

다양한 친수성 코팅소재를 이용한 수처리 분리막의 특성 평가

박 윤 환 · 남 상 용[†]

경상대학교 나노신소재융합공학과 공학연구원
(2017년 2월 19일 접수, 2017년 2월 23일 수정, 2017년 2월 23일 채택)

Characterization of Water Treatment Membrane Using Various Hydrophilic Coating Materials

Yun Hwan Park and Sang Yong Nam[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received February 19, 2017, Revised February 23, 2017, Accepted February 23, 2017)

요 약: 최근 전 세계적으로 급속한 도시화, 인구증가 및 기후변화에 따른 물의 수요와 공급의 불균형으로 인해 물 산업의 경제, 사회, 환경적 중요성은 더욱 증가하고 있다. 이러한 물 산업은 크게 해당 분야에 따라 사용되는 분리막의 종류가 상이하다. 주로 물리적, 화학적 안정성이 매우 우수한 고분자 소재가 사용되고 있으나, 이들 고분자들의 소수성인 성질 때문에 친수성을 부여하는 다양한 방법들이 소개되고 있다. 본 연구에서는 상용화되어 있는 중공사 지지체에 총 4종류의 친수성 고분자들을 도입하여 친수성을 부여하였고, 주사전자현미경을 통해 코팅된 중공사 지지체의 모폴로지를 확인하였다. 또한, 각 고분자들로 코팅한 중공사 지지체의 친수화 정도를 알아보기 위해 접촉각을 측정하였고, 마지막으로 코팅 시간에 따른 수투과도 변화 그리고 친수성 고분자에 따라 수투과도에 미치는 영향을 확인하였다. 그 결과 Pluronic 1 wt%로 코팅하였을 때 친수화 정도가 우수하며 중공사의 기공을 막지 않고 우수한 수투과도 정도를 나타내 수처리 분리막으로 가장 적절하다는 결론을 얻을 수 있었다.

Abstract: Recently, the economic, social and environmental significance of the water industry is increasing significantly due to rapid global urbanization, population growth, and imbalance in demand and supply of water resulted by climate change. The type of these water industries are all different and they can be distinguished by the kinds of membranes used. Mainly, polymer materials that have excellent physical and chemical stability are used, but recently various methods of assigning hydrophilicity have been introduced due to their hydrophobic properties. In this study, hydrophilic polymers of four types were introduced into a commercially available hollow support to assign hydrophilicity. Furthermore, the morphology of the coated hollow support through FE-SEM was confirmed as well. Also the contact angle was measured to examine the degree of hydrophilicity of the coated hollow support with each polymer. Finally, effect of different time on water permeability as well as the relationship between water permeability and hydrophilic polymers were investigated. As a result, the coating with 1 wt% of pluronic has good hydrophilicity degree, and shows the excellent water permeability without blocking the pore of the hollow fiber. Therefore, it can be concluded that the hydrophilic coating using pluronic polymer is most suitable as the water treatment.

Keywords: water treatment, hydrophilic polymer, hollow fiber support, hydrophilic coating

1. 서 론

최근 전 세계적으로 급속한 도시화, 인구증가 및 기후변화에 따른 물의 수요와 공급의 불균형으로 인해 물

산업의 경제, 사회, 환경적 중요성은 더욱 증가할 것으로 예상된다. 특히 2010년 기준으로 물 산업은 이미 약 250조원 시장으로 추정되는 반도체 산업을 초과하였으며 물과 에너지의 결합이라는 새로운 패러다임 창출과

[†]Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

함께 기후변화 대응을 위한 핵심기술 및 미래 녹색 친환경 성장 동력으로서 인식되고 있다. 따라서 물은 더 이상 국가가 관리하는 공공재 성격이 아니며 점차 민간 기업이 미래 녹색성장산업으로 바라보는 경제재 개념으로 바뀌고 있는 추세이다[1]. 그러나 전 세계적으로 물 산업의 중요성이 부각됨에도 불구하고 국내의 경우 물 산업의 핵심소재인 분리막 및 관련 소재개발에 대한 원천기술 및 관련 연구 인력은 여전히 부족하여 선진국과의 격차가 좁혀지지 않고 있는 상황이다. 이러한 상황임을 감안하여 최근 정부주도하의 수처리용 분리막 소재의 국산화를 위한 본격적인 연구개발이 시작되었다.

분리막은 원수 내의 다양한 물질을 제거하기 위한 반투과성 막으로 기공크기에 따라 네 가지로 분류된다. 먼저 역삼투막(reverse osmosis)이라 불리는 RO막은 물속의 용질이나 이온을 제거하기 위한 목적으로 0.2 내지 0.5 nm에 해당하는 입자를 제거하기 위해 주로 사용된다. 주용도는 반도체 공정의 초순수, 해수담수 등이다. 이보다 기공크기가 큰 나노여과막(nanofiltration)은 0.5 내지 1 nm의 작은 유기물이나 다가이온과 같은 물질을 제거하기 위한 것으로 RO막보다 낮은 압력에서 운전하는 것이 특징이다. 한편, 한외여과막(ultrafiltration)은 0.001 내지 0.1마이크론에 해당하는 부유성 입자를 제거하는 것으로 바이러스나 단백질을 제거, 농축하는데 사용된다. 마지막으로 기공크기가 가장 큰 정밀여과막(microfiltration)은 0.1 내지 10마이크론의 기공크기를 갖는 여과막으로 박테리아 제거나 폐수처리, 식음료 청정공정 등에 사용된다[2-8].

물 산업은 크게 해당 분야에 따라 사용되는 분리막의 종류가 상이하다. 이러한 분리막 고분자 소재로는 주로 poly(vinylidene fluoride)(PVDF), poly(tetrafluoro ethylene)(PTFE)를 중심으로 한 불소계 고분자와 poly(ether sulfone)(PES), polysulfone (PSf)과 같은 술폰계 고분자 및 polyethylene (PE), polypropylene (PP)와 같은 올레핀계 고분자 소재가 주로 사용되고 있다. 이들 고분자들을 이용하여 지난 수십 년간 이루어진 수많은 연구들은 높은 투과성과 우수한 분리성능을 가진 새로운 분리막 개발과 다양한 분리막 공정의 개발에 초점을 맞춰왔다. 이렇게 개발된 분리막은 분리성능이 개선되었을 뿐만 아니라, 물리적, 열적, 화학적 안정성이 매우 향상되었다. 하지만 이들 고분자들의 소수성인 성질 때문에 친수성을 부여하는 다양한 방법들이 소개되고 있는데, 친수성 고분자 층을 물리적 흡착 또는 화학적 코팅시키

는 방법과 방사선이나 저온 플라즈마를 이용하여 분리막 내부에 친수성 segment을 도입시키는 방법, 무기재료를 첨가하는 방법, 친수성 고분자 또는 양쪽성 고분자를 사용하여 캐스트 용액 안에 블렌딩(blending)시키는 방법 등이 있다[9-16].

친수성 고분자 층을 물리적 흡착하는 방법 중에 dip-coating, spin-coating, cast-coating 등의 다양한 방법들이 있다[17-19]. Dip-coating은 기판을 코팅 용액에 침적한 후, 인상하여 기판에 부착된 액막을 겔화하는 방법으로 이 기술은 매우 간단하고 유용하여 RO, 기체 분리, 투과증발 분리막에 많이 사용되고 있다. Spin-coating법은 회전하는 기판 위에 액을 공급하여 원심력에 의해 기판 위에 액을 균일하게 퍼트려 겔화하는 방법이며, cast-coating법은 casting knife 또는 casting bar를 통해 평막 위에 도포된 코팅제를 원하는 두께로 cast하여 코팅하는 방법이다.

본 연구에서는 상용화되어 있는 중공사 지지체에 친수성 고분자들을 도입하여 dip-coating방법으로 친수성을 부여하였고, 코팅된 중공사 지지체의 표면 특성과 코팅 시간에 따른 친수화 정도, 그리고 친수성 고분자에 따른 수투과도의 영향을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 실험재료

중공사 분리막은 high-density polyethylene (HDPE)로 제조된 일반적으로 쓰이는 지지체 샘플을 사용하였다. 친수화 코팅 소재로는 ethylene vinyl alcohol (EVOH E105B, Kuraray, 44 mol% Ethylene vinyl alcohol copolymer), poly(methyl vinyl ether)(PMVE, TCI, 30% in Water), poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (Pluronic P-123, Sigma-aldrich, average Mn~5,800)와 poly(vinyl alcohol)(PVA, VP-18, JVP, hydrolysis 86.0~90.0)을 사용하였다. 친수성 코팅 소재들을 희석시키는 용매로는 기본적으로 증류수를 사용하였으며, 2-propanol (IPA, Samchun, 99.5%)을 첨가하여 소수성의 성질을 가지는 중공사 지지체가 잘 침수될 수 있도록 사용하였다. 코팅 방법으로는 단순 dip-coating 방식에서 추가로 초음파세척기(Sinhan cleaner, Sinhan-sonic)를 이용하여 코팅 용액이 중공사 지지체에 잘 스며들 수 있게 실험을 진행하였다.

Table 1. Material Contents for The Coating Solution

Sample name	Polymer content (wt%)	Water content (wt%)	IPA content (wt%)
EVOH 1.0	1.0	49.50	49.50
PVA 1.0	1.0	49.50	49.50
PMVE 1.0	3.4	47.10	49.50
Pluronic 1.0	1.0	49.50	49.50

2.2. 친수화 코팅용액 제조 및 중공사 지지체 코팅

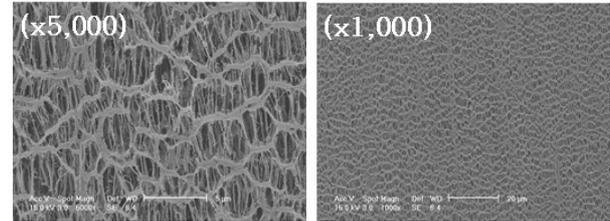
EVOH, PVA 코팅 용액 제조는 두 고분자를 증류수와 IPA가 1 : 1로 구성된 용액에 제조하고자 하는 농도만큼 첨가한 후 80°C에서 6시간 이상 교반하였다. PMVE와 Pluronic 소재를 이용한 코팅 용액 제조는 동일한 방법으로 증류수와 IPA가 1 : 1로 구성된 용액에 제조하고자 하는 농도만큼 첨가한 후 실험을 진행하지만, 다른 점으로는 교반할 때의 온도는 상온에서 진행되며, 교반 시간은 1시간으로 하였다. 각 실험에 사용된 친수화 코팅 소재들의 함량은 Table 1에 나타내었다. 최종적으로 제조된 친수성 코팅 용액에 15 cm 길이로 자른 중공사 지지체를 초음파세척기에 넣고 중공사가 코팅 용액에 충분히 잠기게 한 다음 초음파세척기를 작동시키면서 시간별로 코팅을 진행하였다. 그 후 코팅이 완료된 중공사는 40°C 오븐에 24시간 동안 건조하였다.

2.3. 친수화 처리된 중공사 지지체의 표면관찰 및 접촉각 측정

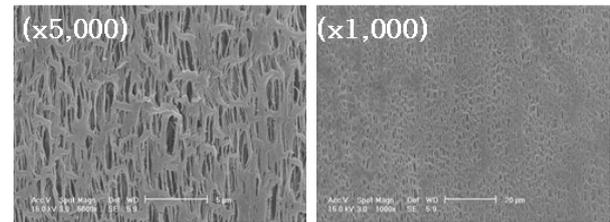
코팅된 중공사의 표면을 관찰하기 위해 2 mm 크기로 자른 샘플을 금속판에 고정시키고, 이온 코팅기 (JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 하에서 300초 동안 10 mA로 금 코팅을 하여 준비하였다. 금 코팅된 샘플은 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, Philips XL30S FEG, FE-SEM)을 이용하여 표면을 관찰하였다. 그리고 친수화 정도를 알아보기 위해 1 cc 주사기로 증류수 한방울을 중공사에 떨어뜨린 후 3초의 시간을 두고 디지털현미경(Dino-Lite Digital Microscope, Dino-Lite)을 이용하여 접촉각을 측정하였다[20,21].

2.4. 친수화 처리된 중공사 분리막의 성능 측정

코팅된 중공사를 유효막 길이 10 cm로 잘라 테스트 모듈을 제작하고 수투과도 장치를 이용하여 성능을 측정하였다. 수투과도 측정 시 물의 압력은 1 bar로 고정하였으며, 측정 시간은 1분으로 하여 측정하였다. 투과



Non-coated hollow fiber (Inner)



Non-coated hollow fiber (Outer)

Fig. 1. FE-SEM images of surface of the porous hollow fibers.

flux는 다음과 같이 식 (1)로 계산된다[22,23].

$$\text{Flux (LMH)} = \frac{L}{m^2 \cdot \text{hr}} \quad (1)$$

여기서, L은 투과물질의 부피, m^2 은 투과막 면적, hr는 투과시간을 말한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 친수성 고분자 종류에 따른 중공사 지지체의 표면 분석

다공성 중공사 지지체와 코팅된 중공사 지지체의 morphology를 확인하기 위해 주사전자현미경을 통해 분석하였으며 코팅되지 않은 중공사의 표면은 Fig. 1에 나타내었다. 주사전자현미경 사진에서 중공사의 표면이 다공성의 구조를 나타내고 있음을 확인하였다. EVOH로 코팅된 중공사의 표면은 Fig. 2에 나타내었다. 주사전자현미경 사진에서 확인할 수 있듯이 표면에 고분자

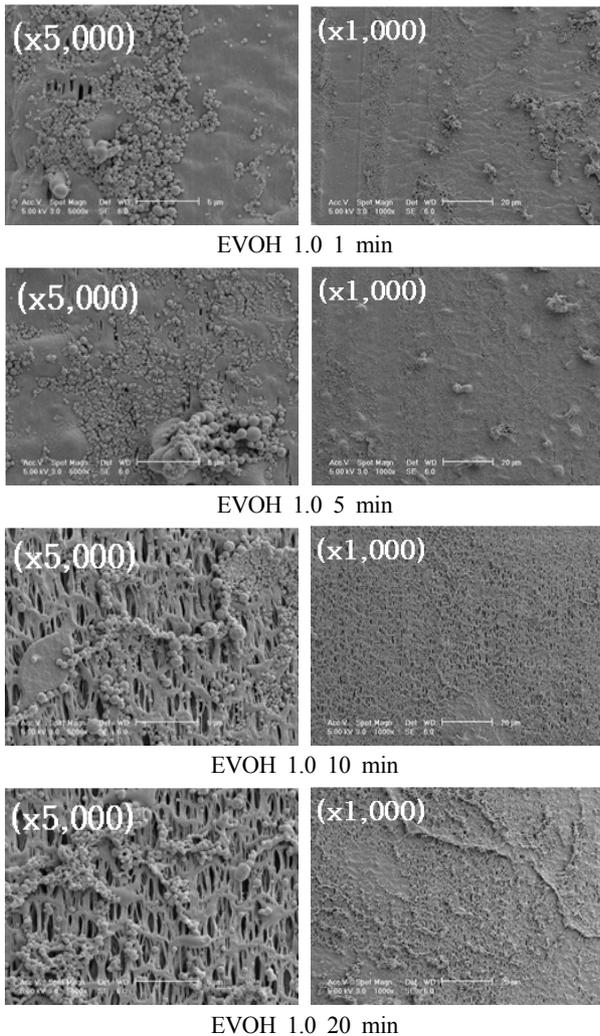


Fig. 2. FE-SEM images of surface of the hollow fibers with EVOH coating time.

비드들이 붙어 있는 것을 볼 수 있다. EVOH는 반투명 백색의 펠렛 형태로 친수성 고분자에 속하긴 하지만 물에 잘 용해가 되지 않는 특징을 가지고 있다[24]. 즉, 코팅 용액을 제조할 시 80°C의 높은 온도에서 물과 IPA를 이용하여 용액을 제조할 수 있었으나 중공사에 코팅하고 건조한 뒤에 눈에는 보이지 않지만 상온에서 석출되어 표면에 작은 비드형태로 표면에 붙어 있는 것을 확인할 수 있었다. 수투과도 성능에 있어서 물과의 친화력도 높아야 하지만 물이 분리막을 통과할 수 있게 다공성을 유지하는 것도 중요하다[25,26]. 그러나 EVOH로 코팅했을 시 표면에 석출되는 고분자 비드들로 인하여 다공성을 떨어뜨리게 하며 이는 수처리 분리막의 성능을 떨어뜨리는 결과를 초래하게 된다. EVOH를 제외

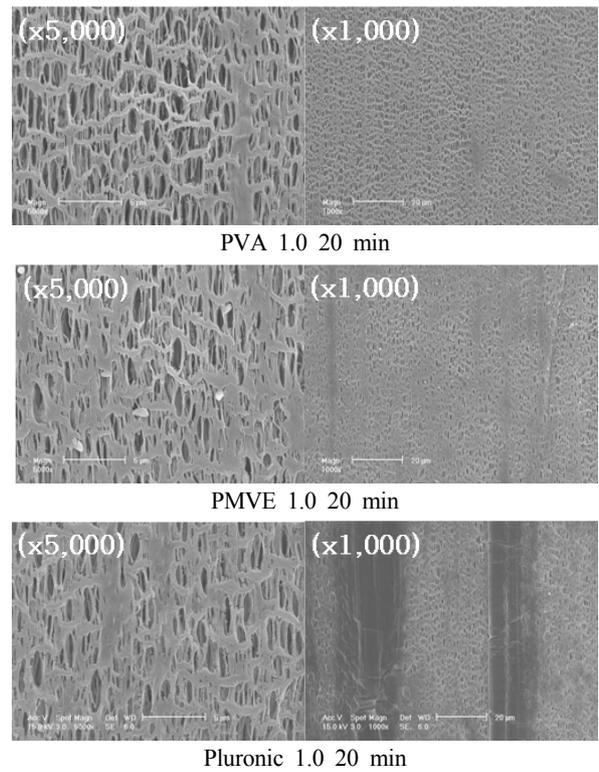


Fig. 3. FE-SEM images of surface of the hollow fibers with PVA, PMVE, Pluronic coating time.

한 다른 친수성 고분자들로 코팅했을 경우, 20분까지 코팅하여도 표면의 다공성이 유지되고 있음을 확인할 수 있었고 PVA, PMVE, Pluronic 고분자들로 코팅한 중공사 표면을 Fig. 3에 나타내었다.

3.2. 친수성 고분자에 따른 중공사 지지체의 친수화 정도 비교

친수화 고분자로 코팅된 중공사가 친수성을 띄는 것을 확인하기 위해 코팅된 중공사의 표면에 물방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였고 Fig. 4에는 각 고분자들의 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 접촉각의 변화 그래프를 나타내었다. 4가지 고분자들 중 전반적으로 가장 우수한 친수성을 나타낸 것은 EVOH이며 1분만 코팅하여도 낮은 접촉각을 나타내었다. 앞서 주사전자현미경을 통해 표면을 관찰한 결과 지지체 표면에 EVOH 비드들이 무수히 많이 붙어 있는 것을 확인하였다. 이렇게 붙어있는 EVOH 고분자 비드들이 접촉각 측정 시 물을 보다 많이 흡수하여 접촉각이 급격히 낮게 나타난 것으로 생각할 수 있다. 그리고 모든 고분자들이 1분만

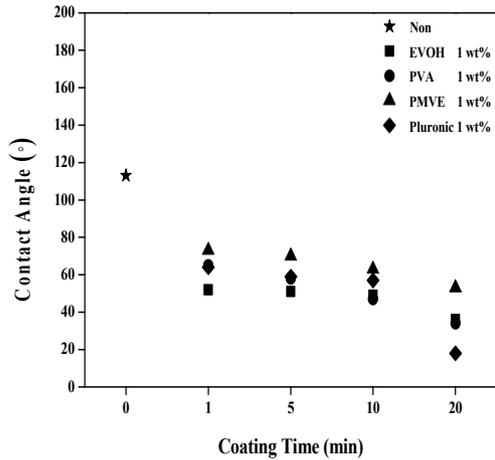


Fig. 4. Static contact angle change graph of coated hollow fiber membrane.

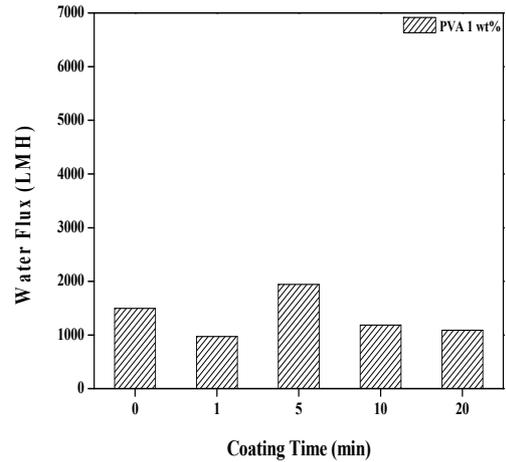


Fig. 6. Change of water flux of the hollow fiber with PVA coating time.

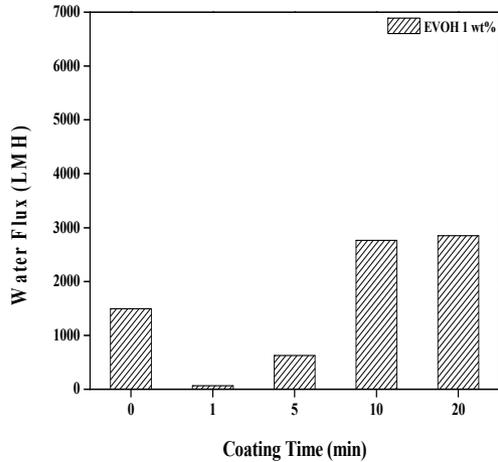


Fig. 5. Change of water flux of the hollow fiber with EVOH coating time.

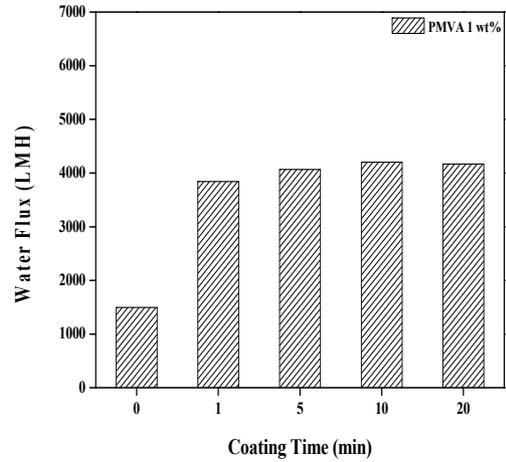


Fig. 7. Change of water flux of the hollow fiber with PMVE coating time.

코팅하여도 우수한 친수성을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있으며, 코팅 시간이 길어질수록 친수화 정도가 점점 증가하는 것을 볼 수 있었다. 가장 우수한 친수성을 나타낸 고분자는 Pluronic이며 1 wt%의 농도로 20 분간 코팅했을 경우 18°의 값을 나타내었다.

3.3. 친수화 처리된 중공사 분리막의 수투과도 성능 분석

코팅된 중공사의 수투과도 성능을 알아보기 위해 유효막 길이 10 cm로 잘라 테스트 모듈을 제작하고 수투과도 장치를 이용하여 성능을 측정하였다. Figs. 5-8에는 각 고분자들의 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 수투과도 변화를 그래프로 나타내었다. EVOH 같은 경우, 5분까지는 코팅하기 전보다 수투과도가 오히려 감

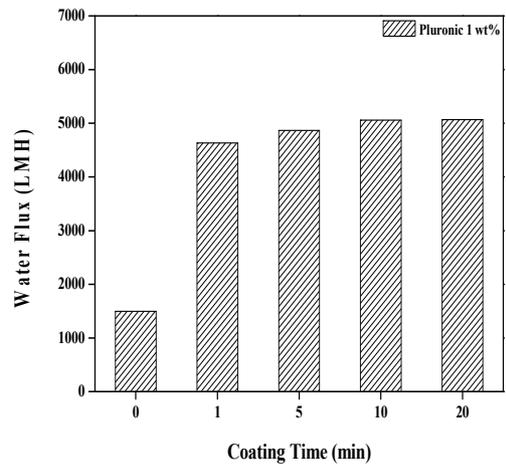


Fig. 8. Change of water flux of the hollow fiber with Pluronic coating time.

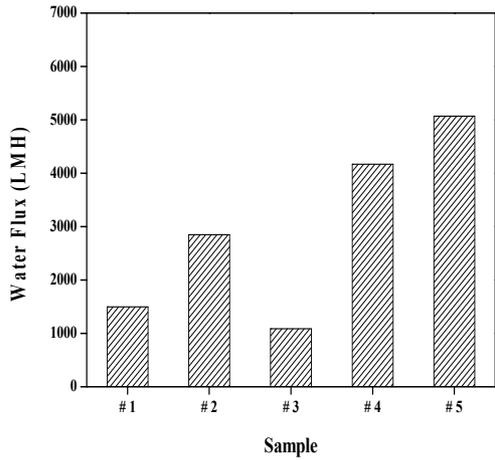


Fig. 9. Water flux graph of non-coated and coated hollow fiber membrane. # 1 - non-coating, # 2 - EVOH, # 3 - PVA, # 4 - PMVE, # 5 - Pluronic.

소된 현상이 나타났으며 10분부터는 우수한 수투과도를 나타내었다. 이는 주사전자현미경 사진에서 확인했듯이 EVOH는 표면에 작은 비드형태로 표면에 붙어 있는 것을 확인할 수 있는데 1, 5분 코팅했을 경우에는 친수화된 정도보다 표면의 기공을 막아버리는 정도가 더 높아 수투과도가 오히려 감소된 것으로 볼 수 있다. 반대로 10분부터는 친수화된 정도가 더욱 높아져서 우수한 수투과도를 나타냄을 확인할 수 있었다. PVA 같은 경우, 다른 고분자들과는 다르게 코팅 시간에 따라 수투과도가 거의 변함이 없는 것을 확인할 수 있었다. PVA는 접촉각을 측정했을 때에는 친수성으로 코팅되었음을 확인할 수 있었지만 코팅 용액이 중공사 지지체에 잘 스며들지 못해 수투과가 되지 못한 것으로 볼 수 있다. 나머지 두 고분자들 같은 경우에 EVOH, PVA보다 약 2배 정도 우수한 수투과도를 나타내었으며, 1분만 코팅하여도 높은 수투과도를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 그중에서도 Pluronic으로 코팅한 중공사가 PMVE보다 약 1000 LMH 정도 더 높은 결과값을 나타내었고, 20분 동안 코팅했을 때 5,067 LMH로 가장 높은 수투과도를 나타내고 있을 것을 볼 수 있다. 20분간 코팅한 중공사의 수투과도 결과를 Fig. 9에 나타내어 각 고분자들의 코팅 결과를 비교하였다.

4. 결 론

우수한 친수성을 가지는 수처리 분리막을 제조하기 위해 EVOH, PVA, PMVE, Pluronic 4가지 친수성 고

분자들을 도입하였다. 본 연구에서는 4가지 고분자들을 이용하여 증류수와 IPA가 1 : 1로 구성된 용액에 제조하고자 하는 농도만큼 첨가하여 코팅 용액을 제조한 뒤 중공사를 함침시켜 친수화 코팅을 진행하였다. 친수화 처리된 중공사의 표면을 관찰하기 위해 주사전자현미경을 이용하였고, 친수화 정도를 알아보기 위해 디지털 현미경을 이용하여 접촉각을 측정하였다. 마지막으로 코팅된 중공사의 수투과도 성능을 측정함으로써 수처리 분리막의 성능을 알아보았다.

친수성 고분자들로 중공사에 코팅한 결과 전체적인 친수화 정도는 EVOH가 4가지 고분자들 중에 가장 우수하였으나, Pluronic 1 wt%로 20분간 코팅하였을 때가 18°로 가장 우수한 친수화 정도를 나타내었다. 시간적으로 고려했을 때 1분만 코팅하여도 우수한 성능을 나타내는 EVOH가 좋은 결과를 가질 것이라 생각할 수 있다. 하지만 주사전자현미경을 통하여 코팅된 지지체의 모폴로지를 관찰하였을 때, EVOH는 상온에서 석출되어 표면에 작은 비드형태로 표면에 붙어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 고분자 비드들로 인해 다공성이 떨어지며 이는 수처리 분리막의 성능을 떨어뜨리는 결과를 초래하게 된다. 수투과도 성능을 확인한 결과, 예상한 바와 같이 EVOH 같은 경우 성능이 비교적 낮게 나온 것을 볼 수 있다. 반면에 PMVE와 Pluronic 같은 경우에는 1분만 코팅하여도 높은 수투과도를 나타내었으며, Pluronic 1 wt%로 20분간 코팅했을 시 5,067 LMH로 가장 우수한 수투과도를 나타내었다. 전체적으로 종합해보면, Pluronic 1 wt%로 코팅하였을 때 친수화 정도가 우수하며 중공사의 기공을 막지 않고 우수한 수투과도 정도를 나타내 수처리 분리막으로 가장 적절하다는 결론을 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 중소기업청 기술혁신개발사업 과제번호 S2223525로 지원된 연구이며 이에 감사드립니다.

Reference

1. B. Nicolaisen, "Developments in membrane technology for water treatment", *Desalination*, **153**, 1 (2003).

2. B. Jeong, E. M. Hoek, and Y. Yan, "Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **294**, 1 (2007).
3. W. R. Bowen and H. Mukhtar, "Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **112**, 2 (1996).
4. E. Matthiasson, "The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **16** (1983).
5. L. Song, "Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling", *J. Membr. Sci.*, **139**, 2 (1998).
6. S. J. Kim, S. M. Woo, and H. Y. Hwang, "Preparation and properties of chlorine-resistance loose reverse osmosis hollow-fiber membrane", *Membr. J.*, **20**, 4 (2010).
7. B. R. Jung and N. W. Kim, "Preparation and characterization of microfiltration membranes for water treatment", *Membr. J.*, **24**, 1 (2014).
8. H. D. Lee, Y. H. Cho, and H. B. Park, "Current research trends in water treatment membranes based on nano materials and nano technologies", *Membr. J.*, **23**, 2 (2013).
9. Z. Xi, Y. Xu, L. Zhu, Y. Wang, and B. Zhu, "A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly (DOPA) and poly (dopamine)", *J. Membr. Sci.*, **327**, 1 (2009).
10. M. Ulbricht, "Advanced functional polymer membranes", *Polymer*, **47**, 7 (2006).
11. S. Kaur, Z. Ma, R. Gopal, G. Singh, S. Ramakrishna, and T. Matsuura, "Plasma-induced graft copolymerization of poly (methacrylic acid) on electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofiber membrane", *Langmuir*, **23**, 26 (2007).
12. P. Wang, K. Tan, E. Kang, and K. Neoh, "Plasma-induced immobilization of poly (ethylene glycol) onto poly (vinylidene fluoride) microporous membrane", *J. Membr. Sci.*, **195**, 1 (2002).
13. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Radical addition - fragmentation chemistry in polymer synthesis", *Polymer*, **49**, 5 (2008).
14. J. Chiefari, Y. Chong, and F. Ercole, "Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process", *Macromolecules*, **31**, 16 (1998).
15. F. Zhang, E. Kang, K. Neoh, P. Wang, and K. Tan, "Surface modification of stainless steel by grafting of poly (ethylene glycol) for reduction in protein adsorption", *Biomaterials*, **22**, 12 (2001).
16. Y. Zhao, B. Zhu, L. Kong, and Y. Xu, "Improving hydrophilicity and protein resistance of poly (vinylidene fluoride) membranes by blending with amphiphilic hyperbranched-star polymer", *Langmuir*, **23**, 10 (2007).
17. P. Li, H. Z. Chen, and T. Chung, "The effects of substrate characteristics and pre-wetting agents on PAN - PDMS composite hollow fiber membranes for CO₂/N₂ and O₂/N₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **434** (2013).
18. M. Pasandideh-Fard, V. Pershin, S. Chandra, and J. Mostaghimi, "Splat shapes in a thermal spray coating process: simulations and experiments", *J. Therm. Spray Technol.*, **11**, 2 (2002).
19. D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin coating of thin and ultrathin polymer films", *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 12 (1998).
20. I. C. Kim and K. H. Lee, "Preparation of poly(vinyl alcohol)-coated composite nanofiltration membranes on various support membranes", *Membr. J.*, **15**, 1 (2005).
21. D. S. Won, T. K. Kim, and Y. G. Lee, "Effects of low pressure and atmospheric pressure plasma treatment on contact angle of polycarbonate surface", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 1 (2010).
22. A. Zularisam, A. Ismail, and R. Salim, "Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment-a review", *Desalination*, **194**, 1 (2006).
23. T. I. Yun, M. Y. Seo, H. I. Cho, S. Y. Ha, and J. Y. Rhim, "Study on performance of water vapor-permeation through hydrophilic polymer membranes", *Membr. J.*, **16**, 2 (2006).

24. S. Tian, N. Ogata, N. Shimada, K. Nakane, T. Ogihara, and M. Yu, "Melt electrospinning from poly (L lactide) rods coated with poly (ethylene-co-vinyl alcohol)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2 (2009).
25. Y. Si, T. Ren, Y. Li, B. Ding, and J. Yu, "Fabrication of magnetic polybenzoxazine-based carbon nanofibers with Fe₃O₄ inclusions with a hierarchical porous structure for water treatment", *Carbon*, **50**, 14 (2012).
26. H. N. Jang, I. C. Kim, and Y. T. Lee, "Membrane permeation characteristics and fouling control through the coating of poly(vinyl alcohol) on PVDF membrane surface", *Membr. J.*, **24**, 4 (2014).