

助成番号 0903

## 高い塩素耐性を有する新規な海水淡水化用逆浸透膜の設計開発

松山 秀人, 大向 吉景, 曾谷 知弘

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻

**概要** 近年の世界的な水不足を解決する手段として、逆浸透膜(RO 膜)による海水淡水化プロセスの利用が増加している。現在最もよく用いられている RO 膜であるポリアミド膜では殺菌洗浄が必要であるが、NaClO を用いた塩素処理では機能層中のアミド結合が切断される。そのため、細心の注意を払った洗浄システムが必要であり、造水コスト増加の一因となっている。本研究では、新規ジアミンを見出し耐塩素性を有する RO、NF 膜を開発するとともに、シミュレーションおよび自由体積の測定を通して RO 膜の高性能化への基礎的な検討を行った。

17 種類のジアミンを用いて Isophthaloyl dichloride および trimesoyl chloride と重合反応を行い、生成物を NaClO 溶液に浸漬した前後での分子量、重量の比からその安定性の検討を行った。電子吸引性基を持った aromatic ジアミンでは、電子供与性基を持った aliphatic ジアミンに比べて、アミド結合の電子密度が小さくなる。従って、アミド結合が塩素により容易に分解するため、分子量が小さくなる傾向があった。また熱処理温度の影響では、阻止率の挙動に興味深い結果が得られた。すなわち、低温では低い阻止率を示し、その後処理温度とともに上昇した後、さらに高温では減少する傾向を示した。高い処理温度では界面重合層のさらなる緻密化が起こるため、水と塩の透過速度がともに減少する。しかしさらに高温では支持膜の孔の収縮が起こるため、水の透過速度の減少がより顕著となる。これらの効果により、高温域での阻止率が減少したと考えられる。上記の検討により最適化した新規ポリアミド膜を用いて耐塩素性試験を行った結果、市販のポリアミド膜、セルロースアセテート膜と比較して非常に高い安定性を示した。これより、高い耐塩素性を有するポリアミド RO 膜を開発することができた。

前項でスクリーニングを行った 17 種類のジアミンの中から、NF 膜として適度な塩阻止率と高い耐塩素性を有するものとして N-PED を用いてポリアミド膜の製膜を行った。得られた膜の阻止率は NaCl と Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合に 95% 以上、中性物質のイソプロピルアルコールの場合に 50% 等、典型的な NF 膜の結果を示した。この NF 膜を用いて耐塩素性試験を行った結果、8℃では高い安定性を示し、高温、長浸漬時間になるほど阻止率が低下した。これは、高温であるほど反応性が増加し、耐塩素性試験が加速された結果である。

さらに陽電子消滅法および分子動力学シミュレーションを用いて、ポリアミド膜中の自由体積に関する検討を行った。その結果、ジアミンへのメチル基の導入量が多いほど、自由体積のサイズだけでなく、自由体積の分率も増加することが明らかとなった。このようなポリアミド層の詳細な構造解析をもとに、より高性能な RO 膜の開発が期待される。

## 1. はじめに

世界の水不足が年々深刻な問題となっており、21 世紀は「水の時代」とも言われている。水に関しては国家間紛争の火種にもなろうとしている。現状においても約 12 億人が安全な飲料水不足になっている。

水不足を解決する手段としては、膜技術がその根幹を

担うものと言え、膜法を用いた主な水処理技術は、RO 膜(逆浸透膜)による海水淡水化、MF 膜(精密ろ過膜)/UF 膜(限外ろ過膜)による浄水処理、MF/UF/RO 膜による下水・排水処理に大別できる。Fig. 1 には各種手法による海水淡水化の生産量の年次変化を示す。近年急激に RO 膜による海水淡水化の生産が増加している。このように

RO 膜を用いた海水淡水化技術は、エネルギー回収の高効率化と低コスト化が進み、中東、中国、スペイン、オーストラリアの沿岸部を中心にして大型の海水淡水化プラントの建設が加速的に進んでいる。

Fig. 2 には、現在最もよく用いられている RO 膜であるポリアミド膜の構造を示す。下層から不織布、非対称性ポリスルホン膜、そして界面重合法によるポリアミド層からなっている。

現在膜分離プロセスの大きな問題の一つが、原水中に含まれる有機物等による膜の性能低下 (Fouling) である。膜面が有機物等で汚染されると著しい透過水量 (Flux) の低下を招き所望の水量が得られなくなる。そのために連続的あるいは間欠的な殺菌洗浄がなされているのが現状である。殺菌剤として汎用に使われるのが水道水中にも 1 ~ 2 ppm 程度含まれている次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) である。しかし、RO 膜素材である全芳香族ポリアミドは、この NaOCl によりアミド結合が切断され塩阻止率 (Rej.) 低下と Flux の増加を誘引する。そのため RO 装置の殺菌洗浄に関しては細心の注意をはらったシステムが導入されており、これが造水コストを増加させている一因と言える。Fig. 3 には NaOCl によるポリアミド膜の劣化機構について、現在考えられているメカニズムを示した。

この 20 年間耐塩素性 RO 膜に関する研究がなされており、数多くの報告がされている。しかし、膜の詳細な劣化メカニズムの解明や実用レベルに十分な膜は未だに開発さ

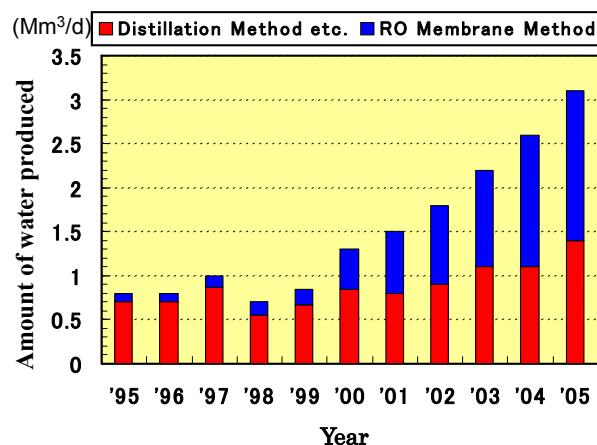
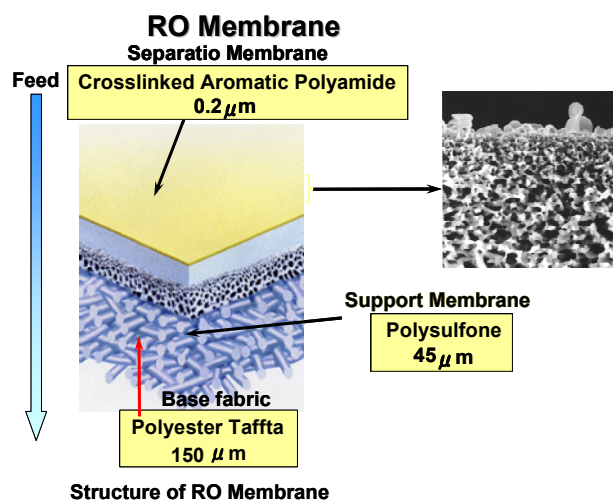


Fig. 1. Trend of water production



Structure of RO Membrane

Fig. 2. Structure of polyamide RO membrane

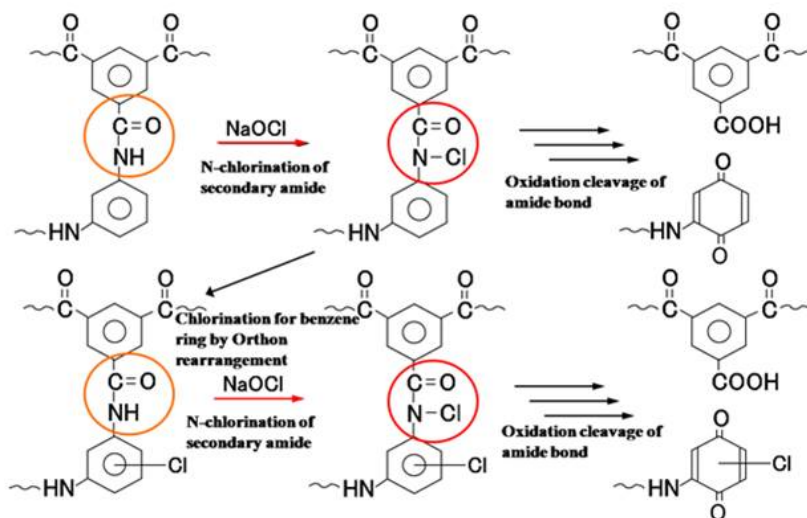


Fig. 3. Possible mechanism of decomposition by chlorine treatment

れていないのが現状である。そのため、耐塩素性を備えた高性能 RO 膜の開発が切望されている。

本研究では、このような背景のもと、種々ジアミンによる新規素材を用いた耐塩素性を有する RO 膜の開発を行った。つまり、二次元および三次元モデルポリアミドより耐塩素性を有する新規ジアミンを見出し、かつ高性能を兼ね備えた RO 膜の開発を行った(2章)。更に、3章では耐塩素性を有するナノフィルトレーション膜(NF膜)の開発についてまとめた。最後に4章では、コンピュータシミュレーションを用い最適構造を予測するとともに、陽電子消滅法を用い自由体積空間を見積ること耐塩素性を有する RO 膜の高性能化への基礎的な知見を得ることを行った。

## 2. 耐塩素性を有する逆浸透膜の開発

RO 膜用の界面重合にはジアミンと酸クロライドが用いられる。最もよく用いられる組み合わせは、m-phenylene diamine(MPD)と trimesoyl chloride(TMC)である。それらの構造式と化学反応の様子を Fig. 4 に示す。ここでは 17 種類ものジアミンを用い、耐塩素性の高い膜のスクリーニングを行った。用いたジアミンを Table 1 に示す。酸クロライドとしては主に、TMC を用いた。

まず、17 種類のジアミンと Isophthaloyl dichloride(IPC)を用いて、重合物を合成し、NaOCl 溶液に浸漬前後での分子量の比(RRMW, Retention ratio of molecular weight)を求めた。IPC との反応物は溶液に溶解するため分子量

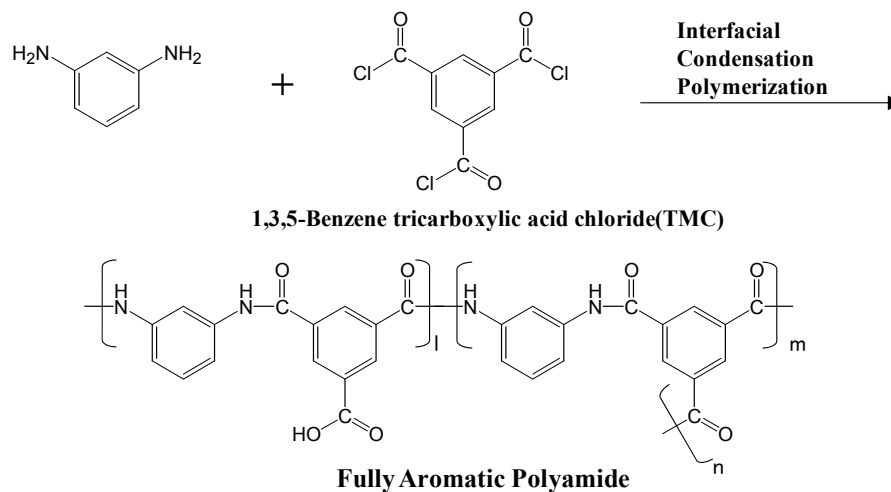


Fig. 4. Typical reaction between MPD and TMC

Table 1. Diamines used in preparation of polyamide RO membranes

	Diamine compound	abbreviation
Aromatic	o-phenylenediamine	OPD
	m-phenylenediamine	MPD
	p-phenylenediamine	PPD
	1,3,5-trimethyl-m-phenylenediamine	1,3,5-TMMPD
	5-chloro-m-phenylenediamine	5-CMPD
	N,N'-dimethyl-m-phenylenediamine	N,N'-DMMPD
	2,3,5,6-tetramethyl-p-phenylenediamine	2,3,5,6-TMPPD
	m-xylylenediamine	MXD
	2,4-diaminoanisole	2,4-DAA
	Cycloaliphatic	1,2-cyclohexanediamine
1,4-cyclohexanediamine		1,4-CHD
1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane		1,3-bisAMCH
Heterocyclic	piperazine	PIP
Aliphatic	ethylenediamine	ED
	N-phenylethylenediamine	N-PED
	N,N'-diphenylethylenediamine	N,N'-DPED
	(±)-1,2-diphenylethylenediamine	1,2-DPED

の測定が可能となる。この RRMW はアミド結合の強さを評価することになる。一方、17 種類のジアミンと TMC を反応させることで反応物を得た。この反応物について、NaOCl 溶液に浸漬前後での重量の比 (RRPW, Retention ratio of polymer weight) を求めた。この RRPW はアミド結合切断後の溶解性を評価することになる。

用いた17種類のジアミンについて、RRMWとRRPWのプロットを行った図を Fig. 5 に示す。Aromatic、cycloaliphatic および aliphatic ジアミンの平均の RRMW はそれぞれ 0.45、0.48 および 0.82 である。電子吸引性基を持った aromatic ジアミンでは、電子供与性基を持った aliphatic ジアミンに比べて、アミド結合の電子密度が小さくなる。従ってアミド結合が塩素により、容易に分解するため RRMW が小さくなる傾向がある。また、OPD、MPD、PPD の比較を行うと、アミノ基がオルト位、メタ位、パラ位になるに従い、RRMW は低下する傾向を示した。これはアミノ基がオルト位にあるほうが、立体障害のため塩素の攻撃を受けにくくなるためと思われる。Fig. 5 において、右上にプロットとされる場合には耐塩素性が高いことを意味している。以下の検討では、図中の右上に位置する N,N'-dimethyl-m-phenylenediamine (N,N'-DMMPD) をジアミンとして選択し、詳細な検討を加えた。

N,N'-DMMPD と、TMC および IPC の混合物との反応について、熱処理温度と透水量および NaCl 阻止率との関係を Fig. 6 に示す。熱処理温度の増加とともに、透水量は初めは一定でありが、その後減少する傾向を示した。一方、阻止率は興味深い挙動を示した。すなわち初めに増加し、その後最大値を経た後、減少する傾向を示した。

熱処理温度が増加すると、界面重合層がより緻密化し架橋が進行する。これが透水量の減少と阻止率の増加の原因である。このような傾向は Fig. 6 の 120°C までの熱処理に見られる。さらに熱処理温度が増加すると界面重合層のさらなる緻密化が起こるために、水と塩の透過速度がともに減少する。しかしながらこのような高い熱処理温度では、支持膜の孔の収縮が起こるために、水の透過速度の減少がより顕著である。これが Fig. 6 に示されるように、高い温度領域での阻止率の減少をもたらすことになる。

Fig. 7 には、膜性能に及ぼす熱処理時間の影響を示す。時間の増加とともに、阻止率は増加し、その後一定に達した。一方透水量は減少後に達している。このような傾向は熱処理に伴う架橋の進行によって説明が可能である。しかしながら阻止率が一定となる時間と、透水量が一定となる時間は異なっている。つまり阻止率は約 20 秒で一定と

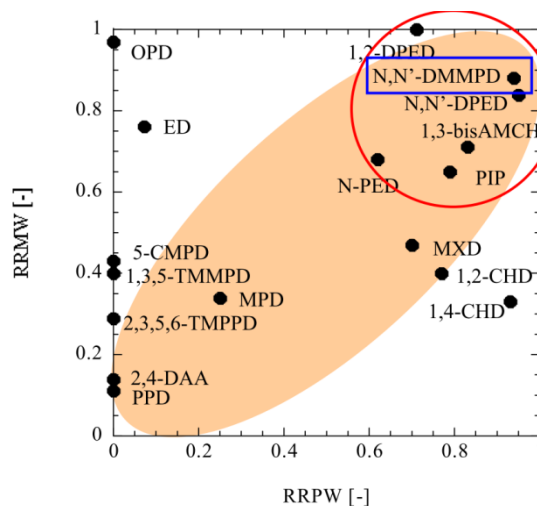


Fig. 5. Relation between RRMW and RRPW

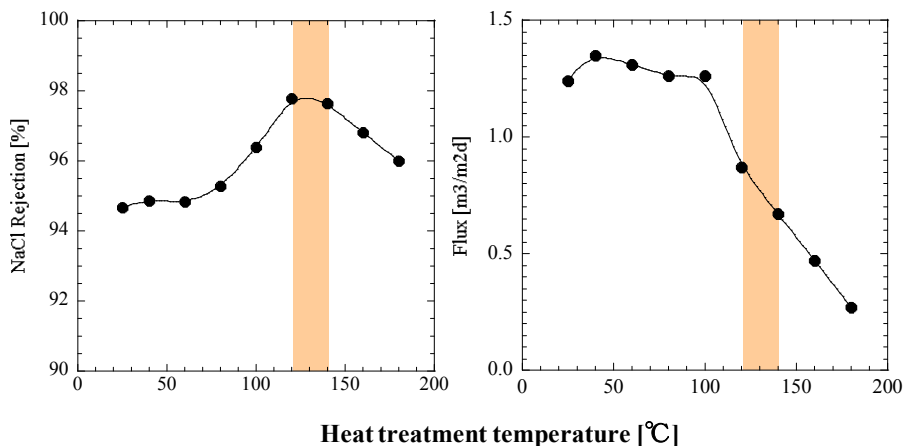


Fig. 6. Effect of heat treatment temperature on membrane performance

なっているが、透水量は約 60 秒後に一定となっている。界面重合層の緻密化がある層で完了した時点で、阻止率は高い値に達する。その後に他の層が緻密化したとしても、阻止率には影響を与えない。一方、透水量は、そのような緻密層の厚みに直接関係する。つまり界面重合層全体が緻密化するまで、透水量は低下することになり、それだけ一定値に達する時間が長くなることになる。以上のような詳細な検討により、高い阻止率と高い透水性を得るためには、120°Cで 30 秒間の熱処理が最適であることがわかった。

上記のような基礎的な検討をもとに、N,N'-DMMPD と TMC を用いて、耐塩素性 RO 膜の作製を行った。膜の作製にはまず、NIPS(nonsolvent induced phase separation) 法により、ポリスルフォンの支持多孔膜を作製した。次に 3 wt% の N,N'-DMMPD 水溶液に 30 秒間浸漬させた。その

後余分の膜上の水溶液を拭き取り、0.2 wt% の TMC 有機溶媒に浸漬して界面重合を行った。得られた膜の性能に及ぼす NaOCl 溶液浸漬時間の影響を Fig. 8 に示す。耐塩素性の加速実験として、今回は NaOCl 200 ppm と CaCl<sub>2</sub> 500 ppm の溶液を用い、pH 7 および 40°C のもとで実験を行った。図中には比較のために、市販ポリアミド RO 膜と市販セルロースアセテート RO 膜のデータも示している。市販ポリアミド膜は塩素に対する耐性をもっとも低く、急激に阻止率が低下し、構造が分解されるために逆に透水量は上昇している。セルロースアセテート膜は、耐塩素性が高いことで知られている。しかしながら今回のような過酷な実験条件下では、セルロースアセテート膜といえども、30 時間を経過した時点から阻止率の低下と透水量の上昇が認められた。一方、本検討で N,N'-DMMPD と TMC から作製した膜は、顕著に高い耐塩素性を示した。すな

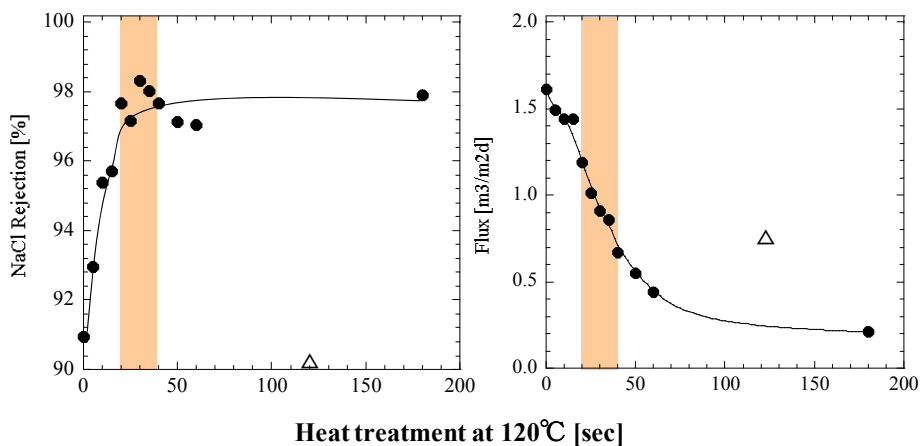


Fig. 7. Effect of heat treatment time on membrane performance

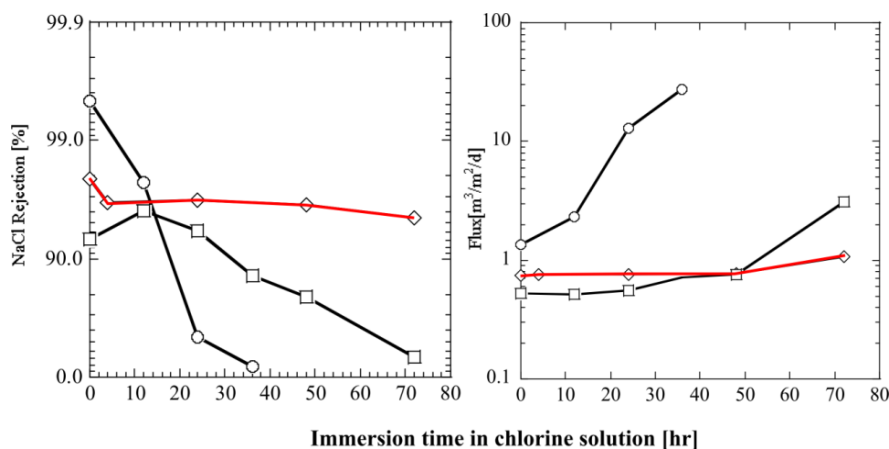


Fig. 8. Effect of immersion time in chlorine solution on membrane rejection and membrane flux. ◇:In this work, ○:Commercial, □:cellulose acetate. Condition; 200 ppm NaOCl + 500 ppm CaCl<sub>2</sub> with pH 7.0 at 40°C.

わち 70 時間を経過しても、ほとんど阻止率の低下や透水量の上昇は起こっていない。このように、高い耐塩素性を有する膜の開発に成功したと言える。

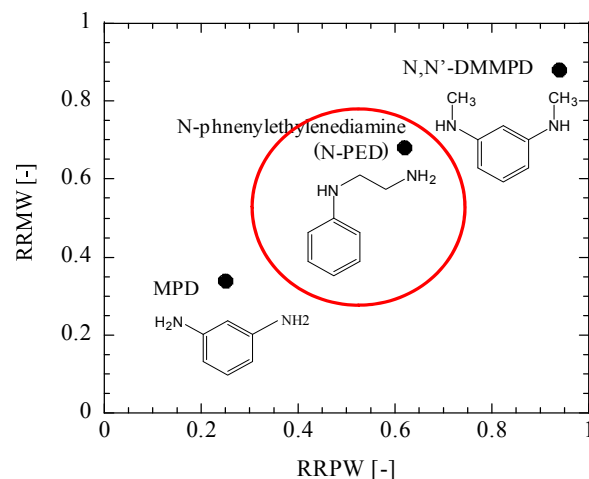
### 3. 耐塩素性を有するナノフィルトレーション膜の開発とフィールドテストへの応用

脱塩用途以外に食品プロセス・工業プロセスや排水処理等において二価イオンや低分子量有機物の除去に関心が高まっている。このようなサイズの溶質の分離には、ナノフィルトレーション膜(NF 膜)が最適である。NF 膜の作製にも上記のような界面重合法が用いられることが多い。NF 膜についてもやはり、膜表面へのバイオフィルムの形成に伴うバイオフィリングが大きな問題となっている。バクテリアの殺菌のためには、塩素がよく使われるが、従来の NF 膜ではアミド結合が塩素により分解するため耐塩素性が低いという欠点があった。

本研究では、上記の 17 種類のジアミンのスクリーニング結果を基に、耐塩素性を有する NF 膜の作製について検討を加えた。さらに得られた膜について、スパイラルタイプのモジュールを作製し、長期間にわたるフィールドテストを行った。

**Fig. 9** に3つのジアミン(MPD, N-PED, N,N'-DMMPD)を用いた場合について、RRMW (Retention ratio of molecular weight)と RRPW (Retention ratio of polymer weight)の関係の相関を示す。図に示されるように、従来市販膜で用いている MPD に比べ、N-PED や N,N'-DMMPD では顕著に耐塩素性が高められている。2章の RO 膜の作製では N,N'-DMMPD を用いたわけであるが、このジアミンでは NF 膜の性能としては脱塩率が高すぎることになる。従って本章ではジアミンとして N-PED を用いた。

2章と同様に、NIPS 法によってポリスルホン支持多孔膜を作製した。その支持膜上に 2 wt% N-PED 水溶液と、0.15 wt% TMC 有機溶媒を用いて界面重合を行い、NF 膜を作製した。各種塩や中性物質の溶質阻止率を **Table 2** に示す。NaCl と Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の阻止率はそれぞれ 95% および 99.5% であった。一方中性物質では電荷の反発がないために、低い阻止率となっている。たとえば NaCl と同様な分子サイズのイソプロピルアルコールでは阻止率は 50%、エチルアルコールの阻止率は 20% である。この結果は得ら



**Fig. 9.** Relation between RRMW and RRPW for three diamines

れた膜が典型的な NF 膜であることを示している。この表中には市販ポリアミド RO 膜のデータも示されているが、今回作製した膜は NF 膜であるために、市販膜の阻止率よりは低い値となっている。

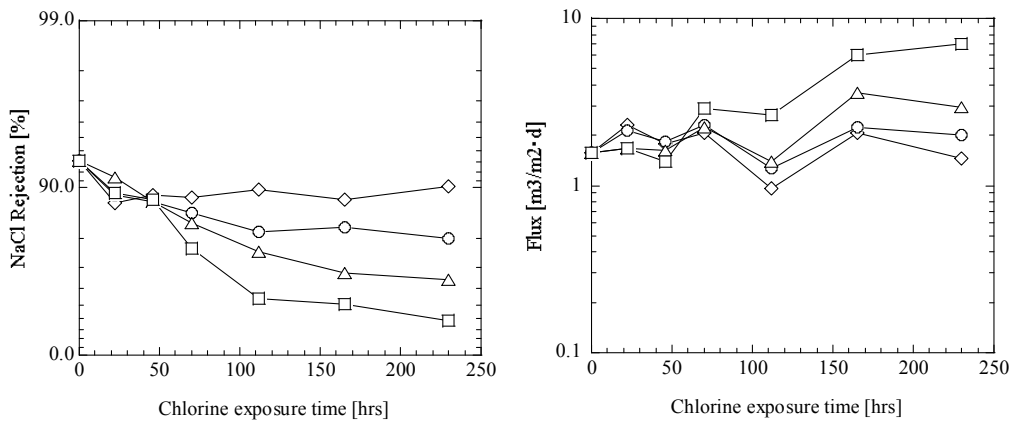
**Fig. 10** に透水量と NaCl 阻止率に及ぼす NaOCl 溶液浸漬時間の影響を示す。温度が 8°C の場合には、透水量、阻止率ともに 240 時間までほとんど膜性能は変化していない。従って今回作製した NF 膜は十分な耐塩素性を有していると言える。温度が増加するにつれて阻止率は低下し、透水量は増加するという膜性能の変化が認められた。これは温度が増加するほど、塩素による分解が促進されることを示している。

より現実的な水処理の評価を行うために、6.5 m<sup>2</sup> の膜を含んだ 4 inch サイズのスパイラルタイプのモジュールを作製した。滋賀県の水道水をテスト水として用い、20 ppm の NaOCl を連続的に供給した。水道水の電気伝導度と pH は、120 μS/cm と 8.5 である。また温度は 16 - 21°C であった。膜としては今回作製した NF 膜と市販ポリアミド RO 膜を用いた。両膜の場合とも同じ透水量 (0.48 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/d) で操作した。従って、NF 膜の場合は 0.5 MPa、RO 膜の場合は 0.75 MPa のもとで水処理を行った。水の回収率は 25% である。実験装置の概略図を **Fig. 11** に示す。

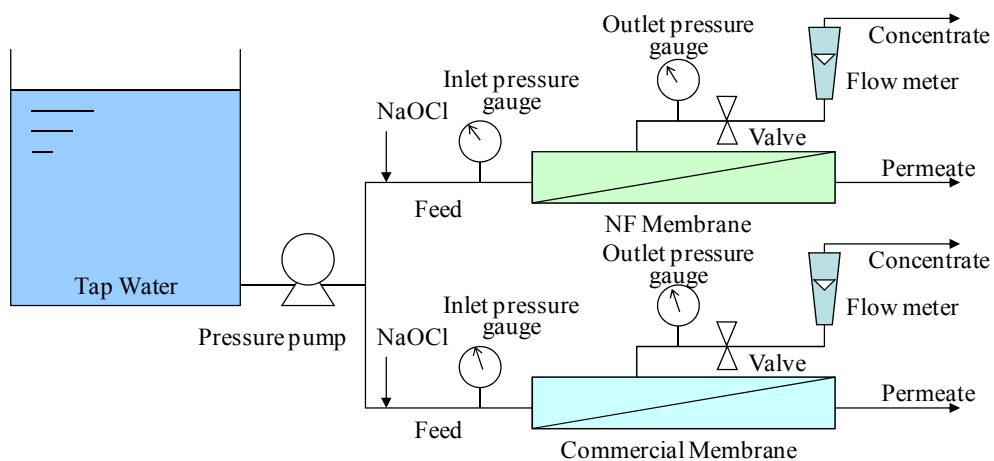
モジュールを用いた長期間の耐久性評価結果を **Fig. 12** に示す。総溶質阻止率は、電気伝導度によって評価した。今回作製した NF 膜を用いたモジュールでは、70 日以上にわたって非常に高い安定性を示した。一方、市販の

**Table 2.** Membrane performance of NF membrane

Solute	Molecular weight	Rejection percent [%]	
		Membrane obtained in this work	Commercial polyamide membrane
NaCl	58	95	99.6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142	99.5	99.9
MgCl <sub>2</sub>	94	93	99.5
MgSO <sub>4</sub>	120	99.2	99.6
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80	85	98
Ethyl alcohol	46	20	44
Isopropyl alcohol	60	50	94



**Fig. 10.** Effect of immersion time in chlorine solution on NaCl rejection and membrane flux in the cases of various temperatures. ◇: 8°C, ○: 20°C, △: 30°C, □: 40°C. Condition; 200 ppm NaOCl + 500 ppm CaCl<sub>2</sub> with pH 7.0.



**Fig. 11.** Schematic diagram of water treatment apparatus for field test

RO 膜ではアミド結合の分解のために急激に阻止率は低下し、透水量は上昇している。従ってこのようなモジュール

を用いたフィールドテストからも、今回開発した NF 膜が高い耐塩素性を有することが確認された。

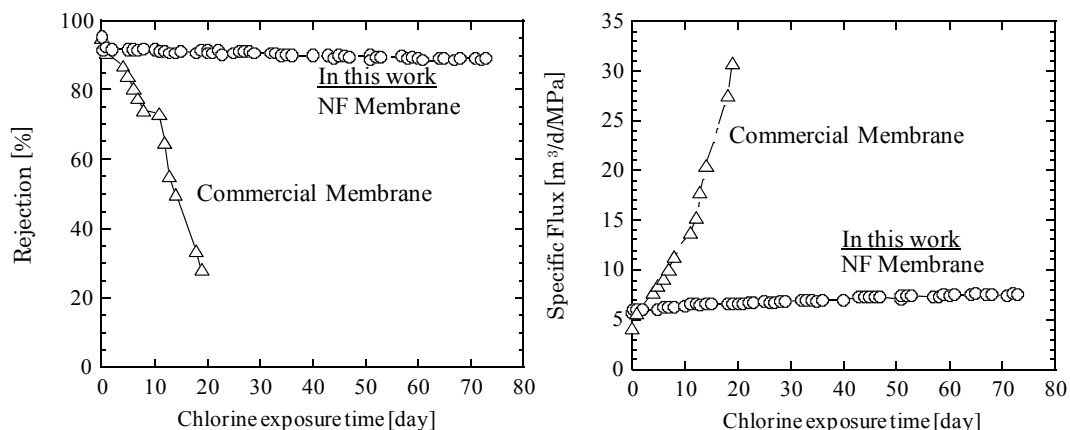


Fig. 12. Long-term stability results of field tests

#### 4. 陽電子消滅法および分子動力学(MD)計算によるポリ アミド層の解析

RO 膜の開発において、ポリアミド層最適化は最重要項目である。ところが RO 膜として用いられるポリアミドは、通常溶媒に溶解しないため、一般的に用いられる種々の測定を実施することができない。最近ポリアミド層の自由体積を測定する手法として、陽電子消滅法 (positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS 法) が注目されている。この測定法の概略図を Fig. 13 に示す。Positron が層中に導入されると、この positron と電子から positronium (Ps) が形成される。Ortho positronium (o-Ps) は、 $\gamma$  線を放出するがこの o-Ps の寿命を測定することにより、層中の自由体積の大きさを見積もることができる。

ポリアミド層中の構造の解析に関してもう一つのアプローチは、分子動力学シミュレーション (molecular dynamics (MD) simulation) である。これまでに MD 計算を用いて、高分子中の自由体積の評価が行われた研究が報告されている。この章では、メチル基の置換度が異なる 3 種類のジアミン (MPD, N-methyl-m-phenylenediamine (N-MMPD), N,N'-DMMPD) を用いてポリアミド RO 膜を作製し、その層中の自由体積について、陽電子消滅法および MD シミュレーションを用いて検討を加えた。

上記のようにジアミンとして MPD、N-MMPD、N,N'-DMMPD の 3 種類を、酸クロライドとして TMC を用いて、まず重合物を合成した。それらの反応スキームを Fig. 14 に示す。今後、MPD、N-MMPD、N,N'-DMMPD と TMC の反応物および膜を M0、M1、M2 と略す。

Fig. 15 には、M0、M1、M2 の 3 種類の膜について、塩

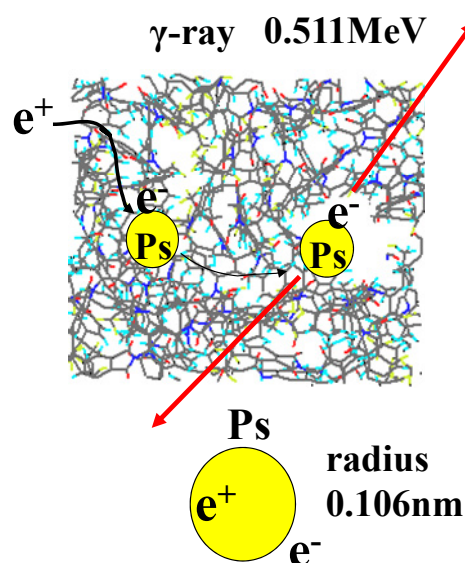


Fig. 13. Schematics of local vacancies probed by Ps (Positronium) in polymer

素溶液に浸漬させた場合の耐久性の結果を示す。M0、M1、M2 の順に顕著に耐塩素性が向上している。これはジアミンにメチル基が導入されればされるほど、耐塩素性が増加することを示している。初期の NaCl 阻止率をみると、M0、M1、M2 の順に 99.5、98.5、95.3 へと低下傾向にある。

Fig. 16 に陽電子消滅法による測定結果を示す。ジアミンのメチル基の置換度が増すほど、positron の減衰が遅延となる傾向がある。これは膜中のボイドのサイズが大きくなったことを示している。

Fig. 16 に示されたデータをもとに解析を行い、自由体積の平均サイズ  $V_{Ps}$  を求めた。得られた結果を Fig. 17 に



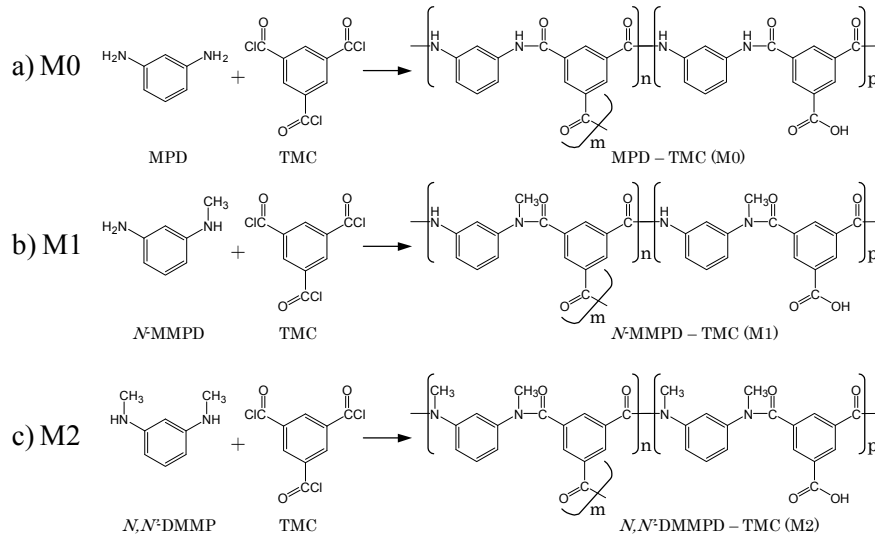


Fig. 14. Schemes of polymerizations for three polymers

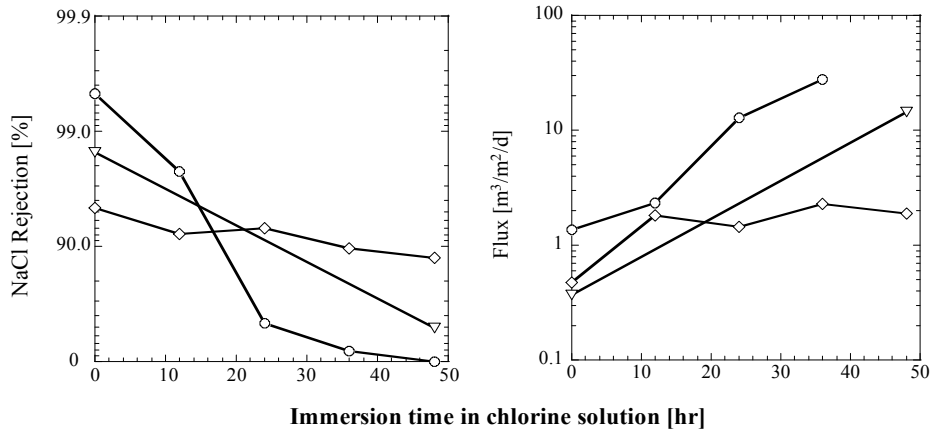


Fig. 15. Effect of immersion time in chlorine solution on membrane rejection and membrane flux. ○: M0, MPD-TMC (Commercial), ▽: M1, *N*-MMPD-TMC, □: M2, *N,N'*-DMMPD-TMC. Condition; 200 ppm NaOCl + 500 ppm CaCl<sub>2</sub> with pH 7 at 40°C.

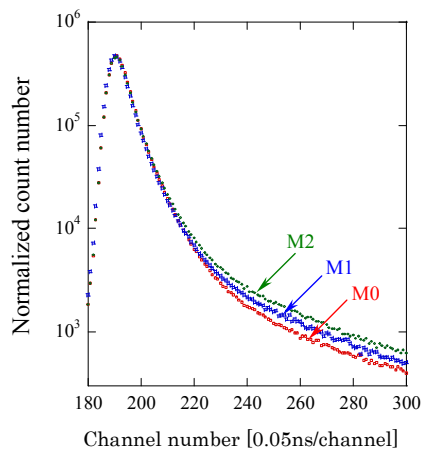


Fig. 16. Positron annihilation lifetime spectra in three kinds of polyamides

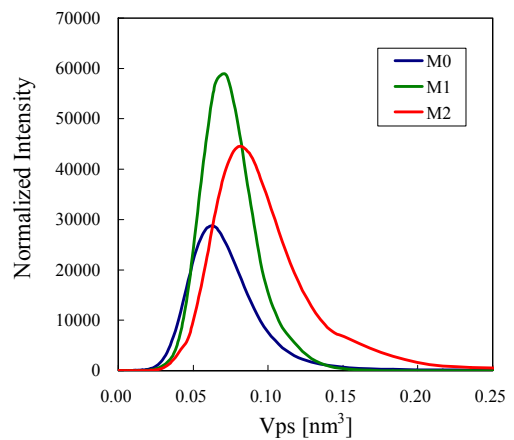
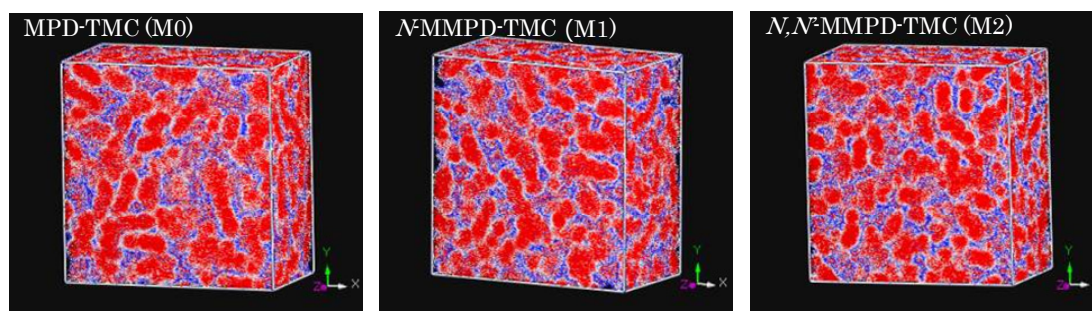


Fig. 17. Vacancy size probed by PALS for three kinds of polyamides

**Table 3.** Vacancy size, fractional free volume, and NaCl rejection in polyamides

Diamine	$V_{Ps}$ [nm <sup>3</sup> ]	FFV <sub>MD</sub> [-]	NaCl Rejection[%]
MPD	0.062	0.119	99.5
<i>N</i> -MMPD	0.071	0.134	98.5
<i>N,N'</i> -DMMPD	0.081	0.142	95.3

$V_{Ps}$ : Average vacancy volume size by PALS. FFV<sub>MD</sub>: Fractional free volume simulated by MD calculations.



**Fig. 18.** Molecular dynamics simulation results of three kinds of polyamides M0, M1, and M3 refer to MPD, *N*-MMPD, and *N,N'*-DMMPD, respectively

示す。M0、M1、M2の順に $V_{Ps}$ は顕著に増加している。得られた $V_{Ps}$ の値を**Table 3**にまとめた。

次にAccelrys社のMD解析用ソフトウェアMS modeling 4.0を用いてMDシミュレーションを行った。得られた結果を**Fig. 18**に示す。図中の赤い部分はポリマー鎖の部分、青い部分は自由体積の部分を示す。これらの計算結果より算出した自由体積分率FFV<sub>MD</sub>の値も**Table 3**に示されている。FFV<sub>MD</sub>も、M0、M1、M2の順に顕著に増加している。つまりジアミンのメチル基の置換度が増せば、自由体積のサイズ( $V_{Ps}$ )だけでなく、自由体積の分率(FFV<sub>MD</sub>)も増加することが明らかとなった。このような自由体積のサイズの増加により、上記のようにNaCl阻止率が減少したものと考えられる。

## 5. 結言

本研究では耐塩素性の高いRO膜の開発を目的として、17種類のジアミンを用いてスクリーニングを行った。ジアミ

ンとして、*N,N'*-dimethyl-*m*-phenylenediamine (*N,N'*-DMMPD)を用いた場合に高い耐塩素性が得られることを見出した。このようにモノマーからの検討を行うことにより、耐塩素性を有するRO膜の開発に成功したと言える。

またジアミンのスクリーニング結果をもとに、耐塩素性を有するNF膜の開発についても検討を加えた。得られた膜を用いて、6.5 m<sup>2</sup>の膜を含んだ4 inchサイズのスパイラルタイプのモジュールを作製した。水道水をテスト水として用いてフィールドテストを行い、作製したモジュールの高い耐塩素性を明らかとした。

最後により基礎的な検討として、陽電子消滅法およびMDシミュレーション法を用いて、ポリアミド層の自由体積に関する検討を行った。ジアミンのメチル基の置換度が増せば、自由体積のサイズだけでなく、自由体積の分率も増加することが明らかとなった。このようなポリアミド層の詳細な構造解析をもとに、さらなる高性能のRO膜が開発されるものと思われる。

No. 0903

## Development of Novel Reverse Osmosis Membrane with High Chlorine Resistance for Seawater Desalination

Hideto Matsuyama, Yoshikage Ohmukai, Tomohiro Sotani

*Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University*

### Summary

Chlorine resistance is an important factor for desalination process using RO membrane. In this study, novel diamines with high chlorine resistance was investigated, and fundamental study for free volume in the membrane in terms of the resistance using molecular dynamic simulation and positron annihilation lifetime spectroscopy.

The retention ratio of molecular weight and the polymer weight loss after the immersion in chlorine solution were used as the evaluation for chlorine resistance of polyamide membrane. The influence of the diamine chemical structures on the chlorine resistance was discussed. Aromatic diamines with electrophilic groups had smaller electron density than aliphatic diamines with nucleophilic groups. This tendency resulted in the easier decomposition of polyamide from aromatic diamines during the immersion in chlorine solution. After screening 17 diamines, N,N'-dimethyl-m-phenylenediamine (N,N'-DMMPD) was selected in the preparation of the reverse osmosis polyamide membrane. The membrane prepared from N,N'-DMMPD and 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (TMC) showed much higher chlorine resistance than commercial polyamide and cellulose acetate RO membranes. The heat treatment temperature and time remarkably influenced salt rejection and flux.

Among 17 diamines screened in the previous section, N-PED was adopted as a NF membrane resource with suitable rejection and high chlorine resistance. This membrane had rejections of more than 95% for NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and low rejection for neutral molecule such as isopropanol. The prepared NF membrane showed high stability during chlorine treatment at 8°C. The rejection decreased during chlorine treatment at higher temperatures and longer immersion time. This is because the reactivity increased with an increase in the immersion temperature.

The free volumes in polyamide membranes were investigated using molecular dynamic simulation and positron annihilation lifetime spectroscopy. As a result, it was revealed that the size and fraction of free volume in the membrane increased with an increase in the amount of methyl group on diamines. By these fundamental structural analyses for polyamide layer, development of polyamide membrane with much higher chlorine resistance is expected.