

## РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ГАЗОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД УГЛЕРОДА, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНОВ С ТРИАЛКОКСИСИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© Д. А. Алентьев<sup>1</sup>, Д. И. Петухов<sup>2</sup>, М. В. Бермешев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 октября 2023 г.

После доработки 22 ноября 2023 г.

Принята к публикации 28 ноября 2023 г.

*Исследовано разделение смесей  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , содержащих от 20 до 50%  $\text{CO}_2$ , на мембранах на основе политрициклононенов с три(н-алкокси)силильными группами, содержащих заместители с алкильными фрагментами различной длины (от одного до четырех атомов углерода), полученных путем аддитивной полимеризации. Установлено, что селективности разделения этих смесей близки к соответствующим идеальным селективностям. При этом газотранспортные характеристики незначительно зависят от давления сырьевого потока газовой смеси. Наилучшие характеристики достигаются для полимера с метильными группами в боковых заместителях. Параметры этого полимера расположены выше верхней границы на диаграмме Робсона для смесей газов  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  по данным на 2015 г.*

Ключевые слова: полинорборнены; мембраны; газоразделение; смеси углеводородов; смеси газов, содержащие  $\text{CO}_2$

DOI: 10.31857/S0044461823050109; EDN: RLWYIX

Разработка мембран для разделения смесей газов  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  является одной из задач современной мембранной технологии. Это обусловлено необходимостью как очистки природного газа и биогаза от  $\text{CO}_2$ , так и извлечения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов, что в свою очередь может обеспечить возможность его дальнейшего применения в промышленности, а также соответствие выбросов дымовых газов в атмосферу современным экологическим требованиям [1]. Перспективным решением этой задачи является разработка полимерных мембран, содержащих структурные фрагменты, обеспечивающие высокую растворимость  $\text{CO}_2$  в полимерной матрице, такие как, например, полярные кислородсодержащие замести-

тели (имидные, простые и сложные эфирные группы [2–4]), связи C—F [5]. Также интерес представляют кислородсодержащие кремнийорганические заместители. Так, например, в работе [6] было показано, что фрагменты Si—O—C в структуре полимеров придуют им высокую проницаемость по диоксиду углерода по сравнению с другими газами. Недавно нами была предложена серия политрициклононенов с три(н-алкокси)силильными боковыми заместителями, которые продемонстрировали как высокую проницаемость по  $\text{CO}_2$ , так и высокую селективность разделения  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  [7]. В этой работе было установлено, что одновременно высокими проницаемостями по  $\text{CO}_2$  и селективностями разделения  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  характеризуют-

ся полимеры, содержащие более короткие алкильные фрагменты в три(н-алкокси)силильных боковых заместителях и жесткие насыщенные основные цепи, образующиеся в результате аддитивной полимеризации. Параметры аддитивного поли(триметоксисилитрициклононена) расположились выше верхней границы на диаграмме Робсона по паре газов  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  по данным на 2008 г. Однако исследования газоразделительных характеристик этой серии полимеров ограничивались лишь исследованием проницаемости индивидуальных газов и соответственно идеальных селективностей газоразделения (определяемых как отношение коэффициентов проницаемости). С учетом возможности различия идеальных и реальных селективностей газоразделения, обусловленного пластификацией полимеров диоксидом углерода [8], важной задачей стало исследование разделения бинарных смесей  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , имитирующих природный газ, содержащий примесь  $\text{CO}_2$ , и дымовые газы, с использованием мембран на основе политрициклононов с три(н-алкокси)силильными группами.

Цель работы — оценка возможности разделения смесей  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  с использованием полимерных мембран на основе аддитивных политрициклононов, содержащих три(н-алкокси)силильные группы с длиной алкильного фрагмента от одного до четырех атомов углерода.

### Экспериментальная часть

Толуол (чистота ВЭЖХ, Scharlau, кат. номер Т00085) абсолютизировали на установке по очистке растворителей SPS-7 (MBraun). 1,2-Дихлорэтан (чистота >99.8%, ООО ТД «Химмед») абсолютизировали путем кипячения над  $\text{P}_2\text{O}_5$  (99%, Merck, кат. номер 214701) и перегонки в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Аргон»). Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над магнием (х.ч., ООО «Мосреактив») в течение 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (>95%, Merck, кат. номер 692360) и трициклогексилфосфин (>95%, Merck, кат. номер 261971) использовали без дополнительной очистки. Исходные мономеры (триметоксисилитрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен, триэтоксисилитрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен и три(н-бутокси)силитрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен) были синтезированы в лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ИХС РАН. Катализатор на основе Pd (Pd-комплекс с N-гетероциклическим карбеновым лигандом с насыщенным циклом и *орто*-диизопропилфенильными заместителями) был синтезирован в лаборатории

органического катализа ИХС РАН. Спектры ядерно-магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Bruker Avance™ DRX400 (Bruker) при 400.1 МГц с использованием дейтерохлороформа (99.9%, стабилизированный Ag, ООО «Сольвекс») в качестве растворителя. Сигналы относили по остаточным протонам растворителя (7.24 м. д.). Молекулярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II (Agilent) с тройным детектированием (светорассеяние, рефрактометрия, вискозиметрия). Использовали три колонки PLgel MiniMIX (фаза: MIXED-B, 250 × 4.6 мм, 10 мкм, Agilent), соединенные последовательно. Растворитель — тетрагидрофуран [чистота ВЭЖХ (>99.9%), Merck, кат. номер 270385], объем пробы 50 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг·мл<sup>-1</sup>. Калибровку проводили по полистирольным стандартам ( $M = 1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$ , Merck, кат. номера 81402–81416). Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне  $1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$ .

Полимеры аддитивный поли(триметоксисилитрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен) [АPTCNSiOMe (I)], аддитивный поли(триэтоксисилитрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен) [АPTCNSiOEt (II)] и аддитивный поли(три(н-бутокси)силитрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен) [АPTCNSiOBu (III)] были синтезированы путем аддитивной полимеризации соответствующих мономеров в присутствии катализатора на основе Pd по разработанной ранее методике [7]. Молекулярно-массовые характеристики полимеров: АPTCNSiOMe:  $M_w = 1.0 \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.8$ ; АPTCNSiOEt:  $M_w = 1.1 \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n = 3.1$ ; АPTCNSiOBu:  $M_w = 8.0 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2.9$ .

Для исследования газотранспортных характеристик использовали гелий (99.995%, ООО «Мониторинг»),  $\text{CO}_2$  (чистота 99.5%, ООО «Мониторинг»),  $\text{CH}_4$  (99.9%, ООО «Мониторинг»),  $\text{N}_2$  (99.99%, ООО «Мониторинг»).

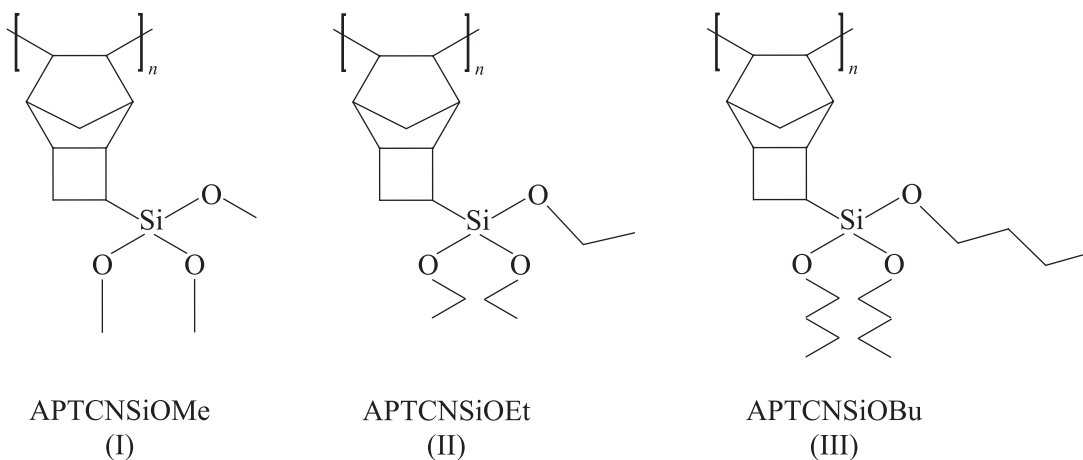
Полимерные пленки толщиной 30–40 мкм были изготовлены из 5 мас%-ного раствора полимера в толуоле путем его фильтрования и последующего полива на целлофановую пленку толщиной 100 мкм (ООО «ЮККА»), натянутую на дно стального цилиндра диаметром 10 см. После испарения растворителя (4 сут) полученные полимерные пленки вакуумировали при комнатной температуре до постоянной массы.

Измерение газотранспортных свойств сформированных мембран проводили с использованием смесей  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , содержащих от 20 до 50 об%  $\text{CO}_2$ . Поток сырьевой смеси создавался путем сме-

шения чистых газов при помощи регуляторов расхода газа SLA 5850 (Brooks Instrument), общий поток при этом составлял  $60 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ , давление сырьевой смеси в процессе эксперимента контролировалось при помощи датчика давления SPKT (Carel). Мембрана со стороны пермеата омывалась потоком гелия со скоростью  $10 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$  при давлении 1 бар. Площадь исследуемой мембраны составляла  $2 \text{ см}^2$ . Концентрация пенетрантов в сдуваемом потоке определялась при помощи газового хроматографа Clarus 600 (PerkinElmer), оснащенного детектором по теплопроводности и капиллярной колонкой PlotQ (Agilent). Проницаемость каждого компонента смеси рассчитывали по выражению

$$F = \frac{J(\text{He})\phi_{\text{perm,gas}}}{S(P_{\text{feed}}\phi_{\text{feed,gas}} - P_{\text{perm}}\phi_{\text{perm,gas}})},$$

где  $J(\text{He})$  — поток гелия,  $\phi_{\text{feed}}$  и  $\phi_{\text{perm}}$  — мольные доли газа в сырьевой смеси и пермеате,  $P_{\text{feed}}$  и  $P_{\text{perm}}$  — давление сырьевой смеси и пермеата.



Строение полимеров подтверждено методом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$ . Спектры полимеров полностью соответствуют опубликованным ранее [7].

В настоящей работе было исследовано разделение смесей  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  различных составов в широком диапазоне давлений потока сырьевой смеси газов от 1 до 10 атм с использованием мембран на основе этих полимеров. В результате исследования обнаружено, что в случае APTCNSiOEt и APTCNSiOBu проницаемость  $\text{CO}_2$  как в смесях с  $\text{CH}_4$ , так и в смесях с  $\text{N}_2$  близка к проницаемости индивидуального  $\text{CO}_2$  (1000 и 470 Баррер соответственно), а в случае APTCNSiOMe проницаемость  $\text{CO}_2$  в этих смесях в 2 раза ниже, чем проницаемость индивидуального

Коэффициент проницаемости был определен путем нормирования на толщину мембраны. Реальная селективность мембраны была определена как соотношение проницаемостей двух газов в экспериментах по разделению газовой смеси.

### Обсуждение результатов

Ранее нами было обнаружено, что среди политрициклононов с три(н-алкокси)силильными заместителями (APTCNSiOAlk) сочетание наиболее высокой проницаемости по диоксиду углерода и наиболее высокой селективности разделения  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  достигается в аддитивных полимерах с более короткими алкильными группами в заместителях [7], поэтому в качестве объектов исследования были выбраны полимеры с метильными, этильными и н-бутильными группами: APTCNSiOMe, APTCNSiOEt и APTCNSiOBu соответственно.

$\text{CO}_2$  (2000 Баррер для индивидуального газа и около 1000 Баррер в смесях, рис. 1). Одной из возможных причин более низкой проницаемости газов в смеси по сравнению с проницаемостью индивидуальных газов может быть пластификация полимеров. Однако для всех трех исследованных полимеров проницаемость  $\text{CO}_2$  в смесях практически не зависит от парциального давления  $\text{CO}_2$ , а в случае APTCNSiOMe и APTCNSiOEt — даже немного снижается с увеличением давления  $\text{CO}_2$  (рис. 1). Это свидетельствует о том, что исследованные полимеры не подвергаются заметной пластификации  $\text{CO}_2$ . Небольшое снижение проницаемости  $\text{CO}_2$  с увеличением давления может быть связано с уменьшением коэффициентов растворимости, соответствующим модели двойной

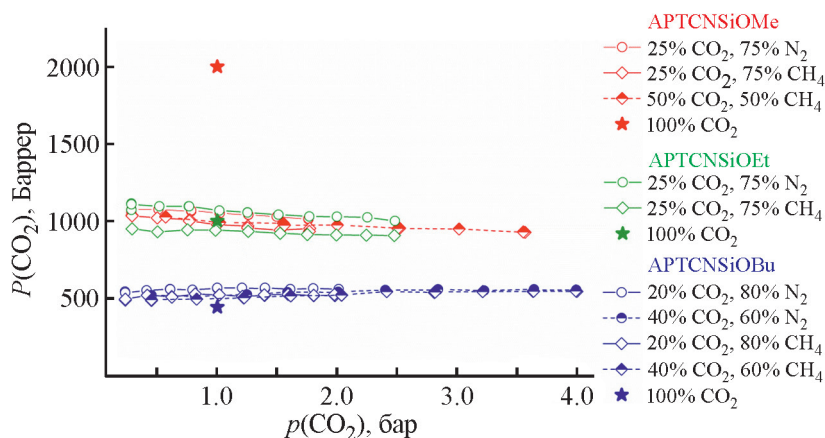


Рис. 1. Зависимости проницаемости CO<sub>2</sub> в смесях CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> от парциального давления CO<sub>2</sub> через мембраны на основе политрициклононенов, полученных путем аддитивной полимеризации [APTCNSiOMe — поли(триметоксисиллилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен), APTCNSiOEt — поли(триэтоксисиллилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен), APTCNSiOPr — поли(три(н-пропокси)силлилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен)] по сравнению с проницаемостью индивидуального CO<sub>2</sub>.

сорбции [9]. Еще одной причиной большей проницаемости индивидуального CO<sub>2</sub> по сравнению со смесями может быть специфическое взаимодействие молекулы CO<sub>2</sub> с полимерной матрицей, присутствующее у APTCNSiOMe и отсутствующее у полимеров с более длинными алкильными группами, аналогично родственным полинорборненам с простыми эфирными заместителями [10]. Для всех исследуемых полимеров проницаемость CO<sub>2</sub> зависит от природы компонентов смесей газов: в смеси с N<sub>2</sub> проницаемость CO<sub>2</sub> несколько выше (до 10%), чем в смеси с CH<sub>4</sub>. Причиной этого эффекта может являться более

высокая способность к сорбции молекул метана по сравнению с молекулами азота, из-за чего в случае смеси CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в полимере сорбируется большее число молекул второго компонента смеси, чем в случае смеси CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, что приводит к снижению сорбции CO<sub>2</sub>.

Зависимости проницаемостей CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub> в смесях с CO<sub>2</sub> от парциального давления соответствующего газа для всех исследованных полимеров характеризуются небольшим (в пределах 10–20%) увеличением проницаемости при увеличении давления (рис. 2). Поскольку вид зависимостей проницаемости CO<sub>2</sub>

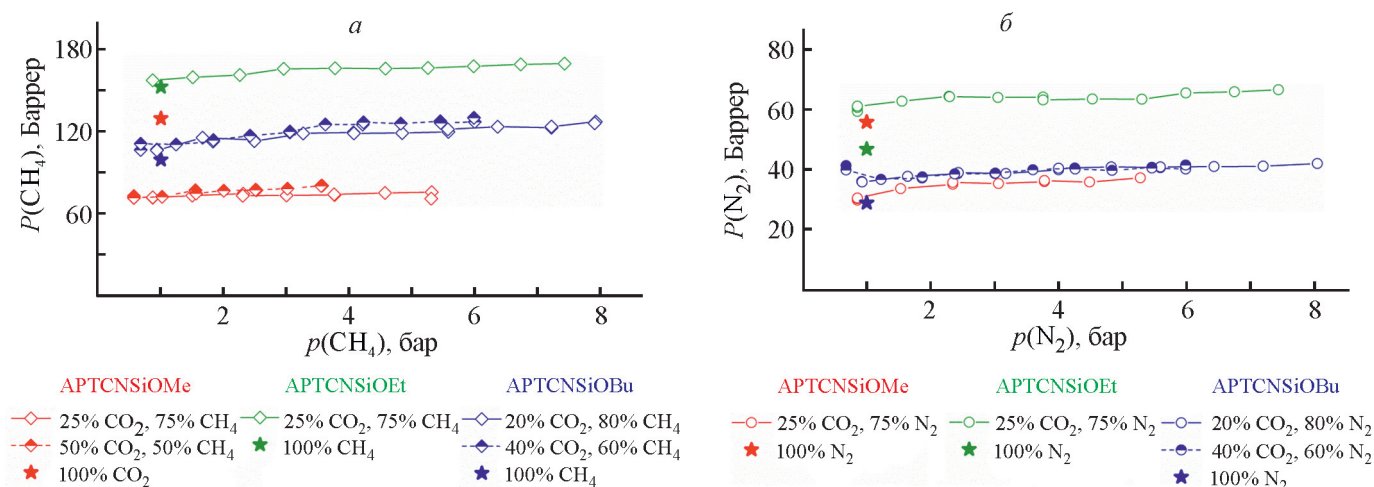


Рис. 2. Зависимости проницаемости CH<sub>4</sub> (а) и N<sub>2</sub> (б) в смеси с CO<sub>2</sub> от парциального давления CH<sub>4</sub> через мембраны на основе политрициклононенов, полученных путем аддитивной полимеризации [APTCNSiOMe — поли(триметоксисиллилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен), APTCNSiOEt — поли(триэтоксисиллилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен), APTCNSiOPr — поли(три(н-пропокси)силлилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен)], по сравнению с проницаемостью индивидуального CH<sub>4</sub>.

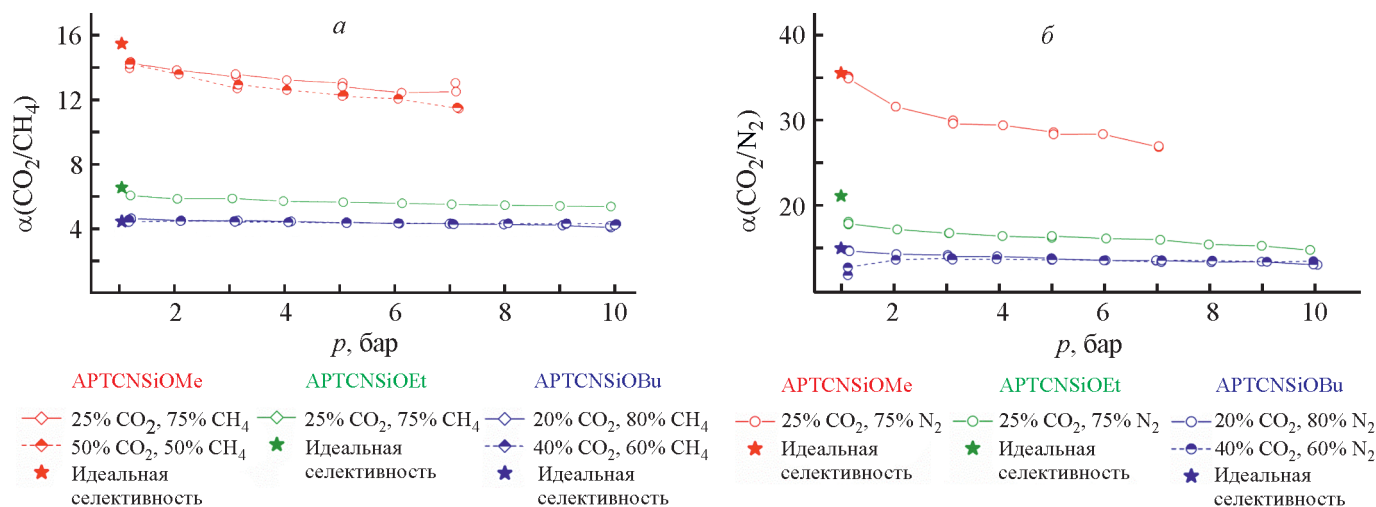


Рис. 3. Зависимости селективностей разделения смеси  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (а) и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (б) на мембранах на основе политрициклононенев, полученных путем аддитивной полимеризации [APTCNSiOMe — поли(триметоксисилилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен), APTCNSiOEt — поли(триэтоксисилилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен), APTCNSiOPr — поли(три(н-пропокси)силилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен)], от давления сырьевой смеси газа.

от давления (рис. 1) свидетельствует об отсутствии пластификации полимера диоксидом углерода, этот эффект может быть объяснен увеличением коэффициентов диффузии азота и метана, связанным с увеличением подвижности полимерных цепей с ростом давления пенетранта. В случае APTCNSiOMe проницаемости  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$  в смесях оказываются в 2 раза ниже, чем проницаемости соответствующих индивидуальных газов, так же как и проницаемость  $\text{CO}_2$ . Это можно объяснить специфическим взаимодействием молекулы  $\text{CO}_2$  с полимерной матрицей, затрудняющим сорбцию других газов и, тем самым, снижающим их коэффициенты сорбции. В случае полимеров с более длинными алкильными заместителями (APTCNSiOEt и APTCNSiOBu) этот эффект отсутствует: проницаемость  $\text{CH}_4$  в смесях с  $\text{CO}_2$  близка к проницаемости индивидуального  $\text{CH}_4$ , а проницаемость  $\text{N}_2$  в смесях с  $\text{CO}_2$  несколько выше, чем проницаемость индивидуального  $\text{CO}_2$ .

Селективности разделения смесей  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  у всех исследованных полимеров, включая APTCNSiOMe, оказались близки к соответствующим идеальным селективностям (рис. 3). Как и в случае индивидуальных газов, селективности разделения смесей увеличивались с уменьшением длины алкильных фрагментов в боковых заместителях полимеров с резким скачком от APTCNSiOEt к APTCNSiOMe. Это может быть связано со специфическим взаимодействием молекулы  $\text{CO}_2$  с полимерной матрицей, характерным только для APTCNSiOMe в ряду исследованных полимеров. С увеличением давления селек-

тивности немного снижались в случае APTCNSiOMe и практически не изменялись у других полимеров. По-видимому, причиной этого является более высокая растворимость  $\text{CO}_2$  в APTCNSiOMe по сравнению с другими полимерами и соответственно вклад растворимости в проницаемость: в APTCNSiOMe сорбируется большее число молекул  $\text{CO}_2$ , что в свою очередь усиливает влияние давления пенетранта на подвижность полимерных цепей (уменьшение коэффициентов растворимости с ростом давления, соответствующее модели двойной сорбции). Вероятно, у APTCNSiOEt и APTCNSiOBu этот эффект также присутствует, но он более слабо выражен.

Для удобства сравнения одновременно проницаемости и селективности разделения газов различных мембран в литературе, как правило, используются диаграммы Робсона, т. е. зависимости селективности от коэффициента проницаемости быстрого компонента в билогарифмических координатах. Верхние границы по данным на определенный год (например, 1991, 2008, 2019) — условные прямые, определяемые параметрами мембран с наилучшим сочетанием этих характеристик, известных на соответствующий год. Зачастую анализ этих данных ограничивается лишь газотранспортными характеристиками по индивидуальным газам. На данный момент параметры верхних границ на диаграммах Робсона для смесей газов известны только для пар газов  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$  [11, 12]. Исследованные полимеры характеризуются довольно высокими параметрами разделения смеси  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  по сравнению с другими известными поли-

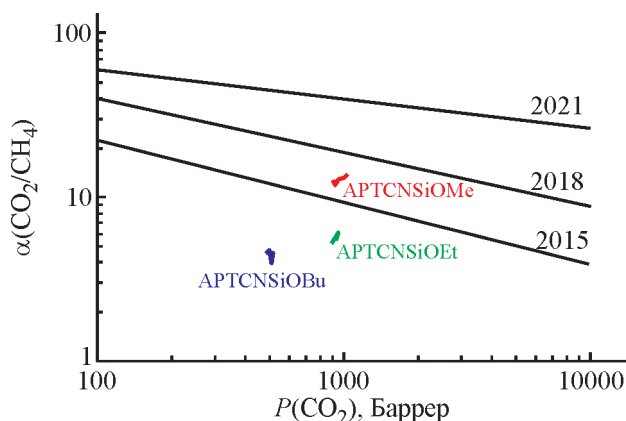


Рис. 4. Положение параметров разделения смесей 20–25% CO<sub>2</sub> с 75–80% CH<sub>4</sub> на мембранах на основе исследованных полимеров на диаграмме Робсона для пары газов CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [APTCNSiOMe — аддитивный поли(триметоксисилилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен), APTCNSiOEt — аддитивный поли(триэтоксисилилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен), APTCNSiOPr — аддитивный поли(три(н-пропокси)силилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен)].

Данные для построения верхних границ по данным на 2015, 2018 и 2021 г. взяты из работы [12].

мерами (рис. 4). Параметры одного из полимеров, а именно APTCNSiOMe, находятся на диаграмме выше верхней границы.\* Интересно, что параметры этого полимера по индивидуальным газам не превышают верхнюю границу\*\* на диаграмме Робсона для пары газов CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, хотя и превышают верхнюю границу для пары газов CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [13].

### Выводы

Аддитивные политрициклононены с три(н-алкокси)силильными группами обладают перспективными газотранспортными характеристиками для создания высокопроизводительных и высокоселективных мембран для извлечения CO<sub>2</sub> из различных газовых смесей с точки зрения не только индивидуальных газов, но и смесей газов CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Эти полимеры не подвержены заметной пластификации CO<sub>2</sub>, а селективности разделения CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> на мембранах на основе этих полимеров значительно не снижаются при переходе от индивидуальных газов к смесям газов. Сочетанием наиболее высокой проницаемости и селективности разделения газов характеризуется полимер с наиболее короткими алкильными фрагментами в заместителе: аддитивный поли(триметоксисилилтрициклононен).

\* По данным на 2015 г.

\*\* По данным на 2008 г.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ № МК-1514.2022.1.3.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Алентьев Дмитрий Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5010-6044>

Петухов Дмитрий Игоревич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0956-5820>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

### Список литературы

- [1] Алентьев А. Ю., Рыжих В. Е., Белов Н. А. Полимерные материалы для разделения смесей газов, содержащих CO<sub>2</sub> // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2021. Т. 63. № 2. С.171–189. <https://doi.org/10.31857/S2308114721020011> [Alentiev A. Yu., Ryzhikh V. E., Belov N. A. Polymer materials for membrane separation of gas mixtures containing CO<sub>2</sub> // Polym. Sci. Ser. C. 2021. V. 63. P. 181–198. <https://doi.org/10.1134/S1811238221020016>].
- [2] Tocci E., Gugliuzza A., De Lorenzo L., Macchione M., De Luca G., Drioli E. Transport properties of a copoly(amide-12-b-ethylene oxide) membrane: A comparative study between experimental and molecular modelling results // J. Membr. Sci. 2008. V. 323. P. 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.031>
- [3] Nazarov I. V., Khrychikova A. P., Medentseva E. I., Bermesheva E. V., Borisov I. L., Yushkin A. A., Volkov A. V., Wozniak A. I., Petukhov D. I., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Ren X.-K., Bermeshev M. V. CO<sub>2</sub>-selective vinyl-addition polymers from nadimides: Synthesis and performance for membrane gas separation // J. Membr. Sci. 2023. V. 677. ID 121624. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121624>
- [4] Hossain I., Kim D., Al Munsur A. Z., Roh J. M., Park H. B., Kim T.-H. PEG/PPG-PDMS-based cross-linked copolymer membranes prepared by ROMP and in situ membrane casting for CO<sub>2</sub> separation: An approach to endow rubbery materials with properties of rigid polymers // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V.12. P. 27286–27299. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06926>
- [5] Alentiev A. Yu., Yampolskii Yu. P., Shantarovich V. P., Nemser S. M., Platé N. A. High transport parameters

- and free volume of perfluorodioxole copolymers // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 126. P. 123–132.  
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00272-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00272-4)
- [6] *Maroon C. R., Townsend J., Higgins M. A., Harrigan D. J., Sundell B. J., Lawrence J. A., O'Brien J. T., O'Neal D., Vogiatzis K. D., Long B. K.* Addition-type alkoxysilyl-substituted polynorbornenes for post-combustion carbon dioxide separations // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. ID 117532.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117532>
- [7] *Alentiev D. A., Egorova E. S., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Griбанov P. S., Nechaev M. S., Yampolskii Yu. P., Finkelshtein E. Sh.* Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. P. 19393–19408. <https://doi.org/10.1039/c8ta06034g>
- [8] *Bos A., Pünt I. G. M., Wessling M., Strathmann H.* CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 155. P. 67–78.  
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00299-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00299-3)
- [9] *Lin W. H., Chung T. S.* Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 186. P. 183–193.  
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00333-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00333-7)
- [10] *Alentiev D. A., Nikiforov R. Yu., Rudakova M. A., Zarezin D. P., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Alentiev A. Yu., Bolshchikov B. D., Belov N. A., Finkelshtein E. Sh., Bermeshev M. V.* Polynorbornenes bearing ether fragments in substituents: Promising membrane materials with enhanced CO<sub>2</sub> permeability // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 648. ID 120340.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120340>
- [11] *Lin H., Yavari M.* Upper bound of polymeric membranes for mixed-gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 475. P. 101–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.007>
- [12] *Hayek A., Shalabi Y. A., Alsamah A.* Sour mixed-gas upper bounds of glassy polymeric membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 277. ID 119535.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119535>
- [13] *Wang X., Wilson T. J., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., Bermeshev M., Long B. K.* Substituted polynorbornene membranes: A modular template for targeted gas separations // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. P. 2947–2977.  
<https://doi.org/10.1039/d1py00278c>
-