

УДК 66.081.6-278

## ТРИФТОРЭТИЛАКРИЛАТ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАН: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АБЭ-ФЕРМЕНТАЦИОННОЙ СМЕСИ

© 2023 г. Е. А. Грушевенко<sup>а, \*</sup>, Т. Н. Рохманка<sup>а</sup>, А. В. Бальнин<sup>а</sup>, Г. С. Голубев<sup>а</sup>, И. Л. Борисов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр., 29, Москва, Россия

\*e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 14.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Данная работа направлена на получение мембранного материала, устойчивого к образованию осадка на поверхности при контакте с АБЭ-ферментационной смесью и обладающего хорошей разделительной способностью при первапорационном выделении *n*-бутанола из водно-спиртовой смеси. В этой связи, в данной работе впервые предложено создание первапорационных мембран на основе полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (F3-Асг), а также сополимера полидецилметилсилоксана и полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (С10-F3-Асг). В сравнении с полидецилметилсилоксаном (С10) были изучены структура и сорбционные свойства разработанных мембранных материалов по *n*-бутанолу, этанолу и ацетону. Стоит отметить, что наибольшая сорбция *n*-бутанола характерна для С10-F3-Асг (0.46 г/г). Изменение свойств поверхности оценивали по величине угла смачивания и элементному составу поверхности до и после экспозиции в течение 1 мес. в ферментационной среде. Транспортные и разделительные свойства синтезированных мембранных материалов были изучены в режиме вакуумной первапорации при разделении модельной АБЭ-ферментационной смеси. Показано, что введение фторсодержащего заместителя в боковую цепь полисилоксана позволило увеличить гидрофильность полимера: поток воды для F3-Асг составил  $0.7 \times 10^{-6}$  кг м<sup>-2</sup> ч<sup>-1</sup>, что почти в 3 раза выше, чем для С10. Стоит отметить положительный эффект комбинации С10 и F3-Асг групп в полисилоксане. Так, при увеличении величины общего потока на 60% в сравнении с мембраной С10, значения фактора разделения по *n*-бутанолу, ацетону и этанолу составили 40.5, 32.7 и 4.3 и возросли в сравнении с мембраной С10 на 6, 15 и 12% соответственно. Для мембраны С10-F3-Асг индекс первапорационного разделения по *n*-бутанолу, ацетону и этанолу составил 136, 109 и 11. Следовательно, данная мембрана вдвое эффективнее, чем С10. С учетом отсутствия детектируемого загрязнения поверхности мембранного материала продуктами ферментации можно отметить высокий потенциал мембраны С10-F3-Асг для задачи выделения спиртов из АБЭ-ферментационной смеси.

**Ключевые слова:** полидецилметилсилоксан, полиметилтрифторакрилатсилоксан, АБЭ-ферментационная смесь, первапорация, отложения на мембранах

**DOI:** 10.31857/S2218117223060056, **EDN:** HYLFDVU

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире ведутся интенсивные работы по переходу к “зеленой” химии и поиску эффективных и экономичных путей производства альтернативных топлив [1]. Бутанол, синтезируемый ферментацией биомассы, рассматривается в качестве перспективного альтернативного жидкого топлива из-за высокого содержания энергии, низкого давления паров, способности смешиваться с бензином и дизельным топливом в высоких пропорциях [2, 3]. Кроме того, бутанол является важным компонентом химической промышленности и используется в качестве растворителей в лако-

красочной промышленности, а также при создании пластиковых и резиновых композиций [4, 5].

Ацетон-бутанол-этанольная (АБЭ) ферментация с применением бактерий *Clostridium acetobutylicum* является основной технологией для производства биобутанола [6]. Однако, из-за ингибирующего действия спирта на продуцирующие микроорганизмы, содержание бутанола в ферментационной смеси мало (1–2 мас. %). Поэтому необходимо использование эффективной и экономичной технологии для извлечения целевых компонентов из ферментационной смеси. В качестве перспективного метода извлечения биоспиртов из ферментационных смесей является

мембранное разделение, в частности первапорация [1, 7, 8]. Пervaпорация (испарение через мембрану) является перспективным мембранным разделительным процессом для решения этой задачи [9, 10]. Преимущества этого метода включают отсутствие дополнительных реагентов, мягкие условия и непрерывность процесса разделения, высокую селективность по отношению к спиртам [11–13].

В существующих разделительных процессах выделения летучих органических соединений из водных сред методом первапорации используются мембраны на основе полисилоксанов [7, 8, 14–18]. Они широко используются также в научных и прикладных исследованиях, поскольку мембраны на основе полисилоксанов просты в изготовлении, химически устойчивы и имеют стабильные транспортные характеристики [14, 15]. Наиболее распространенным материалом в гидрофобной первапорации является полидиметилсилоксан (ПДМС) [16]. Он обладает самой высокой проницаемостью среди силоксановых каучуков, но его селективность по отношению к органическим компонентам требует улучшения. Это связано с высоким коэффициентом проницаемости ПДМС (40000 Баррер) по воде [17]. Селективность мембраны является одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность и экономичность выделения биоспиртов из ферментационных смесей. Для повышения селективности первапорационного выделения летучих органических соединений из водных сред разрабатываются высокопроницаемые мембраны на основе полисилоксанов с длинными углеводородными заместителями в боковой цепи [18–20] или гибридные мембраны с добавками органических и неорганических частиц [21–24]. Такие материалы обладают повышенной гидрофобностью и селективностью в процессе первапорации по сравнению с ПДМС.

Другим ключевым фактором, ограничивающим промышленное применение гидрофобной первапорации, является существенное снижение разделительных характеристик мембран в процессе разделения ферментационных смесей в результате образования отложений продуктов ферментации (микроорганизмы, низколетучие низкомолекулярные и высокомолекулярные органические вещества и др.) на мембранах [6, 7, 13, 25–31]. АБЭ ферментационная смесь, в отличие от модельного водного раствора, имеет другую плотность, рН и вязкость, но также включает неорганические соли, глюкозу, активные и неактивные микробные клетки, и ряд других метаболитических соединений [26]. В работе [27] сообщается о трехкратном снижении фактора разделения мембраны из ПДМС при первапорационном разделении АБЭ ферментационной смеси. Дальнейшее исследование показало, что мембрана может сохранять свои характеристики разделе-

ния при разделении бесклеточной ферментационной смеси [28]. Это позволило авторам заключить, что основной вклад в образовании отложений на мембранах вносят живые микроорганизмы ферментационной смеси. При исследовании стабильности мембран на основе полиалкилметилсилоксанов было также продемонстрировано их обрастание белковыми молекулами при контакте с ферментационной средой [29]. В другой работе [6] с применением ПДМС мембраны в процессе первапорационного разделения АБЭ ферментационной смеси был получен поток пермеата 0.670 кг/(м<sup>2</sup> ч) и фактор разделения АБЭ-вода 16.7. Методами сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии было обнаружено, что активные микробные клетки адсорбируются на поверхности гидрофобной ПДМС мембраны и являются основной причиной засорения мембраны. Так же было показано, что засоренную мембрану можно очистить промывкой дистиллированной водой. Другим способом избежать засорения мембран является предварительное удаление клеток из ферментационных смесей различными методами фильтрации [30]. Однако такой подход усложняет процесс разделения и увеличивает капитальные затраты. Еще одной альтернативой является процесс парофазного мембранного разделения, в котором мембрана контактирует не с самой ферментационной смесью, а со смесью паров воды и спиртов [31, 32].

Принципиально другим подходом является модификация химической структуры мембранного материала с целью снижения адгезии компонентов ферментационной смеси на поверхности мембраны. К примеру, введение функциональных групп, изменяющих свойства поверхности материала. Так, в последние годы заметен интерес к разработке амфифобных поверхностей (т.е. обладающие как гидрофобностью, так и липофобностью) [33]. По сравнению с гидрофобной поверхностью создание липофобной поверхности, устойчивой к смачиванию органическими жидкостями, является более сложной задачей, поскольку поверхностное натяжение органических жидкостей намного ниже, чем у воды [34]. Как правило, производные фтора вводили для повышения гидрофобности и липофобности поверхности. Амфифобные мембраны также изучались для опреснения воды [35] и разделения эмульсий масло/вода [36]. В гидрофобной первапорации введение фторсодержащих фрагментов в структуру материала мембран из полидиметилсилоксана значительно снижает их загрязнение компонентами ферментационной смеси и повышает стабильность транспортных свойств мембраны мембранного биореактора [37].

В данной работе впервые предложено введение трифторэтилакрилатных боковых групп в полисилоксановую цепь. Наличие фтора в боковом

заместителем позволит снизить адгезию компонентов АБЭ-ферментационной смеси к материалу мембраны, а наличие кислорода в акрилатной группе может повысить сорбционное сродство к алифатическим спиртам. Для сравнения был выбран полидецилметилсилоксан как материал с улучшенными разделительными характеристиками по смеси *n*-бутанол/вода [18]. Целью данной работы было создание мембранного материала полиметилсилоксана, замещенного на трифторэтилакрилат по боковой цепи, а также полиметилсилоксана с трифторакрилатными и децильными боковыми заместителями, и исследование транспортных свойств полученных полимеров при перапорационном разделении АБЭ-ферментационной смеси.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Синтез

#### *полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (F3-Acr)*

Синтез полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (F3-Acr) проводили по реакции гидросилирования в присутствии катализатора Карстеда по одностадийной методике, предложенной ранее в работе [38]. Для этого полиметилгидросилоксан (ПМГС,  $M_n = 1900$  г/моль, ABCR, Germany) смешивали с 15 мас. % раствором трифторэтилакрилата (98 мас. %, ООО НПО “ПиМ-Инвест”, Россия) в толуоле (х. ч., Компонент реактив, РФ) и катализатором Карстеда (1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан комплекс платины (0), раствор в ксилоле (Sigma-Aldrich, США)). Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч при 60°C. Для сшивки полимера в реакционную смесь добавляли 10 мас. % раствор полидиметилсилоксана винилтерминированного (ПДМС) ( $M_n = 25000$  г/моль, Sigma-Aldrich, США) в толуоле. Перемешивание при 60°C продолжали в течение 1 ч. На финальной стадии синтеза вводили 3 мас. % раствор ПМГС до достижения мольного соотношения ПМГС : ПДМС = 0.16. Для получения полимерной пленки полученный раствор выливали на поверхность тефлоновой чашки Петри и сушили при 80°C в течение 24 ч. Полученную пленку снимали с поверхности тефлоновой чашки Петри и выдерживали при вакууме в течение 3 ч для удаления остаточного растворителя. Толщина полученной пленки составляла  $70 \pm 5$  мкм.

### 2.2. Синтез полидецилметилсилоксана (C10)

Синтез полидецилметилсилоксана (C10) проводили аналогично методике, описанной в работе [38]. Для этого полиметилгидросилоксан (ПМГС,  $M_n = 1900$  г/моль, ABCR, Germany) смешивали с 15 мас. % раствором 1-децена (98 мас. %, Sigma-Aldrich, США) в толуоле и катализатором Карстеда. Полученную смесь перемешивали в течение

2 ч при 60°C. Для сшивки полимера в реакционную смесь добавляли 10 мас. % раствор ПДМС в толуоле. Перемешивание при 60°C продолжали в течение 1 ч. На финальной стадии синтеза вводили 3 мас. % раствор ПМГС до достижения мольного соотношения ПМГС : ПДМС = 0.16. Полимерную пленку получали аналогично F3-Acr. Толщина полученной пленки составляла  $60 \pm 5$  мкм.

### 2.3. Синтез сополимера полидецилметилсилоксана и полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (C10-F3-Acr)

Синтез сополимера полидецилметилсилоксана и полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (C10-F3-Acr) проводили аналогично вышеописанным методикам. Исключением являлось то, что на первой стадии приготовления реакционной смеси к ПМГС добавляли смесь трифторэтилакрилата и 1-децена в мольном соотношении 1 : 1. Полимерную пленку получали аналогично F3-Acr. Толщина полученной пленки составляла  $65 \pm 5$  мкм.

### 2.4. ИН ЯМР спектроскопия

Для подтверждения включения в цепь полиметилгидросилоксана боковых заместителей (1-децена и трифторэтилакрилата) был проведен ЯМР анализ состава реакционной смеси после взаимодействия ПМГС и боковых агентов. Смесь ПМГС, бокового заместителя и катализатора Карстеда готовили аналогично п. 2.1, 2.2 и 2.3 с применением  $CDCl_3$  в качестве растворителя. Спектры ЯМР  $^1H$  высокого разрешения были получены для растворов в  $CDCl_3$  в соответствии со стандартной процедурой на спектрометре ЯМР Bruker AVANCE III HD 400.

### 2.5. Сорбция в индивидуальных жидкостях

Для определения сорбционного взаимодействия *n*-бутанола, ацетона и этанола с полимерными материалами был использован гравиметрический метод определения равновесной сорбции, описанный в работе [39]. Образец полимера диаметром 3 см и толщиной ~150 мкм погружали в исследуемую жидкость и термостатировали при 30°C в течение 48 часов до достижения постоянной массы. Затем образец извлекали из жидкости, удаляли избыток влаги с поверхности и затем взвешивали на аналитических весах Sartorius Analytic A120S (дискретность 0.0001 г, класс I специальный). Для каждой пары полимер–жидкость процедура была произведена трехкратно. Величину равновесной сорбции определяли по фор-

муле (1) [40] как среднее из трех сходящихся измерений.

$$S = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1}, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса полимера до сорбции, г;  $m_2$  – масса полимера после сорбции, г. Относительная погрешность определения сорбции *n*-бутанола, ацетона и этанола составила 5, 10 и 15% соответственно.

### 2.6. Определение угла смачивания

Измерения краевых углов смачивания проводили стандартным методом лежащей капли на гониометре ЛК-1 производства ООО “НПЦ Открытая наука” (Красногорск, Россия). Размер капли составил ~50 мкл. Сбор данных и последующая цифровая обработка изображений капель для прямого расчета углов по уравнению Юнга–Лапласа осуществлялась с помощью программы DropShare. Погрешность измерений составляла  $\pm 2^\circ$ . Температура, при которой проводились эксперименты, равнялась температуре окружающей среды и составляла  $21 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 2.7. Оценка осадкообразования на поверхности полимера

Для изучения влияния длительного контакта (1 мес.) мембранного материала с реальной АБЭ-ферментационной смесью на образование осадка на поверхности, мембрану фиксировали в фильтрационной ячейке, объем которой поверх мембраны заполняли брагой. Ферментационный бульон АБЭ готовили в Курчатовском институте-ГосНИИгенетики. Штамм бактерий *Clostridium* В-10939 использовали в качестве продуцента био-бутанола на мучной среде, содержащей 100 г/л ржаной муки и 2 г/л  $\text{CaCO}_3$ . Концентрации ацетона, бутанола и этанола в ферментационной смеси составляли 0.56, 1.26 и 0.26 мас. %, соответственно. Поверхность мембраны до и после контакта с ферментационной смесью была изучена методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Для анализа методом ЭДРС использовали систему Bruker Quantax 70 EDS.

### 2.8. Вакуумная первапорация

Транспортные и разделительные характеристики синтезированных мембранных материалов были исследованы в процессе первапорационного разделения модельной АБЭ-ферментационной смеси, содержащей 0.76 мас. % ацетона, 1.6 мас. %  $\text{BuOH}$ , 0.3 мас. %  $\text{EtOH}$  в воде, при  $30^\circ\text{C}$ . Разделение проводили в режиме вакуумной первапорации на лабораторной установке, схема и принцип действия которой подробно из-

ложены в работе [29]. Поддержание температуры разделяемой смеси с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  осуществлялось при помощи жидкостного термостата LOIP LT-100 (Россия). Для создания движущей силы процесса массопереноса в подмембранном пространстве поддерживали давление ~0.05 мбар вакуумным насосом Ebara PDV-250 (Япония). Детектирование глубины вакуума в подмембранном пространстве осуществляли по показаниям вакуумметра с датчиком Пирани VD83. Эффективная площадь мембраны в ячейке составила 13.5  $\text{cm}^2$ . Скорость течения разделяемого раствора составляла 350 мл/мин. Количественный анализ состава исходной смеси, пермеата и ретентата осуществляли на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М (Мета-Хром, РФ), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Phenomenex Zebron ZB-FFAP (50 м  $\times$  0.32 мм  $\times$  0.50  $\mu\text{m}$ ).

Нормализованную удельную производительность мембраны ( $J$ ,  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{ч}$ ) рассчитывали по формуле (2):

$$J = \frac{ml}{St}, \quad (2)$$

где  $m$  – это общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью  $S$  ( $\text{m}^2$ ) и толщиной  $l$  (м), за известный промежуток времени  $t$  (ч). Погрешность определения величины потока пермеата – 6%.

Фактор разделения ( $\beta$ ) определяли по формуле (3):

$$\beta = \frac{y_o x_w}{y_w x_o}, \quad (3)$$

где  $x_o$  и  $x_w$  – массовые доли органического компонента и воды в разделяемой смеси, а  $y_o$  и  $y_w$  – массовые доли органического компонента и воды в пермеате. Погрешность определения величины фактора разделения – 10%.

Нормальные парциальные потоки компонентов рассчитывали по формуле (4)

$$J_i = J y_o. \quad (4)$$

Для описания баланса между проницаемостью и селективностью разделения вводится критерий качества мембраны – индекс первапорационного разделения (PSI – pervaporation selection index):

$$\text{PSI} = J(\beta_{ij} - 1). \quad (5)$$

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### 3.1. Подтверждение структуры синтезированных фторсодержащих полисилоксанов

Протекание реакции присоединения бокового заместителя к ПМГС оценивали путем анализа спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 1). Общим для всех исследуемых спектров являлось наличие пика в обла-

**Таблица 1.** Количество непрореагировавших Si–H групп в ПМГС и CH<sub>2</sub>=CH– во фторсодержащих заместителях

Полимер до сшивки	Степень замещения Si–H связи, %	Степень превращения CH <sub>2</sub> =CH-связи фтор-заместителя, %
C10	95	–
F3-Асг	78	81
C10-F3-Асг	97	100

сти химических сдвигов 7.26 ppm, соответствующего использованному растворителю – CDCl<sub>3</sub>. В спектре исходного ПМГС (рис. 1а) было выявлено, что характерные пики расположены в областях 4.74, 0.22 и 0.13 ppm и относятся к атомам водорода групп Si–H, Si–CH<sub>3</sub> и Si–(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> соответственно.

Наличие химического сдвига 1.32 ppm (–(–CH<sub>2</sub>–)–), 0.58 ppm (–Si–CH<sub>2</sub>– [41]) и триплета 0.94 ppm (группа –CH<sub>3</sub> в алифатической цепи) для C10 показало, что происходит гидросилилирование между ПМГС и 1-деценом. Присутствие мультиплета в спектре образца C10 в области 5 ppm, соответствующего атому водорода при концевом атоме углерода с двойной связью, говорит о наличии непрореагировавшего 1-децена. Об этом же свидетельствует наличие пика в районе 4.77–4.79 ppm, соответствующего атому водорода при атоме кремния (–Si–H). При анализе 1Н ЯМР спектров образцов F3-Асг и C10-F3-Асг были обнаружены пики, соответствующие полисилоксану с введенными фторсодержащими заместителями. Так, атом водорода, от присоединившейся к кремнию акрилатной группы (Si–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–C(=O)) дает сигнал в области 1.38 ppm. В области химических сдвигов 4.71–4.78 ppm находится сигнал атомов водорода при углероде, находящегося между кислородом и фторированной группой (–O–CH<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>). Атому водорода из CH<sub>2</sub>-группы, соединенной с эфирной группой (–CH<sub>2</sub>–C(O)–O–) соответствует сигнал в области химических сдвигов 2.48–2.53 ppm. Для образца C10-F3-Асг пик в области 1.47 ppm является характерным для –H<sub>2</sub>C– звеньев бокового углеводородного радикала, а в районе 1.08 ppm наблюдается пик, соответствующий атому водорода из концевой метильной группы (H<sub>3</sub>C–) от 1-децена.

Пики в области 6.70–6.77 и 6.13–6.22 ppm соответствуют двум концевым атомам водорода при двойной углеродной связи (H<sub>2</sub>C=) в непрореагировавшем трифторэтилакрилате. Пик в области 6.29–6.47 ppm соответствует атому водорода при двойной связи (=CH–), также характерный непрореагировавшему трифторэтилакрилату. В области 4.9 ppm спектра образца C10-F3-Асг наблюдается пик, соответствующий атомам водорода при концевой двойной связи (H<sub>2</sub>C=), также характерный непрореагировавшему 1-децену. Пи-

ки, характерные исходному ПМГС обнаружены на спектре в областях, аналогичных спектру индивидуального вещества.

На основании полученных интегральных интенсивностей рассчитана степень замещения связи Si–H и степень превращения трифторэтилакрилата (табл. 1). Стоит отметить, что в образце C10-F3-Асг наблюдается практически количественное превращение F-заместителя и Si–H связи в ПМГС. Немного хуже идет реакция присоединения максимально возможного количества фторированного заместителя. Так, для образца F3-Асг доля непрореагировавшего F-заместителя составила примерно 19%. Вследствие чего можно сделать вывод о том, что при синтезе F3-Асг максимально удается ввести примерно 81% трифторэтилакрилата. Такое ограничение может быть связано со стерическими затруднениями в упаковке акрилатной группы вблизи силоксановой цепи. Степень замещения связи Si–H в C10 составила 95%. Остаточное содержание Si–H связей в полимерах обосновано тем, что вакантные Si–H группы будут заняты C=C связями сшивающего агента при их последующей сшивке.

Таким образом, данные 1Н ЯМР однозначно подтверждают включение трифторэтилакрилата в цепь полиметилсилоксана.

Калориметрический анализ был проведен как для сшитых, так и для несшитых образцов полимера. На основании данных ДСК несшитых образцов полисилоксанов определены их температуры стеклования (табл. 2). Введение трифторэтилакрилатной группы в полиметилсилоксан приводит к значительно большему повышению температуры стеклования, чем в случае введения 1-децена. Так, для полидиметилсилоксана температура стеклования составляет –123°C [42]. В случае C10 температура стеклования повышается до –66°C. Стоит отметить, что в отличие от F3-Асг и

**Таблица 2.** Температуры стеклования и модуль сдвига фторсодержащих силоксанов до сшивки

Полимер	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>m</sub> , °C
F3-Асг	0.6	–
C10-F3-Асг	–55	–42
C10	–66	–39

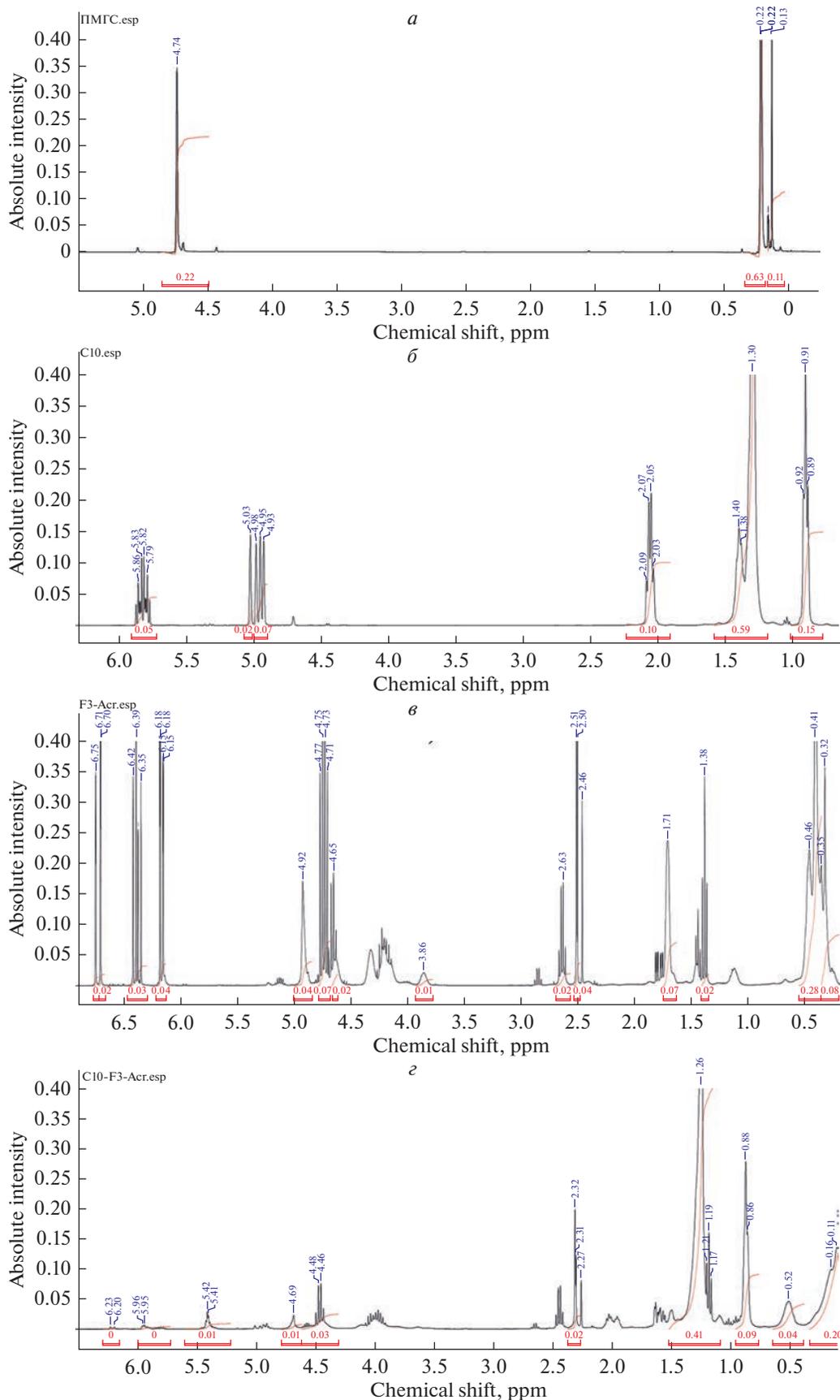


Рис. 1. <sup>1</sup>H ЯМР спектры (а) ПМГС, (б) С10, (в) F3-Акр, (г) С10-F3-Акр.

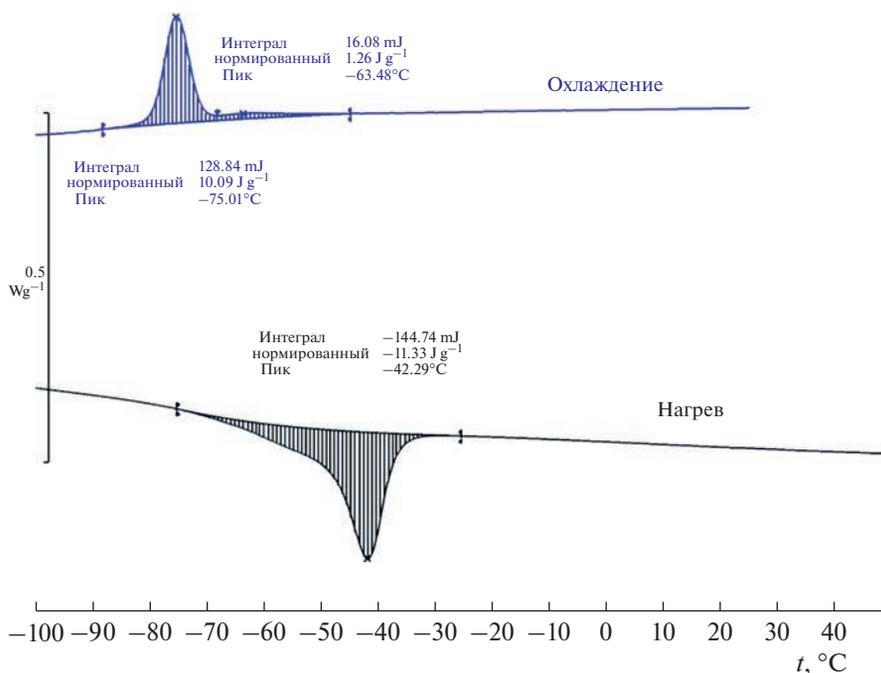


Рис. 2. Кривые ДСК для сшитого С10-Ф3-Асг.

С10-Ф3-Асг, С10 находится в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре. Такое явление говорит о повышении жесткости полимерной цепи. Об этом же свидетельствуют большие значения температуры стеклования Ф3-Асг и С10-Ф3-Асг, которые составили 0.6 и  $-55^{\circ}\text{C}$ .

Для сшитых образцов, содержащих децильные боковые группы, характерно наличие пика плавления (табл. 2). В работе [38] продемонстрировано, что такой температурный переход в полиалкилметилсилоксанах соответствует кристаллизации фазы, образованной боковыми заместителями. Стоит отметить, что при увеличении числа децильных заместителей пик плавления смещается в сторону

больших температур. Для Ф3-Асг такого пика не наблюдается. По всей видимости трифторэтилакрилатные заместители не образуют отдельной фазы. В то же время при анализе данных, полученных для С10-Ф3-Асг можно отметить, что на кривых ДСК, полученных при охлаждении, наблюдается некоторое расщепление пика (рис. 2). Возможно, это связано с неравномерным распределением заместителей в полиметилсилоксановой цепи, однако данный вопрос требует отдельного исследования.

### 3.2. Взаимодействие мембранных материалов с компонентами АБЭ-смеси

Для определения взаимодействия синтезированных мембранных материалов и компонентов АБЭ-смеси (*n*-бутанол, ацетон, этанол, вода) были определены равновесная сорбция в индивидуальных жидкостях (рис. 3) и углы смачивания (табл. 3).

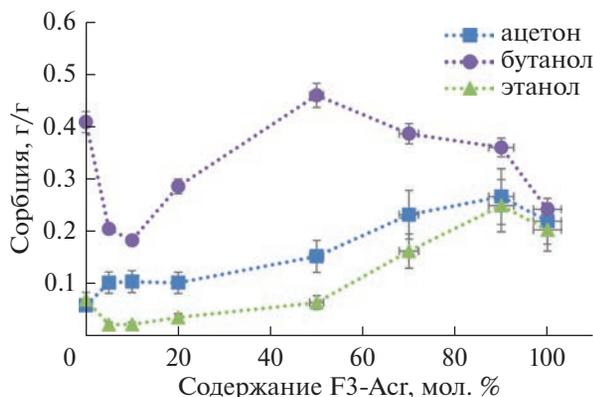


Рис. 3. Сорбция ацетона, бутанола и этанола образцами с различным содержанием Ф3-Асг.

Для исследования сорбции индивидуальных компонентов АБЭ-смеси синтезированы сополимеры С10 и Ф3-Асг с отношением заместителей от 95 : 5 до 10 : 90 (образец С10 представлен на графике в точке 0 по оси абсцисс, образец Ф3-Асг представлен на графике в точке 100 по оси абсцисс, образец С10-Ф3-Асг представлен на графике в точке 50 по оси абсцисс на рис. 3). В сравнении с С10 образцы полиметилсилоксана, содержащие трифторэтилакрилатные боковые группы в количестве менее  $\sim 40$  мол. % имеют меньшую величину

**Таблица 3.** Углы смачивания по воде, ацетону, этанолу и *n*-бутанолу для синтезированных замещенных полисилоксанов

Пленка	Углы смачивания, град			
	вода	ацетон	этанол	бутанол
C10	106 ± 2	36 ± 2	41 ± 2	28 ± 2
F3-Асг	86 ± 1	34 ± 1.5	40 ± 1.1	35 ± 0.8
C10-F3-Асг	98 ± 1	42 ± 12	42 ± 1.3	38 ± 1.3

ну сорбции *n*-бутанола и этанола. Для F-замещенных образцов сорбция ацетона выше во всем диапазоне замещения на трифторэтилакрилат. Стоит отметить, что сорбция исследованных компонентов проходит через максимум: для *n*-бутанола максимум величины сорбции (0.46 г/г) наблюдается при 50 мол. % трифторэтилакрилата в боковой цепи, а для этанола (0.25 г/г) и ацетона (0.27 г/г) – при 90 мол. % трифторэтилакрилата в боковой цепи. Интересно отметить, что ацетон и этанол – соединения с преобладающей полярной составляющей растворимости имеют тенденцию к увеличению сорбционного взаимодействия при увеличении содержания трифторэтилакрилата в боковой цепи, а *n*-бутанол, для которого значителен вклад не только полярной, но и дисперсионной составляющей, имеет тенденцию к снижению величины сорбции до уровня ниже C10 при преимущественном содержании трифторэтилакрилата в боковой цепи. Важным представляется синергетический эффект увеличения сорбции *n*-бутанола для образца C10-F3-Асг (50 мол. % трифторэтилакрилата). Который связан, по-видимому, с различием в природе боковых заместителей: децильный заместитель имеет хорошее сродство к углеводородной части *n*-бутанола, в то время как трифторэтилакрилат – к –ОН группам, что приводит к синергетическому эффекту сорбции *n*-бутанола для C10-F3-Асг. При уменьшении числа децильных групп (менее 40–50%) снижается сродство мембраны к углеводородам, которое косвенно подтверждается ростом сорбции этанола и ацетона с увеличением числа полярных трифторэтилакрилатных групп. Природа наблюдаемого синергетического эффекта также может быть связана с особенностью расположения в полимере децильных и перфтороктильных заместителей. Исходя из данных ДСК образца C10-F3-Асг (рис. 2) температурный переход в области –65...–42°C, соответствующий, как было показано ранее для C10 в работе [38], плавлению/кристаллизации фазы, образованной боковыми заместителями, расщепляется. Это может говорить о возможном наличии фаз, образованных не только децильными, но и перфтороктильными заместителями. Однако, для более точного анализа корреляции структуры и свойств полученного сополимера необходимо проводить дополнительные исследования.

Синергизм сорбции *n*-бутанола образца C10-F3-Асг делает его перспективным материалом для исследования в процессе перапорационного разделения АБЭ-смеси. Дальнейшее исследование проводили для образцов индивидуальных C10 и F3-Асг, а также сополимера C10-F3-Асг, содержащего 50% трифторэтилакрилатных групп.

Оценка поверхностного взаимодействия воды, ацетона, этанола и *n*-бутанола с синтезированными мембранными материалами была проведена на основании величин углов смачивания поверхности мембран жидкостями (табл. 3). Материалы C10 и C10-F3-Асг относятся к гидрофобным материалам (угол смачивания по воде более 90°), в то время как F3-Асг можно отнести к гидрофильным (86°). Увеличение гидрофильности с увеличением числа атомов фтора в полимере коррелирует с утверждением авторов работы [37], что наличие фтора в полимере гидрофилизует поверхность материала. Интересно отметить, что для ацетона, этанола и *n*-бутанола наибольшая величина угла смачивания характерна для образца C10-F3-Асг. Комбинация децильного и трифторэтилакрилатного заместителя снижают смачиваемость поверхности. В то время как для F3-Асг наблюдается снижение величины угла смачивания для ацетона в сравнении с C10 и C10-F3-Асг до 34°. Угол смачивания по этанолу сопоставим для всех исследованных образцов в пределах погрешности. Наибольшее сродство к *n*-бутанолу имеет образец C10 за счет дисперсионного взаимодействия децильных боковых групп и углеводородной цепи спирта.

Важным для оценки потенциала работы мембраны в реальной ферментационной смеси является наличие/отсутствие отложений на мембране (т.н. fouling), связанного главным образом с адсорбцией компонентов ферментационной смеси (белки, липиды и т.д.) на поверхности мембраны. В работе [29] было показано, что полидецилметилсилоксан (C10) не обладает такой стабильностью и на его поверхности можно найти отложения белковой природы после длительного контакта с реальной АБЭ-ферментационной средой, которые в свою очередь вызывают снижение массопереноса через мембрану. В этой связи поверхность образцов C10-F3-Асг и F3-Асг была изучена

**Таблица 4.** Элементный состав поверхности образцов полимеров до и после экспозиции в ферментационной среде

Мембрана	Экспозиция в браге	Концентрация элемента, мас. %					Источник
		C	O	Si	F	P	
C10	До	54.2	12.1	33.7	–	–	[29]
	После	56.3	18.1	24.9	–	0.7	
C10-F3-Acr	До	48.4	17.5	31.6	2.7	–	Наст. раб.
	После	47.6	18	31.8	2.6	–	
F3-Acr	До	42.9	21.7	30.1	5.3	–	Наст. раб.
	После	42.7	22.4	29.5	5.4	–	

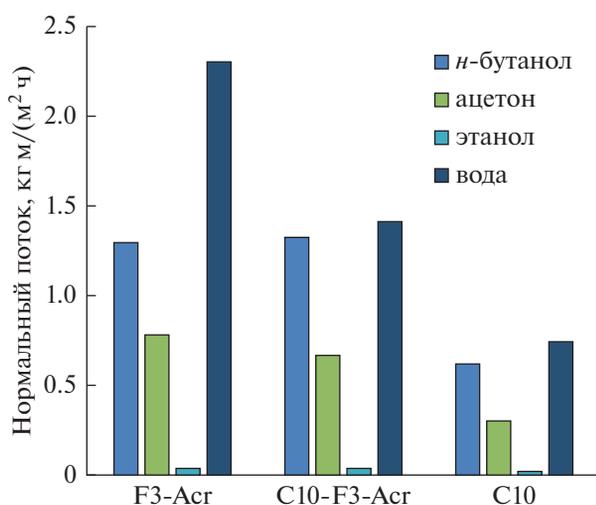
до и после экспозиции пленок мембранного материала в АБЭ-ферментационной среде (табл. 4).

Введение фторсодержащих боковых групп приводит к отсутствию детектируемого осадка на поверхности мембранных материалов. Так, в случае C10 после контакта с брагой в течение 1 мес. наблюдается повышение концентрации углерода и кислорода на поверхности мембраны, а также появление атомов фосфора. Для образцов C10-F3-Acr и F3-Acr изменение концентраций элементов на поверхности не изменяется в пределах погрешности метода, также не наблюдается появления атомов фосфора или азота, которые могли бы свидетельствовать о наличии осадка. Таким образом, можно сказать, что модификация полисилоксана фторсодержащим заместителем приводит к снижению его способности адсорби-

ровать на поверхности компоненты ферментационной смеси.

### 3.3. Первапорационное разделение модельной АБЭ-смеси

Транспортные и разделительные характеристики синтезированных мембранных материалов были изучены в режиме вакуумной первапорации при разделении модельной АБЭ-смеси при 30°C. Нормализованная удельная производительность мембраны возрастает в ряду C10 ( $1.7 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч)), C10-F3-Acr ( $3.4 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч)), F3-Acr ( $4.4 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч)). Возможно, разветвленная структура фторакрилатного заместителя приводит к более рыхлой упаковке полимера, что в свою очередь приводит к увеличению проницаемости мембраны. Введение трифторэтилакрилатного заместителя приводит к повышению температуры стеклования (табл. 2), что косвенно говорит о нарушении свободного конформационного вращения в полимере и в данном случае может приводить к увеличению диффузионного переноса через мембрану. Нормальный поток (поток нормированный на толщину мембраны) компонентов смеси (*n*-бутанол, ацетон, этанол и вода) мембран C10, C10-F3-Acr, F3-Acr представлен на рис. 4. Нормальный поток воды возрастает в ряду C10 ( $2.3 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч)), C10-F3-Acr ( $1.4 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч)), F3-Acr ( $0.7 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч)), что свидетельствует о повышении гидрофильности материала с увеличением содержания F3-Acr групп. Наличие фтора и кислорода приводит к повышению гидрофильности всего материала мембраны. Нормальный поток ацетона также возрастает с увеличением числа F3-Acr групп в полимере. Нормальные потоки этанола и *n*-бутанола не имеют прямой корреляции с увеличением числа F3-Acr групп в полимере. Макси-



**Рис. 4.** Нормальный поток *n*-бутанола, ацетона, этанола и воды для мембран F3-Acr, C10-F3-Acr и C10.

**Таблица 5.** Фактор разделения *n*-бутанол/вода, ацетон/вода, этанол/вода мембран F3-Асг, С10-F3-Асг и С10

Мембрана	Фактор разделения (X/вода)		
	<i>n</i> -бутанол	ацетон	этанол
F3-Асг	22.0	24.1	2.9
С10-F3-Асг	40.5	32.7	4.3
С10	38.2	28.2	3.8

**Таблица 6.** Сравнение индекса первапорационного разделения (PSI) для исследованных мембранных материалов

Мембрана	PSI		
	<i>n</i> -бутанол	ацетон	этанол
F3-Асг	93	102	8
С10-F3-Асг	136	109	11
С10	62	46	5

мальные нормальные потоки *n*-бутанола и этанола наблюдаются для материала С10-F3-Асг ( $1.3$  и  $0.04 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч) соответственно). Полученные данные напрямую коррелируют с величинами факторами разделения (табл. 5).

В отличие от С10 для F3-Асг наибольший фактор разделения наблюдается для пары ацетон/вода (24.1). Вероятно, акрилатная группа придает повышенное сродство к ацетону. При этом для F3-Асг в сравнении с С10 снижается фактор разделения *n*-бутанол/вода и этанол/вода. Так, для С10 фактор разделения *n*-бутанол/вода и этанол/вода составляет 38.2 и 3.8, а для F3-Асг только 22.0 и 2.9. В случае С10-F3-Асг наблюдается синергетический эффект: для этого мембранного материала фактор разделения по всем компонентам превышает С10 и F3-Асг: *n*-бутанол/вода – 40.5, ацетон/вода – 32.7, этанол/вода – 4.3. Таким образом, с точки зрения разделения АБЭ-ферментационной смеси данный материал имеет наибольшую привлекательность. Он объединяет в себе сродство алкильного заместителя к алифатическим спиртам и акрилатного к ацетону. Более того, он характеризуется высоким потоком целевых компонентов. Суммарный нормальный поток С10-F3-Асг составил  $2.0 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч), в то время как для С10 эта величина составляет  $0.9 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч), а для F3-Асг  $2.1 \times 10^{-6}$  кг м/(м<sup>2</sup> ч).

Для сравнения эффективности мембран в перапарации принято использовать индекс перапарационного разделения (peraporation separation index (PSI)), который учитывает вклад потока и фактора разделения в эффективность работы мембраны [16]. Сравнение PSI для исследован-

ных мембранных материалов представлено в табл. 6.

Наибольшими PSI характеризуется материал С10-F3-Асг (*n*-бутанол – 136, ацетон – 109, этанол – 11). Стоит отметить, что все полученные материалы не обладают высокой эффективностью в отношении этанола. Такое поведение характерно для полисилоксанов [7, 8, 27]. Комбинация децильных и трифторэтилакрилатных боковых групп в полиметилсилоксане приводит почти к двукратному увеличению PSI в отношении всех компонентов АБЭ-смеси.

#### 4. ВЫВОДЫ

Впервые показана принципиальная возможность введения трифторэтилакрилата как бокового заместителя полиметилсилоксана. Достигается высокая степень превращения: до 81% для образца, содержащего только трифторэтилакрилатные боковые группы (F3-Асг), и 100% для образца, содержащего ~50% трифторэтилакрилатных боковых групп (С10-F3-Асг). Показано, что введение трифторэтилакрилатного заместителя в сравнении с децильным приводит к увеличению температуры стеклования полимера с –66 до 0.6°С. Отмечено, что при исследовании сшитых замещенных образцов переход плавления боковых групп наблюдается для образцов С10 и С10-F3-Асг, содержащих алкильный заместитель. По-видимому, разветвленность акрилатной группы вблизи полисилоксановой цепи не позволяет образоваться фазе, соответствующей фторсодержащему заместителю.

Исследование сорбционных свойств и контактных углов смачивания по компонентам АБЭ-смеси синтезированных сшитых материалов показало, что одновременное введение как децильных, так и трифторэтилакрилатных групп в полисилоксан приводит к повышению сорбции *n*-бутанола, ацетона и этанола при сохранении гидрофобности поверхности. Стоит отметить, что наблюдался рост величины углов смачивания на 15% для ацетона и на 30% для *n*-бутанола. Также продемонстрировано, что фторсодержащие полисилоксаны не склонны к образованию осадка на поверхности после длительного контакта с АБЭ-ферментационной смесью.

Разделение модельной АБЭ-смеси в режиме вакуумной перапарации продемонстрировало, что наиболее проницаемым материалом является F3-Асг. Нормализованная удельная производительность мембраны F3-Асг превышает на 30% данную величину для С10-F3-Асг и в 2.6 раз для С10. Основной вклад в удельную производительность мембраны F3-Асг вносит массоперенос воды. F3-Асг демонстрирует гидрофильные свойства поверхности (угол смачивания по воде 86°). Наи-

большой массоперенос *n*-бутанола и фактора разделения *n*-бутанол/вода, ацетон/вода и этанол/вода продемонстрировала мембрана С10-Ф3-Асг. Комбинация децильных и трифторэтилакрилатных заместителей приводит к повышению потока целевых компонентов через мембрану и ее избирательной способности. Анализ индекса первапорационного разделения показал, что мембрана С10-Ф3-Асг почти вдвое эффективнее С10 по всем компонентам модельной АБЭ-смеси.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10332, <https://rscf.ru/project/22-79-10332/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН. Авторы благодарят М.П. Филатову за проведение ЯМР спектроскопии Г.А. Шандрюка за проведение ДСК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng P., Li C., Wang N., Li J., An Q. // Chinese J. Chemical Engineering. 2019. V. 27. P. 1296–1306.
- Oh Y.K., Hwang K.R., Kim C., Kim J.R., Lee J.S. // Bioresource Technology. 2018. V. 257. P. 320–333.
- Dürre P. // J.: Healthcare Nutrition Technology. 2007. V. 2. P. 1525–1534.
- García V., Pääkkilä J., Ojamo H., Muurinen E., Keiski R.L. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2011. V. 15. P. 964–980.
- Green E.M. // Curr. Opin. Biotechnol. 2011. V. 22. P. 337–343.
- Peralta-Yahya P.P., Keasling J.D. // Biotechnology J. 2010. V. 5. P. 147–162.
- Liu G., Wei W., Wu H., Dong X., Jiang M., Jin W. // J. Membrane Science. 2011. V. 373. P. 121–129.
- Kujawska A., Kujawski J., Bryjak M., Kujawski W. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 48. P. 648–661.
- Pulyalina A., Polotskaya G., Goikhman M., Podeshvo I., Chernitsa B., Kocherbitov V., Toikka A. // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 1–12.
- Van der Bruggen B., Luis P. // Curr. Op. in Chem Eng. 2014. V. 4. P. 47–53.
- Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Yanbikov N.R., Salnikova M.E., Sergeeva M.S., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. // Chemical and Process Engineering. 2018. P. 323–333.
- Otvagina K.V., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Kuzminova A.I., Sazanova T.S., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V. // Membranes. 2019. V. 9. P. 38.
- Liu G., Wei W., Jin W. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2014. V. 2. P. 546–560.
- Rozicka A., Niemistö J., Keiski R.L., Kujawski W. // J. Membrane Science. 2014. V. 453. P. 108–118.
- Rom A., Friedl A. // Separation and Purification Technology. 2016. V. 170. P. 40–48.
- Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Li G., Kujawski W. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 234. P. 116092.
- Борисов И.Л., Ушаков Н.В., Волков В.В., Финкельштейн Е.Ш. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 578–583.
- Bennett M., Brisdon B.J., England R., Field R.W. // J. Membrane Science. 1997. V. 137. № 1–2. P. 63–88.
- Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л. // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 11. С. 1488–1496.
- Borisov I., Podtynnikov I., Grushevenko E., Scharova O., Anokhina T., Makaev S., Volkov A., Volkov V. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1213.
- Penkova A.V., Acquah S.F., Sokolova M.P., Dmitrenko M.E., Toikka A.M. Polyvinyl alcohol membranes modified by low-hydroxylated fullerene C60 (OH) 12 // J. Membr. Sci. 2015. V. 491. P. 22–27.
- Polotskaya G.A., Pulyalina A.Y., Rostovtseva V.A., Toikka A.M., Saprykina N.N., Vinogradova L.V. // Polymer International. 2016. V. 65. P. 407–414.
- Jia Z., Wu G. Metal-organic frameworks based mixed matrix membranes for pervaporation, Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 235. P. 151–159.
- Liu G., Chernikova V., Liu Y., Zhang K., Belmabkhout Y., Shekha O., Zhang C., Yi S., Eddaoudi M., Koros W.J. // Nature Materials. 2018. V. 17. P. 283–289.
- Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменная Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106.
- Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A. // J. Chemical Technology & Biotechnology. 2020. V. 9. № 1. P. 40–51.
- Fadeev A.G., Meagher M.M., Kelley S.S., Volkov V.V. // J. Membrane Science. 2000. V. 173. P. 133–144.
- Qureshi N., Blaschek H.P. // Biotechnology Progress. 1999. V. 15. P. 594–602.
- Rokhmanka T.N., Grushevenko E.A., Arapova O.V., Bondarenko G.N., Golubev G.S., Borisov I.L., Volkov A.V. // Applied Sciences. 2023. V. 13. № 6. P. 3827.
- Knozowska K., Kujawska A., Kujawa J., Kujawski W., Bryjak M., Chrzanowska E., Kujawski J.K. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 188. P. 512–522.
- Yakovlev A.V., Shalygin M.G., Matson S.M., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V. // J. Membr. Sci. 2013. V. 434. P. 99–105.
- Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Тепляков В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 22. № 4. С. 294–304.
- Chu Z., Seeger S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 2784–2798.
- Tuteja A., Choi W., Ma M., Mabry J.M., Mazzella S.A., Rutledge G.C., McKinley G.H., Cohen R.E. // Science. 2007. V. 308. P. 1618–1622.
- Lu X., Peng Y., Ge L., Lin R., Zhu Z., Liu S. // J. Membr. Sci. 2016. V. 505. P. 61–69.
- Zheng R., Chen Y., Wang J., Song J., Li X.-M., He T. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 197–205.
- Zhu H., Li X., Pan Y., Liu G., Wu H., Jiang M., Jin W. Fluorinated PDMS Membrane with Anti-biofouling Property for in-situ Biobutanol Recovery from Fermenta-

- tion-Pervaporation Coupled Process // J. Membr. Sci. 2020. V. 609. P. 118225.
38. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V. // Materials Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100598.
39. Darvishmanesh S., Degrève J., Van der Bruggen B. // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. № 17. P. 3914.
40. Юшкин А.А., Анохина Т.С., Баженов С.Д., Борисов И.Л., Будд Р.М., Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 6. С. 434–439.
41. Kang N., Du Z., Li H., Zhang C. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 124. P. 4915–4919.
42. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. // J. polymer science part B: Polymer physics. 1987. V. 25. № 6. P. 1263–1298.

## Trifluoroethylacrylate-Substituted Polymethylsiloxane—Promising Membrane Material for Separating an ABE Fermentation Mixture

E. A. Grushevenko<sup>1,\*</sup>, T. N. Rokhmanka<sup>1</sup>, A. V. Balyinin<sup>1</sup>, G. S. Golubev<sup>1</sup>, and I. L. Borisov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky prospect, 29, Moscow, Russia

\*e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

This work is aimed at obtaining a membrane material that is resistant to the formation of a precipitate on the surface upon contact with an ABE fermentation mixture and has a good separating ability during the pervaporation isolation of *n*-butanol from a water–alcohol mixture. In this regard, in this work, for the first time, the creation of pervaporation membranes based on polymethyltrifluoroethylacrylatesiloxane (F3-Acr), as well as a copolymer of polydecylmethylsiloxane and polymethyltrifluoroethylacrylatesiloxane (C10-F3-Acr) is proposed. In comparison with polydecylmethylsiloxane (C10), the structure and sorption properties of the developed membrane materials for *n*-butanol, ethanol and acetone were studied. It should be noted that the highest sorption of *n*-butanol is characteristic of C10-F3-Acr (0.46 g/g). Changes in surface properties were assessed by the contact angle and elemental composition of the surface before and after exposure for 1 month in a fermentation medium. The transport and separating properties of the synthesized membrane materials were studied in the vacuum pervaporation mode during the separation of a model ABE fermentation mixture. It was shown that the introduction of a fluorine-containing substituent into the side chain of polysiloxane made it possible to increase the hydrophilicity of the polymer: the water flow for F3-Acr was  $0.7 \times 10^{-6} \text{ kg m m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , which is almost 3 times higher than for C10. It is worth noting the positive effect of the combination of C10 and F3-Acr groups in polysiloxane. Thus, with an increase in the total flow by 60% compared to the C10 membrane, the values of the separation factor for *n*-butanol, acetone, and ethanol were 40.5, 32.7, and 4.3 and increased by 6, 15, and 12%, respectively, compared to the C10 membrane. For the C10-F3-Acr membrane, the pervaporation separation index for *n*-butanol, acetone, and ethanol was 136, 109, and 11. Therefore, this membrane is twice as efficient as C10. Taking into account the absence of detectable contamination of the surface of the membrane material with fermentation products, one can note the high potential of the C10-F3-Acr membrane for the task of isolating alcohols from the ABE fermentation mixture.

**Keywords:** polydecylmethylsiloxane, polymethyltrifluoroacrylatesiloxane, ABE-fermentation mixture, pervaporation, fouling