

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
B01D 71/42

(45) 공고일자 2004년09월08일
(11) 등록번호 10-0447933
(24) 등록일자 2004년08월31일

(21) 출원번호	10-2001-0064599	(65) 공개번호	10-2003-0033100
(22) 출원일자	2001년10월19일	(43) 공개일자	2003년04월30일
(73) 특허권자	한국화학연구원 대한민국 305-343 대전 유성구 장동 100번지		
(72) 발명자	이규호 대한민국 305-333 대전광역시유성구어은동한빛아파트133동205호 김인철 대한민국 302-756 대전광역시서구갈마2동경성큰마을아파트106-306 윤형구 대한민국 500-080 광주광역시북구우산동507-6		
(74) 대리인	백남춘 이학수		
(77) 심사청구	심사관: 유호일		

(54) 출원명 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법

요약

본 발명은 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 비대칭 나노막(asymmetric nanofiltration membrane)의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리아크릴로니트릴 용액을 이용하여 한외여과막을 제조하고, 제조된 한외여과막(ultrafiltration membrane)을 일정온도와 시간으로 열처리하는 단계를 거쳐 비대칭 나노막을 제조함으로써, 종래에 비해 기공크기가 작아 우수한 분리특성을 지니며 제조비용이 저렴한 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법에 관한 것이다.

색인어

폴리아크릴로니트릴, 비대칭 나노막, 열처리

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 비대칭 나노막(asymmetric nanofiltration membrane)의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리아크릴로니트릴 용액을 이용하여 한외여과막을 제조하고, 제조된 한외여과막(ultrafiltration membrane)을 일정온도와 시간으로 열처리하는 단계를 거쳐 비대칭 나노막을 제조함으로써, 종래에 비해 기공크기가 작아 우수한 분리특성을 지니며 제조비용이 저렴한 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법에 관한 것이다.

나노 및 역삼투용 분리막에 관한 연구는 1960년대 로브(Loeb)와 소리라잔(Sourirajan)이 상전이 공정에 의해 셀룰로오스아세테이트막을 소재로 한 비대칭막의 개발에 성공한 이후로 본격적인 연구가 이루어졌다. 이러한 비대칭막은 다공성 지지층과 선택적 배리를 가능하게 하는 스킨층이 하나의 소재로 이루어진 통합형 비대칭 구조로 이루어진 구조를 가진다.

이에 대한 종래 기술로 미국특허 제3,133,132호와 제3,133,137호에 통합형 셀룰로오스아세테이트막이 개시되어 있다. 상기 통합형 셀룰로오스아세테이트막은 투과성능이 우수하고 내산 및 내알칼리성을 가지나, 건조상태로 있을 경우 막성능에 치명적인 영향을 미치며

미생물에 의해 쉽게 분해되는 단점을 가지고 있다.

한편, 통합형 비대칭막을 제조하기 위하여 채택해온 종래의 방법은 주로 고분자 도포용액의 조성을 바꾸거나 응고용매의 조성을 바꾸는 것이었다. 또한, 통합형 비대칭막의 투과속도를 높이기 위하여 고분자의 개질이 많이 행해지고 있다. 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아크릴락테이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), 아세톤 및 1,4-다이옥산과 같은 유기용매에 용해성이 좋은 폴리술폰, 셀룰로오스아세테이트, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리에테리미드 등과 같은 고분자들은 고분자 도포용액의 조성을 변화시킴으로써 분획분자량이 작은 비대칭 분리막을 제조하였다.

그러나, 상기한 고분자 중 셀룰로오스아세테이트를 제외한 고분자들은 그들의 소수성으로 인하여 물의 투과속도가 낮고, 막오염 현상이 심하게 일어나는 단점이 있었다. 따라서, 투과속도를 증가시키기 위해 고분자를 친수화시키는 표면 개질 단계를 더 거쳐야하는 문제점이 있었다.

그리고, 상기의 통합형 셀룰로오스아세테이트막은 이를 역삼투용으로 사용할 경우 용액의 pH를 낮추지 않으면 배제율이 크게 떨어질 수 있으므로 운전시 pH 조절을 하여야하는 단점이 있어왔다.

그러나, 상기와 같은 통합형 비대칭막의 단점에도 불구하고 이를 대체할 수 있는 막이 없기 때문에 지금까지 여러 용도로 사용되고 있는 실정이다.

한편, 상기와 같은 기술로 제조되는 통합형 비대칭막과는 달리 다공성 지지층과 선택층이 다른 고분자 소재로 이루어진 복합막은 주로 계면중합과 용액도포법(dip coating)에 의해서 제조되며 투과특성이 우수하다. 예를 들면, 미국특허 제3,951,815호에 의해서 최초로 제조된 복합막은 폴리아미드(polyamide) 계통으로 막성능이 우수하고 셀룰로오스아세테이트막에 비하여 내미생물성이 뛰어나지만, 산 및 알칼리에 대한 내성이 떨어지며 내염소성이 매우 약한 단점을 지니고 있다. 특히, 기존의 역삼투막이나 나노막에 널리 사용된 폴리아미드 복합막의 경우 염소계열의 용매에 대해서 매우 약하여 장기간 처리를 할 경우 내구성이 문제가 되고 소수성 용질에 대해서 막오염이 일어나는 문제점이 발생되고 있다.

따라서, 현재 셀룰로오스아세테이트막의 단점을 극복하기 위하여 화학적, 물리적 안정성이 뛰어나고 내미생물성이 우수한 다른 여러 고분자 소재를 이용하여 통합형 비대칭막을 제조하기 위하여 많은 노력을 기울여 왔지만, 만족할 만한 결과를 얻지는 못하였다.

한편, 상기와 같은 방법으로 제조된 비대칭 분리막은 용질을 90% 이상 배제할 수 있을 때의 용질의 분자량을 나타내는 분획분자량이 수만 정도인 것이 상업화가 많이 되어 있다. 그러나, 분획분자량이 수백에서 수천 정도인 비대칭 분리막은 제조하는데 많은 어려움이 따르고 있다.

한편, 상기 고분자 소재를 이용한 통합형 비대칭막의 종래기술 중 폴리아크릴로니트릴을 이용한 통합형 비대칭막은 다른 고분자 소재들에 비해서 친수성을 띄고 있으므로 막오염 현상을 줄일 수 있고, 화학적 내성이 매우 우수하다고 알려져 있어 산, 알칼리를 함유하는 폐수 및 물 이외의 다른 용매들이 포함되어 있는 폐수 처리에 유용하게 사용할 수 있다. 그리고, 친수성을 더욱 향상시키기 위하여 행해져왔던 다른 고분자들의 개질법에 비해서 매우 경제적으로 분리막 자체를 개질시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나, 상기 폴리아크릴로니트릴을 이용한 통합형 비대칭막은 분리막의 기공을 줄이기 위하여 일반적으로 사용되는 제 3의 첨가제를 고분자 도포용액 내에 첨가하는 방법을 사용하기가 매우 어렵기 때문에 분획분자량이 수백에서 수천으로 낮은 비대칭 분리막의 상업화가 어려운 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 폴리아크릴로니트릴 용액을 이용하여 한외여과막을 제조하고, 제조된 한외여과막을 일정온도와 시간으로 열처리하는 단계를 거쳐 비대칭 나노막을 제조함으로써, 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 기공크기가 작아 우수한 분리특성을 지니며 제조비용이 저렴한 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 폴리아크릴로니트릴(PAN) 비대칭 나노막의 제조방법에 있어서, 폴리아크릴로니트릴 단일 중합체 용액을 부직포 위에 도포한 후 증류수에 침지하여 한외여과막을 제조하는 1 단계; 상기 1 단계에서 제조한 한외여과막을 70 ~ 96 °C의 열수중에서 10 ~ 600 초간 열처리하는 2 단계 로 이루어진 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법을 그 특징으로 한다.

이와같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 폴리아크릴로니트릴 단일 중합체 용액을 이용하여 한외여과막을 제조하고, 제조된 한외여과막을 일정온도와 시간으로 열처리하는 단계를 거쳐 비대칭 나노막을 제조함으로써, 종래에 비해 기공크기가 작아 우수한 분리특성을 지니며 제조비용이 저렴한 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 비대칭 나노막의 제조단계별로 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

먼저, 상기 1 단계에 따른 PAN 한외여과막의 제조과정을 설명하면 다음과 같다. PAN을 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 녹여 PAN/NMP 캐스팅 용액을 제조하고, 제조된 용액을 부직포 위에 캐스팅하고, 25 °C 증류수(distilled water)에 침수시킨 후, 제조된 한외여과막을 증류수에서 24시간동안 보관한 후 건조하여 제조한다. 상기 한외여과막을 제조하는데 사용되는 PAN은 수평균분자량 50,000의 고분자로서 10 ~ 25 중량% 용액이 되도록 NMP에 녹여 사용한다. 만일, PAN의 함량이 10 중량% 미만이면 분리막의 물리적 특성이 약해지는 문제가 있고, 25 중량%를 초과하면 용액점도가 너무 커서 캐스팅하기가 곤란하며 기공도가 너무 작아지는 문제가 있다.

다음으로, 상기 2 단계에 따른 PAN 한외여과막의 열처리 방법을 설명하면 다음과 같다. 1 단계에서 제조한 PAN 한외여과막을 70 ~ 96 °C로 유지된 증류수에 10 ~ 600초 동안 침지시키는 방법으로 열처리하여 기공의 크기가 < 5 nm로 조절된 비대칭 나노막을 얻는다.

상기에서 열처리 온도가 70 °C 미만이면 분리막의 기공크기를 크게 줄일 수 없는 문제가 있다. 또한, 열처리 시간이 10초 미만이면 충분히 기공 크기가 줄어들지 않고, 600초를 초과하면 분리막이 약해지는 문제가 있다.

상기와 같은 단계를 거쳐 제조된 본 발명에 따른 비대칭 나노막은 폴리아크릴로니트릴 한외여과막의 기공크기를 고온에서 열처리함으로써 유리전이온도가 120 °C로 비교적 낮은 고분자를 딱딱한 형태로 고정시키고 좀더 결정구조를 갖도록 변형시킴으로서 기공의 크기를 줄여 나노막이나 역삼투막으로 사용할 수 있을 정도로 기공의 크기를 줄일 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 2 단계의 열처리된 비대칭 나노막을 염기용액으로 친수화처리하여 표면개질하는 단계를 추가적으로 포함한다. 표면개질 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. 2 단계에서 제조한 열처리된 비대칭 나노막을 염기용액으로 처리한 후, HCl 용액으로 친수화처리 하여 PAN 나노막의 표면에 COOH기를 형성시킨다. 상기와 같은 처리로 개질이 끝난 PAN 지지체에 남아있는 NaOH 용액이나 HCl 용액을 제거하기 위해 초순수로 여러번 세척한 뒤, 1일 이상 초순수에 담궈둔 후 건조하여 제조한다. 상기 염기용액은 0.1 ~ 3 N의 NaOH 또는 CH₃ONa를 사용하고, HCl 용액을 0.1 N의 것을 사용하는 것이 좋다.

이와같이 염기용액으로 비대칭 나노막을 개질시켜 친수성을 증가시켜 투과속도를 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.

그리고, 본 발명은 상기 PAN 나노막의 표면개질 후에 100 ~ 130 °C에서 5 ~ 60분으로 열가교시키는 단계를 추가적으로 포함하여 최종 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막에 친수성을 더욱 부여하여 우수한 막성능을 갖도록 할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기한 방법에 의해 제조된 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막을 포함한다. 그리고, 상기 방법에 의해 제조된 본 발명에 따른 나노막은 분획분자량이 600 ~ 6000이다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1. 열처리된 비대칭 나노막 제조.

폴리아크릴로니트릴(PAN) 15 g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 85 g으로 녹여 고분자 도포용액을 제조한 후, 부적포 위에 200 μm 두께로 도포한 후 25 °C의 증류수에 응고시켜 한외여과막을 제조하였다. 제조된 한외여과막을 하루 동안 증류수에 보관하여 남아있는 용매를 제거한 후 70 ~ 96 °C의 물에 10 ~ 60초 동안 침지시키는 열처리 방법으로 처리하여 비대칭 나노막을 제조하였다.

<투과 성능시험>

상기 제조된 비대칭 나노막의 막성능[순수투과속도(pure water flux), 배제율(rejection)]을 다음과 같은 방법으로 비교하였으며, 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

제조된 분리막들의 투과성능을 알아보기 위해서 일반적인 역삼투 투과테스트 장치를 이용하여 투과실험을 하였다. 사용된 공급액과 압력은 폴리에틸렌글리콜(PEG) 분자량이 각각 600, 1000, 2000, 3000 및 6000의 용질 1000 ppm 수용액과 200 psi이었다. 투과속도 및 용질배제율은 다음 수학적 식 1과 2에 의해 계산하였다.

수학적 식 1

$$\text{용질배제율}(\%) = \frac{(\text{공급액의농도} - \text{투과액의농도})}{\text{공급액의농도}} \times 100$$

수학적 식 2

$$\text{투과속도}(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}) = \frac{\text{투과량}(\text{m}^3)}{\text{막면적}(\text{m}^2) \cdot \text{단위시간}(\text{day})}$$

[표 1]

열처리 온도 (°C)	열처리 시간 (초)	투과속도 (m ³ /m ² ·day)	배제율 (%)			
			PEG 600	PEG 1000	PEG 3000	PEG 6000
0	0	10.6	0	0	0	0
70	10	6.2	0	5	12	25
	60	5.7	0	11	15	31
80	10	5.1	15	29	41	63
	60	4.8	22	33	42	68
90	10	3.6	46	71	85	91
	60	3.3	52	70	87	90
96	10	2.3	58	82	92	93
	60	2.1	60	85	91	93

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 높은 온도(96 °C)에서 10초 동안 처리한 경우 비교적 높은 순수투과속도(2.3 m³/m²·day)를 유지하면서 기공의 크기를 상당히 줄일 수 있었다. 그리고, 비교적 낮은 온도(70 ~ 80 °C)에서 열처리를 할 경우, 높은 온도에서 할 경우보다 기공의 크기가 크게 작아지지는 않았지만 열처리를 하지 않은 분리막에 비해서는 상당히 줄어듦을 확인할 수 있었다.

실시에 2. 폴리아크릴로니트릴 농도에 따른 비대칭 나노막 제조.

폴리아크릴로니트릴 농도에 따른 비대칭 나노막의 열처리 효과를 알아보기 위하여 폴리아크릴로니트릴과 N-메틸-2-피롤리돈의 농도를 각각 13/87, 17/83 및 20/80(중량/중량%)로 변화시키고 실시예 1과 같은 방법으로 나노막을 제조하였다. 이때 열처리 온도는 96 °C로 고정시킨 후 10 ~ 60초 동안 열처리하여 비대칭 나노막을 제조하였다.

상기 제조된 비대칭 나노막의 막성능[순수투과속도(pure water flux), 배제율(rejection)]을 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

고분자 농도 (중량%)	열처리 시간 (초)	투과속도 (m ³ /m ² ·day)	배제율 (%)			
			PEG 600	PEG 1000	PEG 3000	PEG 6000
13	10	5.1	4	21	53	63
	60	4.7	5	25	53	68
17	10	1.8	70	88	93	93
	60	1.7	71	90	92	93
20	10	0.9	78	91	93	93
	60	0.7	83	93	93	93

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 고분자의 농도가 증가할수록 분리막의 기공크기가 작아짐을 확인할 수 있었다. 그러나, 고분자의 농도가 너무 높을 경우(20 중량%) 기공의 크기가 줄어드는 것에 비해서 순수투과속도가 상당히 감소함을 확인할 수 있었다. 따라서, 기공크기 조절이 고분자의 함량에 따라 가능함을 확인하였다.

실시에 3. 열처리 시간에 따른 비대칭 나노막 제조.

실시에 1과 같은 방법으로 한외여과막(PAN 함량: 15 중량%)을 제조한 후, 열처리 온도를 70 °C와 96 °C로 하고 열처리 시간을 600초까지 증가시키면서 비대칭 나노막을 제조하였다.

상기 제조된 비대칭 나노막의 막성능[순수투과속도(pure water flux), 배제율(rejection)]을 실시에 1과 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

[표 3]

열처리 온도 (°C)	열처리 시간 (sec)	투과속도 (m ³ /m ² · day)	배제율 (%)			
			PEG 600	PEG 1000	PEG 3000	PEG 6000
70	10	6.2	0	5	12	25
	60	5.7	0	11	15	31
	300	5.5	0	12	16	33
	600	5.6	0	11	16	35
96	10	2.3	58	82	92	93
	60	2.1	60	85	91	93
	300	2.0	59	87	93	93
	600	2.0	61	88	93	93

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 열처리 온도가 낮은 경우(70 °C)는 열처리 시간이 길어질수록 기공의 크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있었지만, 열처리 온도가 높은 경우(96 °C)는 열처리 시간을 오래 하더라도 기공의 크기가 크게 줄지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서, 기공크기 조절이 열처리 시간에 따라 가능함을 확인하였다.

실시에 4. 표면개질된 비대칭 나노막 제조.

실시에 1에서 제조된 한외여과막(PAN 함량: 15 중량%)을 96 °C에서 10초 동안 열처리를 한 후, 추가적으로 NaOH와 CH₃ONa의 염기를 이용하여 각각 증류수와 메탄올에 1 및 2N 용액을 제조하여 40 °C에서 처리시간을 300분까지 변화시키면서 분리막의 표면을 처리하고 0.1N HCl 용액으로 환원시켜 친수성[CN → COONa → COOH] 비대칭 나노막을 제조하였다. 이때, 염기에 의해서 분리막을 처리할 경우 분리막 표면이 노란색을 띠었고, 다시 묽은 염산에 의해서 처리할 경우 원래의 색으로 환원되었다.

상기 제조된 비대칭 나노막의 막성능[순수투과속도(pure water flux), 배제율(rejection)]을 실시에 1과 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

[표 4]

염기종류	염기농도 (N)	처리시간 (분)	투과속도 (ton/m ² · day)	PEG 600 배제율 (%)
NaOH	1	0	2.3	58
		30	2.5	48
		60	2.7	41
		120	3.2	33
		180	3.8	23
		300	4.2	18
	2	0	2.3	58
		30	3.1	36
		60	3.8	28
		120	4.2	20
		180	3.1	55
		300	2.5	68
CH ₃ ONa	1	0	2.3	58
		30	3.6	33
		60	4.2	25
		120	4.9	19
		180	5.3	16
		300	6.1	12
	2	0	2.3	58
		30	3.9	33
		60	4.2	20
		120	4.8	14
		180	4.5	22
		300	3.1	49

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 비대칭 나노막은 염기용액으로 개질시켜 친수성을 증가시킴으로써 투과속도를 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

실시에 5. 열가교된 비대칭 나노막 제조.

실시에 4에서 제조된 친수성 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막[NaOH 1N, 30분 처리]을 고온의 건조오븐(100 ~ 130 °C)에서 일정 시간 동안(5 ~ 60분) 반응 시켜 비대칭 나노막을 열가교 시켰다.

상기 열가교된 비대칭 나노막의 막성능[순수투과속도(pure water flux), 배제율(rejection)]을 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 5에 나타내었다.

비교예 1.

폴리아크릴로니트릴 15 g을 N-메틸-2-피롤리돈 85 g으로 녹여 고분자 도포용액을 제조한 후, 부직포 위에 200 μm 두께로 도포한 후 25 °C의 증류수에 응고시켜 한외여과막을 제조하였다. 제조된 한외여과막을 하루 동안 증류수에 보관하여 남아있는 용매를 제거한 후 NaOH를

이용하여 친수성 비대칭 나노막을 제조하였다. 그리고나서, 상기 제조된 비대칭 나노막을 130 °C의 건조오븐에서 60분 동안 반응시켜 열가교 시켰다.

상기 열가교된 비대칭 나노막의 막성능[순수투과속도(pure water flux), 배제율(rejection)]을 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 5에 나타내었다.

[표 5]

	가교온도 (°C)	가교시간 (분)	투과속도 (ton/m ² · day)	PEG 600 배제율(%)
실시예 5	0	0	2.5	48
	100	60	2.3	71
	115	60	2.2	75
	130	5	2.3	72
		30	2.1	87
		60	1.8	92
비교예 1	130	60	4.8	39

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 5의 비대칭 나노막은 열가교시킴으로써 투과속도를 향상시킴을 확인할 수 있었다. 그러나, 열처리하지 않은 비교예 1의 비대칭 나노막은 기공크기가 큼을 확인할 수 있었다.

이와같이, 본 발명에 따른 비대칭 나노막은 열처리 조건에 따라 기공의 크기를 조절할 수 있으며, 염기용액으로 분리막을 개질시키고 열가교시켜 친수성을 증가시킴으로써 투과속도를 향상시키는 장점이 있음을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 비대칭 나노막은 복합막의 단점을 보완하고자 친수성 계열인 폴리아크릴로니트릴 단일 중합체를 고분자 소재로 하여 한외여과막을 제조한 후 열처리에 의하여 비대칭 나노막을 제조함으로써 기공의 크기를 작게 조절할 수 있으며 투과특성도 우수한 나노막을 제조할 수 있다. 또한, 염기에 의한 분리막의 개질과 열가교에 의해 나노막의 친수성을 증가시키며 투과속도도 향상시켜 우수한 분리특성을 가지면서 제조비용이 저렴하며, 분획분자량이 수백에서 수천 정도되는 비대칭 나노막을 유용하게 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리아크릴로니트릴(PAN) 비대칭 나노막의 제조방법에 있어서,
 폴리아크릴로니트릴 단일 중합체 용액을 부직포 위에 도포한 후 증류수에 침지하여 한외여과막을 제조하는 1 단계;
 상기 1 단계에서 제조한 한외여과막을 70 ~ 96 °C의 열수중에서 10 ~ 600 초간 열처리하는 2 단계
 로 이루어진 것을 특징으로 하는 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 1 단계의 폴리아크릴로니트릴 단일중합체 용액은 폴리아크릴로니트릴 단일중합체가 10 ~ 25 중량% 함유된 것임을 특징으로 하는 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 2 단계의 열처리된 한외여과막을 염기용액으로 친수화처리 하는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 염기용액은 0.1 ~ 3 N의 NaOH 또는 CH₃ONa인 것을 특징으로 하는 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 상기 친수화 처리된 막을 100 ~ 130 ℃에서 5 ~ 60분으로 열가교시키는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막의 제조방법.

청구항 6.

청구항 1 항에 따른 방법에 의해 제조된 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 분리막의 분획분자량이 600 ~ 6000인 것임을 특징으로 하는 내유기용매성 통합형 폴리아크릴로니트릴 비대칭 나노막.