

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235250**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424458**

(22) Data zgłoszenia: **02.02.2018**

(51) Int.Cl.

B01D 71/68 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(54) **Sposób otrzymywania roztworu błonotwórczego do wytwarzania membran polimerowych o podwyższonej odporności na blokowanie przez substancje organiczne oraz podwyższonej przepuszczalności wody**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
12.08.2019 BUP 17/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**SYLWIA MOZIA, Szczecin, PL
PAULINA SIENKIEWICZ, Szczecin, PL
ADAM CZYŻEWSKI, Szczecin, PL
KACPER SZYMAŃSKI, Szczecin, PL
DOMINIKA DAROWNA, Świnoujście, PL
WALDEMAR ANTONI MORAWSKI,
Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Renata Zawadzka

PL 235250 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania roztworu błonotwórczego do wytwarzania membran polimerowych o podwyższonej odporności na blokowanie przez substancje organiczne (fouling) oraz podwyższonej przepuszczalności wody, zawierających nanorurki tytanianowe (TNT).

Jednym z głównych problemów towarzyszących ciśnieniowym procesom membranowym jest zjawisko blokowania membran (fouling). Fouling jest to proces odkładania się składników nadawy na powierzchni lub w porach membrany, skutkujący zmniejszeniem szybkości filtracji, a także ograniczeniem żywotności membran oraz wzrostem kosztów eksploatacji instalacji membranowej. Substancjami blokującymi mogą być związki organiczne (np. białka, polisacharydy, substancje humusowe) lub substancje nieorganiczne (np. cząstki glin, krzemionka, tlenki i wodorotlenki metali, itp.). Jedną z metod poprawy odporności membran polimerowych na blokowanie jest ich modyfikacja nanocząstkami. Stosowano m.in. nanocząstki TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , Ag , Cu , nanocząstki hybrydowe. Literatura przedmiotu podaje, że najczęstszą metodą łączenia nanomodifikatora z polimerem jest mieszanie na etapie sporządzania roztworu błonotwórczego, jednak ze względu na tendencję nanocząstek do aglomeracji, membrany otrzymane w ten sposób posiadają w swojej strukturze duże skupiska nierównomiernie rozproszonych agregatów nanocząstek, przeważnie osadzających się w warstwie nośnej membran. Natomiast w kontekście odporności membran na blokowanie korzystne jest uzyskanie jak najlepszej dyspersji nanocząstek w roztworze błonotwórczym.

W literaturze przedmiotu brak jest prac dotyczących wpływu metody rozproszenia nanocząstek w roztworze błonotwórczym na odporność membran na blokowanie. Naukowcy skupiają się na modyfikacjach składu roztworu błonotwórczego poprzez dodatek dyspergantów anionowych, kationowych oraz niejonowych (A. Rahimpour, S.S. Madaeni, Y. Mansourpanah, *J. Membr. Sci.* 296 (2007) 110–121). Jednak przede wszystkim badacze licznie opisują wpływ stężenia nanomateriału dodawanego do roztworu polimeru na zmianę odporności membran na blokowanie (J. Kim, B. Van der Bruggen, *Environmental Pollution* 158 (2010) 2335–2349). W zgłoszeniu patentowym nr P.419844 opisano metodę otrzymywania membran polimerowych modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi otrzymanymi metodą hydrotermalną. Membrany wykazywały zwiększoną odporność na blokowanie przez związki organiczne, jednak w patencie tym nie uwzględniono wpływu stopnia dyspersji nanocząstek w roztworze błonotwórczym, opisując jedynie wpływ ilości nanomateriału dodawanego do roztworu polimeru na poprawę odporności membran na blokowanie. Membrany modyfikowane nanorurkami tytanianowymi były również przedmiotem zgłoszenia patentowego nr P.419843, dotyczącego otrzymywania membran polimerowych modyfikowanych TNT, wykazujących podwyższoną odporność na ścieranie. W pracy (D. Rana, T. Matsuura, *Chem. Rev.* 110 (2010) 2448–2471) opisano ograniczenie zjawiska foulingu poprzez dodatek związków poprawiających hydrofilowość membrany, takich jak: heparyna, betonit, kaolinit, ditlenek tytanu oraz tlenki metali, związków powodujących zwiększenie ładunku na powierzchni oraz zmniejszenie chropowatości membran polimerowych (np. kwas sulfonowy, czwartorzędowe związki amonowe). Jednakże brak jest informacji odnośnie wpływu sposobu dyspersji modyfikatora na poprawę odporności membran polimerowych na blokowanie. Wang i in. (T. Wang, Y. Wang, Y. Su, Z. Jiang, *Colloids Surf., B* 46 (2005) 233–239) przeanalizowali wpływ składu kąpieli żelującej na odporność membran polimerowych na blokowanie przez związki organiczne. W pracy nie opisano wpływu dodatku nanocząstek oraz sposobu ich dyspersji w roztworze błonotwórczym na ograniczenie rozwoju warstwy żelowej na powierzchni membrany.

Z literatury wynika, że osadzenie na powierzchni membrany lub wbudowanie w jej strukturę hydrofilowych nanocząstek, takich jak np. nanocząstki TiO_2 , poprawia właściwości hydrofilowe membran (J.-B. Li, J.-W. Zhu, M.-S. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 (2007) 3623–3629). Wzrost hydrofilowości membran przekłada się na ich wyższą przepuszczalność podczas filtracji wody. Nanocząstki TiO_2 zmieniają strukturę membrany czyniąc ją bardziej porowatą i zmniejszając opór przenikania wody przez membranę. Li i współpracownicy (J.-B. Li, J.-W. Zhu, M.-S. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 (2007) 3623–3629) wykazali, że powyżej 3%mas. dodatku nano- TiO_2 do matrycy membrany, przepuszczalność wody nie była wyższa, ponieważ cząstki TiO_2 tworzyły agregaty negatywnie wpływające na strumień permeatu (J.-B. Li, J.-W. Zhu, M.-S. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 (2007) 3623–3629). Wynika z tego, że zarówno stężenie jak i rozproszenie nanomateriału podczas przygotowywania membran ma kluczowe znaczenie w uzyskaniu membran o podwyższonej przepuszczalności wody. Brak jest jednak w literaturze odniesienia do wpływu sposobu dyspersji w roztworze błonotwórczym nanocząstek, takich jak nanorurki tytanianowe na przepuszczalność membran.

Sposób przygotowywania roztworu błonotwórczego według wynalazku, polegający na zdyspergowaniu TNT w N,N-dimetyloformamidzie z zastosowaniem sonikacji, połączeniu otrzymanej zawiesiny z polieterosulfonem rozpuszczonym w N,N-dimetyloformamidzie, a następnie poddaniu powstałego roztworu mieszaniu i sonikacji, charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie otrzymuje się dyspersję nanorurek tytanianowych (TNT) w N,N-dimetyloformamidzie z zastosowaniem sonikacji przez 0,5–5,0 h, po czym dyspersję miesza się z roztworem polieterosulfonu w N,N-dimetyloformamidzie, a następnie mieszaninę poddaje się naprzemiennie co 15 minut przez 2 h działaniu ultradźwięków przy użyciu łaźni ultradźwiękowej, w temperaturze 20–25°C oraz mieszaniu z grzaniem na mieszadle magnetycznym z prędkością 50 obr./min, w temperaturze 55–60°C. Tak otrzymany roztwór błonotwórczy pozostawia się do odgazowania, po czym nanosi na płyty szklane w celu wytworzenia membran metodą inwersji faz (wariant mokry) z zastosowaniem czystej wody jako kąpeli żelującej.

Zawartość TNT w roztworze błonotwórczym mieści się w zakresie 0,5–1,5% mas. w odniesieniu do masy polimeru, natomiast ilość polieterosulfonu wynosi 15% mas. w odniesieniu do całości. Do wytwarzania membran stosuje się nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną, o średnicy wewnętrznej/zewnętrznej w zakresie, odpowiednio, od 4 nm do 8 nm oraz od 8 nm do 13 nm, oraz długości w zakresie od 74 do 164 nm. Do wytwarzania ultradźwięków stosuje się urządzenia o mocy 130–320 W, częstotliwości 20–40 kHz i amplitudzie 80%.

Zaletą zastosowania roztworu błonotwórczego według wynalazku jest znaczące poprawienie odporności membran na blokowanie przez substancje organiczne oraz zwiększenie przepuszczalności wody przez membrany.

Sposób według wynalazku bliżej objaśniony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Membranę MI wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu (PES) w postaci granulatu, N,N-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności 0,066 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz nanorurek tytanianowych (TNT) jako modyfikatora, w ilości 0,5% mas. w stosunku do PES. Nanorurki tytanianowe otrzymano metodą hydrotermalną z ditlenku tytanu Aeroxide® TiO_2 P25 na podstawie metodyki podanej w (S. Mozia, E. Borowiak-Paleń, J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A.W. Morawski, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 263–272). Według tej metody do naczynia teflonowego odważono 0,5 g TiO_2 i dodano roztworu 10 mol/dm³ NaOH, po czym mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków, a następnie umieszczono ją w autoklawie na okres 24 h w temperaturze 140°C. Po zakończeniu obróbki hydrotermalnej otrzymany osad przemywano wodą ultraczystą (18,2 M Ω .cm w 25°C) i 0,1 mol/dm³ roztworem HCl, po czym suszono go w 80°C. Średnica wewnętrzna oraz zewnętrzna nanorurek wynosiła, odpowiednio, od 4 nm do 8 nm oraz od 8 nm do 13 nm; długość nanorurek wynosiła od 74 do 164 nm.

W celu przygotowania roztworu błonotwórczego do szklanej butelki wprowadzono 41,9 mg TNT oraz 10 cm³ rozpuszczalnika. Zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego (Sonics Vibro-cell VCX 130, \varnothing 6 mm, 130 W, 20 kHz) przez 30 minut przy amplitudzie 80%. Tak otrzymaną dyspersję TNT w rozpuszczalniku dodano do uprzednio przygotowanego w drugiej szklanej butelce roztworu polieterosulfonu (8,38 g) w DMF (40 cm³) oraz całość wymieszano. Mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu łaźni ultradźwiękowej (w temperaturze 20–25°C) oraz mieszaniu z grzaniem na mieszadle magnetycznym (50 obr./min) w temperaturze 55–60°C naprzemiennie co 15 minut przez 2 h i pozostawiono do odgazowania. Tak przygotowany roztwór błonotwórczy wylano w postaci filmu o grubości 100 μm za pomocą aplikatora automatycznego na szklanej płytce. Roztwór pozostawiono do odparowania na powietrzu przez ok. 5 sekund przed zanurzeniem w kąpeli nierozpuszczalnika (woda o przewodności 0,066 $\mu\text{S}/\text{cm}$) o temperaturze 20 \pm 1°C. Gotową membranę pozostawiono na 24 h w nierozpuszczalniku w celu wypłukania pozostałości rozpuszczalnika.

Do określenia odporności na blokowanie membrany MI zastosowano instalację do ultrafiltracji wyposażoną w moduł membranowy ze stali nierdzewnej, pompę tłokową oraz zbiornik nadawy. Ciśnienie regulowano za pomocą zaworu iglicowego. Roztwór zasilający (nadawa) kierowany był do modułu membranowego ulegając podziałowi na dwa strumienie: permeat i retentat. Ciśnienie transmembranowe stosowane podczas procesu wynosiło $\Delta P = 0,2$ MPa. Temperaturę nadawy utrzymywano na poziomie 20 \pm 1°C. Podczas procesu ultrafiltracji wody o przewodności 0,066 $\mu\text{S}/\text{cm}$

(Elix 3, Millipore) mierzono maksymalny strumień permeatu (J_{\max}). Odporność membran na blokowanie przez substancje organiczne określano na podstawie wartości strumienia permeatu uzyskanego podczas ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej (BSA) o stężeniu 1 g/dm^3 (J_{BSA}).

Dla porównania przeprowadzono również badania membrany z polieterosulfonu przygotowanej według tego samego sposobu. Jednak niezawierającej nanorurek tytanianowych (M0).

W czasie procesu ultrafiltracji roztworu BSA przez membranę M1 strumień permeatu (J_{BSA}) obniżył się o 41% w stosunku do wartości strumienia mierzonego w odniesieniu do wody (J_{\max}). Spadek ten był mniejszy niż w przypadku membrany M0, gdzie strumień permeatu J_{BSA} obniżył się o 56%.

Przykład 2

Membranę M2 wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu w postaci granulatu, N,N-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności $0,066 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz nanorurek tytanianowych (TNT) jako modyfikatora, w ilości 1,5%mas. w stosunku do PES. Nanorurki tytanianowe otrzymano metodą jak w przykładzie pierwszym.

W celu przygotowania roztworu błonotwórczego do szklanej butelki wprowadzono 125,7 mg TNT oraz 10 cm^3 rozpuszczalnika. Zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego (Sonics Vibro-cell VCX 130, $\varnothing 6 \text{ mm}$, 130 W, 20 kHz) przez 30 minut przy amplitudzie 80%. Tak otrzymaną dyspersję TNT w rozpuszczalniku dodano do uprzednio przygotowanego w drugiej szklanej butelce roztworu polieterosulfonu (8,38 g) w DMF (40 cm^3) oraz całość wymieszano. Mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu łaźni ultradźwiękowej (w temperaturze $20\text{--}25^\circ\text{C}$) oraz mieszaniu z grzaniem na mieszadle magnetycznym (50 obr./min) w temperaturze $55\text{--}60^\circ\text{C}$ naprzemiennie co 15 minut przez 2 h i pozostawiono do odgazowania. Tak przygotowany roztwór błonotwórczy wylano w postaci filmu o grubości $100 \text{ } \mu\text{m}$ za pomocą aplikatora automatycznego na szklanej płytce. Roztwór pozostawiono do odparowania na powietrzu przez ok. 5 sekund przed zanurzeniem w kąpeli nierozpuszczalnika (woda o przewodności $0,066 \text{ } \mu\text{S/cm}$) o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Gotową membranę pozostawiono na 24 h w nierozpuszczalniku w celu wypłukania pozostałości rozpuszczalnika.

Membranę M2 poddano ocenie odporności na blokowanie przez substancje organiczne według procedury opisanej w przykładzie pierwszym. W czasie procesu ultrafiltracji roztworu BSA przez membranę M2 strumień permeatu (J_{BSA}) obniżył się o 46% w stosunku do wartości strumienia mierzonego w odniesieniu do wody (J_{\max}). Spadek ten był mniejszy niż w przypadku membrany M0, gdzie strumień permeatu J_{BSA} obniżył się o 56%.

Przykład 3

Membranę M3 wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu w postaci granulatu, N,N-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności $0,066 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz nanorurek tytanianowych (TNT) jako modyfikatora, w ilości 1%mas. w stosunku do polieterosulfonu. Nanorurki tytanianowe otrzymano metodą, jak w przykładzie pierwszym.

W celu przygotowania roztworu błonotwórczego do szklanej butelki wprowadzono 83,8 mg TNT oraz 10 cm^3 rozpuszczalnika. Zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu łaźni ultradźwiękowej (Polsonic Sonic-6D, 320 W, 40 kHz) przez 5 h w celu dyspersji TNT w rozpuszczalniku. Tak otrzymaną dyspersję TNT dodano do uprzednio przygotowanego w drugiej szklanej butelce roztworu polieterosulfonu (8,38 g) w DMF (40 cm^3) oraz całość wymieszano. Mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu łaźni ultradźwiękowej (w temperaturze $20\text{--}25^\circ\text{C}$) oraz mieszaniu z grzaniem na mieszadle magnetycznym (50 obr./min) w temperaturze $55\text{--}60^\circ\text{C}$ naprzemiennie co 15 minut przez 2 h i pozostawiono do odgazowania. Tak przygotowany roztwór błonotwórczy wylano w postaci filmu o grubości $100 \text{ } \mu\text{m}$ za pomocą aplikatora automatycznego na szklanej płytce. Roztwór pozostawiono do odparowania na powietrzu przez ok. 5 sekund przed zanurzeniem w kąpeli nierozpuszczalnika (woda o przewodności $0,066 \text{ } \mu\text{S/cm}$) o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Gotową membranę pozostawiono na 24 h w nierozpuszczalniku w celu wypłukania pozostałości rozpuszczalnika.

Do określenia właściwości transportowych membrany M3 zastosowano instalację do ultrafiltracji wyposażoną w moduł membranowy ze stali nierdzewnej, pompę tłokową oraz zbiornik nadawy. Ciśnienie regulowano za pomocą zaworu iglicowego. Roztwór zasilający (nadawa) kierowany był do modułu membranowego ulegając podziałowi na dwa strumienie: permeat i retentat. Ciśnienie transmembra-
nowe stosowane podczas procesu wynosiło $\Delta P = 0,3$ MPa. Temperaturę nadawy utrzymywano na poziomie $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Podczas procesu ultrafiltracji wody o przewodności $0,066 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Elix 3, Millipore) mierzono strumień permeatu.

Dla porównania przeprowadzono również badania membrany z polieterosulfonu przygotowanej według tego samego sposobu, jednak niezawierającej nanorurek tytanianowych (M0).

Przepuszczalność membrany M3 podczas ultrafiltracji wody była o 21% wyższa niż membrany niemodyfikowanej (M0). Wartości strumieni permeatu dla membran M0 i M3 wynosiły, odpowiednio $426 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ i $542 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Przykład 4

Membranę M4 wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu w postaci granulatu, N,N-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności $0,066 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz nanorurek tytanianowych (TNT) jako modyfikatora, w ilości 1%mas. w stosunku do PES. Nanorurki tytanianowe otrzymano metodą jak w przykładzie pierwszym.

W celu przygotowania roztworu błonotwórczego do szklanej butelki wprowadzono $83,8 \text{ mg}$ TNT oraz 10 cm^3 rozpuszczalnika. Zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego (Sonies Vibro-cell VCX 130, $\varnothing 6 \text{ mm}$, 130 W , 20 kHz) przez 30 minut przy amplitudzie 80%. Tak otrzymaną dyspersję TNT w rozpuszczalniku dodano do uprzednio przygotowanego w drugiej szklanej butelce roztworu polieterosulfonu ($8,38 \text{ g}$) w DMF (40 cm^3) oraz całość wymieszano. Mieszanie poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu łaźni ultradźwiękowej (w temperaturze $20\text{--}25^\circ\text{C}$) oraz mieszanii z grzaniem na mieszadle magnetycznym (50 obr./min) w temperaturze $55\text{--}60^\circ\text{C}$ naprzemiennie co 15 minut przez 2 h i pozostawiono do odgazowania. Tak przygotowany roztwór błonotwórczy wylano w postaci filmu o grubości $100 \mu\text{m}$ za pomocą aplikatora automatycznego na szklanej płytce. Roztwór pozostawiono do odparowania na powietrzu przez ok. 5 sekund przed zanurzeniem w kąpeli nierozpuszczalnika (woda o przewodności $0,066 \mu\text{S}/\text{cm}$) o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Gotową membranę pozostawiono na 24 h w nierozpuszczalniku w celu wypłukania pozostałości rozpuszczalnika.

Właściwości transportowe membrany M4 określono według procedury opisanej w przykładzie trzecim. Podczas ultrafiltracji wody o przewodności $0,066 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Elix 3, Millipore) przepuszczalność membrany M4 była o 34% wyższa niż membrany niemodyfikowanej (M0). Wartości strumieni permeatu dla membran M0 i M4 wynosiły, odpowiednio $426 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ i $644 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Przykład 5

Zastosowano membranę M1 przygotowaną zgodnie z procedurą przedstawioną w przykładzie pierwszym. Właściwości transportowe membrany M1 określono według procedury opisanej w przykładzie trzecim. Podczas ultrafiltracji wody o przewodności $0,066 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Elix 3, Millipore) przepuszczalność membrany M1 była o 15% wyższa niż membrany niemodyfikowanej (M0). Wartości strumieni permeatu dla membran M0 i M1 wynosiły, odpowiednio $426 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ i $502 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Przykład 6

Zastosowano membranę M2 przygotowaną zgodnie z procedurą przedstawioną w przykładzie drugim. Właściwości transportowe membrany M2 określono według procedury opisanej w przykładzie trzecim. Podczas ultrafiltracji wody o przewodności $0,066 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Elix 3, Millipore) przepuszczalność membrany M2 była o 24% wyższa niż membrany niemodyfikowanej (M0). Wartości strumieni permeatu dla membran M0 i M2 wynosiły, odpowiednio $426 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ i $561 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania roztworu błonotwórczego do wytwarzania membran polimerowych o podwyższonej odporności na blokowanie przez substancje organiczne oraz podwyższonej przepuszczalności wody, polegający na zdyspergowaniu TNT w N,N-dimetyloformamidzie z zastosowaniem sonikacji, połączeniu otrzymanej zawiesiny z polieterosulfonem rozpuszczonym w N,N-dimetyloformamidzie, a następnie poddaniu powstałego roztworu mieszaniu i sonikacji, **znamienny tym**, że ultradźwięki podczas dyspergowania nanorurek w N,N-dimetyloformamidzie stosuje się przez 0,5–5,0 h, po czym dyspersję miesza się z roztworem polieterosulfonu w N,N-dimetyloformamidzie, a otrzymaną mieszaninę poddaje się naprzemiennie co 15 minut przez 2 h działaniu ultradźwięków przy użyciu łaźni ultradźwiękowej, w temperaturze 20–25°C oraz mieszaniu z grzaniem na mieszadle magnetycznym z prędkością 50 obr./minutę, w temperaturze 55–60°C i tak otrzymany roztwór błonotwórczy pozostawia się do odgazowania.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polieterosulfon stosuje się w ilości 15%mas., a nanorurki tytanianowe w ilości 0,5–1,5%mas. w stosunku do polieterosulfonu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną, o średnicy wewnętrznej/zewnętrznej w zakresie, odpowiednio, od 4 nm do 8 nm oraz od 8 nm do 13 nm, oraz długości w zakresie od 74 do 164 nm.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wytwarzania ultradźwięków stosuje się urządzenia o mocy 130–320 W, częstotliwości 20–40 kHz i amplitudzie 80%.