Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology Vol. 28, No. 3, 211-224 August-September 2015 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

Keywords:

multi-walled carbon

nanotube.

mmbrane.

nanocomposite,

gas separation,

functionalization

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

 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

anocomposite 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

جداسازی کربن دیاکسید– نیتروژن با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی اتیلن–پروپیلن دیان مونومر– نانولولههایکربن چنددیواره

زینب رجبی'، فرامرز افشار طارمی'، علی کارگری'، *، حمیدرضا سنایی پور'

۱- ماهشهر، پردیس ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی (MPRL)، صندوق پستی ٤١٥

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و علوم رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷–۱۵۸۷۵ ۳- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ٤٤١٣–۱۵۸۷۵

دریافت: ۹۳/۷/۱۰، پذیرش: ۹۳/۱۲/۲۵

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و هشتم، شماره ۳، صفحه ۲۲۱–۲۲۴ ۱۳۹۴ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

چکيده

در این پژوهش، غشای نانوکامیوزیتی اتیلن پروپیلن دیان مونومر– نانولولههایکربن چنددیواره (EPDM/MWCNT) به روش ریخته گری محلول، تبخیر حلال و شبکه ای کردن پلیمر ساخته شد و برای جداسازی گازهای کربن دیاکسید و نیتروژن بهکار گرفته شد. بدین منظور، از نانولوله های کربن چنددیواره خالص و عامل دارشده استفاده شد. اثر افزودن مقادیر مختلف (۰ تا ٪ وزنی) از نانولوله های خالص و عامل دار بر عملکرد غشای نانوکامیوزیتی بررسی شد. از آزمون های طیف سنجی زیرقرمز (FTIR) و میکروسکوپی الکترونی یویشی گسیل میدانی (FESEM) برای ارزیابی ساختار و شکل شناسی نانولوله ها و غشا استفاده شد. وجود گروه های عاملي كربوكسيليك اسيد با مقايسه طيفهاي FTIR حاصل از نانولوله هاي خالص و عامل دار تأييد شد. تصاویر FESEM غشاهای نانوکامپوزیتی، پراکنش مناسب نانولوله های خالص در غلظت کم و کلوخه شدن نانولوله ها در ماتریس EPDM را برای غلظت های بیش از ٪۱ وزنی شان داد. افزودن نانولولههای کربن چنددیواره، خواص مکانیکی غشا شامل استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی را به مقدار قابلتوجهی بهبود بخشید. با افزایش مقدار نانولولههایکربن تا ٪۷۵/ وزنی، تراوایی گازهای کربن دیاکسید و نیتروژن و گزینش پذیری کربن دیاکسید- نیتروژن افزایش یافت. در مقادیر بیشتر، همراه با افزایش تراوایی، به دلیل افزایش کلوخه 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 دارکردن نانولوله ها، تراوایی کربن دیاکسید و گزینش پذیری کربن دیاکسید-نیتروژن در غشای بهینه (٪۰/۷۵ وزنی از نانولوله کرین 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 حالي كه گزينش پذيري تغيير قابل توجهي نداشت.

واژههای کلیدی

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

* مسئول مكاتبات، پيامنگار: kargari@aut.ac.ir

www.SID.ir

مقدمه

در سالهای اخیر، جداسازی غشایی بهعنوان فناوری نوین در جداسازی گازها بهکار گرفته شده است [۱،۲]. از میان انواع غشاها، غشاهای پلیمری به دلیل صرفه اقتصادی، ساخت آسان و انعطاف پذیری زیاد، توجه زیادی را بهویژه در دو دهه گذشته به خود جلب کرده است [۳،٤]. با وجود این، کاربرد غشاهای پلیمری همچنان به دلیل ارتباط معکوس میان تراوایی و گزینش پذیری، محدودیت دما و فشار و اثرپذیری از مواد شیمیایی موجود در سامانه، محدود شده است [۷-۵]. Robeson [۸] نشان داد، اصلاح ساختار شیمیایی پلیمر باعث بهبود تراوایی همراه با کاهش گزینش پذیری یا برعکس می شود. تاکنون، برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری، نرم، افزودن عوامل قطبی، اختلاط پلیمر با یک حامل، ایجاد پیوند عرضی و افزودن نانوپرکنندهها استفاده شده است [۹].

از میان روش های نامبرده، یک راه حل مناسب برای غلبه بر مشکل ارتباط معکوس میان تراوایی و گزینش پذیری غشای پلیمری، ساخت غشای نانوکامپوزیتی پلیمری-معدنی است. این غشا شامل ذرات معدنی (بااندازه نانومتری) پراکنده در ماتریس پلیمری است. غشای نانوکامپوزیتی می تواند انعطاف پذیری و فرایند پذیری پلیمرها را با گزینش پذیری و پایداری گرمایی پرکننده های معدنی ترکیب کند [۲۱–۱۰]. 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 [۱۵،۱۵]، کربن فعال شده [۱۲،۱۷] و نانوذرات اکسید فلزی [۱۸،۱۹] به عنوان پرکننده برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی استفاده شده اند.

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 تک دیواره و چنددیواره مورد توجه بسیار قرار گرفتهاند [۲۰]. در سال ۲۰۰۲، نخستین تلاشها برای شبیه سازی نظریه نفوذ سیالات در نانولولههای کربن انجام شد. نتایج شبیه سازی سرعت بسیار زیاد انتقال و نیز تراوایی زیاد گازهای سبک در نانولوله های کربن با آرایش عمودی را حتی بیش از غشاهای بلوری با پرکننده زئولیت نشان داد [۲۳-۲۱]. از آن زمان استفاده از نانولولههای کربن در ماتریس پلیمری برای توسعه غشاهای نانوکامپوزیتی در فناوری جداسازی گازی به سرعت گسترش یافت.

برای مثال، Kim و همکاران [۲٤] غشای نانوکامپوزیتی پلی ایمیدسیلوکسان-نانولولههای کربن تکدیواره را تهیه کردند و

نتیجه گرفتند، با افزایش مقدار نانولوله ها در پلیمر، تراوایی گازهای اکسیژن، نیتروژن و متان افزایش یافت. Cong و همکاران غشای نانوکامپوزیتی BPPO_{dp} را با افزودن نانولوله های کربن تک دیواره و چنددیواره تهیه کردند. آنها دریافتند، افزودن مقادیر بسیار کمی از نانولوله های کربن، بدون کاهش گزینش پذیری، تراوایی گازهای کربن دی اکسید و نیتروژن را به ویژه برای نانولوله های کربن چنددیواره افزایش داد [۲۵].

همچنین، Weng و همکاران [۲٦] غشاهای نانوکامیوزیتی MWCNT/PBNPI را تهیه کردند. آنها نتیجه گرفتند، تراوایی و گزینش پذیری گازهای هیدروژن، کربن دیاکسید و متان، بهویژه در مقادیر بیش از ٪۵ وزنی به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. از خواص بىنظير اين نانولولەها نسبت منظر (نسبت طول به قطر زياد)، سطح تماس ویژه زیاد، سطوح بی اصطکاک، ساختار لولهای منحصر بهفرد، چگالی کم، خواص مکانیکی استثنایی، سهولت در عاملدارکردن و پخش مناسب در پلیمرهای آلی است [۲۹–۲۷]. از اینرو، 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 می کند. به همین دلیل، غشاهای نانوکامیوزیتی برپایه نانولوله های 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.

به تازگی، روش هایی مانند پراکنش به کمک امواج فراصوت، تغییر در شرایط اختلاط، اصلاح سطحی با مواد سطح فعال و عامل دار کردن شیمیایی برای دستیابی به توزیع بهتر نانولوله ها به کار گرفته شده است [۳۳،۳٤]. ایجاد گروه های عاملی در سطح پرکننده های معدنی، نه تنها به پراکنش بهتر آنها در غشای پلیمری کمک می کند، بلکه به جذب و انتقال بهتر نفوذکننده ها نیز کمک می کند که منجر به افزایش تراوایی و گزینش پذیری می شود. عامل دار کردن نانولوله ها می تواند با اکسایش در مجاورت اکسیژن، هوا، سولفوریک اسید، نیتریک اسید یا مخلوط های اسیدی انجام شود [۳۵].

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

در استفاده از غشای خالص EPDM، تراوایی کربن دی اکسید و گزینش پذیری کربن دی اکسید-نیتروژن را در فشار ۵/۳ و دمای ۲۵٬۵۲ به ترتیب ۸۱ Barrer و ۱۵/۲ گزارش کردند. Meuleman و همکاران [۳۸] با استفاده از دی کومیل پراکسید (DCP)، غشای شبکهای شده EPDM را تهیه کردند. آنها در فشار bar ۳/۵ و دمای شبکهای شده تراوایی کربن دی اکسید و گزینش پذیری کربن دی اکسید-نیتروژن را به ترتیب ۱۰۰ Barrer و ۱۵ گزارش کردند.

همچنین، در مطالعهای که به تازگی انجام شده، حسین خانی و همکاران [۲] غشای انتقال تسهیل یافته Co(II)-S-EPDM را به روش ریخته گری محلول تهیه کردند. آنها برای بهترین نمونه غشایی در فشار ۲ bar و دمای ۲°۳۰، تراوایی کربن دیاکسید و گزینش پذیری کربن دیاکسید-نیتروژن را به ترتیب ۱۵۳/۲۱ Barrer و ۸/۷ گزارش کردند. همان طور 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 نرم شوندگی ناشی از گاز کربن دیاکسید در فشارهای زیاد

در این پژوهش، غشای نانوکامپوزیتی EPDM/MWCNT به روش ریخته گری محلول ساخته شده است. اثر افزودن مقادیر مختلف نانولوله کربن چنددیواره خالص (MWCNT) و عامل دار شده (f-MWCNT) بر شکل شناسی و عملکرد غشا بررسی شده است. عامل دارکردن نانولوله های کربن چنددیواره با آزمون طیف سنجی زیرقرمز (FTIR) بررسی شد. غشاهای ساخته شده با آزمون های میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM)، استحکام کششی و آزمون تراوایی گازهای کربن دی اکسید و نیتروژن ارزیابی شده است. درنهایت، اثر افزایش فشار گاز ورودی بر تراوایی گازها و گزینش پذیری کربن دی اکسید –نیتروژن بررسی شد.

تجربى

مواد

انانولوله کربن چنددیواره با قطر خارجی nm ۹/۵ از شرکت Nanocyl بلژیک تهیه شد که پیش از استفاده برای حذف رطوبت احتمالی، بهمدت h در گرمخانه خلأ با دمای ۲۰۰۲ خشک شد. ماتریس پلیمری، اتیلن پروپیلن دیان مونومر (EPDM) نوع 3092M ساخت شرکت Mitsui ژاپن با ۲۰۲٪ اتیلن و مقدار ۲۰/۲۸ (۵-اتیلیدن-۲-نوربورنن، مونومر غیراشباع) بود. تولوئن با خلوص ۲۹/۹/ بهعنوان حلال از پتروشیمی بندر امام تهیه شد. دیکومیل پراکسید (DCP) که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ آمده است، از شرکت Aldrich تهیه و بهعنوان عامل ایجاد پیوند عرضی استفاده شد. سولفوریک اسید و نیتریک اسید از شرکت Sch از مرداری شد. نیتریک اسید از شرکت Sch از شرکت کاکسید و

دستگاهها

اندازه گیری 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 عامل دارشده (FTIR) از طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل varian-1000 در محدوده عدد موجی ¹⁻۰۰۰ استفاده شد. طیف سنجی، با تهیه قرص شفاف از مخلوط پتاسیم برمید و نانولوله کربن انجام شد. برای بررسی و مقایسه نحوه پراکنش نانولوله های کربن در غشاهای نانوکامپوزیتی EPDM/MWCNT و نانولوله های کربن در غشاهای نانوکامپوزیتی EPDM/MWCNT و میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی AMVCNT FESEM: SUPRA و شکل شناسی سطح غشاها از دستگاه نمونه های نانوکامپوزیتی با دستگاه آزمون کشش LOYD-EZ 20 نمونه های نانوکامپوزیتی با دستگاه آزمون کشش AMETEK در مربوط به استحکام ساخت شرکت AMETEK بررسی شد که مقادیر مربوط به استحکام

> > ۲۱۶ ۲۱۶ سار ۱۳۱۰ مجله علمی ـ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و هشتم، شماره ۳، مرداد ـ شهریور ۱۳۹۶

جداسازی کربن دیاکسید– نیتروژن با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی اتیلن-پروپیلن ...

کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی بهدست آمد. حمام فراصوت ساخت شرکت HAVER & BOECKER مدل USC 200-80 مدل برای پراکنش یکنواخت نانولوله های کربن در حلال تولوئن و محلول PDM استفاده شد. از فیلم کش غشای دارای تیغهای با دهانه mm ۱ از جنس فولاد زنگ نزن برای ریخته گری محلول و تهیه فیلم غشایی استفاده شد. همچنین، برای اندازه گیری ضخامت غشای نهایی از ضخامت سنج رقمی Mitutoyo با دقت μμ 1± استفاده شد.

روشها

عاملدار کردن نانولوله های کربن

برای افزایش برهم کنش نانولولههای کربن و ماتریس پلیمری و دستیابی به پراکنش بهتری از آنها، عامل دارکردن 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 h ٤ در دمای ۲۰۰۵ پخش شدند. پس از قراردادن مخلوط در حمام فراصوت (h ۱)، مجدداً به مدت h ۲۱ در دمای ۲۰^o۲ همزده شدند. سپس، نانولولههای کربن چند مرتبه با آب مقطر شست وشو داده شدند تا در نهایت HH مخلوط به حالت خنثی (نزدیک ۷) برسد. درنهایت، نانولولههای محلوط به حالت خنثی (نزدیک ۷) کوبو کسیلی بر سطح نانولولههای کربن را نشان می دهد. نانولولههای کربوکسیلی بر سطح نانولولههای کربن را نشان می دهد. نانولولههای

ساخت غشاي نانوكامپوزيتي

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



تهیه شد. همچنین، مخلوطی از نانولوله کربن در تولوئن با همزدن شدید (۲٤ h) و قراردادن در حمام فراصوت (۳۰ min) تهیه و به محلول اوليه اضافه شد. اين تركيب به مدت ۲٤h به شدت همز ده شده و برای اطمینان از اختلاط کامل و یکنواخت آن، بهمدت 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 بهمدت ۲ h در دمای ۲۰°C استفاده شد. ترکیب حاصل با مقدار ٪۱۰ وزنی از EPDM با فیلم کش غشا روی صفحه شیشهای مسطح ریخته گری شد. فیلم غشایی در دمای محیط بهمدت یک شبانهروز و به دنبال آن، برای حذف حلال باقی مانده در گرمخانه خلأ با دمای C°۵۰ بهمدت دو شبانهروز خشک شد. فیلم مدنظر بهمدت ۸۰ min در گرمخانه خلأ با دمای ℃۱۷۵ قرار داده شد تا واکنش ایجاد پیوندهای عرضی تکمیل شود. غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر ۰/۲۵، ۰/۰، ۲۵/۰، ۲، ۲، ۳ و ٪٤ وزنی از نانولولههای خالص(MWCNT) و نانولولههای عامل دار (f-MWCNT) با ضخامت حدود ۲۰ μm تهیه شدند.

اندازه گیری تراوایی گاز

تراوایی گازهای کربن دیاکسید و نیتروژن خالص در غشاهای نانوکامپوزیتی در دمای ۲۰۵۲ به روش فشار ثابت اندازه گیری شد. اثر فشار (Thar - 1) بر عملکرد غشاهای نانوکامپوزیتی بررسی شد. آزمون های تراوایی، برای هر نمونه حداقل سه مرتبه تکرار شد. داده های گزارش شده، از دقت خوبی (خطای بین ۳ تا ٪۷ درصد) بر خوردار بودند. در حالت پایا، تراوایی گازهای خالص (تک جزئی) با معادله (۱) محاسبه شد:

$$P = \frac{QL}{A\Delta P} \tag{1}$$

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

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \tag{(Y)}$$

P_{CO2} و P_{N2} به تر تیب تراوایی گازهای خالص کربن دی اکسید و نیتروژن است.

نتايج و بحث

آزمون طيفسنجي زيرقرمز (FTIR)

نتایج آزمون FTIR نانولوله های کربن خالص و عامل دارشده در شکل ۳ آمده است. در طیف مربوط به نانولوله کربن، پیک جذب در عدد موجی ¹⁻mo ۳۳۵ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C ناشی از ارتعاش ساختار کربن نانولوله های کربن چنددیواره و نیز پیک بسیار ضعیف در عدد موج ¹⁻mo ۴٤٤ مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) رطوبت جذب شده است. در طیف حاصل از نانولوله کربن عامل دارشده، پیک جذب در عدد موجی ¹⁻mo ۲۷۱۳ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C گروه کربوکسیلی است. پیکهای جذب کروه های موجی ۱۰۹۵ و ¹⁻mo ۲۳۵ به ترتیب مربوط به وجود در عددهای موجی ۱۰۹۵ و ¹⁻mo ۲۳۵ به ترتیب مربوط به وجود در عددهای موجی دام ۵ در سطح نانولوله هاست. همچنین، پیک کروه های O–D و H₆OS در سطح نانولوله هاست. همچنین، پیک مدب در ماختار نانولوله های کربن است. قوی بودن این پیک در مقایسه با پیک مشاهده شده در محدوده مشابه برای نانولوله های خالص و نیکهای مربوط به پیوندهای O=C و O–C نشان دهنده عامل دارشدن نانولوله های در نتیجه اصلاح اسیدی است [20]

میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM)

تصاویر FESEM غشاهای نانوکامپوزیتی دارای ۰، ۰/۷۵، ۱، ۲ و ٪۶ وزنی نانولولهکربن خالص (EPDM/MWCNT) در شکل ٤ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، غشای پلیمری EPDM شبکهای شده دارای سطحی کاملاً همگن و یکنواخت است. بدیهی



است، به دلیل وجود نیروهای واندروالس بین نانولولههای کربن و نیز سطوح نسبتاً صاف بدون پیوندهای بین سطحی، نانولولهها به تشکیل تجمعهای پایدار و ایجاد کلوخه در ماتریس پلیمری تمایل دارند [۱۲]. از این رو، نانولولههای خالص در غشاهای نانوکامپوزیتی در مقادیر کمتر از ٪۱ پراکنش نسبتاً یکنواخت و مناسبی دارند (شکل ٤-ب و ج)، در حالی که با افزایش مقدار نانولولهها به ٪۲ وزنی (شکل ٤-د) کلوخههایی در سطح غشا مشاهده می شود تا جایی که در سطح غشای شامل ٪٤ وزنی نانولوله (شکل ٤- ه)، این تجمعها و کلوخهها به شدت افزایش یافته است.

زینب رجبی و همکاران

شکل ۵ تصاویر FESEM غشاهای نانوکامپوزیتی با نانولولههای عامل دار (EPDM/f-MWCNT) دارای ۲۰/۰، ۱ و ۲/۰ وزنی نانولوله کربن عامل دارشده را نشان می دهد. به دلیل ممانعت فضایی و نیروی دافعه میان عوامل کربوکسیلی در سطح نانولولهها، تمایل به کلوخه شدن کمتر می شود. همچنین، سازگاری میان نانولولههای عامل دار و ماتریس پلیمری نیز افزایش می یابد. در نتیجه این عوامل، امکان چسبندگی بهتر نانولوله ها با ماتریس MOT و دستیابی به پراکنش مطلوب تر فراهم می شود. از این رو، پراکنش (تا حدود ۲۰/۰ وزنی) مشاهده نانولوله ها در سطح نانوکامپوزیت، مقدار نانولوله کربن تا حدود ۲/۲ وزنی، این یکنواختی در پراکنش مقدار نانولوله ها همچنان مشاهده می شود و پراکنش بهتری را، حتی در مقدار نانولوله ها می انولوله خالص، نشان می هدا.

استحكام مكانيكي

شکل ۲ اثر مقدار نانولوله ها را بر خواص مکانیکی شامل استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی غشاهای نانوکامپوزیتی EPDM/MWCNT و EPDM/f-MWCNT نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، غشاهای نانوکامپوزیتی از خواص مکانیکی بسیار بهتری نسبت به غشای EPDM خالص برخوردارند. با افزایش مقدار نانولوله های کربن، مقادیر استحکام کششی و مدول یانگ به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد، به طوری که استحکام کششی و مدول یانگ به ترتیب از ۲۰ و MPa ۲۰/۰ برای غشای نامل ٪٤ وزنی نانولوله افزایش می یابد. با توجه به شکل ۲ نوساناتی در رفتار کلی غشاها مشاهده می شود که به دلیل ایجاد نواقص ساختاری پراکنده در سطح برخی نانولوله ها، به ویژه در دو سر انتهایی نانولوله ها، ناشی از نشاندن گروههای عاملی اسیدی و



Biff = 15.001V Segund A = 502 WD = 85 mm Mag = 10.00 KX (_ه_)

ZEIXX

شکل ٤- تصاویر FESEM مربوط به سطح غشاهای نانوکامپوزیتی با مُقادیر مختلف وزنی: (الف) ۰، (ب) ٪۷۵/۰، (ج) ٪۱، (د) ٪۲ و (ه) ٪٤ از نانولولهکربن خالص، مقدار بزرگنمایی در تمام شکل ها ۱۰۰۰۰ برابر است.

1.981





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







شکل ۵- تصاویر FESEM مربوط به سطح غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف وزنی از نانولوله کربن عامل دارشده: (الف) ٪۰/۷۰، (ب) ٪۱ و (ج) ٪۲، مقدار بزرگنمایی در شکل (الف) ۰۰۰۰۰ برابر و در شکل های (ب) و (ج) ۱۰۰۰۰ برابر است.

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 نمی کند.

با توجه به شکل ٦، خواص مکانیکی غشاهای -EPDM/f بهبود یافته است، MWCNT نسبت به غشاهای EPDM/MWCNT بهبود یافته است، به طوری که استحکام کششی و مدول یانگ به ترتیب تا مقادیر ۲/٤٤ و افزایش می یابد. همچنین به دلیل پراکنش مطلوب تر نانولوله های کربن عامل دار، ازدیاد طول تا پارگی نیز در غشاهای نانوکامپوزیتی -EPD عامل دار، ازدیاد طول تا پارگی نیز در غشاهای نانوکامپوزیتی -EPD نانولوله های عامل دار در مقایسه با غشاهای دارای نانولوله های خالص، به طور عمده ناشی از چسبندگی و برهم کنش های قوی میان نانولوله های عامل دار و MDP است. همچنین، پراکنش مطلوب تر نانولوله های عامل دار و EPD است. همچنین، پراکنش مطلوب تر نانولوله های عامل دار و EPD است. همچنین، پراکنش مطلوب تر خواص مکانیکی شده است.

جداسازی کربن دی اکسید-نیتروژن در غشای نانو کامپوزیتی اثر نانولولههای کربن خالص

نتایج مربوط به تراوایی گازهای کربن دی اکسید و نیتروژن و گزینش پذیری ایده آل دی اکسید کربن -نیتروژن برای غشاهای دارای نانولوله کربن خالص (EPDM/MWCNT) و عامل دارشده (EPDM/f-MWCNT) در مقادیر مختلف نانولوله های کربن در فشار کربن در جلول ۱ آمده است. شایان ذکر است، به دلیل وجود پیوندهای عرضی در غشاهای نانو کامپوزیتی، اثر نرم شوندگی گاز کربن دی اکسید ناچیز خواهد بود. نتایج نشان می دهد، تراوایی هر دو گاز در تمام غشاهای نانو کامپوزیتی بیشتر از غشای EPDM خالص ست. با افزایش مقدار نانولوله های کربن، تراوایی کربن دی اکسید از نیتروژن افزایش می یابد. به طوری که تراوایی کربن دی اکسید از نانو کامپوزیتی با ٪٤ وزنی نانولوله کربن خالص افزایش یافته است. EPDM برای غشای Marrer برای غشای Marrer برای غشای دانوکامپوزیتی با ٪٤ وزنی نانولوله کربن خالص افزایش یافته است.

گزینش پذیری	تراوایی (Barrer)*		مقدار نانولوله	مقدار نانولوله	
CO ₂ /N ₂	نيتروژن	کربن دیاکسید	(vol'/.)	(wť/.)	تمونه عسا
٦/٥	۱/۰۳	7/2	•	•	E/CNT 0.0
٩/•٧	1/01	17/27	•/17	•/٢٥	E/CNT 0.25
13/21	١/٨٤	75/77	•/72	•/0	E/CNT 0.50
١٨/٠٣	۲/۱۱	۳٧/٩٥	• /٣٦	•/\VO	E/CNT 0.75
17/17	۲/۹.	٤٦/٧	•/٤٨	١	E/CNT 1.0
١٣/٨٢	٣/٨٩	٥٣/٨	•/9٦	۲	E/CNT 2.0
۱۰/۹۱	0/84	٥٨/ • ٤	1/22	٣	E/CNT 3.0
٩/٩٣	7/07	٦٥/٢٦	1/97	٤	E/CNT 4.0
17/79	1/71	۲•/٣٦	•/17	•/٢٥	E/f-CNT 0.25
١٧/٨٦	۲/•٦	۳٦/٨٥	•/72	•/0	E/f-CNT 0.50
۲۳/٤٣	۲/٤٦	0V/0V	• /٣٦	•/V0	E/f-CNT 0.75
۲./١٤	٣/٣٢	٦٦/٨١	•/٤٨	١	E/f-CNT 1.0
11/79	٤/١٨	V7/W1	•/٩٦	۲	E/f-CNT 2.0
١٣/٥٨	٥/٧٥	٧٨/ • ٥	1/22	٣	E/f-CNT 3.0
١٢/٣٤	٦/٩	٨٥/١٧	1/97	٤	E/f-CNT 4.0

جدول ۱– تراوایی و گزینش پذیری گازها در غشاهای نانوکامپوزتی مختلف در فشار bar و دمای °۲۵۲.

* \vee Barrer = $\vee \cdot^{-1}$ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg

زینب رجبی و همکاران



شکل ۷- مقایسه عملکرد غشای نانوکامپوزیتی بهینه (٪۷۵۰ وزنی نانولوله عامل دار) و مطالعات پیشین با کران بالای نمودار Robeson [۲۸،۳۷،۳۸].

۲/۷ Barrer بیشتر است. به طوری که تراوایی کربن دی اکسید از ۲۸۳ میرای غشای نانو کامپوزیتی با برای غشای EPDM به ۸۵/۱۷ Barrer برای غشای نانو کامپوزیتی با ٪ وزنی نانولوله عامل دار افزایش یافت. همچنین، تراوایی نیتروژن از ۲/۹ Barrer برای غشای EPDM خالص به ۲/۹ Barrer برای غشای نانو کامپوزیتی با ٪ وزنی نانولوله عامل دار رسید. تراوایی گاز دی اکسید کربن در مقایسه با نیتروژن افزایش بیشتری داشته است. این افزایش، به دلیل برهم کنش قابل توجه گاز دی اکسید کربن با گروه های کربوکسیلی در سطح نانولوله های عامل دارشده است. از سوی دیگر، سازگاری و چسبندگی بین سطحی مطلوب تر میان نانولوله های



خالص به Barrer ۲/۵۷ برای غشای نانوکامپوزیتی با ٪۶ 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 می کند (۲۱،۴۲-۲۲-۲۲].

انتفال مولخول های کار عمل می کند [۲،۲،۱۰،۲۰–۲]. با افزایش مقدار نانولوله کربن تا ٪۷۵، وزنی (شکل ٤–الف تا ٤–ج)، به دلیل پراکنش مناسب نانولوله های کربن و چسبندگی مناسب آنها به ماتریس پلیمری، گزینش پذیری دی اکسید کربن –نیتروژن نیز افزایش می یابد و در مقدار ٪۷۵، وزنی به بیشترین مقدار یعنی ۲۸/۰۳ می رسد. با افزایش مقدار نانولوله ها به بیش از این مقدار (یعنی ٪۱ می رسد. با افزایش مقدار نانولوله ها به بیش از این مقدار (یعنی ٪۱ ع-د و٤–ه) و افزایش فضای خالی اطراف آنها و نیز چسبندگی نامطلوب ناشی از برهم کنش ضعیف نانولوله ها با ماتریس پلیمری و تشکیل شکل شناسی ناپیوسته، کاهش قابل توجهی در گزینش پذیری دی اکسید کربن –نیتروژن مشاهده می شود.

اثر نانولولههای کربن عاملدار

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



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

زینب رجبی و همکاران



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

عامل دار و ماتریس EPDM باعث پراکنش بهتر نانولوله ها و جلوگیری از تشکیل کلوخه ها و در نهایت افزایش انحلال پذیری گازها (به ویژه گاز اسیدی کربن دیاکسید) در غشای نانوکامپوزیتی می شود [٤٧]. بنابراین، گزینش پذیری کربن دیاکسید-نیتروژن در غشاهای نانوکامپوزیتی EPDM/f-MWCNT در مقایسه با EPDM/MWCNT بیشتر است. از میان تمام نمونه های غشایی تهیه شده، گزینش پذیری برای غشای نانوکامپوزیتی EPDM/f-MWCNT با ٪۷۰۰ وزنی نانولوله عامل دار به بیشترین مقدار (۲۳/٤۳) 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 بیشینه کربن دی اکسید در مقالات پیشین برای غشاهای EPDM [۲،۳۷،۳۸]، اغلب برابر یا بیشتر از مقادیر بهدست آمده در کار حاضر است، اما گزینش پذیری غشای بهینه (٪۷۰۰ وزنی نانولوله عامل دار) در اینجا (۲٤/٤۳) با اختلاف چشمگیری از است. بنابراین می توان گفت، غشای نانو کامپوزیتی MDH در مقایسه به غشاهای سایر مطالعات در ارائه عملکردی مناسب (تراوایی و گزینش پذیری زیاد هم زمان)، 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 گرفته اند.

اثر فشار

تغییرات تراوایی گازهای کربن دی اکسید و نیتروژن و گزینش پذیری کربن دی اکسید-نیتروژن در غشاهای نانو کامپوزیتی با مقادیر مختلف نانولوله کربن بر حسب تغییرات فشار (Tab T-۱)، به ترتیب در شکل های ۸ و ۹ نشان داده شده است. با افزایش فشار، تراوایی گازهای کربن دی اکسید و نیتروژن افزایش می یابد. با افزایش مقدار نانولوله ها در ماتریس پلیمری و حاکم شدن نفوذ از مسیر نانولوله ها، این افزایش شدیدتر می شود. افزایش فشار تغییرات چندانی در گزینش پذیری غشاهای نانو کامپوزیتی ایجاد نمی کند که ناشی از استحکام مکانیکی غشاهای نانو کامپوزیتی در اثر افزودن نانولوله های کربن است [۸].

نتيجه گيري

غشاهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلفی از نانولولهکربن خالص و عامل دارشده در ماتریس EPDM ساخته شد. تصاویر FESEM نشان داد، نانولولههایکربن خالص در مقادیر زیاد کلوخه می شوند و عامل دارکردن نانولوله های کربن تا حد زیادی پراکنش آنها را در ماتریس EPDM بهبود می بخشد. 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 نانولوله ها تا ٪۷۵/۰ وزنی، گزینش پذیری کربن دیاکسید–نیتروژن افزایش یافت. در مقادیر بیشتر، به دلیل پدیده کلوخهای شدن، گزینش پذیری کربن دی اکسید-نيتروژن بهطور قابل توجهي كاهش يافت. تصاوير FESEM نيز اين 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 نانوکامیوزیتی شد. بهترین نمونه غشایی از دیدگاه خواص ساختاری، شکل شناسی و عملکر د جداسازی گاز، غشای دارای ٪۷۵/ وزنی از نانولوله کربن عامل دار است. درنهایت نشان داده شد، با افزایش فشار خوراک، تراوایی هر دو گاز افزایش می یابد ولی گزینش یذیری تغییر چشمگیری نشان نمی دهد.

مراجع

Influence of Coating Conditions on the H₂ Separation Perfor-

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

mance from H₂/CH₄ Gas Mixtures by the PDMS/PEI Composite Membrane, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 6588-6597, 2014.

 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.

زینب رجبی و همکاران

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Koros W.J., Gas Separation Membranes: Needs for Combined Materials Science and Processing Approaches, *Macromol. Symp.*, 188, 13-22, 2002.
- Robeson L.M., Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. Membr. Sci.*, 62, 165-185, 1991.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- Bastani D., Esmaeili 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.
- Ciobanu G., Carja G., and Ciobanu O., Preparation and Characterization of Polymer-Zeolite Nanocomposite Membranes, *Mater. Sci. Eng. C.*, 27, 1138-1140, 2007.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Cong H., Radosz M., Towler B.F., and Shen Y., Polymer-Inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation, *Sep. Purif. Technol.*, 55, 281-291, 2007.
- 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.
- Sokhan V.P., Nicholson D., and Quirke N., Fluid Fow in Nanopores: Accurate Boundary Conditions for Carbon Nanotubes, J. Chem. Phys., 117, 8531-8539, 2002.
- 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.
- 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-

سیست و هشتم، شماره ۳، مرداد ـ شهریور ۱۳۹۶ می ایمر، سال بیست و هشتم، شماره ۳، مرداد ـ شهریور ۱۳۹۶

nyl-1,4-phenylene oxide) for Gas Separation, J. Membr. Sci., 294, 178-185, 2007.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Pasbakhsh P., Ismail H., Ahmad Fauzi M.N., and Abu Bakar A., Morphological, EPDM/Modified Halloysite Nanocomposites,

Appl. Clay. Sci., 48, 405-413, 2010.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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

زينب رجبى و همكاران

for CO₂ Separation, RSC Adv., 4, 63966-63976, 2014.

 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, 28062811, 2007.

 Liu T., Tong Y., and Zhang W.D., Preparation and Characterization of Carbon Nanotube/Polyetherimide Nanocomposite Films, *Compos. Sci. Technol.*, 67, 406-412, 2007.