

研究论文

电场辅助制备多壁碳纳米管/聚苯乙烯复合膜的气体分离性能

李雪娃, 赵世雄, 吴斌, 安德, 王宇新

(天津大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用溶液浇铸法制备了不同含量多壁碳纳米管(MWCNTs)和聚苯乙烯(PS)掺杂的气体分离复合膜, 成膜过程中在垂直于铸膜液平面的方向上施加场强为 $2000 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 频率为 1 Hz 的交变电场, 直至溶剂挥发完全。采用荧光分光光度计、体式显微镜和数字万用表考察了膜的荧光特性, 铸膜液中 MWCNTs 对水平电场的响应, MWCNTs 在膜中的分散情况以及膜的垂直向电阻率, 测定了复合膜对 CO_2 、 CH_4 的渗透系数。结果表明电场作用不仅可以实现 MWCNTs 在膜中的定向排布, 还能够使 MWCNTs 在膜中分散得更均匀, 定向复合膜 CO_2 和 CH_4 的透过性和选择性都优于非定向复合膜。

关键词: 碳纳米管; 复合膜; 电场; 定向; 分离; 二氧化碳; 甲烷

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.01.044

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 01—0337—09

Electric field-assisted preparation of aligned MWCNTs/polystyrene composite membranes for enhanced gas separation performance

LI Xuewa, ZHAO Shixiong, WU Bin, AN De, WANG Yuxin

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Incorporation of particulate fillers in a membrane matrix has been proven effective in improving the separation performance of the membrane. This study explored the possibility of casting fillers embedded membranes with the assistance of alternating electric field to further improve the membrane performance in gas separation. Composite membranes with varying contents of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) dispersed in polystyrene (PS) were prepared. In order to align the MWCNTs in the membrane, an alternating electric field of $2000 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 1 Hz was vertically applied on the pre-membrane solution until the solvent was evaporated completely. Electro-casting achieved not only vertical alignment but also more uniform dispersion of MWCNTs in the membrane matrix. The electro-cast composite membranes showed higher permeability of both carbon dioxide and methane, but the increment of the former was higher than the latter, resulting in improved selectivity of the membrane.

Key words: MWCNTs; composite membrane; electric field; align; separation; carbon dioxide; methane

2013-05-28 收到初稿, 2013-09-17 收到修改稿。

联系人: 王宇新。第一作者: 李雪娃 (1987—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (2012BGH-0001); 天津市自然科学基金项目 (11JCZDJC23800)。

Received date: 2013-05-28.

Corresponding author: Prof. WANG Yuxin, yxwang@tju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (2012BGH-0001) and the Natural Science Foundation of Tianjin (11JCZDJC23800).

引 言

气体膜分离是 20 世纪 70 年代开发成功的气体分离方法, 现已发展成为比较成熟的工艺技术, 并广泛用于许多气体的分离和提浓。与传统的深冷分离和变压吸附分离相比, 气体膜分离具有无相变、能耗低、易集约化、操作方便、运行可靠性高等特点^[1-2]。1991 年 Robeson^[3]研究发现, 衡量聚合物膜气体分离性能的两个关键参数——选择性和渗透系数之间存在制约关系, 膜的分离性能有上界线 (Robeson 曲线) 限制。针对这一问题, 许多研究者提出将无机颗粒掺杂到聚合物基质中制备复合膜, 可以提高膜对气体的选择性和渗透性, 使膜的性能接近甚至突破 Robeson 曲线的限制^[2,4-8]。

制备复合膜常用的填充微粒有沸石、碳分子筛、活性炭、二氧化硅、金属氧化物、富勒烯、碳纳米管等^[7], 其中碳纳米管因其力学性能良好、比表面积大、壁面光滑等特性而备受青睐^[9-10]。碳纳米管优异的力学性能源于其石墨结构中的 C—C 双键作用, 将少量碳纳米管掺入聚合物基质中即可显著提高膜的力学性能。Ruan 等^[11]研究发现, 将 1% (质量分数, 下同) 的 MWCNTs 分散在聚乙烯膜中可以使膜的应变能密度提高 150%, 延展性提高 140%。碳纳米管的比表面积很大, 尤其是多壁碳纳米管, 其管内通道和层间空隙为气体分子提供了大量吸附位, 具有很强的吸附选择性^[12-13]。碳纳米管平滑的壁面还为气体分子提供了高速扩散通道。Kim 等^[14]的研究表明, 将 2% 开口碳纳米管分散在聚(酰亚胺硅氧烷)中, 可以使气体透过性提高至少 12%, 而将 1% 的闭口碳纳米管掺杂在聚合物中时, 气体透过性没有明显提高。此外, 分子动力学模拟结果^[15-18]也表明, 气体分子在碳纳米管光滑通道内的传递速率比在其他材料同尺度的孔隙中高成百上千倍。

但是 Ge 等^[19]对多壁碳纳米管/聚醚砜复合膜的气体透过性研究表明, MWCNTs 在膜中呈随机分散状态, 多以团聚体的形式存在, 其高速扩散通道没有得到有效利用, 气体主要透过聚合物与 MWCNTs 团聚体之间的界面间隙扩散, 膜的选择性随着碳纳米管含量的增大而大幅降低。因此, 使碳纳米管在复合膜中均匀分散并沿垂直于膜表面的方向形成定向排布是充分利用碳纳米管的高速扩散通道并提高膜性能的关键。碳纳米管具有极高的长径比和优良

的导电性, 已经有研究者利用磁场^[20]或电场^[21]对聚合物基质中的碳纳米管进行定向。在电场中, 碳纳米管被全极化, 通过偶极-偶极相互作用形成沿电场方向的定向排布。已有研究^[10, 22-24]表明, 利用静电场对聚合物基质中的碳纳米管进行定向可以提高膜的气体透过性, 但研究的膜材料种类和测试的气体种类有限, 也未研究碳纳米管含量对膜性能的影响。

本文利用交变电场定向聚苯乙烯复合膜中不同含量的 MWCNTs, 并测试了定向复合膜的 CO₂/CH₄ 分离性能。采用交变电场对 MWCNTs 进行定向, 有助于避免电泳造成 MWCNTs 的不均匀分散。用荧光分光光度计对非定向和定向复合膜的荧光特性进行了表征, 采用体式显微镜观察了铸膜液中 MWCNTs 对电场的响应和 MWCNTs 在膜中的分散情况, 用数字式万用表测量计算了膜的垂直向电阻率, 采用自行组装的气体透过性测量装置测试了膜的透气性。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

聚苯乙烯 (PS, 平均相对分子质量 280000), 购于 Sigma-Aldrich。多壁碳纳米管 (MWCNTs, 长 1~2 μm, 直径 40~60 nm, 纯度 95%), 购于深圳市纳米港有限公司。四氯乙烯 (TCE, 化学纯) 购于天津市光复精细化工研究所。二氧化碳 (CO₂, 纯度 99.999%) 和甲烷 (CH₄, 纯度 99.999%) 购于天津市东祥特种气体有限公司。

1.2 膜的制备

使用前对 MWCNTs 进行预处理, 将 MWCNTs 分散在水中, 超声处理 (Scientz Biotechnology Co., 540 W) 3 h, 将 MWCNTs 切短。采用溶液浇铸法制备复合膜。首先将 0.4 g PS 颗粒加入 7 g TCE 中, 磁力搅拌 12 h, 配制成 A 溶液。将超声切短后的 MWCNTs 加入 3 g TCE 中, 超声分散 1 h, 制得 B 溶液。将 A、B 溶液混合, 超声 0.5 h, 得到均匀的铸膜液。把铸膜液浇铸在洁净、光滑的玻璃板上, 玻璃板位于两个平行电极板之间 (图 1), 将此装置置于真空干燥箱中, 60 °C 烘干 4 h, 然后 80 °C 烘干 6 h, 烘干过程中在与膜表面垂直的方向上施加场强为 2000 V·cm⁻¹, 频率为 1 Hz 的交流电场, 制得定向膜, 标记为 E-MWCNTs/PS。烘干过程中不施加电场制得非定向复合膜, 记为 MWCNTs/PS。同样干燥条件下, 不加 MWCNTs, 不施加电场制得

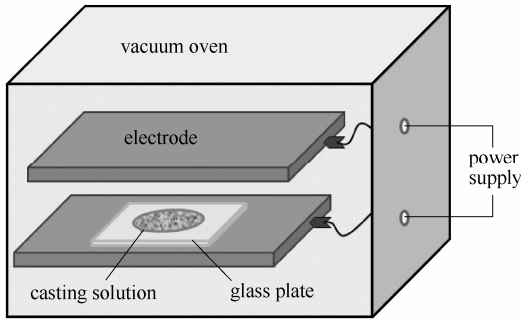


图 1 电场定向制膜装置

Fig.1 Apparatus for electrical alignment of MWCNTs in polymer matrix

纯 PS 膜。膜厚均为 40~50 μm。

1.3 表征方法

采用荧光分光光度计 (Varian Ltd., Cary Eclipse) 对复合膜中 MWCNTs 的荧光特性进行了表征, 激发波长为 377 nm。通过体式显微镜 (北京泰克仪器有限公司, SA3000) 观察了 MWCNTs 在铸膜液和膜中的分散情况。为了观察 MWCNTs 对电场的响应, 将含 MWCNTs 的铸膜液滴在玻璃板上的两个平行电极之间, 两电极与 2000 V·cm⁻¹, 1 Hz 的交流电源连接, 如图 2 所示。

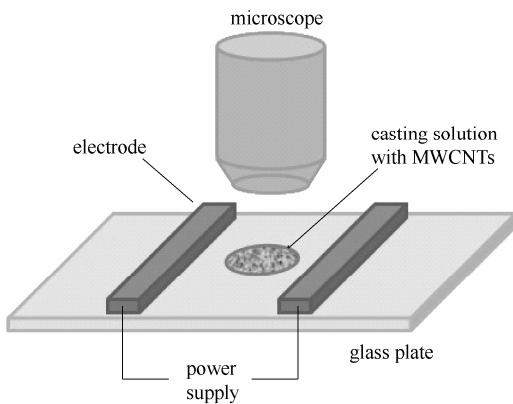


图 2 铸膜液中 MWCNTs 对电场响应的观测装置

Fig.2 Setup for observing response of MWCNTs to electric field

数字式万用表 (优利德科技 (东莞) 有限公司, UT71B) 用于测量复合膜的垂直向电阻。剪取 2 cm×2 cm 的样品膜, 在膜两侧各涂一层导电胶, 将样品膜夹在两个直径 1 cm 的不锈钢电极之间, 电极与万用表的测量电极连接, 从万用表读出膜的垂直向电阻。每张膜测量 5 个不同点的电阻, 取其平均值。

采用自行组装的气体透过性测量装置 (图 3) 测试室温下膜的气体透过性。把待测膜装入膜池,

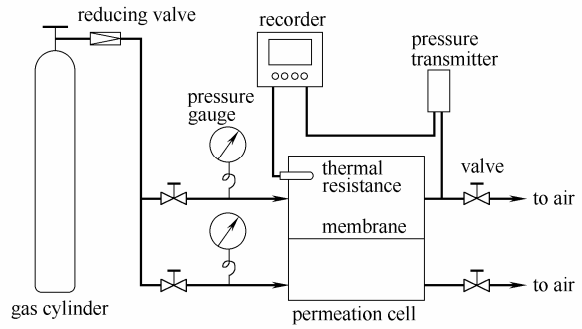


图 3 气体渗透系数测量装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of apparatus for gas permeation experiments

将膜池分隔成上游侧和下游侧。测量时, 先用待测气体将膜池两侧的空气吹扫干净, 然后上游侧充入待测气体, 与下游侧保持 100 kPa 的压差。在压差的推动下, 气体透过膜向下游扩散, 下游侧的压力随时间不断增加, 记录下游侧气体压力随时间的变化率 dp/dt 。气体透过膜的渗透系数 P [单位 barrer, 1 barrer=1×10⁻¹⁰ cm³ (STP)·cm·cm⁻²·s⁻¹·(cm Hg)⁻¹] 可由式 (1) 计算

$$P = \frac{273.15 \times 10^{10} V L dp}{76^3 A T \Delta p dt} \quad (1)$$

式中 V 为膜池下游侧体积, cm³; L 为膜厚, cm; A 为有效膜面积, cm²; T 为实验温度, K; Δp 为膜两侧初始压差, kPa; dp/dt 为达到稳态后下游侧压力随时间的变化, Pa·s⁻¹。

膜对 A、B 两种气体的选择性由两种纯气体的渗透系数比值表示

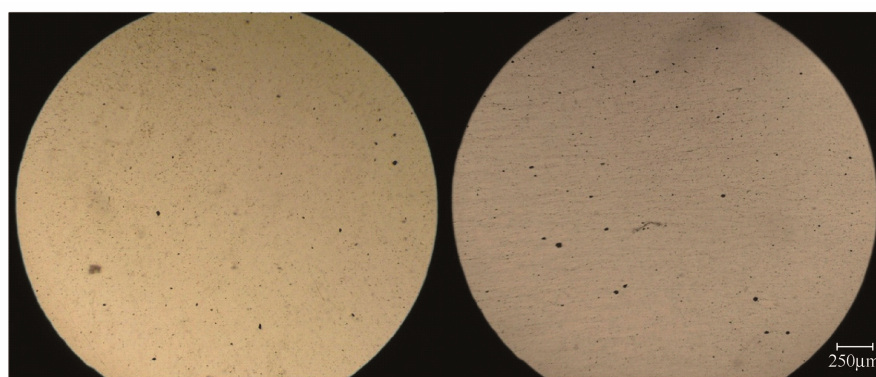
$$\alpha_{A/B} = P_A / P_B \quad (2)$$

式中 P_A 和 P_B 分别为 A、B 的渗透系数。

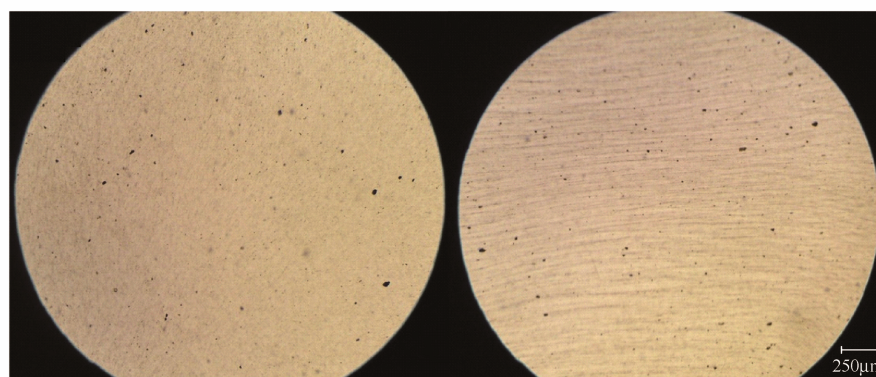
2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 对交流电场的响应

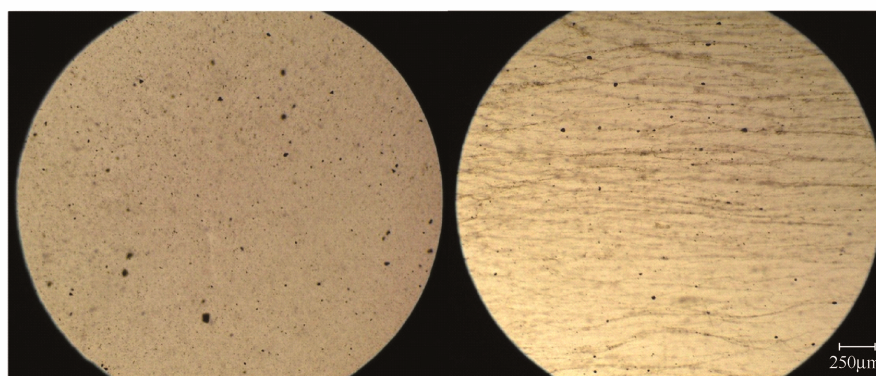
由图 4 可以看出, 没有外加电场时, MWCNTs 随机分散在铸膜液中。一旦施加电场, MWCNTs 迅速形成沿电场方向的链状排布。施加电场大约 2 min 后, MWCNTs 的定向结构趋于稳定, 即使关闭电场, 只要没有外界扰动, 链状定向结构依然可以保持。MWCNTs 含量较低时, 形成的 MWCNTs 链短而细 [图 4 (a)右]。随着铸膜液中 MWCNTs 含量的增加, 形成的 MWCNTs 链变长、变粗, 如图 4(b)~(d)所示。已有研究^[25-27]表明, 聚合物基质中填充的颗粒会打乱聚合物链的排列堆积方式, 增加界面间隙, 进而促进气体扩散。因此, 复合膜中界面间隙



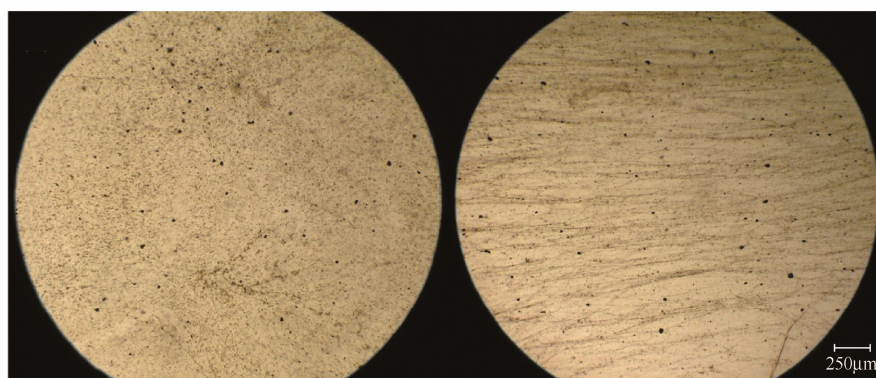
(a) 0.1% MWCNTs



(b) 0.2% MWCNTs



(c) 0.3% MWCNTs



(d) 0.4% MWCNTs

图 4 MWCNTs 在铸膜液中的分散

Fig.4 Micrographs of MWCNTs dispersed in casting solution

left:electric field off;right: electric field on

会随 MWCNTs 的垂直定向形成沿膜厚度方向的连续分布。与非定向膜中随机分布的界面间隙相比, 定向、连续排列的界面间隙不仅为气体提供了高速扩散通道, 也大大缩短了气体扩散的路径。

2.2 荧光特性表征

对纯 PS 膜和 MWCNTs 水溶液进行荧光特性表征发现, PS 膜只有微弱的荧光发射, 而 MWCNTs 发射的荧光则很强, 最高峰出现在 429 nm 处, 如图 5 所示。两种物质在荧光发射强度方面差异显著, 所以可以在免于 PS 基质干扰的条件下, 通过 MWCNTs 的荧光特性分析其在复合膜中的形态特征。

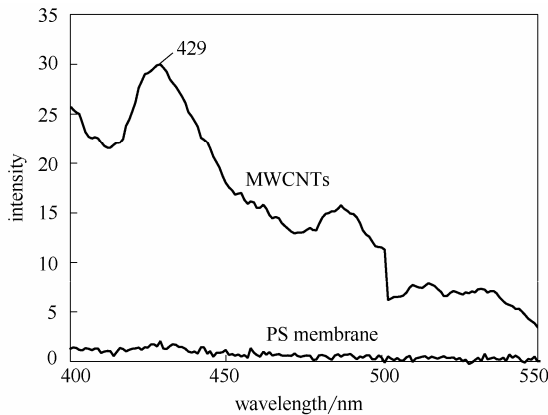


图 5 MWCNTs 水溶液和 PS 膜的荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence emission spectra of MWCNTs in aqueous solution and PS membrane

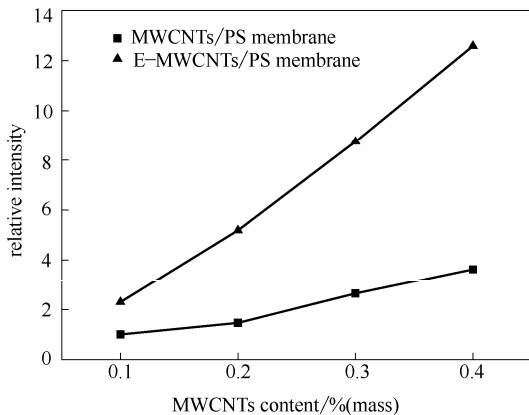


图 6 复合膜中 MWCNTs 在 429 nm 处荧光峰的相对强度

Fig.6 Relative intensity of fluorescence peak at 429 nm of MWCNTs in MWCNTs/PS and E-MWCNTs/PS membranes

不同 MWCNTs 含量的 MWCNTs/PS 和 E-MWCNTs/PS 复合膜在 429 nm 处的荧光发射峰强度如图 6 所示。可以看出, 两种复合膜的峰强度均

随 MWCNTs 含量的增加而增大。MWCNTs 的增加使碳纳米管的端口和缺陷也相应增加, 而荧光正是这些端口和缺陷捕获激发能量后发射出来的^[28-30]。还有研究表明荧光发射强度与 MWCNTs 的定向角度有关, 沿着 MWCNTs 的定向方向发射出的荧光最强^[31]。由于 E-MWCNTs/PS 复合膜中 MWCNTs 趋于沿外加电场方向排布, 所以 MWCNTs 能够发射出更强的荧光, 同等 MWCNTs 含量的 E-MWCNTs/PS 复合膜的荧光发射强度明显高于 MWCNTs/PS 复合膜。此外, E-MWCNTs/PS 膜中的 MWCNTs 分散得更均匀 (图 7), 有更多端口暴露出来, 从而产生更强的荧光发射。

2.3 MWCNTs 在膜中的分散

图 7 所示的是 MWCNTs 在复合膜中的分散情况。随着 MWCNTs 含量的增加, 其在 MWCNTs/PS 和 E-MWCNTs/PS 复合膜中分散的均匀性降低, 团聚程度增加, 但是 E-MWCNTs/PS 复合膜中 MWCNTs 团聚和非均匀分散的程度要小得多。电场作用不仅使 MWCNTs 在膜中沿电场方向形成定向排布, 还使其在垂直于电场的方向上通过偶极-偶极作用相互排斥^[32], 从而分散得更均匀。MWCNTs 在 E-MWCNTs/PS 复合膜中的均匀分散与前人的电场作用有助于提高微粒在聚合物基质中分散性^[33-35]的研究结果是一致的。

2.4 膜的垂直向电阻率

由表 1 可看出, 相同 MWCNTs 含量时, E-MWCNTs/PS 复合膜的垂直向电阻率远低于 MWCNTs/PS 复合膜。与 MWCNTs/PS 复合膜中随机分散的 MWCNTs 相比, E-MWCNTs/PS 复合膜中定向排布的 MWCNTs 为电子传递提供了更多、更短的路径, 大大降低了膜的电阻率。随着 MWCNTs 含量的增加, 两种复合膜的电阻率都加速下降, 表现出逾渗的特点^[36]。由于 MWCNTs 的长径比很高, 所以其导电渗流阈值可低至 0.4% (mass) 左右^[37-39]。

表 1 复合膜在不同碳纳米管含量下的垂直向电阻率

Table 1 Through-plane resistivity ρ of composite membranes with varying contents of MWCNTs

MWCNTs content/(%mass)	ρ (MWCNTs/PS) / $k\Omega \cdot m$	ρ (E-MWCNTs/PS) / $k\Omega \cdot m$
0.1	>34000 ^①	13634.7
0.2	>34000 ^①	2084.2
0.3	5829.9	413.7
0.4	88.2	8.7

① exceeding measurement range of the multimeter.

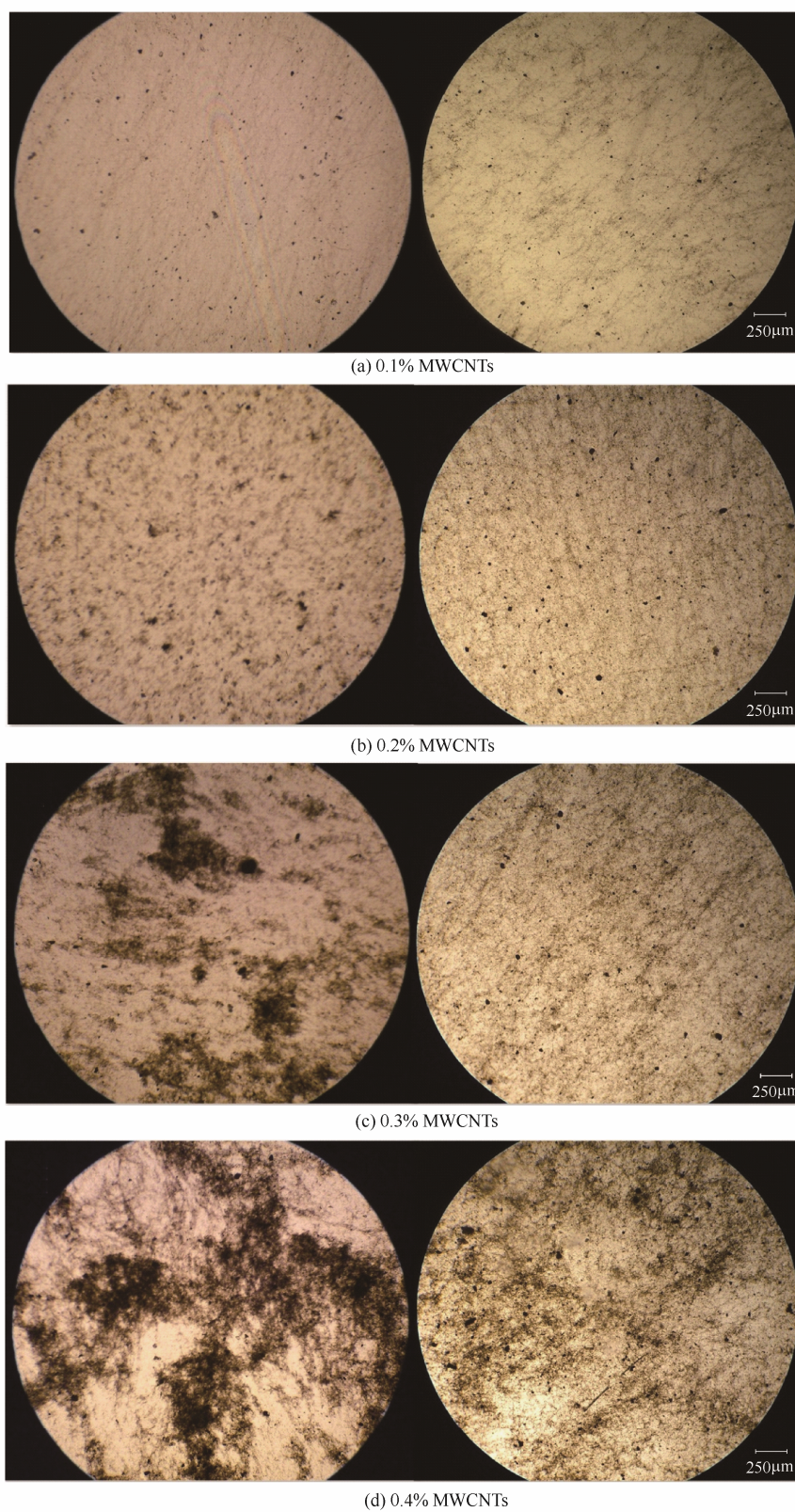


图 7 MWCNTs 分散在复合膜中的显微照片

Fig.7 Micrographs of MWCNTs dispersed in composite membranes

left:MWCNTs/PS;right: E-MWCNTs/PS

2.5 气体透过性

MWCNTs 含量对复合膜的 CO_2 和 CH_4 透过性的影响如图 8 所示。显然, 两种气体在 MWCNTs/PS 和 E-MWCNTs/PS 复合膜中的透过性均随 MWCNTs 含量的增加而升高, 而且两种复合膜的 CO_2 透过性都高于 CH_4 , CO_2 透过性随 MWCNTs 含量的增长也比 CH_4 显著。与 CH_4 相比, CO_2 分子既能优先溶解在聚苯乙烯中^[40], 又能被 MWCNTs 优先吸附^[41], 因此 CO_2 在复合膜中的溶解度高于 CH_4 。分析上述文献可知, 单位质量 MWCNTs 对 CO_2 和 CH_4 的吸附量远高于两种气体在单位质量聚苯乙烯中的溶解量, 这表示虽然复合膜中 MWCNTs 的含量较低, 但仍然可以较大幅度地提高 CO_2 和 CH_4 在膜中的溶解度。此外, CO_2 的分子直径 (0.33 nm) 小于 CH_4 (0.38 nm), 所以其在 MWCNTs 与聚合物的界面间隙以及聚合物基质中的扩散速度均比 CH_4 快。由此可知, CO_2 在复合膜中的溶解度系数和扩散系数均随 MWCNTs 含量的增加而大幅度升高, 从而使 CO_2 渗透系数显著增加。相比而言, CH_4 在复合膜中的扩散阻力较高, MWCNTs 对 CH_4 的吸附相对较弱, 所以 CH_4 渗透系数随 MWCNTs 含量的增加呈现出较为平缓的上升趋势。

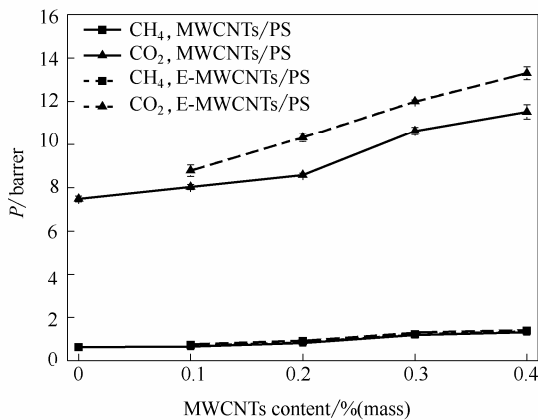


图 8 复合膜的二氧化碳、甲烷透过性随碳纳米管含量变化关系

Fig.8 Dependence of gas permeability of composite membranes on MWCNTs content

图 8 中 E-MWCNTs/PS 复合膜的气体透过性和选择性相对于 MWCNTs/PS 膜的增长率如表 2 所示。值得注意的是, 在所研究的 MWCNTs 含量范围内, 与 MWCNTs/PS 复合膜相比, E-MWCNTs/PS 膜的 CO_2 透过性比 CH_4 的增长幅度大, 由此可知 E-MWCNTs/PS 复合膜的 CO_2/CH_4 选择性优于

MWCNTs/PS 膜。由于气体在复合膜中的溶解度不易受 MWCNTs 取向的影响, 所以两种气体渗透系数增长率的不同可能是由气体在扩散方面的差异造成的。一部分 MWCNTs 在 E-MWCNTs/PS 膜中沿膜厚方向定向排布 (见图 4、图 6、图 7), 使气体在透过膜时可以通过界面间隙串连成的更短路径传递。由于 CO_2 分子较小, 在界面间隙中的扩散速度比 CH_4 高得多, 而 CH_4 较大的分子直径增加了扩散阻力, 所以规则排布的界面间隙仅能小幅度地提高 CH_4 的透过性。

表 2 E-MWCNTs/PS 相对于 MWCNTs/PS 复合膜的气体透过性和选择性增长的百分比

Table 2 Percentage increases in gas permeability and selectivity of E-MWCNTs/PS membranes versus MWCNTs/PS membranes

MWCNTs content/%(mass)	$\varepsilon_{\text{CO}_2}/\%$	$\varepsilon_{\text{CH}_4}/\%$	$\varepsilon_d/\%$
0.1	9.46	8.94	0.47
0.2	20.36	11.63	7.82
0.3	12.92	3.07	9.55
0.4	15.48	5.07	9.91

另外, 复合膜中 MWCNTs 的团聚和缠绕, 使 MWCNTs 含量对膜透气性的影响变得更为复杂。MWCNTs/PS 膜中 MWCNTs 含量达到 0.3% 时, MWCNTs 的团聚现象显而易见 (图 7)。也许 MWCNTs 的团聚在降低界面间隙的数量的同时, 也在团聚体内部形成了新的间隙, 所以当 MWCNTs/PS 复合膜中 MWCNTs 含量超过 0.2% 时, 气体渗透系数与 MWCNTs 含量间的关系发生了显著的变化 (图 8)。相对而言, 由于偶极作用在垂直于电场方向上的排斥效应^[32], E-MWCNTs/PS 复合膜中的 MWCNTs 的团聚程度较低。因此, 即使 E-MWCNTs/PS 复合膜含 MWCNTs 0.4% 时, 其透气性与 MWCNTs 含量之间依然保持着近乎线性的关系。

3 结 论

在聚苯乙烯 (PS) 基质中掺杂多壁碳纳米管 (MWCNTs), 采用溶剂浇铸法制备了交变电场定向和非定向的复合膜。结果表明定向膜中的 MWCNTs 可以形成垂直于膜表面的定向排布, 而且在 PS 基质中的分散也更为均匀。两种复合膜的 CO_2 和 CH_4 透过性均随 MWCNTs 含量的增加而升高。与非定向膜相比, 定向膜的 CO_2 透过性大幅提升,

对 CO₂ 和 CH₄ 的选择性也明显升高, 说明电场定向是提高复合膜气体分离性能可行且有效的方法。

符 号 说 明

- A ——有效膜面积, cm²
 dp/dt ——达到稳态后膜池下游侧压力随时间的变化, Pa · s⁻¹
 L ——膜厚, cm
 P ——气体透过膜的渗透系数, barrer, 1 barrer=1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · (cm Hg)⁻¹
 P_A ——气体 A 透过膜的渗透系数
 P_B ——气体 B 透过膜的渗透系数
 Δp ——膜两侧初始压差, kPa
 T ——实验温度, K
 V ——膜池下游侧体积, cm³
 $\alpha_{A/B}$ ——膜对 A、B 两种气体的选择性
 ε_{CH_4} ——E-MWCNTs/PS 相对于 MWCNTs/PS 复合膜的 CH₄ 透过性增长率
 ε_{CO_2} ——E-MWCNTs/PS 相对于 MWCNTs/PS 复合膜的 CO₂ 透过性增长率
 ε_α ——E-MWCNTs/PS 相对于 MWCNTs/PS 复合膜的 CO₂/CH₄ 选择性增长率
 ρ ——膜的垂直向电阻率, kΩ · m

References

- Buonomenna M G, Yave W, Golemme G. Some approaches for high performance polymer based membranes for gas separation: block copolymers, carbon molecular sieves and mixed matrix membranes[J]. *RSC Adv.*, 2012, **29**(2):10745-10773
- Budd P M, McKeown N B. Highly permeable polymers for gas separation membranes[J]. *Polym. Chem.*, 2010, **1**(1):63-68
- Robeson L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes[J]. *J. Membr. Sci.*, 1991, **62**(12):165-185
- Aroon M A, Ismail A F, Matsuura T, Montazer-Rahmati M M. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2010, **75**(3):229-242
- Chung T S, Jiang L Y, Li Y, Kulprathipanja S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**(4):483-507
- Cong H L, Radosz M, Towler B F, Shen Y Q. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2007, **55**(3):281-291
- Goh P S, Ismail A F, Sanip S M, Ng B C, Aziz M. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **81**(3):243-264
- Romero A I, Parentis M L, Habert A C, Gonzo E E. Synthesis of polyetherimide/silica hybrid membranes by the sol-gel process: influence of the reaction conditions on the membrane properties[J]. *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**(13):4701-4709
- Ismail A F, Rahim N H, Mustafa A, Matsuura T, Ng B C, Abdullah S, Hashemifard S A. Gas separation performance of polyethersulfone/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **80**(1):20-31
- Kumar S, Sharma A, Tripathi B. Enhancement of hydrogen gas permeability in electrically aligned MWCNT-PMMA composite membranes[J]. *Micron*, 2010, **41**(7):909-914
- Ruan S L, Gao P, Yang X G, Tu T X. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes[J]. *Polymer*, 2003, **44**(19):5643-5654
- Ismail A F, Goh P S, Sanip S M, Aziz M. Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2009, **70**(1):12-26
- Sanip S M, Ismail A F, Goh P S, Ng B C, Abdullah M S, Soga T, Tanemura M, Yasuhiko H. Preparation and characteristics of functionalized multiwalled carbon nanotubes in polyimide mixed matrix membrane[J]. *NANO*, 2010, **5**(4):195-202
- Kim S, Pechar T W, Marand E. Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation[J]. *Desalination*, 2006, **192**(1/2/3):330-339
- Skoulidas A I, Ackerman D M, Johnson J K, Sholl D S. Rapid transport of gases in carbon nanotubes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(18):185901
- Ackerman D M, Skoulidas A I, Sholl D S, Johnson J K. Diffusivities of Ar and Ne in carbon nanotubes[J]. *Mol. Simul.*, 2003, **29**(10/11):677-684
- Skoulidas A I, Sholl D S, Johnson J K. Adsorption and diffusion of carbon dioxide and nitrogen through single-walled carbon nanotube membranes[J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**(5):054708
- Sokhan V P, Nicholson D, Quirke N. Fluid flow in nanopores: accurate boundary conditions for carbon nanotubes[J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(18):8531-8539
- Ge L, Zhu Z H, Li F, Liu S M, Wang L, Tang X G, Rudolph V. Investigation of gas permeability in carbon nanotube (CNT)-polymer matrix membranes via modifying CNTs with functional groups/metals and controlling modification location[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(14):6661-6670
- Romyen N, Thongyai S, Praserttham P. Alignment of carbon nanotubes in polyimide under electric and magnetic fields[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **123**(6):3470-3475
- Oliva-Avile's A I, Avile's F, Sosa V. Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field[J]. *Carbon*, 2011, **49**(9):2989-2997
- Kumar S, Srivastava S, Vijay Y K. Study of gas transport properties of multi-walled carbon nanotubes/polystyrene composite membranes [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **37**(4):3914-3921
- Sharma A, Kumar S, Tripathi B. Aligned CNT/polymer nanocomposite membranes for hydrogen separation[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**(9):3977-3982
- Sharma A, Vijay Y K. Effect of electric field variation in alignment of SWNT/PC nanocomposites[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(4):3945-3948
- Cong H L, Zhang J M, Radosz M, Shen Y Q. Carbon nanotube composite membranes of brominated poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) for gas separation[J]. *J. Membr. Sci.*, 2007, **294**(1/2):178-185
- Ge L, Zhu Z H, Rudolph V. Enhanced gas permeability by fabricating functionalized multi-walled carbon nanotubes and polyethersulfone

- nanocomposite membrane[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **78**(1):76-82
- [27] Higuchi A, Agatsuma T, Uemiyama S, Kojima T, Mizoguchi K, Pinnau I, Nagai K, Freeman B D. Preparation and gas permeation of immobilized fullerene membranes[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**(3):529-537
- [28] Sun Wenxiu(孙文秀), Huang Zhipeng(黄智鹏), Zhang Lu(张鹭), Zhu Jing(朱静). Studies on fluorescent properties of multi-walled carbon nanotubes before and after concentrated nitric acid treatment[J]. *Spectrosc. & Spectr. Anal.*(光谱学与光谱分析), 2005, **25**(1):10-12
- [29] Luo Y S, Xia X H, Liang Y, Zhang Y G, Ren Q F, Li J L, Jia Z J, Tang Y W. Highly visible-light luminescence properties of the carboxyl-functionalized short and ultrashort MWCNTs[J]. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(6):1928-1933
- [30] Qiao Jie(乔洁), Tang Shengnan(唐胜男), Dong Chuan(董川). Studies on spectrum and electrical properties of functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. *J. SX. Univi. :Nat. Sci. Ed.*(山西大学学报:自然科学版), 2008, **31**(2):207-210
- [31] Okotrub A V, Kanygin M A, Sedelnikova O V, Gusel'nikov A V, Belavin V V, Kotosonov A S, Bulusheva L G. Interaction of ultrasoft X-rays with arrays of aligned carbon nanotubes[J]. *J. Nanophotonics*, 2010, **4**(1):041655-041655
- [32] Stoy R D. Interactive dipole model for two-sphere system[J]. *Journal of Electrostatics*, 1994, **33**(3): 385-392.
- [33] Ma C, Zhang W, Zhu Y F, Ji L J, Zhang R P, Koratkar N, Liang J. Alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes in polymer composites induced by an electric field[J]. *Carbon*, 2008, **46**(4):706-710
- [34] Yang X Z, Zhu Y F, Ji L J, Zhang C, Liang J. Influence of AC electric field on macroscopic network of carbon nanotubes in polystyrene[J]. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2007, **28**(8):1164-1168
- [35] Nakatsuka Y, Kiyohara S, Ikeda M, Tanaka K, Akiwama R. Dispersion and redispersion methods for dispersoids as well as crush method for aggregated dispersoids, and devices therefor[P]: EP, 1870156. 2007-12-26
- [36] Mohanty K K, Ottino J M, Davis H T. Reaction and transport in disordered composite media: introduction of percolation concepts[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1982, **37**(6): 905-924
- [37] Bao H D, Sun Y, Xiong Z Y, Guo Z X, Yu J. Effects of the dispersion state and aspect ratio of carbon nanotubes on their electrical percolation threshold in a polymer[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **128**(1):735-740
- [38] Penu C, Hu G H, Fernandez A, Marchal P, Choplin L. Rheological and electrical percolation threshold of carbon nanotube/polymer nanocomposites[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 2012, **52**(10):2173-2181
- [39] Hermant M C, Smeets N M B, Meuldijk J, van Hal R C F, Heuts H P A, Klumperman B, van Herk A M, Koning C E. Influence of the molecular weight distribution on the percolation threshold of carbon nanotube-polystyrene composites[J]. *E-polymers*, 2009, **2009**(22): 1-13
- [40] Puleo A C, Muruganandam N, Paul D R. Gas sorption and transport in substituted polystyrenes[J]. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 1989, **27**(11):2385-2406
- [41] Huang L L, Zhang L Z, Shao Q, Lu L H, Lu X H, Jiang S Y, Shen W F. Simulations of binary mixture adsorption of carbon dioxide and methane in carbon nanotubes: temperature, pressure, and pore size effects[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(32):11912-11920