

共聚聚酰亚胺膜材料的合成及其气体渗透性能研究*

王丽娜 曹义鸣** 周美青 邱晓智 袁 权

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘 要 以 2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)作为二酐单体,1,3-苯二胺(mPDA)和 2,6-二氨基甲苯(2,6-DAT)为二胺单体,采用溶液共缩聚方法合成了一系列新型共聚聚酰亚胺(6FDA-2,6-DAT/mPDA),该类聚合物均能溶于 DMF、DMAc、NMP 等极性非质子溶剂中,具有较好的成膜性.测试了 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CH_4 、 CO_2 5 种气体在 6FDA-2,6-DAT/mPDA 共聚聚酰亚胺致密膜中的渗透性能.结果显示,该系列共聚物具有优异的分性能.在 35℃,0.2 MPa 下, H_2/N_2 、 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 的分离性能均接近或突破 Robeson 上限.

关键词 6FDA, 共聚, 聚酰亚胺, 气体分离

聚合物气体膜分离技术由于能耗低、污染少、工艺简单、操作方便、灵活性强和易于自动化等优点,在富氮、富氧、氢回收、天然气中酸性气体(H_2S 、 CO_2 等)脱除、空气和天然气脱湿等方面有着广泛的应用前景^[1~4].随着膜分离技术的发展,聚酰亚胺以其具有高透气选择性、高机械强度、热和化学稳定性好及可制成高透量的自支撑型不对称中空纤维膜等特点受到众多膜科学工作者的关注.从 20 世纪 80 年代中期始,聚酰亚胺在一些具有很强工业背景的分离体系上,诸 H_2/N_2 、 O_2/N_2 、 H_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 等取得了很好的效果^[5].目前,聚酰亚胺已被公认为是一类具有实用前景的高性能膜材料.

聚酰亚胺主要是由二酐和二胺在极性溶剂中先进行低温缩聚,获得可溶的聚酰胺酸,成膜或纺丝后高温脱水成环,转变为聚酰亚胺.或向聚酰胺酸中加入乙酐和叔胺类催化剂,进行化学脱水环化得到聚酰亚胺溶液或粉末.二酐和二胺还可以在高沸点溶剂(如酚类溶剂)中加热缩聚,一步获得聚酰亚胺.由于二酐、二胺品种繁多,不同的组合就可以得到不同性能的聚酰亚胺^[6].

聚合物的自由体积和链段及侧基的局部运动是影响其气体分离性能的主要因素.由于自由体积和链段及分子链侧基局部运动能力的差异,由不同芳香二酐和二胺合成的聚酰亚胺的气体渗透性能相差很大.理想的气体分离膜材料应同时具有高透气性和高透气选择性、高的力学强度、优良

的热和化学稳定性以及良好的成膜性能.但由于透气性和透气选择性是相互矛盾的,即高透气性高分子材料常常具有低透气选择性,而高透气选择性高分子材料常常透气性很低^[7].在目前已经商业化的高分子材料中,难以找到透气性和选择性都比较好的气体分离膜材料.共聚是调节和改善聚酰亚胺气体分离性能最有效的方法之一.向自由体积较小、透气性差但透气选择性高的聚酰亚胺分子主链中引入第三或第四单体,可以破坏聚酰亚胺分子结构的对称性和重复规整性,从而增大自由体积,降低刚性聚酰亚胺的链间作用力和结晶度,改善气体分离性能^[8,9];从经济性角度出发,将价格较低的单体与昂贵单体共聚,如能得到分离性能较好的膜材料,可大幅度降低成本,更适于工业应用.

6FDA 型聚酰亚胺,由于六氟化物的单体能显著增强聚酰亚胺膜的气体渗透性能而兼具较高的气体渗透系数和分离系数^[10~13].故本文选用 6FDA 作为二酐单体,与不同组成二胺共聚.将苯环上带有甲基的 2,6-DAT 引入透气性相对较差、选择性好的 mPDA 型聚酰亚胺分子主链,有利于聚酰亚胺自由体积的增加.进而可以改善原均聚物的气体分离性能,得到较为理想的气体分离膜材料.

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯(天津市科密

* 2007-10-16 收稿,2007-11-18 修稿.国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2003CB615703)、国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2006AA05Z315)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: ymcao@dicp.ac.cn

欧化学试剂有限公司),经分子筛脱水后使用;乙酐和三乙胺均为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司);1,3-苯二胺(m-PDA)、2,6-二氨基甲苯(2,6-DAT)(Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.),2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)(Clariant).所有单体均经真空升华或重结晶精制后使用.

1.2 6FDA-2,6-DAT/mPDA 共聚聚酰亚胺的合成

采用两步法合成聚酰亚胺,即由二酐和二胺在非质子极性溶剂 NMP 中形成聚酰胺酸,然后再

用化学法脱水成环,转化成聚酰亚胺.以 6FDA-2,6-DAT 聚酰亚胺的合成反应为例,将带有机机械搅拌、氮气入口和分水器的 150 mL 三口圆底烧瓶置于恒温水浴中.室温下,将 0.01 mol 2,6-DAT 全部溶解在 NMP 中.然后将 0.01 mol 6FDA 分 3 批加入.将所述溶液在室温下搅拌 5 h 形成粘稠的聚酰胺酸溶液;然后加入 0.05 mol 乙酐和 0.05 mol 三乙胺进行亚胺化,室温下反应 20 h 后使聚合物在乙醇中沉降,再用乙醇洗涤 3 次,在室温下空气干燥 1 h 后进一步在真空烘箱真空干燥 24 h,以除去残余的水分和溶剂,反应式见图 1.

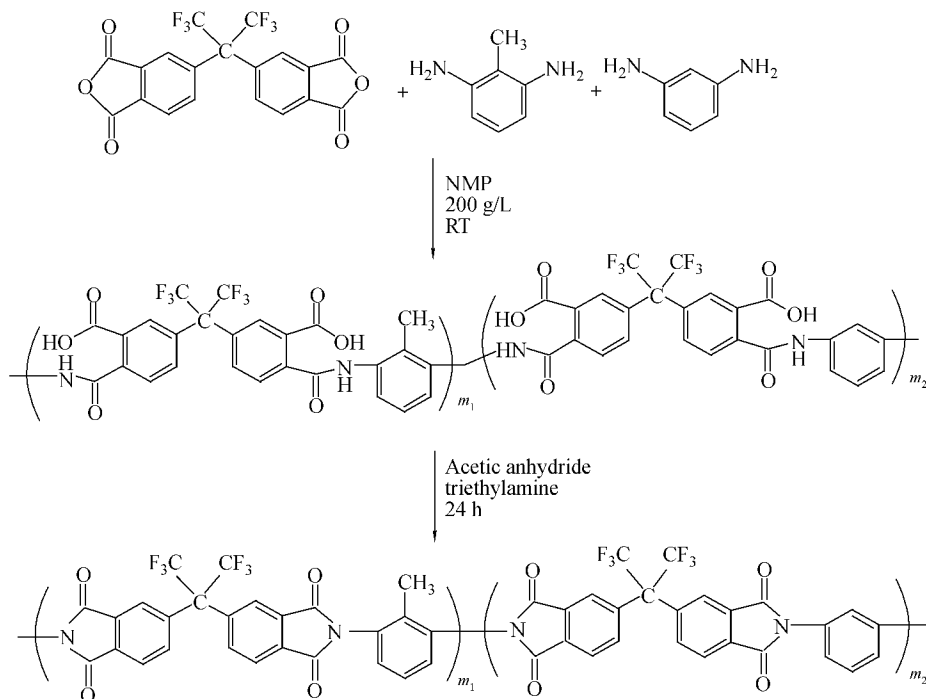


Fig. 1 Reaction scheme of copolyimides

1.3 聚酰亚胺致密膜的制备

聚酰亚胺分别溶解于 NMP 中形成 8% (质量含量) 的溶液,过滤除去不溶杂质.真空脱泡 1 ~ 2 h,然后将铸膜液倒入洁净的水平玻璃板上的光滑铁环内,使铸膜液在玻璃板上均匀铺展.玻璃板温度保持在 80℃,进行溶剂挥发 12 h.将初生膜从玻璃板上小心取下,放入 100℃ 的真空烘箱中热处理 4 h,再以 1 K·min⁻¹ 的速度升温至 250℃,保持 24 h 后自然冷却至室温,得到厚度为 40 ~ 60 μm 的致密膜.

1.4 表征方法

1.4.1 聚酰亚胺亚胺化程度的测定 用 Thermo Nicolet NEXUS 型红外光谱仪测定聚酰亚

胺致密膜的红外谱图 (FTIR),以确定聚酰亚胺的亚胺化程度,扫描范围 4000 ~ 400 cm⁻¹.

1.4.2 聚酰亚胺玻璃化温度 (T_g) 和热稳定性的测定 玻璃化温度 (T_g) 由差热扫描量热仪 DSC822 (瑞士 Mettler Toledo) 测定,升温速率 5 K·min⁻¹,温度范围为 100 ~ 400℃,氮气保护;5% 热失重温度由热重分析仪 DT-20B (日本岛津) 在氮气氛围下测定,升温速率 10 K·min⁻¹,温度范围为室温至 900℃.

1.4.3 聚酰亚胺溶解性能的测定 将 20 mg 聚酰亚胺溶解于 1 mL 溶剂,将混合物室温充分搅拌 24 h,观察溶解情况.对 24 h 仍未能溶解的聚酰亚胺,在 60℃ 重新溶解搅拌观察其溶解性.

1.4.4 聚酰亚胺致密膜气体渗透性能的测定

采用自制气体渗透仪测试聚酰亚胺均质膜的气体渗透性能. 由变压法, 根据低压侧气体压力随时间的变化趋势可计算出气体的渗透系数 P . 理想分离系数 α 由两种气体的渗透系数之比求得. 将测量好直径 d 和膜厚度 L 的聚酰亚胺致密膜固定到渗透池中, 渗透池上、下游侧事先均抽至真空. 原料气由渗透池的上游侧引入, 气体通过膜渗透至下游侧. 用 MKS-真空压力传感器记录下游侧气体压力随时间的变化曲线, 由稳定态渗透速率可计算出气体的渗透系数, 计算公式如下:

渗透系数 P

$$P = \frac{1}{760} \times \frac{V}{A} \times \frac{273.15}{273.15 + T} \times \frac{L}{760p} \times \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

理想分离系数 α

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B}$$

式中 P 为气体的渗透系数, $7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, V 为下游侧气室体积, cm^3 , A 为样品膜有效面积, cm^2 , T 为渗透池温度, $^{\circ}\text{C}$, p 为样品膜两侧压差, MPa , d 为样品膜直径, cm , L 为膜厚度, cm , dp/dt 为低压侧气体压力随时间的变化率, α 为理想分离系数, A、B 表示气体 A 和 B.

测试 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 和 CH_4 5 种气体在聚酰亚胺致密膜中的渗透性能, 所测试气体纯度均为 99.99% 以上. 测试温度 35°C , 压力 0.2 MPa .

2 结果与讨论

2.1 共聚聚酰亚胺的结构

图 2 为 6FDA-2,6-DAT/mPDA 系列共聚聚酰亚胺的红外谱图. 由波数 1787 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩峰) 和 1728 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩峰)、

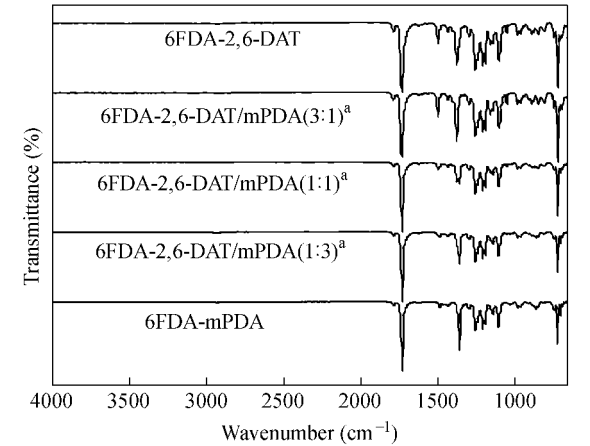


Fig. 2 FTIR-ATR spectra of 6FDA-2,6-DAT/mPDA copolyimides

1358 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ 伸缩峰) 以及 1064 cm^{-1} (亚胺环的弯曲峰) 可证实酰亚胺的生成. 同时, 由于在波数 3300 cm^{-1} 附近 ($\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩峰) 未出现明显的吸收峰可以证实亚胺化进行得比较完全^[14].

2.2 热性能

表 1 列出了共聚聚酰亚胺 6FDA-2,6-DAT/mPDA 的玻璃化温度和 5% 热失重温度. 所有共聚聚酰亚胺只有一个玻璃化温度 (T_g), 说明在共聚聚酰亚胺中未发生相分离, 为无规共聚物. 而且共聚物的玻璃化温度均介于对应均聚物的玻璃化温度之间. 无规共聚物的玻璃化温度是随单体组成而变化的, 可用 Fox 公式计算无规共聚物的玻璃化温度^[15]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_1}{T_{g1}} + \frac{m_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

式中, m_1 和 m_2 为质量分率; T_{g1} 和 T_{g2} 分别为均聚物的玻璃化温度 (K). 将式 (3) 计算的共聚物的玻璃化温度与实测值进行对照, 发现 6FDA-TMPDA/mPDA 共聚系列聚酰亚胺 T_g 的实测值与计算值接近 (见图 3). 6FDA-TMPDA/mPDA 和 6FDA-TMPDA/2,6-DAT 两个系列共聚聚酰亚胺的 5% 热失重温度均介于对应的均聚物之间, 且都高于 500°C , 说明这些聚酰亚胺具有优越的热稳定性能.

Table 1 Glass transition temperature and 5% weight loss temperature of copolyimides

PI	$T_g (^{\circ}\text{C})$	5% Weight loss temperature ($^{\circ}\text{C}$)
6FDA-2,6-DAT	334	531
6FDA-2,6-DAT/mPDA (3:1) ^a	327	533
6FDA-2,6-DAT/mPDA (1:1) ^a	319	537
6FDA-2,6-DAT/mPDA (1:3) ^a	310	540
6FDA-mPDA	301	548

^a In a molar ratio of diamines in a diamine mixture

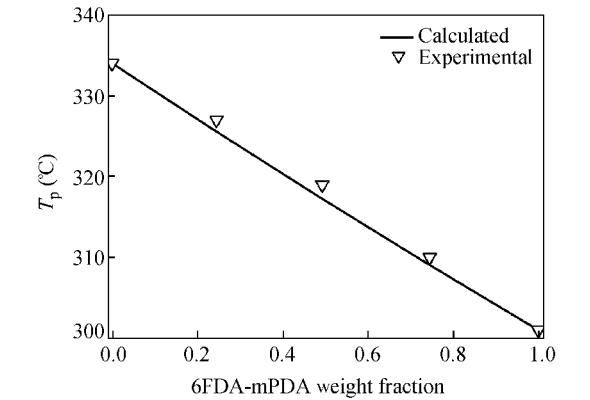


Fig. 3 T_g of 6FDA-2,6-DAT/mPDA copolyimides

2.3 溶解性能

6FDA-2,6-DAT/mPDA 共聚系列聚酰亚胺具有良好的溶解性能,室温下均能溶解于 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、NMP、四氢呋喃(THF)和三氯甲烷,而且共聚物的溶解性不受共聚组成的影响,不溶于甲醇和丙酮.此系列聚酰亚胺的良好溶解性能有利于将其制成高透量的自支撑型不对称中空纤维膜.

2.4 气体渗透性能

表 2 列出了 6FDA-2,6-DAT/mPDA 系列共聚

聚酰亚胺的气体渗透性能.测试气体在共聚物中的渗透性能介于两种均聚物之间,随着 2,6-DAT 含量增加,聚合物自由体积增加,气体渗透系数增大,而选择性下降.所测试 5 种气体在同一共聚聚酰亚胺中的渗透系数为 $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$,与 5 种气体分子动力学直径的大小顺序一致.表 2 中还列出了商用 Matrimid 5218 聚酰亚胺和 Ultem1000 聚醚酰亚胺的气体分离性能^[16,10],这两种气体分离膜材料具有较高的透气选择性但渗透系数远低于本文中聚酰亚胺.

Table 2 Gas permeability 6FDA-TMPDA/mPDA copolyimides at 35℃,0.2 MPa

PI	<i>P</i> (Barrer)					α		
	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
6FDA-2,6-DAT	81.96	8.83	1.53	39.59	0.69	53.45	5.76	57.41
6FDA-2,6-DAT ^a	102	10.3	1.83	34.0	—	59.7	5.04	—
6FDA-2,6-DAT/mPDA(3:1)	64.99	5.22	0.87	23.87	0.37	69.61	6.09	63.92
6FDA-2,6-DAT/mPDA(1:1)	43.56	3.67	0.58	12.94	0.18	78.36	6.33	71.13
6FDA-2,6-DAT/mPDA(1:3)	31.02	2.45	0.38	7.96	0.11	82.50	6.52	72.35
6FDA-mPDA	27.32	2.08	0.31	6.55	0.085	89.31	6.81	77.07
Matrimid 5218 polyimide ^b	22.5 ^d	1.32	0.18	—	—	122 ^e	7.2	—
Ultem 1000 polyetherimide ^c	9.4 ^d	0.41	0.05	—	—	184 ^e	8.0	—

^a Data from Ref [18] ; ^b Tested at 25℃ ; ^c Tested at 35℃ ; ^d Permeability coefficient for He ; ^e Ideal selective factor for He/N₂ ; 1 Barrer = 7.5 × 10⁻¹⁴ cm³ (STP) · cm · cm⁻² · s⁻¹ · Pa⁻¹

Hopfenberg 和 Paul^[17] 提出可以通过以下经验式推测共聚物和共混物的气体渗透系数:

ln*P*_{copolyimide} = ϕ₁ln*P*₁ + ϕ₂ln*P*₂ (4)

式中,*P*_{copolyimide}和*P*为共聚物和均聚物的气体渗透系数;ϕ为体积积分率.

理想分离系数为

ln $\frac{P_A}{P_B}$ = ϕ₁ln $\frac{P_{A1}}{P_{B1}}$ + ϕ₂ln $\frac{P_{A2}}{P_{B2}}$ (5)

式中, $\frac{P_A}{P_B}$ 表示共聚物膜对气体 A 和 B 的理想选择

系数(计算值), $\frac{P_{A1}}{P_{B1}}$ 和 $\frac{P_{A2}}{P_{B2}}$ 分别为气体 A 和 B 在 1、

2 两种均聚物中的理想选择系数.

图 4 为气体在 6FDA-DAT/mPDA 共聚聚酰亚胺的气体渗透系数随 6FDA-mPDA 含量变化的趋势,图 5 为 6FDA-mPDA 含量变化对共聚物气体选择性的影响,图中虚线为用式(4)和(5)计算的渗透系数和理想分离系数,可见实验值与计算值十分吻合.

聚合物透气性与透气选择性是一对矛盾,透气性好的材料通常选择性低.1991 年 Robeson^[19]研究了众多玻璃态和橡胶态聚合物透气性与选择

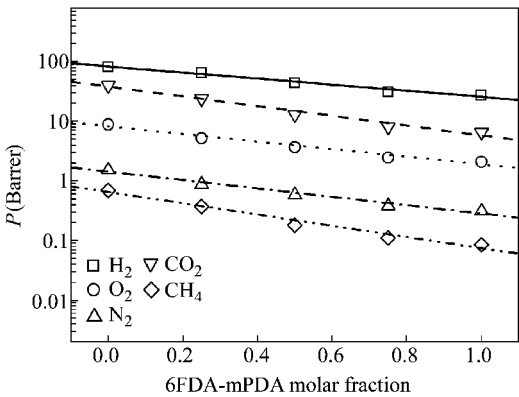


Fig. 4 Effect of 6FDA-mPDA content on the permeability coefficients

性关系,总结出选择系数和渗透系数关系的假想上限,即“Robeson 上限”.通常膜材料对气体的选择性高,则气体渗透性低;反之气体渗透性高,则选择性低.一般而言,接近或越过“Robeson 上限”的聚合物膜材料具有较好透气性与选择性.将 6FDA-2,6-DAT/mPDA 的气体分离性能与“Robeson 上限”进行对比,如图 6~8 所示,共聚物具有比均聚物更好的气体分离性能.6FDA-2,6-DAT/mPDA 的 O₂/N₂ 分离性能接近“Robeson 上限”,H₂/N₂ 及

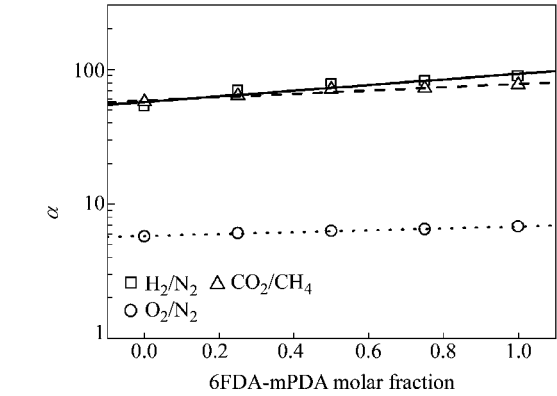


Fig. 5 Effect of 6FDA-mPDA content on the ideal selectivity

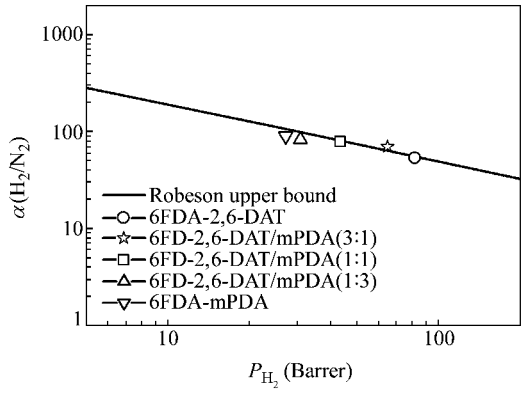


Fig. 6 Performances of 6FDA-2,6-DAT/mPDA copolyimides compared to H₂/N₂ trade-off limit

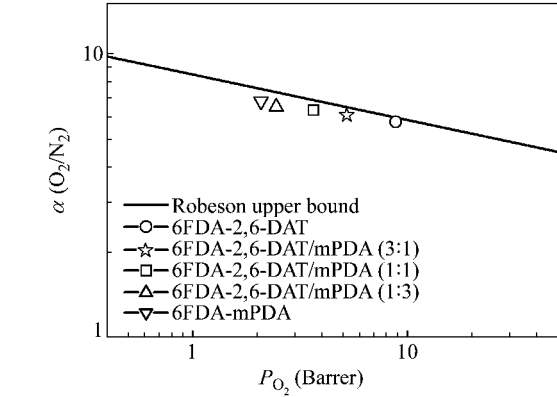


Fig. 7 Performances of 6FDA-2,6-DAT/mPDA copolyimides compared to O₂/N₂ trade-off limit

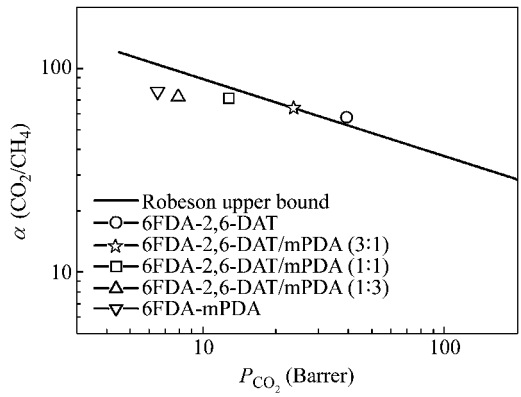


Fig. 8 Performances of 6FDA-2,6-DAT/mPDA copolyimides compared to CO₂/CH₄ trade-off limit

CO₂/CH₄ 分离性能接近或突破了“ Robeson 上限 ”, 说明该系列聚酰亚胺具有较好的气体分离性能.

3 结论

高分子气体分离膜材料的透气性和透气选择性是一对矛盾. 共聚是调节和改善聚酰亚胺气体分离性能最有效的方法之一. 本文以 2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)作为二酐单体,1,3-苯二胺(mPDA)和 2,6-二氨基甲苯(2,6-DAT)为二胺单体,采用溶液共缩聚方法合成了一

系列共聚聚酰亚胺(6FDA-2,6-DAT/mPDA), FTIR 光谱数据证实其结构正确;该类聚合物能溶于 DMF、DMAc、NMP 等极性非质子溶剂中,具有较好的成膜性. 测试 H₂、N₂、O₂、CH₄、CO₂ 5 种气体在 6FDA-2,6-DAT/mPDA 共聚聚酰亚胺致密膜中的渗透性能,结果显示,该系列共聚物具有优异的 H₂/N₂、O₂/N₂、CO₂/CH₄ 分离性能. 在 35℃,0.2 MPa 下,该系列共聚物的 H₂/N₂、O₂/N₂、CO₂/CH₄ 气体分离性能均突破或接近 Robeson 上限.

REFERENCES

- 1 Henis J M S,Tripodi M K. Science,1983,220 11 ~ 17
- 2 Lin H Q,Wagner E V,Freeman B D,Toy L G,Gupta R P. Science,2006,311 639 ~ 642
- 3 Merkel T C,Freeman B D,Spontak R J,He Z,Pinnau I,Meakin P,Hill A J. Science,2002,296 519 ~ 522
- 4 Liu Moe(刘茉娥). Membrane Separation Technology(膜分离技术). Beijing (北京):Chemical Industry Press (化学工业出版社),2000. 81 ~ 139
- 5 Shi Jun(时钧),Yuan Quan(袁权),Gao Congjie(高从□). Handbook of Membrane Technology(膜技术手册). Beijing (北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2001. 491 ~ 498
- 6 Ding Mengxian(丁孟贤),He Tianbai(何天白). A New Class Materials of Polyimides(聚酰亚胺新型材料). Beijing (北京):Science Press (科学出版社),1998. 1 ~ 59

- 7 Du Hongwei(杜宏伟), Kong Ying(孔瑛). *Acta Polymerica Sinica*(*高分子学报*), 2003, (4): 476 ~ 479
- 8 Piroux F, Espuche E, Mercier R, Pineri M. *Desalination*, 2002, 145: 371 ~ 374
- 9 Nakagawa T, Nishimura T, Higuchi A. *J Membr Sci*, 2002, 206: 149 ~ 163
- 10 Koros W J, Fleming G K, Jordan S M, Kim T H, Hoehn H H. *Prog Polym Sci*, 1988, 13: 339 ~ 401
- 11 Pye D G., Hoehn H H, Paner M. *J Appl Polym Sci*, 1976, 20: 287 ~ 301
- 12 Fang J, Hidetoshi K, Okamoto K. *J Membr Sci*, 2001, 182: 245 ~ 256
- 13 Wang L N, Cao Y M, Zhou M Q, Zhou S J, Yuan Q. *J Membr Sci*, 2007, 305: 338 ~ 346
- 14 Olabisi O. *Handbook of Thermoplastics*. New York: Marcel Dekker, 1977. 665 ~ 700
- 15 Fox T G. *Bull Am Phys Soc*, 1956, 1: 123
- 16 Ekiner O M, Hayes R A. US patent, 5015270. 1991-05-14
- 17 Paul D R, Newman S. *Polymer Blends*. New York: Academic Press, 1978. 371 ~ 385
- 18 Liu S L, Wang R, Liu Y, Chug M L, Chung T S. *Polymer*, 2001, 42: 8847 ~ 8855
- 19 Robeson L M. *J Membr Sci*, 1991, 62: 165 ~ 185

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND GAS PERMEATION PROPERTIES OF COPOLYIMIDES

WANG Lina, CAO Yiming, ZHOU Meiqing, QIU Xiaozhi, YUAN Quan

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023*)

Abstract The goal of this work is to explore new polyimide materials that exhibit both a high permeability and a high selectivity for specific gases. Copolyimides offer the possibility of preparing membranes with gas permeabilities and selectivities not obtainable with homopolyimides. A series novel fluorinated copolyimides were synthesized with various diamine compositions by chemical imidization in a two-pot procedure. Polyamic acids were prepared by stoichiometric addition of solid dianhydride in portion wise to the diamine (s). The gas permeation behavior of 2,2'-bis(3,4'-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)-2,6-diamine toluene (DAT)/1,3-phenylenediamine (mPDA) polyimides were investigated. The physical properties of the copolyimides were characterized by IR, DSC, and TGA. Glass transition temperature increased with increase in DAT content. All the copolyimides were soluble in most of the common solvents. The gas permeabilities coefficients decreased with increasing mPDA content; however, the permselectivity of gas pairs such as H_2/N_2 , O_2/N_2 , and CO_2/CH_4 was enhanced with the incorporation of mPDA moiety. The permeability coefficients of H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 and CH_4 were found to decrease with the increasing order of kinetic diameters of the penetrant gases. 6FDA-2,6-DAT/mPDA (3:1) copolyimide and 6FDA-2,6-DAT polyimide had high separation properties for H_2/N_2 , O_2/N_2 , CO_2/CH_4 . The H_2 , O_2 and CO_2 permeabilities were 64.99 Barrer, 5.22 Barrer, 23.87 Barrer and 81.96 Barrer, 8.83 Barrer, 39.59 Barrer respectively at 35°C and 0.2 MPa (1 Barrer = $7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$); and the ideal selectivities of H_2/N_2 , O_2/N_2 and CO_2/CH_4 were 69.61, 6.09, 63.92 and 53.45, 5.76, 57.41, respectively. Moreover, all of the copolyimides studied in this work exhibited performance near, lying on or above the existing upper bound trade-off line between permselectivity and permeability. It may be utilized as commercial gas separation membrane material.

Keywords 6FDA, Copolyimide, Permeability, Gas separation