست آمده در کار حاضر است، اما گزینش پذیری غشای بهینه (۰/۷۵٪ وزنی نانولوله عامل دار) در اینجا (۲۴/۴۳) با اختلاف چشمگیری از بهترین گزینش پذیری به دست آمده در مطالعات پیشین (۱۵/۲)، بیشتر است. بنابراین می‌توان گفت، غشای نانوکامپوزیتی EPDM، در مقایسه با غشاهای سایر مطالعات در ارائه عملکردی مناسب (تراوایی و گزینش پذیری زیاد هم‌زمان)، موفق بوده است. این موضوع در شکل ۷ هم به خوبی مشهود است، به طوری که نتایج بهینه کار حاضر در نزدیکی کران بالای منحنی Robeson قرار گرفته‌اند.

مراجع

1. Kargari A., Arabi Shamsabadi A., and Bahrami Babaheidari M.,

Influence of Coating Conditions on the H₂ Separation Perfor-

- mance from H₂/CH₄ Gas Mixtures by the PDMS/PEI Composite Membrane, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 6588-6597, 2014.
2. Hosseinkhani O., Kargari A., and Sanaeepur H., Facilitated Transport of CO₂ Through Co(II)-S-EPDM Ionomer Membrane, *J. Membr. Sci.*, **469**, 151-161, 2014.
 3. Moore T.T. and Koros W.J., Non-ideal Effects in Organic-Inorganic Materials for Gas Separation Membranes, *J. Mol. Struct.*, **739**, 87-98, 2005.
 4. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., and Kargari A., Preparation and Characterization of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(vinyl acetate) Membrane for CO₂ Removal, *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 499-508, 2011.
 5. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A.R., Kargari A., Ghanbari D., Sheikhi Mehrabadi Z., and Nademi M., CO₂/CH₄ Separation via Polymeric Blend Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 17-28, 2010.
 6. Zamani Pedram M., Omidkhah M.R., Ebadi Amooghin A., Yaghani R., and Moghadam F., DEA-impregnated Cross-linked Poly(vinyl alcohol)/Glutaraldehyde Polymeric Systems as CO₂/CH₄ Gas Separation Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 477-489, 2013.
 7. Koros W.J., Gas Separation Membranes: Needs for Combined Materials Science and Processing Approaches, *Macromol. Symp.*, **188**, 13-22, 2002.
 8. Robeson L.M., Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165-185, 1991.
 9. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., Kargari A., Moradi S., and Ghanbari D., A Novel Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(ethylene glycol) Membrane: Preparation, Characterization, and Gas Permeation Study, *Polym. Adv. Technol.*, **23**, 1207-1218, 2012.
 10. Chung T.S., Jiang L.Y., Li Y., and Kulprathipanja S., Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Filler for Gas Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483-507, 2007.
 11. Aroon M.A., Ismail A.F., Matsuura T., and Montazer-Rahmati M.M., Performance Studies of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: A Review, *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 229-242, 2010.
 12. Goh P.S., Ismail A.F., and Sanip S.N., Recent Advances of Inorganic Fillers in Mixed Matrix Membrane for Gas Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **81**, 243-264, 2011.
 13. Kim J.H. and Lee Y.M., Gas Permeation Properties of Poly(amide-6-*b*-ethylene oxide)-Silica Hybrid Membranes, *J. Membr. Sci.*, **193**, 209-225, 2001.
 14. Bastani D., Esmaceli N., and Asadollahi M., Polymeric Mixed Matrix Membranes Containing Zeolites as a Filler for Gas Separation Applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 375-393, 2013.
 15. Ciobanu G., Carja G., and Ciobanu O., Preparation and Characterization of Polymer-Zeolite Nanocomposite Membranes, *Mater. Sci. Eng. C.*, **27**, 1138-1140, 2007.
 16. Vital J., Ramos A.M., Silva I.F., Valente H., and Castanheiro J.E., Hydration of [alpha]-Pinene over Zeolites and Activated Carbons Dispersed in Polymeric Membranes, *Catal. Today*, **56**, 167-172, 2000.
 17. Ballinas L., Torras C., Fierro V., and Garcia-Valls R., Factors Influencing Activated Carbon-Polymeric Composite Membrane Structure and Performance, *J. Phys. Chem. Solid.*, **65**, 633-637, 2004.
 18. Hosseini S.S., Li Y., Chung T-S., and Liu Y., Enhanced Gas Separation Performance of Nanocomposite Membranes Using MgO Nanoparticles, *J. Membr. Sci.*, **302**, 207-217, 2007.
 19. Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., and Balkus K.J. (Jr), Gas Permeability Properties of Matrimid® Membranes Containing the Metal-organic Framework Cu-BPY-HFS, *J. Membr. Sci.*, **313**, 170-181, 2008.
 20. Cong H., Radosz M., Towler B.F., and Shen Y., Polymer-Inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **55**, 281-291, 2007.
 21. Skoulidas A.I., Ackerman D.M., Johnson J.K., and Sholl D.S., Rapid Transport of Gases in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 185901/1-185901/4, 2002.
 22. Sokhan V.P., Nicholson D., and Quirke N., Fluid Flow in Nanopores: Accurate Boundary Conditions for Carbon Nanotubes, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8531-8539, 2002.
 23. Ackerman D.M., Skoulidas A.I., Sholl D.S., and Johnson J.K., Diffusivities of Ar and Ne in Carbon Nanotubes, *Mol. Simul.*, **29**, 677-684, 2003.
 24. Kim S., Pechar T.W., and Marand E., Poly(imide siloxane) and Carbon Nanotube Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, *Desalination*, **192**, 330-339, 2006.
 25. Cong H., Zhang J., Radosz M., and Shen Y., Carbon Nanotube Composite Membranes of Brominated Poly(2, 6-diphe-

- nyl-1,4-phenylene oxide) for Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **294**, 178-185, 2007.
26. Weng T.H., Tseng H.H., and Wey M.Y., Preparation and Characterization of Multi-walled Carbon Nanotube/PBNPI Nanocomposite Membrane for H₂/CH₄ Separation, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34**, 8707-8715, 2009.
 27. He C.N., Zhao N.Q., Shi C.S., and Song S.Z., Mechanical Properties and Microstructures of Carbon Nanotube-reinforced Al Matrix Composite Fabricated by In Situ Chemical Vapor Deposition, *J. Alloy. Compd.*, **487**, 258-262, 2009.
 28. Laha T., Chen Y., Lahiri D., and Agarwal A., Tensile Properties of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Nanocomposite Fabricated by Plasma Spray Forming, *Composites: Part A*, **40**, 589-594, 2009.
 29. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., and Gunko Y.K., Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Carbon*, **44**, 1624-1652, 2006.
 30. Ismail A.F., Goh P.S., Sanip S.M., and Aziz M., Transport and Separation Properties of Carbon Nanotube-Mixed Matrix Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **70**, 12-26, 2009.
 31. Munir Khan M., Filiz V., Bengtson G., Shishatskiy S., Rahman M.M., Lillepaerg J., and Abetz V., Enhanced Gas Permeability by Fabricating Mixed Matrix Membranes of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes and Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM), *J. Membr. Sci.*, **436**, 109-120, 2013.
 32. Aroon M.A., Ismail A.F., Montazer-Rahmati M.M., and Matsuura T., Effect of Chitosan as a Functionalization Agent on the Performance and Separation Properties of Polyimide/Multi-Walled Carbon Nanotubes Mixed Matrix Flat Sheet Membranes, *J. Membr. Sci.*, **364**, 309-317, 2010.
 33. Paredes J.I. and Burghard M., Dispersions of Individual Single-walled Carbon Nanotubes of High Length, *Langmuir*, **20**, 5149-5152, 2004.
 34. Ke G., Guan W.C., Tang C.Y., Hu Z., Guan W.J., Zeng D.L., and Deng F., Covalent Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes with a Low Molecular Weight Chitosan, *Chin. Chem. Lett.*, **18**, 361-364, 2007.
 35. Sahoo N.G., Rana S., Chob J.W., Li L., and Chan S.H., Polymer Nanocomposites based on Functionalized Carbon Nanotubes, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 837-867, 2010.
 36. Pasbakhsh P., Ismail H., Ahmad Fauzi M.N., and Abu Bakar A., Morphological, EPDM/Modified Halloysite Nanocomposites, *Appl. Clay. Sci.*, **48**, 405-413, 2010.
 37. Duval J.M., Folkers B., Mulder M.H.V., Desgrandchamps G., and Smolders C.A., Adsorbent Filled Membranes for Gas Separation. Part 1. Improvement of the Gas Separation Properties of Polymeric Membranes by Incorporation of Microporous Adsorbents, *J. Membr. Sci.*, **80**, 189-198, 1993.
 38. Meuleman E.E.B., Willemsen J.H.A., Mulder M.H.V., and Strathmann H., EPDM as a Selective Membrane Material in Pervaporation, *J. Membr. Sci.*, **188**, 235-249, 2001.
 39. Ismail H., Pasbakhsh P., Ahmad Fauzi M.N., and Abu Bakar A., Morphological, Thermal and Tensile Properties of Halloysite Nanotubes Filled Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Nanocomposites, *Polym. Test.*, **27**, 841-850, 2008.
 40. Rezakazemi M., Ebadi Amooghin A., Montazer-Rahmati M.M., and Ismail A.F., and Matsuura T., State-of-the-Art Membrane based CO₂ Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): An Overview on Current Status and Future Directions, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 817-861, 2014.
 41. Chen C.C., Miller S.J., and Koros W.J., Characterization of Thermally Cross-linkable Hollow Fiber Membranes for Natural Gas Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 1015-1022, 2012.
 42. Naskar K., Kokot D., and Noordermeer J.W.M., Influence of Various Stabilizers on Ageing of Dicumyl Peroxide-Cured Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Thermoplastic Vulcanizates, *Polym. Degrad. Stabil.*, **85**, 831-839, 2004.
 43. Vukovic G.D., Marinkovic A.D., Colic M., Ristic M.D., Aleksica R., Peric Grujica A.A., and Uskokovic P.S., Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Oxidized and Ethylenediamine-functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes, *Chem. Eng. J.*, **157**, 238-248, 2010.
 44. Kathi J., Rhee K.Y., and Lee J.H., Effect of Chemical Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Morphological Properties of Epoxy Nanocomposites, *Composites: Part A*, **40**, 800-809, 2009.
 45. Kim U.J., Furtado C.A., Liu X., Chen G., and Eklund P.C., Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15437-15445, 2005.
 46. Sanaeepur H., Kargari A., and Nasernejad B., Aminosilane-Functionalization of a Nanoporous Y-type Zeolite for Application in a Cellulose Acetate based Mixed Matrix Membrane

- for CO₂ Separation, *RSC Adv.*, **4**, 63966-63976, 2014.
47. Kim S., Jinschek J.R., Chen H., Sholl D.S., and Marand E., Scalable Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposite Membranes for High Flux Gas Transport, *Nano Lett.*, **7**, 2806-2811, 2007.
48. Liu T., Tong Y., and Zhang W.D., Preparation and Characterization of Carbon Nanotube/Polyetherimide Nanocomposite Films, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 406-412, 2007.