

무기염을 이용한 다공성 PVDF 고분자막의 친수화를 통한 초저압용 나노여과막 제조 연구

박찬중·조은혜·임지원·정성일[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 화학공학과
(2014년 2월 6일 접수, 2014년 2월 27일 수정, 2014년 2월 27일 채택)

Studies on the Preparation of Nanofiltration Membrane for Ultra-low Pressure Application through Hydrophilization of Porous PVDF Membrane Using Inorganic Salts

Chan Jong Park, Eun Hye Cho, Ji Won Rhim, and Seong Ihl Cheong[†]

College of Life Science & Nano Technology, Department of Chemical Engineering,
Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

(Received February 6, 2014, Revised February 27, 2014, Accepted February 27, 2014)

요약: 초저압용 나노여과 증공사 복합막을 제조하기 위하여 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 소수성 증공사막 표면에 무기염인 $K_2Cr_2O_7$ 와 $KMnO_4$ 수용액으로 친수화 처리를 하였으며, 처리된 막 표면 위에 piperazine (PIP)과 trimesoyl chloride (TMC)로 계면 중합하여 복합막을 제조하였다. NaCl, $CaSO_4$, $MgCl_2$ 100 ppm 용액 및 300 ppm의 NaCl과 $CaSO_4$ 혼합용액을 이용하여 코팅물질의 농도, 코팅시간 및 건조시간에 따른 복합막의 투과특성을 알아보았다. 실험 결과 친수화 물질로는 $K_2Cr_2O_7$ 을 사용하였을 때 더 높은 배제율을 보였으며, 친수화 시간이 길어질수록 투과도는 향상되고 배제율은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 촉매인 triethyl amine (TEA)과 sodium lauryl sulfate (SLS)의 농도가 높을수록 투과도는 감소하고, 염 제거율은 증가하였다. 최적 조건으로는 $K_2Cr_2O_7$ 으로 10분 동안 친수화 시킨 PVDF 증공사막 위에 PIP 2 wt% 용액(PIP 함량 대비 Triethyl amine (TEA) 7 wt%, SLS 20 wt% 혼합용액)과 TMC 0.1 wt%를 이용하여 계면중합한 것으로 공급액 NaCl 100 ppm에 대해서는 투과도 40 LMH, 제거율 50%이었고, $CaSO_4$ 100 ppm에 대해서는 투과도 48 LMH, 제거율 55%를 나타내었다.

Abstract: To prepare the hollow fiber nanofiltration composite membranes, the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane was hydrophilized with $K_2Cr_2O_7$ and $KMnO_4$ aqueous solutions. And then the composite membrane was synthesized on that membrane surfaces using interfacial polymerization with piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC). The resulting membranes were characterized in terms of the rejection and flux for NaCl, $CaSO_4$, $MgCl_2$ 100 ppm solution and 300 ppm of NaCl and $CaSO_4$ mixed solution by varying the coating time, drying time, and the concentration of the coating materials. As a result, the higher rejections were shown for $K_2Cr_2O_7$ solution as a hydrophilization material, and the flux was enhanced while the rejection reduced as the hydrophilization time is longer. Also, the rejection increased and the flux reduced as the concentrations of triethyl amine (TEA) and sodium lauryl sulfate (SLS) were higher. Typically, the rejection 50% and flux 40 LMH for NaCl 100 ppm solution, and the rejection 55% and flux 48 LMH for $CaSO_4$ 100 ppm solution were obtained for the PVDF hollow fiber composite membrane prepared with the conditions of PIP 2 wt% (Triethyl amine (TEA) 7 wt%, SLS 20 wt% mixed solution against PIP concentration) and TMC 0.1 wt%.

Keywords: inorganic salts, interfacial polymerization, hydrophilization

1. 서론

분리막 기술은 그 원리와 공정이 간단하며 상변화를

수반하지 않아 에너지 소모가 적기 때문에 경제적이고 효율적으로 기존의 여러 분리방식을 대체할 수 있는 방법이다[1]. 현재까지 개발된 고분자막은 내화학성 및 내구성의 문제점을 가지고 있어 추가적인 많은 연구가 요

[†]교신저자(e-mail: suho@hnu.kr)

구되어 지고 있으며, 최근에는 공중합체, 고분자 블렌드, 이온·극성기·친수성기의 도입 등 막의 화학적 구조를 변화시키는 연구가 다양하게 수행되고 있다[2].

복합막을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있는데, 대표적으로 다공성 지지체 표면 위에 두 단량체들이 박막을 형성하는 계면중합법이 있다[3]. 계면중합법은 오래된 방법이기도 하나 1960년대 Morgan[4]의 연구를 바탕으로 최근에 많은 관심을 끌고 있다. 이 방식은 두 종류의 섞이지 않는 용매의 계면에서 반응을 일으켜 중합체를 형성하는 것으로 두 액상 간의 가역반응이므로 평형 축중합에서와 같이 반응기 사이의 등량성이 중요하지 않고[5], 열에 민감한 중합체의 분자량이 고온의 용융중합으로 얻어지는 중합체의 경우보다 크다[6,7]. 반응에 사용되는 용매 중 하나는 물이며, 전형적으로 다른 첨가물과 함께 루이스 염기를 포함하고 있다. 이 수용액 상에는 축중합 시에 발생하는 염산을 중화하기 위해 알칼리를 첨가하며, 그렇지 않은 경우에는 염산이 반응하지 않고 남아 있는 루이스 염기와 함께 염을 생성하여 생성 속도를 저하시키게 된다[6]. 유기상은 일반적인 유기용매인 벤젠, 톨루엔, 헥산에 acyl chloride와 같은 루이스 산으로 구성되어 있다. Morgan[7] 등은 두 개의 아미노기를 가진 diamine과 aliphatic chloride들의 반응시간이 짧라 계면중합법을 이용하기에 적절하다고 하였고, Mikos와 Kiparissides[8]는 수용성 methylmethacrylate (MMA)의 계면중합으로 얇은 고분자막을 형성하는데 필요한 시간이 2.5초도 채 걸리지 않는다고 보고하였다. 또한, 계면중합은 소수성 막에서는 아미드 결합을 잘 형성하지 못하므로 친수성의 막을 사용하거나 추가적인 친수화 처리가 필요하다고 하였다.

소수성 막의 친수화 처리방법으로는 플라즈마처리, 전자빔 조사, 친수성물질 코팅, 친수성 고분자의 흡착 등 여러 가지 방법이 있다. McCarthy[9] 등은 poly(vinyl alcohol) (PVA)을 소수성 표면인 FEP, poly(ethylene terephthalate), poly(4-methyl-1-pentene) 및 4개의 실리콘 소재 표면에 흡착을 하였는데 코팅 후 접촉각은 40~68°, 코팅두께는 10~50 Å 정도라고 보고하고 있다. 또한, Akashi[10] 등은 친수성 고분자인 PVA와 소수성 고분자인 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 Quartz crystal microbalance (CM)의 전극 위에 교대로 흡착시킨 후 CM 분석과 접촉각 측정을 통하여 layer-by-layer의 다층 흡착을 확인하였고, 이때 PVA는 Solvophobic 효과를 이용하여 흡착을 가속화하였다. 이

와 같이 교대로 흡착된 표면의 접촉각은 PVA가 흡착되었을 경우 약 45° 그리고 PMMA가 흡착되었을 경우 약 60°의 결과를 나타내었다. Badiger[11] 등은 다공성 정밀여과막 Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)에 0.5~20%의 농도로 제조된 PVA 용액을 0.2 bar의 압력 하에서 투과시켜 흡착을 유도하였다. 이후 PVA가 흡착된 막을 순수투과실험, X-rayphotoelectron spectroscopy (XPS) 및 접촉각 측정 등을 통해 분석하였다. PVA가 흡착된 막의 순수투과도는 PVA 농도에 따라 약 3.5~4배의 투과도 향상을 보였다. Yang[12] 등은 PVA와 가교제인 glutaraldehyde (GA)가 용해되어 있는 용액에 dip-coating법을 이용하여 polypropylene (PP) 부직포 여과막의 표면을 친수화 하고자 하였다. PVA로 친수화된 PP막을 XPS, FT-IR 등을 이용하여 특성 분석 하였으며, bovine serum albumin (BSA)을 이용하여 실험한 결과 50% 이상의 파울링 개선 효과를 나타내었다. 또한 Feng[13] 등은 다공성 PP막 표면의 친수화를 위하여 polyethyleneimine (PEI)을 사용하여 실험하였다. 플라즈마 처리 한 PP막을 PEI 용액에 담근 뒤 p-xylene chloride 용액에 침적시켜 가교를 실시하였다. 친수화된 PP막은 단백질 BSA와 lysozyme 등을 이용하여 파울링 감소 실험을 수행한 결과 현저히 개선된 결과를 얻을 수 있었다. Choi[14] 등은 소수성 PVDF 고분자 막 표면에 전자빔을 조사하여 친수화를 시도하였다. 제조된 막은 FT-IR, EDS, DSC 등을 이용하여 분석하였으며, 전자빔의 선량이 높을수록 투과도가 증가하는 경향을 나타내었다.

본 연구에서는 무기염용액인 KMnO_4 과 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 이용하여 PVDF 중공사막을 친수화 하였다. 친수화 된 중공사막 표면에 PIP과 TMC로 계면중합 하여 복합막을 제조하였으며, 제조된 복합막을 이용하여 NaCl, CaSO_4 , MgCl_2 100 ppm 용액 및 300 ppm의 NaCl과 CaSO_4 혼합용액을 이용한 투과특성 평가 실험을 통해 코팅물질의 농도, 코팅시간, 건조시간, 가교제의 농도 등에 따른 투과도와 염 제거율 변화를 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

지지체로 사용된 다공성의 polyvinylidene fluoride (PVDF) 중공사막은 (주)우리텍으로부터 지원받았으며, 친수화 물질로서 사용된 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 과 KMnO_4 은 Junsei

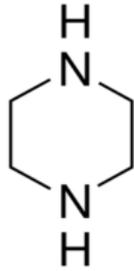


Fig. 1. Chemical structure of Piperazine.

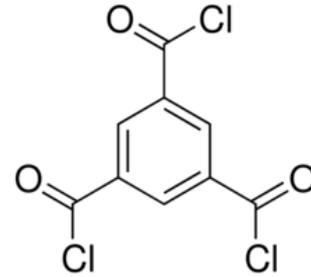
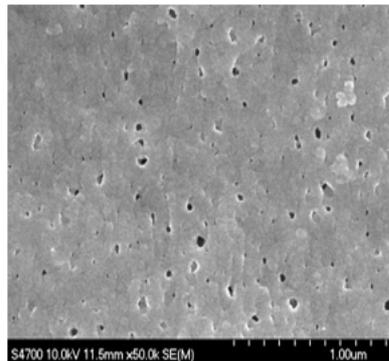
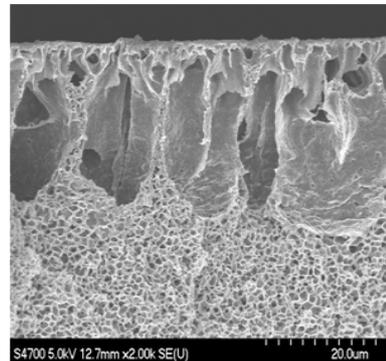


Fig. 2. Chemical structure of Trimesoyl chloride.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of PVDF hollow fiber membranes. (a) surface; (b) cross-section.

chemical, Japan)으로부터 구입하였다. 계면중합에 사용된 piperazine (PIP)과 trimesoyl chloride (TMC), PIP 혼합용액 제조에 사용된 첨가물질 triethyl amine (TEA)과 sodium lauryl sulfate (SLS), 투과용액 제조에 필요한 NaCl, CaSO₄, MgCl₂ 모두 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA로부터 구매하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 초순수는 YOUNGLIN INSTRUMENT의 AquaMAX™로 제조하였다.

Fig. 3은 본 연구에 사용된 PVDF 중공사막의 SEM 사진 측정 결과를 나타낸 것이다. 표면 사진을 통해 막 표면이 다공성으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, 단면 사진을 통해 바깥쪽 표면은 펑거형태의 구조로 형성되어 있고, 안쪽표면은 스펀지 형태로 형성되어 있는 복합구조임을 관찰할 수 있다.

2.2. 막 제조

본 연구에서는 계면중합법을 이용하여 복합막을 제조하였으며, 제조방법은 다음과 같다. 소수성의 PVDF 중공사막 표면의 친수화를 위해 KMnO₄ 1 wt% 용액에 30분 동안 침적시킨 뒤 증류수로 세척하여 60°C 진공

오븐에서 10분 동안 건조하였다. 완전히 건조된 중공사막을 PIP 2 wt% 수용액에 담가 코팅하는데, 이때 사용된 PIP 수용액은 촉매인 TEA와 계면활성제인 SLS를 각각 7 wt%, 20 wt% (PIP 함량대비)를 첨가한 뒤 혼합하여 제조한다. 코팅된 막은 다시 TMC 0.1 wt% 용액에 담가 PIP과 TMC 사이에 계면중합 반응이 이루어지도록 한다. 제조된 복합막은 60~120°C 진공오븐에서 30분 동안 건조시킨다.

2.3. 투과성능평가

Fig. 4는 중공사 모듈로 SUS를 이용하여 모듈화 하였다. 투과성능평가를 위한 실험 장치는 공급수 저장소, 진공펌프, 압력계, 유출압력 조절계, 중공사 모듈장치로 구성되어 있으며, 모식도를 Fig. 5에 나타내었다. 유효 단면적은 32 cm²이며, 투과도 (L/m² · hr)와 제거율(%)은 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$Flux(LMH) = \frac{permeate(L)}{membrane\ area(M^2) \times time(H)} \quad (1)$$

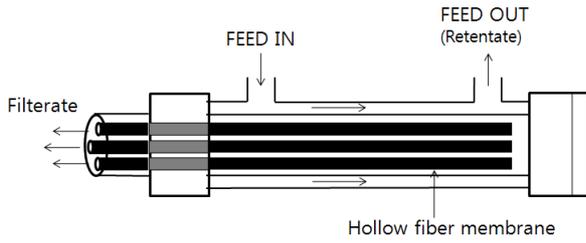


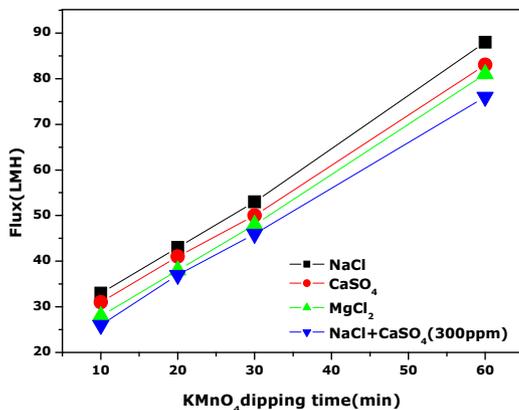
Fig. 4. The sectional view of hollow fiber membrane module used in this study.

$$Rejection(\%) = \frac{(1 - permeate\ concentration)}{(feed\ concentration)} \times 100 \quad (2)$$

투과도는 단위시간, 단위면적당 투과되는 무게를 나타내며, 제거율은 공급수와 생산수의 total dissolve solubility (TDS)의 측정을 통해 계산할 수 있었다. 공급수는 NaCl, CaSO₄, MgCl₂ 각각 100 ppm과 NaCl과 CaSO₄ 150 ppm씩 혼합하여 제조한 NaCl+CaSO₄ 300 ppm 수용액을 이용하였으며, 조작압력은 4 bar, 공급수의 유속은 3.2 L/min으로 고정하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 6은 친수화 시간의 영향을 알아보기 위해 소수성의 PVDF 중공사막을 KMnO₄ 1 wt% 용액에 10~60 분 동안 친수화한 후 계면중합 하여 제조한 복합막을 가지고 테스트한 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 친수화 시간이 증가함에 따라 투과도는 증가하고 염 제거율은 감소하는 결과를 나타내었다.



(a)

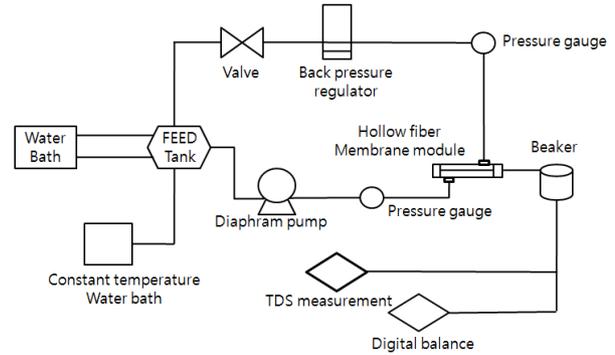
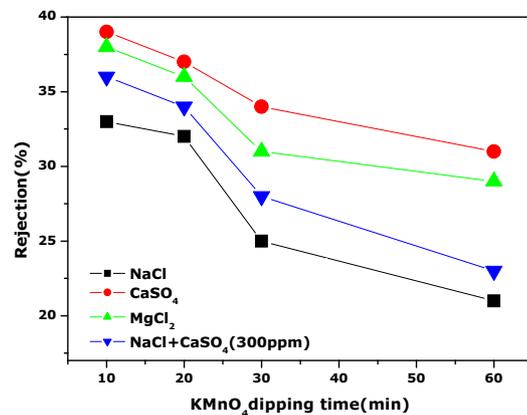


Fig. 5. Schematic diagram of water treatment system using PVDF hollow fiber membrane module.

복합막의 건조온도에 따른 영향을 알아보기 위해 수행한 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. 실험에 사용된 PVDF 중공사 복합막은 KMnO₄ 1 wt% 용액에 30분 동안 담가 막 표면을 친수화 시킨 뒤 계면중합 한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 계면중합 반응은 건조온도에 상당히 민감하다는 것을 확인할 수 있었다. 온도가 높아지면 염 제거율은 높아지고 투과도는 낮아지는 경향을 보였는데 이는 복합막 건조 시 높은 온도에서 기공들이 수축하는 compaction 현상에 의한 것으로 사료된다. 염 제거율은 2가 이온인 CaSO₄가 가장 높게 나타났으며, 예상한 결과와는 다르게 300 ppm 용액의 농도가 높아 100 ppm에 비해 투과도가 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 8은 KMnO₄ 1 wt% 용액에 30분 동안 친수화한 후 계면중합한 복합막의 건조시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 실험을 통해 건조시간이 투과도와 제거율에



(b)

Fig. 6. Effect of the dipping time in KMnO₄ 1 wt% solution on flux and rejection. (a) flux, (b) rejection.

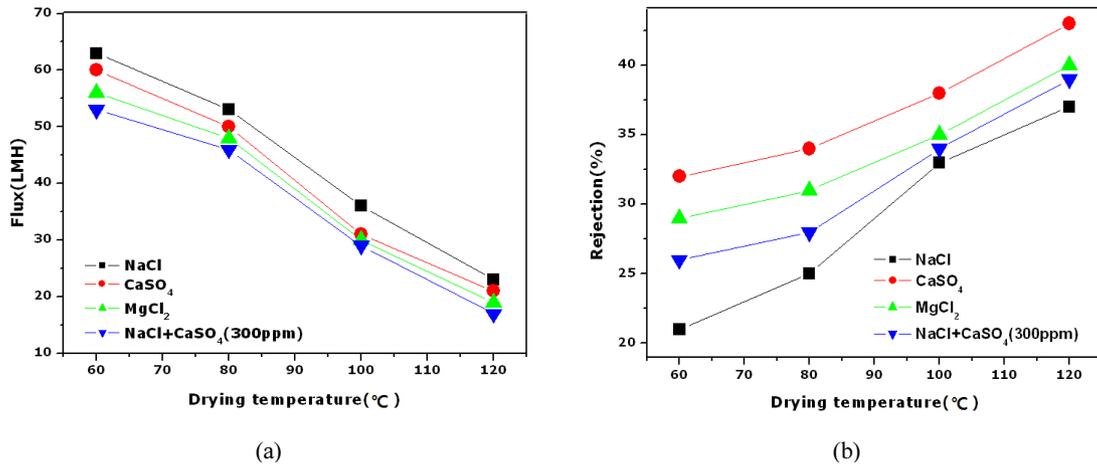


Fig. 7. Effect of the various drying temperatures on flux and rejection. (a) flux, (b) rejection.

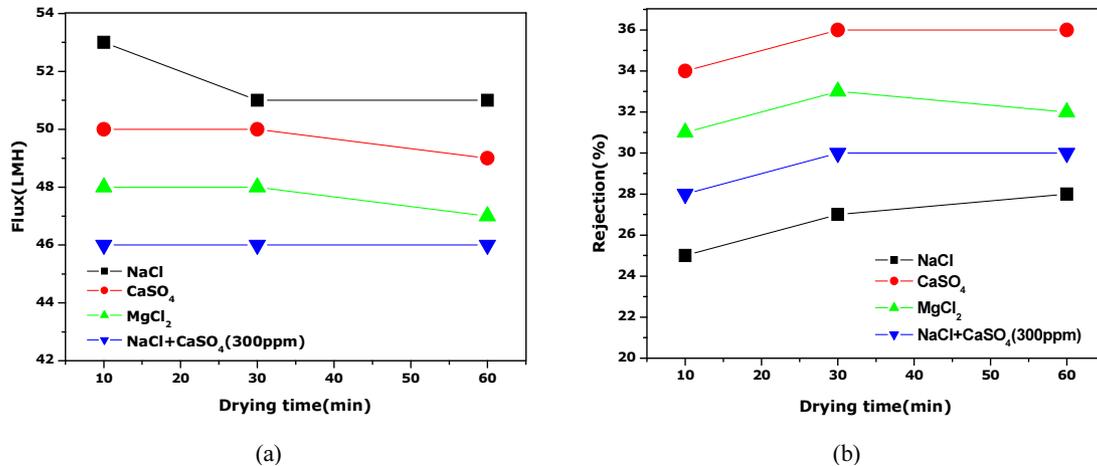


Fig. 8. Effect of the various drying times on flux and rejection. (a) flux, (b) rejection.

큰 영향을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있었으며, 건조시간이 길어질수록 제거율에 약간의 변화는 관찰되었지만 실제 공정에 적용하기 위해서는 투과도 30 LMH 이상, 제거율 30% 이상을 만족하는 건조시간 10분이 가장 적당할 것으로 판단되었다.

친수화 물질로서 K₂Cr₂O₇ 1 wt% 수용액을 이용하여 친수화한 뒤 계면중합하여 제조한 복합막을 가지고 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 앞서 KMnO₄로 친수화 하여 실험한 결과인 Fig. 6과 비교해 볼 때 투과도는 약간 감소하였지만 제거율이 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 K₂Cr₂O₇로 친수화 하였을 때 좀 더 효율적으로 계면중합 반응에 영향을 주는 것으로 판단되었다.

Fig. 10은 K₂Cr₂O₇로 친수화한 후 계면중합한 복합

막의 건조온도에 따른 영향을 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 7의 결과와 같이 건조온도가 증가할수록 투과도는 감소하고 제거율은 증가하는 경향을 확인할 수 있으며, 특히 건조온도 80°C일 때 공급액 NaCl 100 ppm에 대해 투과도는 40 LMH, 제거율은 50%의 값을 나타내었다.

건조시간 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 실험한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 8에서 KMnO₄로 친수화 한 뒤 실험을 수행한 결과와는 달리 투과도와 제거율 측면에서 건조시간에 따라 변화가 있음을 확인할 수 있었다. 건조시간이 증가함에 따라 제거율은 크게 변하지 않았지만 투과도 측면에서 상당히 감소한 것을 볼 수 있었다. 하지만 투과도와 제거율 모두를 고려하였을 때 가장 적합한 온도조건은 앞서 실험한 결과와 마찬가지로 10분이 적합하다고 사료되었다.

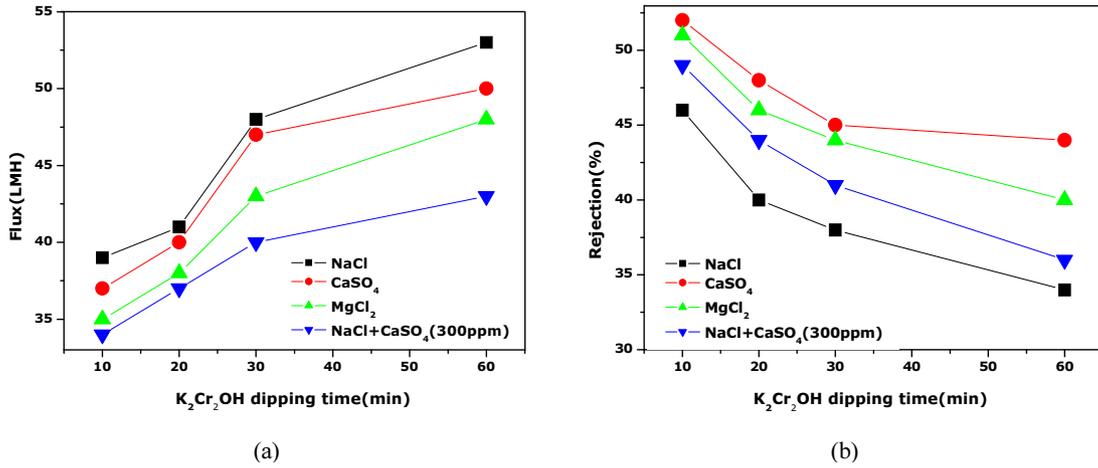


Fig. 9. Effect of the dipping time in $K_2Cr_2O_7$ 1 wt% solution on flux and rejection. (a) flux, (b) rejection.

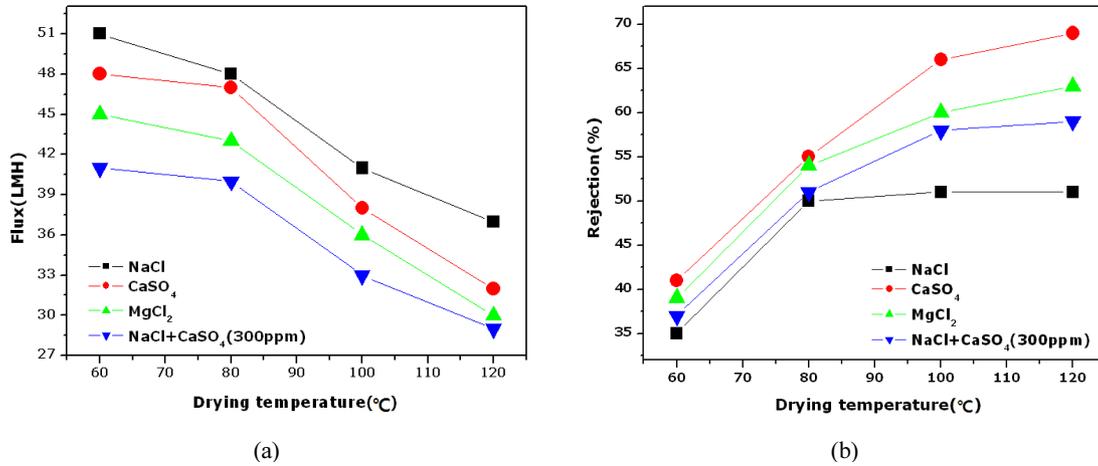


Fig. 10. Effect of the various drying temperatures on flux and rejection. (a) flux, (b) rejection.

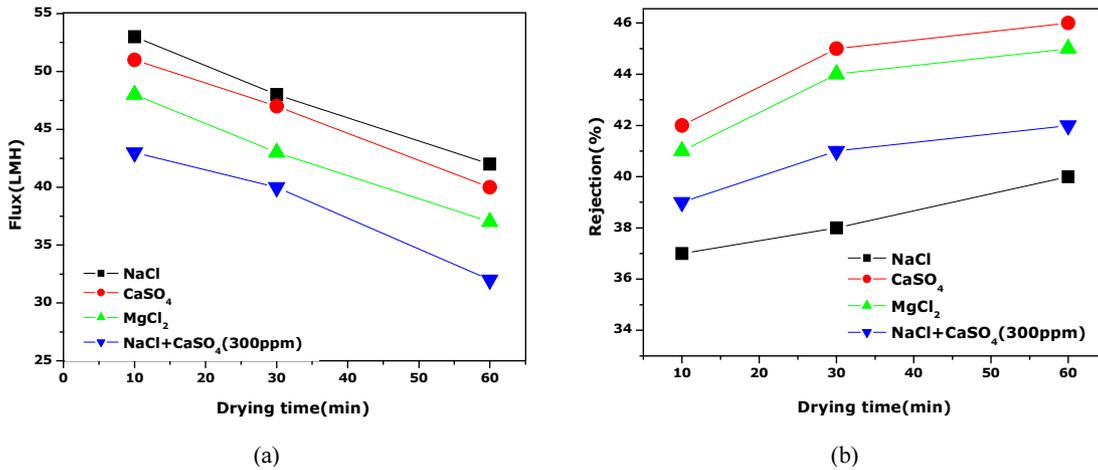


Fig. 11. Effect of the various drying times on flux and rejection. (a) flux, (b) rejection.

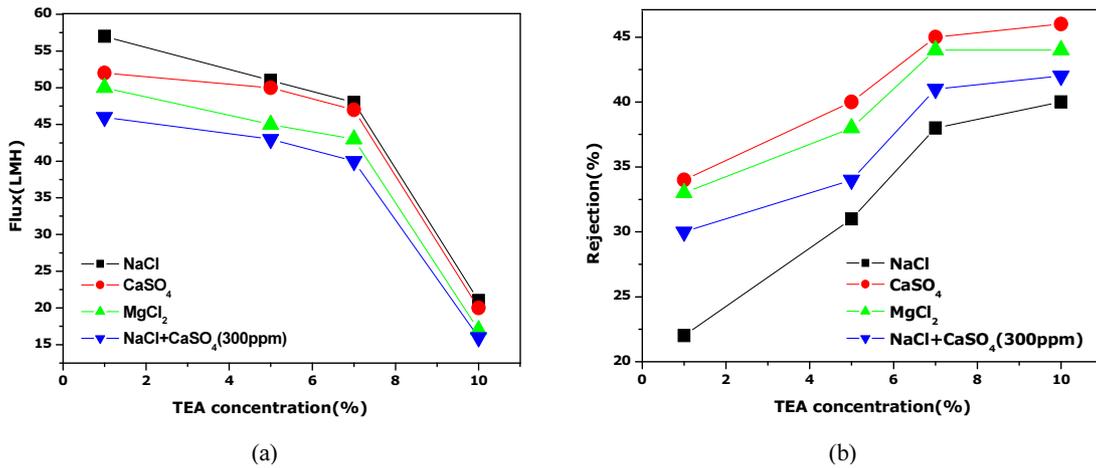


Fig. 12. Flux and rejection of hydrophilized PVDF membrane with K₂Cr₂O₇ according to varied contents of triethylamine. (a) flux, (b) rejection.

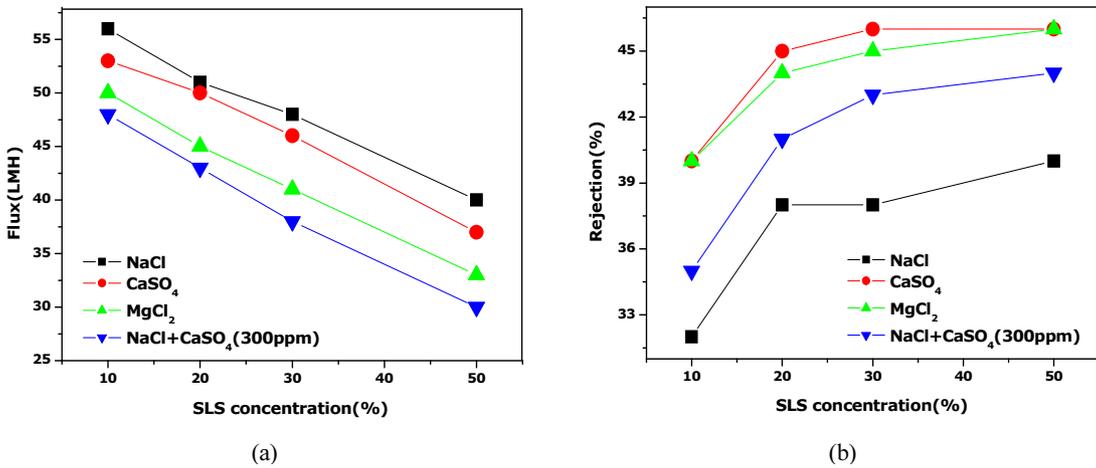


Fig. 13. Flux and rejection of hydrophilized PVDF membrane with K₂Cr₂O₇ according to varied contents of sodium lauryl sulfate. (a) flux, (b) rejection.

Figs. 12와 13은 계면중합 반응에 촉매역할을 하는 TEA와 SLS의 농도변화에 따른 투과도와 제거율을 나타낸 것이다. TEA와 SLS의 함량이 증가할수록 제거율은 증가하였고, 투과도는 감소하는 경향을 보였다. 그러나 TEA 함량이 7 wt% 보다 높은 경우 투과도가 급격히 떨어지기 때문에 TEA 함량은 7 wt%가 가장 적절하다고 사료되었으며, SLS는 함량이 20 wt% 일 때 가장 높은 제거율을 나타내었다.

Fig. 14는 계면중합의 코팅용액인 PIP의 농도 변화에 영향을 확인하기 위해 실험을 수행한 결과이다. 예상한 바와 같이 PIP의 농도가 높아질수록 코팅층의 두께가 두꺼워지기 때문에 제거율은 높아지나 투과도는 감소

하는 경향을 보여주고 있다.

4. 결 론

무기염용액인 KMnO₄과 K₂Cr₂O₇을 이용하여 소수성의 PVDF 중공사막을 친수화 하였으며, 친수화 된 중공사막 표면에 PIP와 TMC로 계면중합 하여 복합막을 제조하였다. 제조된 복합막은 NaCl, CaSO₄, MgCl₂ 100 ppm 용액 및 300 ppm의 NaCl과 CaSO₄ 혼합용액을 이용한 투과특성 평가 실험을 통해 코팅물질의 농도, 코팅시간, 건조시간, 가교제의 농도 등에 따른 투과도와 제거율 변화를 확인하였다.

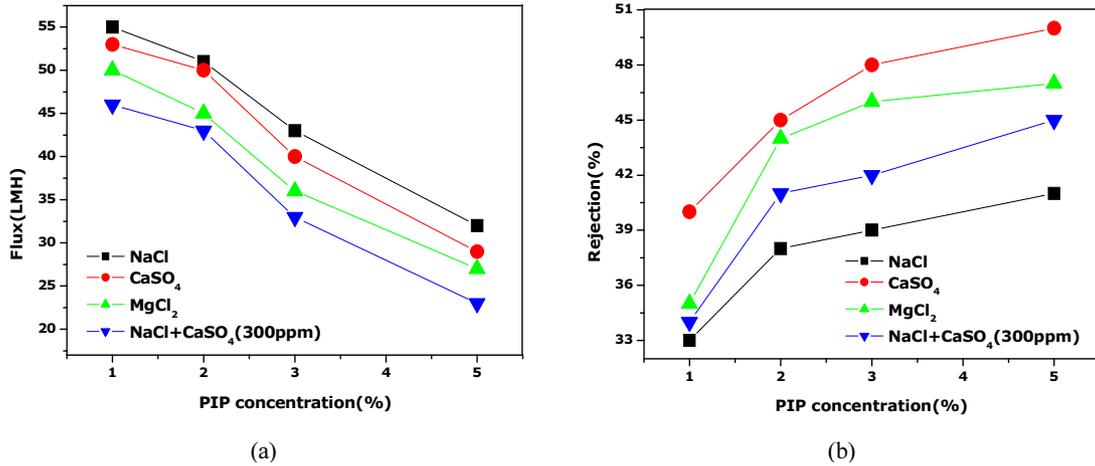


Fig. 14. Flux and rejection of hydrophilized PVDF membrane with $K_2Cr_2O_7$ according to varied contents of piperazine. (a) flux, (b) rejection.

소수성 PVDF 중공사막을 친수화 시키기 위해 무기염 용액을 사용하여 전처리 한 결과 $KMnO_4$ 보다 $K_2Cr_2O_7$ 를 사용하여 친수화 하였을 때 더 높은 제거율을 나타내었으며, 무기염 용액의 친수화 시간이 증가할수록 투과도는 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

계면중합을 통해 복합막을 제조할 때 건조온도에 따라 크게 영향을 받았는데 온도가 높아질수록 높은 온도에서 기공들이 수축하는 compaction 현상에 의해 제거율은 높아지고 투과도는 낮아지는 경향을 보였다. 또한, 계면중합반응에 촉매 역할을 하는 TEA와 SLS의 함량이 높을수록 제거율은 증가하고 투과도는 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 계면중합 최적 조건으로는 $K_2Cr_2O_7$ 으로 10분 동안 친수화 시킨 PVDF 중공사막 위에 PIP 2 wt% 코팅용액(PIP 함량 대비 Triethyl amine (TEA) 7 wt%, SLS 20 wt% 혼합용액)과 TMC 0.1 wt%를 이용하여 제조한 것으로 공급액 NaCl 100 ppm에 대해 투과도는 40LMH, 염 제거율 50%, CaSO₄ 100 ppm에 대해 투과도 48LMH, 염 제거율 55%를 나타내었다.

감 사

본 논문은 2013년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Myung Man Kim and Jong Won Park, "A Study

on Reverse Osmosis Composite Membrane with polysulfone supporting membrane", *Membrane Journal*, **4(1)**, 38 (1994).

2. R. L. Riley and H. K. Lonsdale, "Preparation of ultrathin reverse osmosis membranes and the attainment of theoretical salt rejection", *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2143 (1967).
3. Tong C. Hsu and Michael Malone, "Separating Forces in Blade Coating of Viscous and Viscoelastic Fluids", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **18**, 273 (1985).
4. Paul W. Morgan, Condensation polymers: by interfacial and solution methods, Interscience Publishers, New York (1965).
5. Jong Weon Pak and Hee Jin Kim, "Manufacture of the Thin-Film Composite Membranes for the Reverse Osmosis Process using Interfacial Polymerization Technique", *Membrane Journal*, **8(1)**, 29 (1998).
6. Craig R. Bartels and Kenneth L. Kreuz, "Structure-performance relationships of composite membranes: Porous support densification" *J. Membr. Sci.*, **32**, 291 (1987).
7. Jong Weon Pak and Bok Byoung Jin, "Reaction Mechanism and Thickness of Thin Film in Interfacial Polymerization", *Hwahak konghak*, **36**, 393 (1998).

8. J. E. Cadotte, "Interfacially synthesized reverse osmosis membrane", US Pat., 4,277,344 (1981).
9. Mikhail Kozlov and Mamle Quarmyne, "Adsorption of Poly(vinyl alcohol) onto Hydrophobic Substrates. A General Approach for Hydrophilizing and Chemically Activating Surfaces", *Macromolecules*, **36**, 6054 (2003).
10. Takeshi Serizawa and Satoko Kamimura, "Layer-by-Layer Assembly of Poly(vinyl alcohol) and Hydrophobic Polymers Based on Their Physical Adsorption on Surfaces", *Langmuir*, **18**, 8381 (2002).
11. Shubhangi G. Gholap and Manohar V. Badiger, "Molecular origins of wettability of hydrophobic poly(vinylidene fluoride) microporous membranes on poly(vinyl alcohol) adsorption: Surface and interface analysis by XPS", *J. Phys. Chem. B*, **19**, 13942 (2005).
12. hun-Hua Zhanga and Feng-lin Yang, "Preparation and characterization of hydrophilic modification of polypropylene non-woven fabric by dip-coating PVA (polyvinyl alcohol)", *Sep. Purif. Tech.*, **61**, 276 (2008).
13. Yun Feng Yang and Ling Shu Wan, "Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by the interfacial crosslinking of polyethylenimine", *J. Membr. Sci.*, **337**, 70 (2009).
14. Yong Jin Choi and Sung Won Lee, "Hydrophilic Modification of Porous Polyvinylidene Fluoride Membrane by Pre-irradiating Electron Beam", *Membrane Journal*, **21(2)**, 118, (2011).