

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U000143

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 10-01-2025

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бубела Галина Сергіївна

2. Halyna Bubela

Кваліфікація: д.філософ, 102

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-1487-6375

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту: 09-02-2024

Спеціальність за освітою: 102 Хімія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

### **III. Відомості про організацію, де відбувся захист**

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** PhD 3737

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Кієво-Могилянська академія"

**Код за ЄДРПОУ:** 16459396

**Місцезнаходження:** вул. Г. Сковороди, буд. 2, Київ, 04070, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### **IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Кієво-Могилянська академія"

**Код за ЄДРПОУ:** 16459396

**Місцезнаходження:** вул. Г. Сковороди, буд. 2, Київ, 04070, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 31, 31.25.15.05, 61.13.19, 31.01, 31.01.05

**Тема дисертації:**

1. Функціоналізація полівініліденфлуоридних мембран
2. Functionalization of polyvinylidene fluoride membranes

**Реферат:**

1. Бубела Г.С. Функціоналізація полівініліденфлуоридних мембран. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю «102 – Хімія» (галузь знань – «10 – Природничі науки»). Національний університет «Кієво-Могилянська академія», Міністерство освіти і науки України, Київ, 2023. Дисертаційна робота присвячена розробленню методів модифікування поверхні полівініліденфлуоридних (ПВДФ) мембран з метою надання їм бажаних характеристик, а саме: посиленої стійкості до забруднення і фотокаталічних властивостей; а також дослідженню їх поверхневих, морфологічних і транспортних параметрів. Окрім того, досліджено можливості застосування модифікованих ПВДФ мембран для процесів видалення надлишкового заліза ( $Fe^{2+}$ ) з води, фракціонування білків і розкладання барвників (на прикладі родаміну Б і родаміну Ж). Для надання комерційним ПВДФ мембранам магніто-активних властивостей запропоновано простий метод модифікування із використанням дешевих і неагресивних реагентів: наночастинок магнетиту ( $Fe_3O_4$ ), а також поліетиленіміну, як полімерного лінкери між поверхнею мембрани і  $Fe_3O_4$ . Завдяки здатності наночастинок  $Fe_3O_4$  до руху за наявності зовнішнього

магнітного поля та додаткової турбулізації у примембранному дифузійному шарі, модифіковані полівініліденфлуоридні мембрани характеризувались кращими транспортними характеристиками (45 л·м<sup>-2</sup>·год<sup>-1</sup>·бар<sup>-1</sup> для комерційної ПВДФ мембрани і 72 л·м<sup>-2</sup>·год<sup>-1</sup>·бар<sup>-1</sup> для модифікованої ПВДФ мембрани) і посиленою стійкістю до забруднення. До того ж магнітоактивні комерційні ПВДФ мембрани було успішно застосовано до процесу розділення і фракціонування білків (коефіцієнт затримування лізоциму 5,3 % при рН 12,0). Додатково, розроблений метод було застосовано для модифікування поверхні формованих ПВДФ мембран з об'ємним модифікуванням (до полімерної матриці мембрани було додано Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Структуру та морфологію досліджуваних мембран було охарактеризовано із використанням різноманітних методів (ІЧ спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, атомної силової спектроскопії тощо), що підтвердило, що наночастинки магнетиту були успішно інтегровані в матрицю мембрани і на її поверхню. Встановлено, що модифікування поверхні привело до гідрофілізації поверхні мембрани (контактний кут змочування для ПВДФ мембрани 106,1° ± 3, тоді як для модифікованої ПВДФ мембрани 74,8° ± 2). Досліджувані ПВДФ мембрани було застосовано для очищення води від надлишку феруму (Fe<sup>2+</sup>) у процесі ультрафільтрації із використанням поліакрилової кислоти, як сполуки здатної до зв'язування Fe<sup>2+</sup> у поліелектролітний комплекс. Використання модифікованих ПВДФ мембран дозволяє видалити (Fe<sup>2+</sup>) до концентрації 0,08 мг·л<sup>-1</sup>, що відповідає стандартам Всесвітньої організації охорони здоров'я (0,3 мг·л<sup>-1</sup>) і Регламенту Європейського Союзу (0,2 мг·л<sup>-1</sup>). Полівініліденфлуоридні мембрани із фотокаталітичними властивостями було одержано завдяки модифікуванню поверхні із використанням графітового нітриду вуглецю (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), а також його похідних, легованих залізом. Фотокаталізатори було отримано методом термічного піролізу меламіну, а у випадку каталізаторів легованих залізом: термічного піролізу меламіну із відповідною сіллю (ферум (III) хлорид гексагідрат). Для підтвердження синтезу g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> і його похідних було використано трансмісійну електронну спектроскопію, ІЧ спектроскопію, рентгеноструктурний аналіз тощо. Подальше модифікування поверхні комерційної ПВДФ мембрани із відсікальною здатністю 150 кДа здійснювали після активування поверхні мембрани карбонатним буфером, унаслідок його відбувалось дегідрогалогенування і утворення подвійних зв'язків на поверхні мембрани. Окрім того, для ефективної адсорбції фотокаталізаторів на поверхні було застосовано метод фізичного модифікування поверхні полівініліденфлуоридної мембрани полідопаміном. Досліджено адсорбцію родаміну Б та родаміну Ж на модифікованих мембранах та їх подальше розкладання на поверхні фотокаталітичної ПВДФ мембрани під опроміненням видимим світлом. Коефіцієнти затримування родаміну Б і родаміну Ж становили 96 і 94% відповідно. Розкладання барвників становило близько 80% і 85% для родаміну Б і родаміну Ж відповідно для концентрації барвників від 5 до 50 мг·л<sup>-1</sup>. Мембрани ПВДФ-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> характеризуються високою стабільністю та придатністю до повторного використання в процесі ультрафільтрації барвників у проточному режимі. Втрата мембранної активності після 5 циклів ультрафільтрації (загальна тривалість 10 год) становила приблизно 15%. Ключові слова: мембрани, модифікування поверхні полімерних мембран, полівініліденфлуоридні мембрани, наночастинки магнетиту, магнітоактивні мембрани, графітовий нітрид вуглецю, фотокаталіз, ультрафільтрація, концентраційна поляризація, фракціонування білків, очищення води від барвників, посилена ультрафільтрація, очищення води, очищення водних розчинів.

2. Bubela H. Functionalization of polyvinylidene fluoride membranes. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript. Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 – Chemistry (10 – Natural sciences). National University of “Kyiv-Mohyla Academy”, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023. The thesis is devoted to the development of methods of surface modification of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes in order to provide them the desired characteristics, namely: enhanced antifouling and photocatalytic properties; as well as the study of surface, morphological and transport parameters. In addition, the possible usage of modified PVDF membranes was investigated for water purification from excess of iron (Fe<sup>2+</sup>) from water, fractionation of proteins and decomposition of dyes (rhodamine B and rhodamine 6G). To provide magnetic properties to commercial PVDF membranes, a simple modification method with cheap and non-aggressive reagents (nanoparticles of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and polyethyleneimine as a polymer linker between the surface of

the membrane and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) was proposed. Owing to the ability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles to move in the presence of a magnetic field, and therefore to additional turbulence in the membrane diffusion layer, the modified polyvinylidene fluoride membranes were characterized by better transport characteristics (45 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> for the commercial PVDF membrane and 72 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> for a modified PVDF membrane) and enhanced antifouling properties. In addition, magnetically active commercial PVDF membranes were applied in the process of separation and fractionation of proteins (rejection of lysozyme was only 5.3% at pH 12.0). Furthermore, the developed method was applied to the surface modification of self-formed PVDF membranes with additional bulk modification (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was added to the polymer matrix of the membrane). The structure and morphology of the investigated membranes were characterized using various methods (IR spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic force spectroscopy, etc.), which confirmed that magnetite nanoparticles were successfully integrated into the membrane matrix and onto its surface. It was established that the surface modification led to the hydrophilization of the membrane surface (the contact angle for the PVDF membrane is 106.1° ± 3, while for the modified PVDF membrane is 74.8° ± 2). The studied PVDF membranes were used for water purification from iron (Fe<sup>2+</sup>) excess using the ultrafiltration process with polyacrylic acid as a compound capable of binding iron (Fe<sup>2+</sup>) into a polyelectrolyte complex. The application of modified PVDF membranes allows the removal of the Fe<sup>2+</sup> up to a concentration of 0.08 mg·l<sup>-1</sup>, which meets the standards of the World Health Organization (0.3 mg·l<sup>-1</sup>) and the European Union Regulation (0.2 mg·l<sup>-1</sup>). Polyvinylidene fluoride membranes with photocatalytic properties were developed owing to the surface modification method with graphite carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), as well as its derivatives doped with iron. Photocatalysts were obtained via thermal pyrolysis of melamine, and in the case of catalysts doped with iron: thermal pyrolysis of melamine with the appropriate metal salt (ferric (III) chloride hexahydrate). To confirm the synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its derivatives, transmission electron spectroscopy, IR spectroscopy, and X-ray structural analysis were used. Subsequent modification of the surface of a commercial PVDF membrane with a cut-off of 150 kDa was carried out after activation of the membrane surface with a carbonate buffer, which resulted in dehydrohalogenation and the formation of double bonds on the membrane surface. In addition, physical modification of the polyvinylidene fluoride membrane surface with polydopamine was performed for effective adsorption of the photocatalyst. Adsorption of Rhodamine B and Rhodamine 6G on modified membranes and their subsequent decomposition using photocatalytic PVDF membranes under visible light irradiation were investigated. The retention coefficients of Rhodamine B and Rhodamine 6G were 96 and 94%, respectively. For dye concentrations from 5 to 50 mg·l<sup>-1</sup> decomposition of dyes was about 80% and 85% for Rhodamine B and Rhodamine 6G, respectively. PVDF-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> membranes are characterized by high stability and reusability in the process of ultrafiltration of dyes in cross-flow mode. The loss of membrane activity after 5 cycles of ultrafiltration (total duration 50 h) was approximately 15%. Key words: membranes, surface modification of polymer membranes; polyvinylidene fluoride membranes, magnetite nanoparticles, magnetoactive membranes, graphitic carbon nitrides, photocatalysis, ultrafiltration, concentration polarization, protein fractionation, water purification from dyes, enhanced ultrafiltration, water purification, purification of aqueous solutions.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Не застосовується

**Підсумки дослідження:** Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

**Публікації:**

- Bubela, H.; Konovalova, V.; Kujawa, J.; Kolesnyk, I.; Burban, A.; Kujawski, W. Enhancing of transport parameters and antifouling properties of PVDF membranes modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in the process of proteins fractionation. Sep. Purif. Technol. 2023, 325, 124573.
- Bubela, H.; Konovalova, V.; Kolesnyk, I.; Burban, A. Модифікування поверхні полівініліденфлуоридних мембран поліетиленіміном. Him. Fiz. ta Technol. Poverkhni. 2022, 13, 94-104. [in Ukrainian].
- Kolesnyk, I.; Kujawa, J.; Bubela, H.; Konovalova, V.; Burban, A.; Cyganiuk, A.; Kujawski, W. Photocatalytic properties of PVDF membranes modified with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the process of Rhodamines decomposition. Sep. Purif. Technol. 2020, 250, 117231.

**Наукова (науково-технічна) продукція:**

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Впровадження не планується

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Коновалова Вікторія Валеріївна
2. Viktoriya Konovalova

**Кваліфікація:** к. т. н., доцент, 05.17.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Кієво-Могилянська академія"

**Код за ЄДРПОУ:** 16459396

**Місцезнаходження:** вул. Г. Сковороди, буд. 2, Київ, 04070, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Мельник Людмила Олексіївна
2. Liudmyla Melnyk

**Кваліфікація:** д. х. н., старший науковий співробітник, 21.06.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-8993-5923

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05417348

**Місцезнаходження:** бульвар Академіка Вернадського, буд. 42, Київ, 03142, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Рождественська Людмила Михайлівна

2. Lyudmila Rozhdestvenska

**Кваліфікація:** к. х. н., старший науковий співробітник, 02.00.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05417383

**Місцезнаходження:** проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Донцова Тетяна Анатоліївна

2. Tetiana Dontsova

**Кваліфікація:** д. т. н., доц., 05.17.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-8189-8665

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

**Код за ЄДРПОУ:** 02070921

**Місцезнаходження:** проспект Берестейський, буд. 37, Київ, 03056, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

## Рецензенти

### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вакулюк Поліна Василівна
2. Polina Vakuliuk

**Кваліфікація:** д. т. н., професор, 05.17.06

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-7828-1349

### Додаткова інформація:

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Киево-Могилянська академія"

**Код за ЄДРПОУ:** 16459396

**Місцезнаходження:** вул. Г. Сковороди, буд. 2, Київ, 04070, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

## VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Голуб Олександр Андрійович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Голуб Олександр Андрійович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

Басенко Олена Едуардівна

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна