



# 수산화나트륨의 노출 강도가 PVDF 분리막 성능에 미치는 영향

## Effects of exposure intensity of sodium hydroxide on PVDF membrane performance

이용수<sup>1</sup>·강하영<sup>1</sup>·김우하<sup>2</sup>·이창규<sup>1,3</sup>·김종오<sup>1\*</sup>

Yong-Soo Lee<sup>1</sup>·Ha-Young Kang<sup>1</sup>·Woo-Ha Kim<sup>2</sup>·Chang-Kyu Lee<sup>1,3</sup>·Jong-Oh Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한양대학교, 건설환경공학과, 서울특별시 성동구 왕십리로 222, 04763

<sup>2</sup>(주)제일엔지니어링종합건축사사무소, 상하수도사업부, 서울특별시 서초구 강남대로16길 22-6, 06779

<sup>3</sup>(주)RED, 인천광역시 남구 매소홀로488번길 12, 22223

<sup>1</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-Ro, Sungdong-Gu, Seoul, 04763

<sup>2</sup>Water Supply & Sewerage Business Div., Cheil Engineering co., Ltd., 22-6, Gangnamdaero-16gil, Seocho-gu, Seoul, 06779

<sup>3</sup>Research Engineering Development Inc., 488 Maesohol-ro, Nam-gu, Incheon, 22223

### ABSTRACT

The impact of sodium hydroxide, which is one of chemicals of clean in place (CIP) for removing membrane fouling, on the PVDF membrane is reviewed with respect to physical/chemical structural change, the permeability affected therefrom. Based on the cleaning concentration applied in membrane water treatment facilities, 10% of accumulated defluorination was confirmed up to 166g.hr/L which reflects the exposure time. However, membrane resistance was confirmed to be reduced by about 10%. Through FT-IR and EDS analysis, reduction of F and change of are confirmed as factors that affect the permeability of membrane. Membrane resistance, which affects permeability, is affected by loss of additives for hydrophilicity, rather than defluorination of PVDF material. Therefore, in order to check membrane degradation degree, an accelerated test by NaOH was carried out, loss of additives was confirmed, and then PVDF inherent characteristic was observed.

**Key words:** Membrane, Polyvinylidene fluoride, Degradation, Membrane resistance, Defluorination

**주제어:** 분리막, 폴리플루오린화비닐리덴, 열화, 막여과저항, 탈불소화

## 1. 서 론

높은 선택성과 경제적으로 매력적인 특성을 지닌 한외 여과(Ultrafiltration, UF) 및 정밀여과(Microfiltration, MF) 막은 정수, 하수 뿐만 아니라 유제품 및 제약 산업과 같은 다양한 분야에서 널리 사용된다 (Lee et al., 2017(a); Lee et al., 2017(b)). 그 중 80~90%가 유기 소재의 막을

사용하고 있으며, 특히 PVDF(Polyvinylidene fluoride)는 열 안정성, 기계적 강도 및 내화학성 등의 장점을 갖는 탁월한 재료의 막으로써 적용되고 있다. 이러한 특성을 갖는 막은 수처리 공정에서 여과수 생산과 더불어 불가피하게 유기(Organic)/무기물질(Inorganic matter) 막오염(Membrane fouling)이 발생하게 되며, 막오염을 제거하기 위하여 화학세정(Clean in place; CIP)을 수행할 수 밖에 없다 (Causserand et al., 2015; Gao et al., 2016; Pellegrin et al., 2015; Prulho et al., 2013; Zhang et al., 2017).

Received 12 March 2018, revised 4 October 2018, accepted 5 October 2018.

\*Corresponding author: Jong-Oh Kim (E-mail: jk120@hanyang.ac.kr)

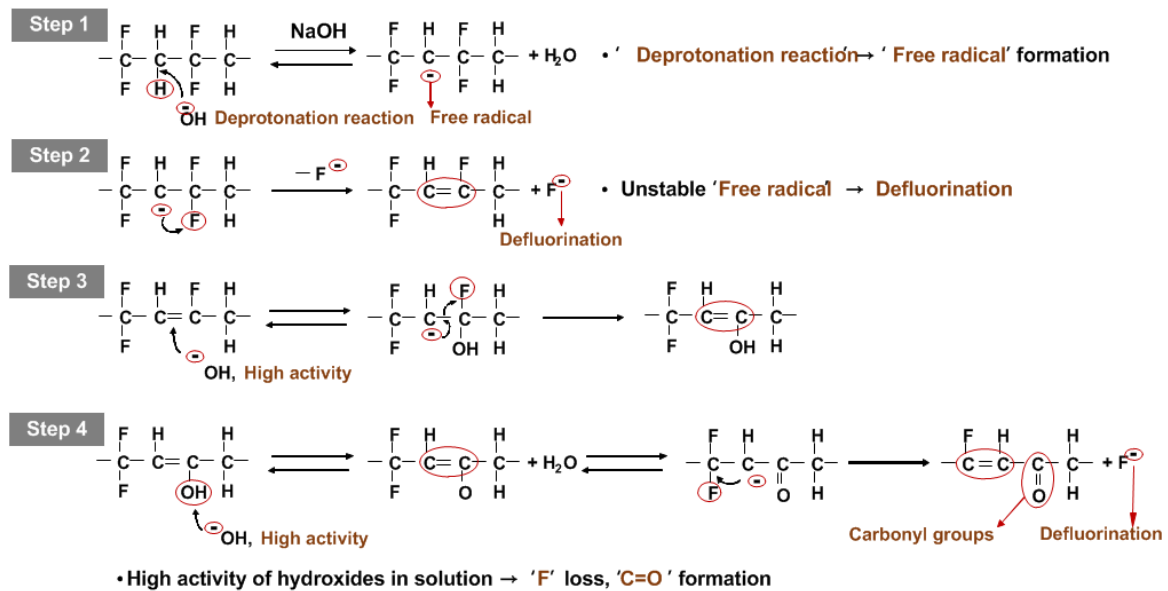


Fig. 1. Degradation mechanism with sodium hydroxide treatment time.

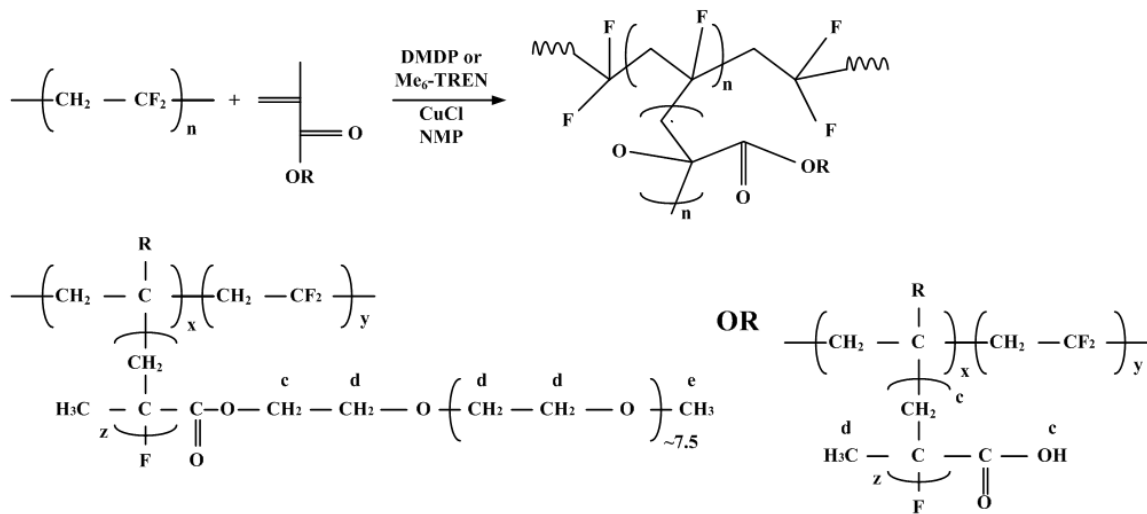


Fig. 2. Types of modified materials for hydrophilization (PVDF-g-POEM or PVDF-g-PMAA).

막여과 수처리 공정에서 수행되는 화학세정(CIP)은 막 오염물질에 따라 inorganic / organic acid, alkaline aid, oxidizing agent를 적용(Porcelli and Judd, 2010)하고 있지만, PVDF는 부식성 환경(Caustic environment)에 취약하며 여러 연구에 의해 근본적으로 입증되었다. 특히 수산화나트륨(Sodium hydroxide, NaOH) 노출에 대한 막의 열화 메커니즘은 Fig. 1과 같이 다양한 분석 관점에서 PVDF 작용기가 탈불소화(Defluorination) 반응으로 그 기능을 상실한다고 보고되고 있다 (Hashim

et al., 2011; Ross et al., 2000).

PVDF 막은 소수성이 강하므로 수처리 공정에 적용하기 위해서는 막의 친수화를 위한 개질(Conditioning)이 필수적이며 Fig. 2와 같이 다양한 개질방법이 있지만 공통적으로 carbonyl groups(C=O)의 작용기가 포함된다 (Abed et al., 2013; Lee et al., 2017; Liu et al., 2011)

PVDF 막 고유특성의 열화에 대한 연구는 화학약품 별로 기계적 강도와 화학적 구조 등의 최근 많은 성과를 얻고 있지만 친수화를 위한 첨가물질에 대한 손



**Table 1.** Literature review on cleaning agents and membranes exposure intensity

Application	Chemical agents	Membrane material	Maximum exposure intensity			Reference
			Conc.	Contact time	Calculation Basis	
Waste treatment	NaOH	PVDF	40,000 mg/L	24 hr	none	(Hashim <i>et al.</i> , 2011)
Drinking water treatment	NaOH	PVC	-	-	-	(Tian <i>et al.</i> , 2010)
Ageing test	NaOH	PVDF	4 M	48 hr	none	(Ross <i>et al.</i> , 2000)
Ageing test	NaOH	PVDF	12 M	256 hr	none	

상과 열거하여 막의 열화에 대한 연구는 부족한 실정이다. 특히 Table 1과 같이 수산화나트륨 노출강도는 혹독한 가혹조건이나 실증시설에서 적용하지 않는 농도와 특성분석 빈도로써 개념이 정립되어 있지 않아 그 필요성이 대두되고 있다. 이에 따라약품농도와 접촉시간의 적절한 상관관계도 고려를 해야 할 것으로 판단된다. 그 이유는 막여과 수처리 시설에서 장기간 전에 따른 열화 정도를 어느 정도 예측할 수 있도록 반영 해야만 하기 때문이다.

따라서 본 연구는 친수화를 위한 첨가물질이 개질된 PVDF 재질 막에 대하여 가속화 시험으로써 수산화나트륨 노출강도에 따른 물리/화학적 구조 변화를 분석하고자 하며, 열화에 영향을 미치는 탈불소화 반응을 확인하고자 한다. 또한 첨가물질과 막의 고유특성변화에 따른 막 여과저항을 측정하여 여과성능과의 상관관계를 파악하고자 한다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 분리막 및 실험장치

수산화나트륨 노출강도에 따른 막의 특성 변화와 막 여과저항을 측정을 위한 막과 평가장치 현황을 Fig. 3과

같이 나타내었다. Table 2의 막 특성에서는 선행된 연구를 기반으로 친수화를 위한 첨가물질이 포함된 막을 사용하였다. 또한 노출 강도에 따른 막의 물리화학적 특성 변화를 보다 정확하게 분석하기 위하여 오차를 최소화하고자 적용된 수산화나트륨 용액을 공급조에서 정량 펌프를 사용하여 여과를 시킨 후여과된 용액을 다시 공급조로 순환시키며 골고루 막에 노출을 시켰다.

**Table 2.** Membrane specification and properties

Item	Specification
Membrane material	PVDF(Polyvinylidene fluoride)
Type	Microfiltration / Hollow fiber
Mean pore size( $\mu\text{m}$ )	0.05
Outer / Inner diameter(mm)	1.4 / 0.8
Additive	w/ additive

### 2.2 노출 강도 실험 조건

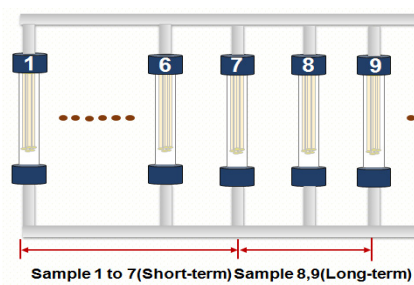
대상 막과 동일한 사양과 특성을 갖는 30,000 m<sup>3</sup>/day의 A막여과 시설에서 화학세정을 수행할 때 적용되고 있는 수산화나트륨 농도를 고정으로 적용했으며, 화학세정은 연 2회에 7년 이상의 운전이력을 갖고 있기 때문에 55 hr까지 노출시간을 설정하였다. 또한 Table 3과 같이



(a) Membrane module



(b) Accelerated ageing apparatus



(c) Description of ageing samples

**Fig. 3.** Membrane analysis and evaluation apparatus based on NaOH exposure.

pp. 371-379

pp. 381-388

pp. 389-398

pp. 399-409

pp. 411-419

pp. 421-434

pp. 435-443

pp. 445-451

pp. 453-460

pp. 461-470

**Table 3.** Exposure procedure of sodium hydroxide

Contents	Sample no.									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration (mg/L)	0	3,000								
Contact time (hr)	0	1	2	3	4	5	6	23	39	55
Exposure intensity (g·hr/L)	0	3	6	9	12	15	21	69	117	165

노출시간은 1 hr에서 55 hr까지 설정을 하였는데 본 연구에서는 탈불소화 반응이 발생되기 전에 첨가물질의 손실을 확인하기 위하여 sample 6번까지는 1 hr 간격으로 좁게 설정하였다. 따라서 실험조건에서의 고정 농도에 따른 시간에 대한 노출강도(Exposure intensity)는 농도(g/L)와 시간(hr)의 곱으로 표현하였다. 여기서 농도와 시간은 노출 농도와 노출시간 또는 접촉시간으로 표현하였다.

## 2.3 막여과저항

실험에 사용된 각 막(sample 0 to 9)은 초기상태(Virgin state)의 여과저항( $R_m$ (Membrane resistance))을 측정하고 수산화나트륨 노출시간에 따라 5회 평균으로 D.I. water를 사용하여 여과저항 변화를 측정하였다.

여기서  $R_m$ 은 막 여과저항[m<sup>1</sup>]이며, TMP는 transmembrane pressure[kPa],  $\mu$ 는 coefficient of viscosity[pa·s] 그리고 J는 flux[m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day]

$$R = \frac{TMP}{\mu \times J}$$

## 2.4 화학특성

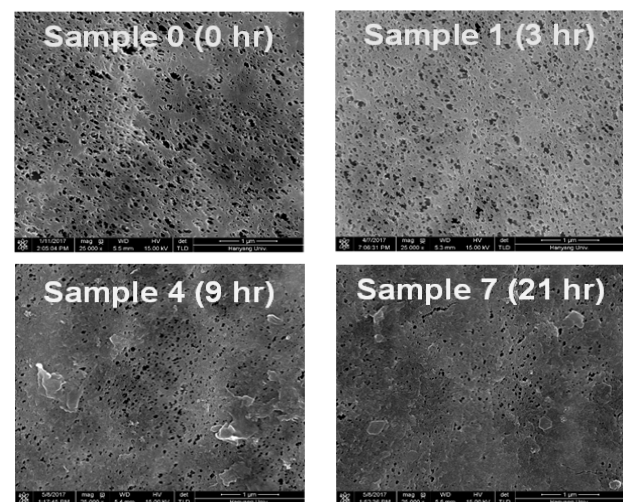
수산화나트륨에 의한 막의 화학적 분해를 결정하기 위해 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 및 EDS(Electron Dispersion x-ray Spectroscopy) 분석이 사용되었다. FT-IR은 Thermo(USA)의 Nicolet iS50 분석기기로 측정하였으며 확산 반사 스펙트럼은 400~4000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정되었다. FT-IR 분석은 작용기 및 화학 조성을 확인하기 위한 기반으로 사용되었다. 또한, PVDF 분리막 및 노후화와 관련 문헌에서 수산화나트륨 영향에 의한 화학 구조의 변화를 검출 할 수 있는 중요한 분석 방법으로 FT-IR이 보고되고 있다 (Robinson et al., 2016; Wang et al., 2010). EDS 분석은 FEI(USA)의 Nova Nano SEM 450 모델을 사용하여 수행되었다. 25,000 배의 배율에서 5 × 5 μm 크기의 수산화나트륨의 열화에 의한 표면의 원소 조성의 변화를

측정 하였으며, 두 분석 모두 수산화나트륨과 접촉한 시료를 이온수로 세척하고 실온에서 24 시간 동안 건조시켰다. 신뢰도를 높이기 위해 각 샘플에 대해 3 회 측정 한 후에 평균값을 사용했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분리막 표면 형상

SEM 분석은 수산화나트륨의 노출 강도에 따라 표면 형태의 변화를 확인하기 위해 수행하였다. 또한 추가적으로 AFM 분석을 수행하여 막의 거칠기 변화를 대변할 수 있는 표면 조도계수를 비교하기 위해 측정하였다. 아래의 Fig. 4에서 보는 바와 같이 초기막 대비 노출 강도가 진행됨에 따라 막의 표면에 균열이 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 표면의 공극 크기 형상은 작아지고 공극 밀도가 줄어지는 것을 관찰할 수 있었다. 이를 뒷받침하는 Fig. 5의 AFM 결과를 살펴 보면 노출 강도가 증가함에 따라 거칠기가 감소함을 알 수가 있는데 이는 노출 강도가 증가함에 따라



**Fig. 4.** SEM images of membranes with different exposure time (0, 3, 9, 21 hr).

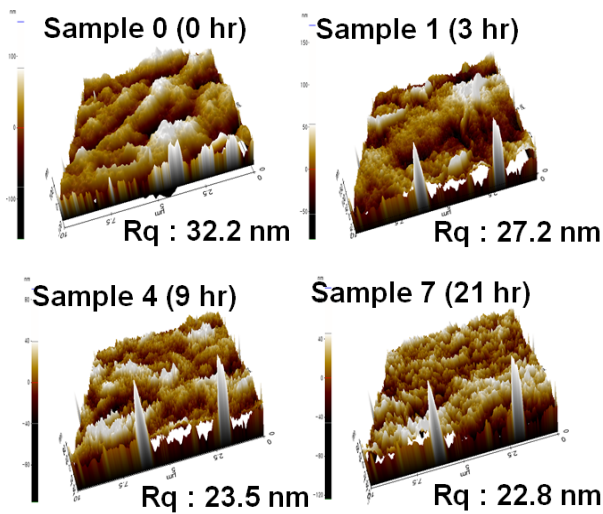


Fig. 5. AFM micrographs of membranes with different exposure intensity.

막 표면은 뒤틀리고 압축되는 경향으로 볼 수 있다 (Gao et al., 2016). 따라서 SEM 결과와 열거하여 해석하면 표면 형상의 변화는 제시한 노출 강도 증가에 따라 기공이 수축하여 거칠기가 점차적으로 균일하게 변한 것으로 morphology가 변화하였음을 확인할 수 있다.

### 3.2 분리막 화학적 성상

SEM과 AFM의 결과를 통해 막의 morphology가 변하였음을 확인하였지만, 막의 물리적 성상만 변한 것 인지는 알 수 없기에 화학적구조의 변화를 판단하기 위해 FT-IR과 EDS 분석을 진행하였고 그 결과는 다음과 같다.

Fig. 6에 도시 된 바와 같이, 500~1500  $cm^{-1}$  사이에서 생성 된 피크는 PVDF 물질의 화학적 구조를 나타낸다 (Gao et al., 2016). PVDF의 핵심 물질을 구성하는 C-F의 작용기 피크는 약 840  $cm^{-1}$ 에서 확인되었다

(Sheikh et al., 2016). 1500  $cm^{-1}$  이상에서 생성 된 피크는 순수한 PVDF에서 생성되지 않았다 (Hajibabania et al., 2012). 따라서 1740  $cm^{-1}$  부근의 피크는 첨가물 (Hajibabania et al., 2012; Yuan and Lee, 2013)에 의해 생성 된 carbonyl group(C = O)으로 간주되었다. hydroxyl group(-OH) 피크가 약 3400  $cm^{-1}$ 에서 발생한다는 것을 알 수 있는데 이 또한 첨가 물질에 의해 생성된 것으로 판단 된다 (Abed et al., 2013; Puspitasari et al., 2010). 하지만 carbonyl group 및 hydroxyl group은 첨가물질(Additives)뿐만 아니라, PVDF 중합체의 수산화나트륨에 의한 탈불소화 반응으로도 생성되기 때문에 이를 고려하여 EDS 분석 시 판단하였다.

Table 4는 0~9번 샘플에 대한 EDS 분석결과로서 C, F, O에 대한 element composition을 나타내었다. 여기서 명심해야 할 부분은 PVDF 복합중합체(Polymer)의 구조식에서 C 원자는 수산화나트륨에 의해 늘어나거나 줄어들지 않으므로 C의 중량을 기준으로 F와 O의 비를 통일하여 보정된 원자 구성비를 제시하여 비교하였다. 이러한 보정된 원자구성비를 통해 F와 O의 증감 여부를 알 수가 있었는데 F의 경우 117  $g \cdot hr/L$ 까지는 F의 보정 구성비가 줄어들지 않으므로 수산화나트륨에 의한 탈불소화 반응이 미비하다고 판단된다. 하지만 165  $g \cdot hr/L$ 에서 아래 그림 Fig. 7에서 보는 바와 같이 약 10%가 감소함을 알 수 있다. O의 경우 초기막에서도 측정이 되는데, 이는 PVDF에 존재하지 않는 원자이기에 첨가 물질의 주요 성분인 carbonyl group 와 hydroxyl group 가 측정된 것으로 판단된다. 수산화나트륨의 노출 강도에 따라 O의 원자구성비가 꾸준히 감소함을 확인할 수 있는데 이는 첨가물질의 O가 손실된 것으로 보인다. 이러한 결과는 117  $g \cdot hr/L$ 와 165  $g \cdot hr/L$ 의 노출 강도 사이에서 탈불소화 반응이 일어나기 시작하며, 그 전의 노출강도까지는 첨가물질의 손실만이 일어난다고 판단할 수 있다.

Table 4. EDS results of membrane with different exposure intensity

sample No.	Exposure intensity (g·hr/L)	Element composition (at %)			Calculated element composition (at %)		
		C	F	O	C	F	O
0	0	53.46	36.15	10.39	10	5.56	1.94
1	3	64.79	27.57	7.65	10	5.54	1.51
4	9	58.97	32.75	8.27	10	5.55	1.40
7	69	59.31	32.62	8.07	10	5.50	1.36
8	117	61.29	33.61	8.5	10	5.48	1.39
9	165	61.46	30.82	7.73	10	5.01	1.26

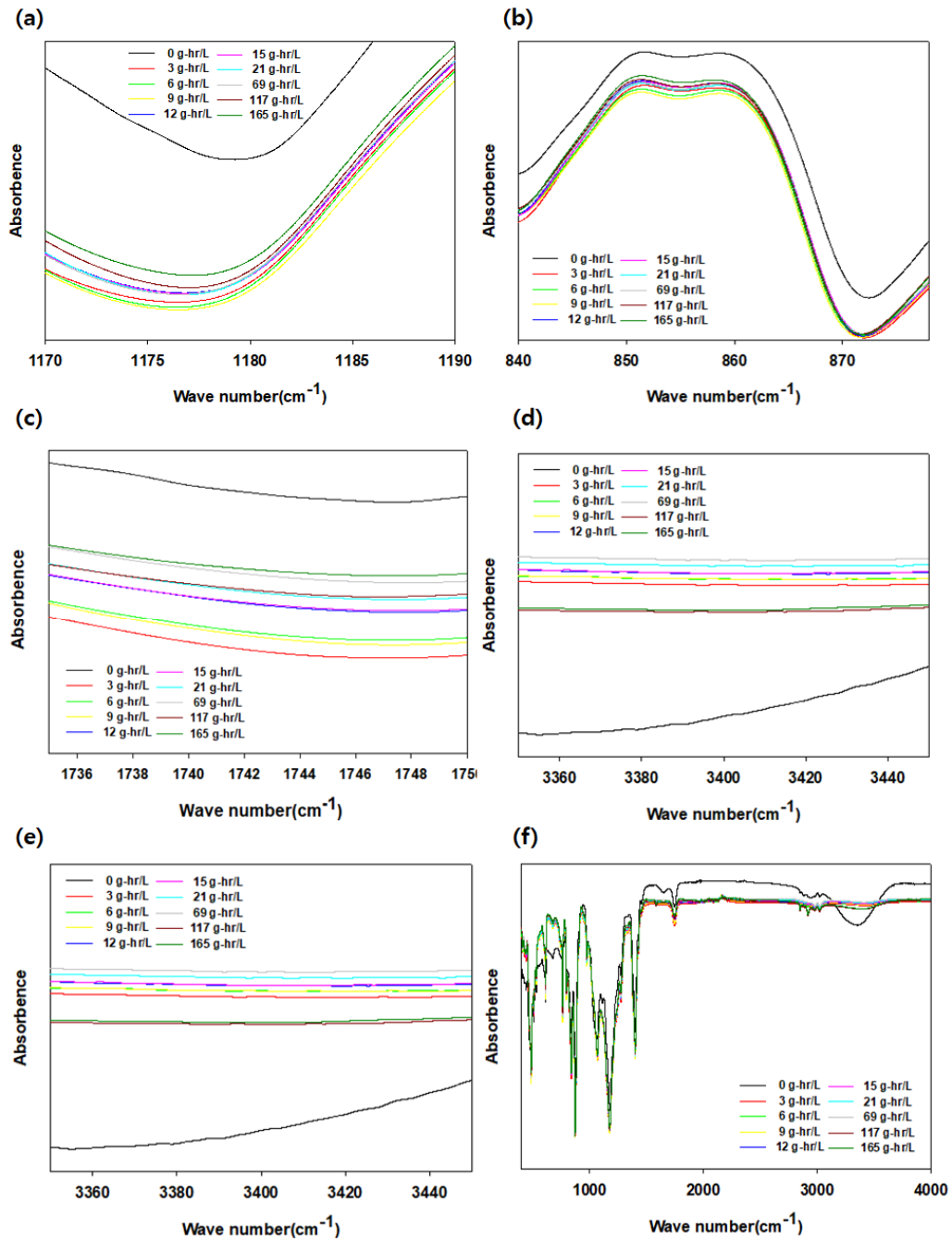


Fig. 6. FT-IR spectra of the membranes with different exposure intensity: (a) peak of the functional group, C-C; (b) peak of the functional group, C-F; (c) peak of carbonyl group, C=O; (e) peak of hydroxyl group, -OH (f) peak of total group.

반면 117 g•hr/L 이후에는 EDS 결과에서 보는 바와 같이 C 대비 F 원자의 구성비가 줄어들음을 알 수 있는데 이는 첨가물질 외에 PVDF 중합체의 F가 탈리된 것으로 판단된다. 이와 같은 탈불소화 반응과 동시에 carbonyl

group 작용기가 생성되지만, C=O의 구성비가 오히려 감소할 한다. 이는 탈불소화 반응에서 생성되는 carbonyl group 보다 첨가물질의 carbonyl group 와 hydroxyl group 가 줄어드는 현상이 지배적임을 알 수 있다.

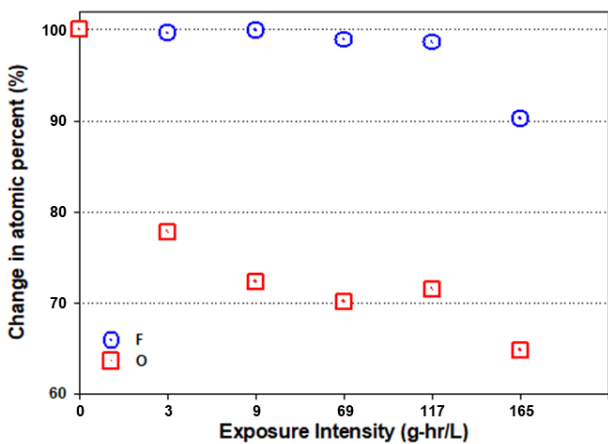


Fig. 7. The change in atomic percent of membrane with different exposure intensity.

### 3.3 막여과저항

막 여과저항(Membrane resistance)의 판단을 언급하는 이유는 PVDF 막의 첨가물질 중 carbonyl group 와 hydroxyl group 의 감소는 막의 친수성과 밀접한 연관이 있으므로, 막 여과저항이 변할 것으로 판단되었기 때문이다. Fig. 8에서와 같이 12hr 까지는 막여과저항이 감소하다가 증가함을 볼 수가 있는데 이러한 막 여과저항의 변화 또한 첨가물질의 친수성 작용기의 탈리와 밀접한 관계가 있다고 판단된다.

첨가물질의 친수성 작용기인 carbonyl group 와 hydroxyl group 의 손실로 인해 막의 투수성에 영향을 끼칠 것으로 판단되어 막 여과저항을 측정하였고, 노출강도에 따라 증가와 감소가 일어남을 확인할 수 있었다. 이러한 변화는 첨가물질의 친수성 작용기의 손실에 의한 것으로 판단되지만, 막 여과저항은 화학적 구조 외에도 공극 크기와 같은 morphology의 변화까지도 명확히

반영하여야 수산화나트륨에 의한 막 여과저항 패턴을 정확히 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결론

수산화나트륨에 의한 화학세정(CIP) 조건에서는 PVDF 막의 F가 탈리 되지 않음을 확인하였으며, 첨가물질 성분의 주요 작용기인 hydroxyl group 와 carbonyl group 의 감소로 인해 막 여과저항에 영향을 미치는 것은 막의 열화로 간주하기는 힘들다.

수산화나트륨 노출강도에 의한 PVDF 막은 117 g-hr/L까지에서는 EDS에서 보는 바와 같이 C대비 F의 원자구성비가 일정함을 알 수 있는데, 이는 PVDF 막의 수산화나트륨에 의한 열화 메커니즘의 주요 현상인 탈불소화 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. O의 원자구성비는 감소함을 확인할 수 있는데, 실제로 탈불소화 반응이 일어나지 않을 시에는 PVDF 작용기가 hydroxyl group 와 carbonyl group 가 형성이 되지 않음으로 변화가 없어야 한다.

첨가물질의 친수성 작용기인 carbonyl group 와 hydroxyl group 의 손실로 인해 막의 투수성에 영향을 끼칠 것으로 판단되어 막 여과저항을 측정하였고, 노출강도에 따라 증가와 감소가 일어남을 확인할 수 있었다. 이러한 변화는 첨가물질의 친수성 작용기의 손실에 의한 것으로 판단되지만, 막 여과저항은 화학적 구조 외에도 공극 크기와 같은 morphology의 변화까지도 명확히 반영하여야 수산화나트륨에 의한 막 여과저항 패턴을 정확히 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

기존 막여과 공정에서의 수산화나트륨 세정조건은 수산화물의 활성화에 의한 PVDF 화학적구조에는 영향

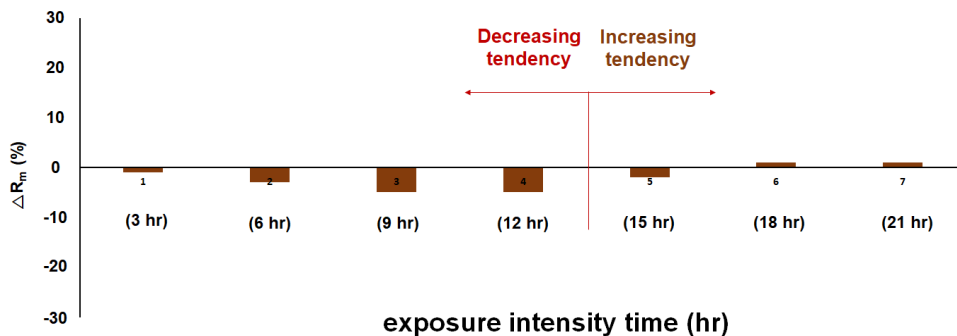


Fig. 8. Membrane filtration resistance of PVDF membrane by exposure intensity.

pp. 371-379  
pp. 381-388  
pp. 389-398  
pp. 399-409  
pp. 411-419  
pp. 421-434  
pp. 435-443  
pp. 445-451  
pp. 453-460  
pp. 461-470

이 미비하다고 판단되며, 친수화를 위한 첨가물질의 손실로 인해 막의 성능 인자인 막 여과저항에 영향을 끼침을 확인하였다. 이를 통해 첨가물질을 포함한 막의 표면 특성을 고려해야만 수산화나트륨에 의한 막의 노후화 여부를 판단하는데 중요한 기준이 될 것으로 판단된다.

## 사사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비지원(과제번호 18IFIP-C146666-01)에 의해 수행되었습니다.

## References

- Abed, M.M., Kumbharkar, S., Groth, A. and Li, K. (2013). Economical production of PVDF-g-POEM for use as a blend in preparation of PVDF based hydrophilic hollow fibre membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 106, 47-55.
- Causserand, C., Pellegrin, B. and Rouch, J.C. (2015). Effects of sodium hypochlorite exposure mode on PES/PVP ultrafiltration membrane degradation, *Water Res.*, 85, 316-326.
- Gao, F., Wang, J., Zhang, H., Zhang, Y. and Hang, M.A. (2016). Effects of sodium hypochlorite on structural/surface characteristics, filtration performance and fouling behaviors of PVDF membranes, *J. Membr. Sci.*, 519, 22-31.
- Hajibabania, S., Antony, A., Leslie, G. and Le-Clech, P. (2012). Relative impact of fouling and cleaning on PVDF membrane hydraulic performances, *Sep. Purif. Technol.*, 90, 204-212.
- Hashim, N. A., Liu, Y. and Li, K. (2011). Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution, *Chem. Eng. Sci.*, 66(8), 1565-1575.
- Lee, Y.S., Kang, H.Y., Kim, H.S. and Kim, J.O. (2017). Evaluation of membrane damage sensitivity by defect types for improving reliability of membrane integrity monitoring, *Membr. J.*, 27(3), 248-254.
- Lee, Y.S., Kim, H.S. and Kim, J.O. (2017). Influencing factors on sensitivity of pressure decay test for membrane damage assessment, *Membr. J.*, 27(4), 367-373.
- Lee, Y.S., Kim, W., Kang, H.Y., Moon, H. and Kim, J.O. (2017). Comparative evaluation of membrane characteristics between long-term operation and accelerated test, *Desalination Water Treat.* 99, 155-161.
- Pellegrin, B., Mezzari, F., Hanafi, Y., Szymczyk, A., Remigy, J.C. and Causserand, C. (2015). Filtration performance and pore size distribution of hypochlorite aged PES/PVP ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 474, 175-186.
- Porcelli, N. and Judd, S. (2010). Chemical cleaning of potable water membranes: a review, *Sep. Purif. Technol.*, 71(2), 137-143.
- Prulho, R., Therias, S., Rivaton, A. and Gardette, J.L. (2013). Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water, *Polym. Degrad. Stab.*, 98(6), 1164-1172.
- Puspitasari, V., Granville, A., Le-Clech, P. and Chen, V. (2010). Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 72(3), 301-308.
- Robinson, S., Abdullah, S. Z., Bérubé, P. and Le-Clech, P. (2016). Ageing of membranes for water treatment: Linking changes to performance, *J. Membr. Sci.*, 503, 177-187.
- Ross, G., Watts, J., Hill, M. and Morrissey, P. (2000). Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. The degradation mechanism, *Polymer*, 41(5), 1685-1696.
- Sheikh, F.A., Zargar, M.A., Tamboli, A.H. and Kim, H. (2016). A super hydrophilic modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) nanofibers: by in situ hydrothermal approach, *Appl. Surf. Sci.*, 385, 417-425.
- Tian, J.Y., Chen, Z.L., Yang, Y.L., Liang, H., Nan, J. and Li, G.B. (2010). Consecutive chemical cleaning of fouled PVC membrane using NaOH and ethanol during ultrafiltration of river water, *Water Res.*, 44(1), 59-68.
- Wang, P., Wang, Z., Wu, Z., Zhou, Q. and Yang, D. (2010). Effect of hypochlorite cleaning on the physiochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes, *Chem. Eng. J.*, 162(3), 1050-1056.
- Yuan, Y. and Lee, T.R. (2013). Contact angle and wetting properties, *Surf. Sci. Tech.*, 3-34.
- Zhang, Y., Wang, J., Gao, F., Chen, Y. and Zhang, H. (2017). A comparison study: The different impacts of sodium hypochlorite on PVDF and PSF ultrafiltration (UF) membranes, *Water Res.*, 109, 227-236.