



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki Kar
Műanyag- és Gumiipari Tanszék

**A tetrametil-ammónium-hidroxid
hatása a cellulózra
a nátrium-hidroxiddal összehasonlítva**

Ph.D. értekezés tézisei

Készítette:
Tóth Tünde

Témavezető:
Dr. Borsa Judit

2003

**A tetrametil-ammónium-hidroxi
hatása a cellulózra
a nátrium-hidroxiiddal összehasonlítva**

Ph.D. értekezés tézisei

**Készítette:
Tóth Tünde**

**Témavezető:
Dr. Borsa Judit
egyetemi tanár**

2003

Köszönetemet fejezem ki a támogatásért

az Országos Tudományos Kutatási Alapnak,
az Osztrák-Magyar Tudományos és Technológiai Alapítványnak,
az OTTO Katalógusáruház Kft.-nek,
a Rejtő Sándor Alapítványnak és
a Varga József Alapítványnak.

Bevezetés, a munka célja

A cellulóz a természetben a legnagyobb mennyiségben előforduló megújuló nyersanyag, minél szélesebb körű alkalmazása iránt egyre fokozódik az igény. A cellulóz különböző feldolgozási technológiáiban gyakran van szükség a rendezett cellulózmolekulák közötti kötések megbontására, az ún. aktiválásra. Erre a célra a legtöbb esetben a **nátrium-hidroxid vizes oldatát** használják, amely megfelelő koncentrációban a **cellulóz intrakrisztallitos duzzasztószere**. Ennek technológiai jelentőségét John Mercer már 1850-ben felismerte, eljárását szabadalmaztatta. Az azóta eltelt időben a vizes nátrium-hidroxid oldat cellulóz-duzzasztó hatásáról gazdag szakirodalom született.

A cellulóz egyéb duzzasztószereinek irodalma lényegesen szegényesebb. Különösen vonatkozik ez a **tetraalkil-ammónium-hidroxidokra**, amelyek vizes oldata megfelelő koncentrációban ugyancsak intrakrisztallitos duzzasztószere a cellulóznak; **nagyobb alkilcsoportok esetén a duzzadás korlátlan, a cellulóz feloldódik**. Ezeknek a szerves bázisoknak a cellulózra gyakorolt hatásáról először Dehnert és König jelentetett meg közleményt 1925-ben. A kvaterner-ammónium-hidroxidokat, elsősorban legkisebb molekulájú képviselőjüket, a **tetrametil-ammónium-hidroxidot (TMAH)** a gyakorlatban a cellulóztól különböző területeken használják (pl.: polimerek pirolízis GC/MS analízise, félvezetők felületének tisztítása). Terjedésük az elektronikai iparban várhatóan csökkenti meglehetősen magas árakat, ami feltehetően szélesíteni fogja alkalmazási területüket.

A közelmúltban az ausztriai Johannes Kepler Egyetemen Tánczos és Schmidt **különböző cellulózforrások** (fa, egynyári növények) **delignifikációjára sikeresen alkalmazta a TMAH-ot**, az eljárás 1998-ban szabadalmi védelmet kapott. A tetrametil-ammónium-hidroxid vizes oldatának cellulózra gyakorolt hatását Linzben nem vizsgálják, ez a kutatás a két egyetem közötti együttműködés keretében a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Műanyag- és Gumiipari Tanszékén folyik. Diplomázóként, majd doktoránsként ebbe a kutatásba kapcsolódtam be.

Doktori munkám célja a tetrametil-ammónium-hidroxid vizes oldata és a cellulóz közötti kölcsönhatás, továbbá az egyensúlyi állapot eléréséig duzzasztott pamutcellulóz tulajdonságainak sokoldalú megismerése volt. A vizsgálatokat kiterjesztettem a duzzasztó folyadék egyes tulajdonságaira és néhány technológiai folyamatra is. Valamennyi kísérletet nátrium-hidroxid vizes oldatával is elvégeztem, az eredményeket a két duzzasztószert összehasonlítva értékeltem.

Előzmények

Munkám kezdetekor az irodalomból ismert volt, hogy a tetraalkil-ammónium-hidroxid típusú szerves bázisok a cellulóznak a nátrium-hidroxidnál hatékonyabb duzzasztószerei – nagyobb molekulatömeg esetén a duzzadás korlátlan, a cellulóz feloldódik. Ezt a hatást a kationok nagy méretének és apoláris jellegének tulajdonították, feltételezve, hogy ezek következtében képesek behatolni a cellulóz van der Waals erőkkel összetartott apoláris térrészeibe is, ahol megakadályozzák a cellulóz láncok rekombinációját.

Ismert volt az is, hogy a tetraalkil-ammónium-hidroxid vegyületcsalád legkisebb tagját, a cellulóz oldására méreténél fogva nem képes tetrametil-ammónium-hidroxidot (TMAH), mind a nátrium-hidroxidnál, mind a nagyobb molekulájú tetraalkil-ammónium-hidroxidoknál eredményesebben alkalmazták különböző fafajták és egynyári növények feltárására, a cellulóz delignifikálására. Ezt a TMAH-nak a NaOH-énál lényegesen (közel 50 %-kal) nagyobb aktivitásával, továbbá a hemicellulózok lignineltávolítást segítő részleges oldásával, a lignin nem fenolos éterkéteiseinek fokozott hasításával és a lignin szolvatálásával magyarázták.

A tetraalkil-ammónium-hidroxidoknak a cellulózra gyakorolt hatásáról alig volt irodalmi adat. Feltételeztem, hogy ezeknek a vegyületeknek a specifikumai a cellulóz duzzadásának folyamatában és a duzzasztott cellulóz tulajdonságaiban is megmutatkoznak. Az ezekre irányuló kutatásokat a cellulózfeltárásban hatékony tetrametil-ammónium-hidroxiddal a gyakorlatilag tiszta α -cellulózból álló fehéritett pamutcellulózon végeztem. Vizsgáltam továbbá a duzzasztó folyadékok néhány jellemzőjét és a két vegyület hatékonyságát egyes technológiai folyamatokban.

Eredmények

1. Az **irodalom tanulmányozásakor** azt találtam, hogy molekulamodellézési számítások szerint a cellulózláncok közötti összes intermolekuláris rácsenergia ~ 20 kcal/mol (84 kJ/mol), ebből csak 2-3 kcal/mol (8,4-12,6 kJ/mol) ered a hidrogénkötésekből, a többi a van der Waals kötésekéből adódik. Felhívtam a figyelmet a tetraalkil-ammónium-kationok apoláris jellegének különös jelentőségére.

2. **Oldatjellemzők:** a nátrium-hidroxid, ill. a tetrametil-ammonium-hidroxid oldatainak azon tulajdonságait vizsgáltam, amelyek az oldatok cellulózba hatolásával közvetlenül vagy közvetve összefüggésbe hozhatók (felületi feszültség, sűrűség, viszkozitás, vezetőképesség).
- a) **Felületi feszültség (γ):** a nátrium-hidroxid kapillárinaktív, vizes oldatának felületi feszültsége a koncentráció függvényében kismértékben nő, míg a kapilláráktív tetrametil-ammonium-hidroxidé nagymértékben csökken.
- b) **Sűrűség (ρ), viszkozitás (η):** azonos koncentrációjú oldatok közül a NaOH sűrűsége nagyobb (3 mol/dm³ lúgkoncentrációnál NaOH: 1,1073 g/cm³, TMAH: 1,0194 g/cm³); mindkét vegyület oldatának viszkozitása a koncentráció növelésével nő, a TMAH-é nagyobb mértékben (2,8 mol/dm³ lúgkoncentrációnál NaOH: 1,5386 mPas, TMAH: 2,7624 mPas). A sűrűség alapján feltételezhető, hogy a TMAH oldatban nagy a szabad térfogat, ezért a nagy viszkozitás inkább a lyukképződés továbbá a molekuláknak a szomszédoktól való elszakadásának nagy energiaszükségletével hozható összefüggésbe.
- c) **Vezetőképesség:** mindkét erős elektrolit vezetőképessége a koncentráció növelésével nő. A vezetőképesség koncentrációfüggése az irodalomban található kisebb koncentrációk esetére kidolgozott modell módosításával 2 mol/kg oldószer koncentrációig leírható. A TMAH oldat vezetőképessége ebben a koncentrációban lényegesen jobban eltér a híg oldatokra vonatkozó ideális értéktől, mint a NaOH oldaté.

Az oldatoknak a szál pórusaiba hatolását közvetlenül befolyásoló jellemzőit a $\gamma*\eta/\rho$ hányados alapján **összehasonlítva** megállapítottam, hogy a vizsgált duzzasztószer oldatok kapillárisba hatolási képessége gyakorlatilag azonos: a

$$\gamma_{\text{TMAH}}*\eta_{\text{TMAH}}/\rho_{\text{TMAH}} : \gamma_{\text{NaOH}}*\eta_{\text{NaOH}}/\rho_{\text{NaOH}} \text{ arány } 0,96 \text{ (} c_{\text{lúg}} = 2,8 \text{ mol/dm}^3 \text{)}.$$

3. **A cellulóz–duzzasztószer kölcsönhatásról** komplex képet kaptam. Az irodalomból még NaOH esetére sem ismert olyan kutatás, amely a cellulóz duzzadásának folyamatát az általam alkalmazott többféle módszerrel egyazon szubsztrátumon mutatja be.

- a) **A nedvesedés** jellemzésére szolgáló peremszög meghatározását zavarja a folyadék cellulózba hatolásának rövid ideje és a cellulóz duzzadása; a mért peremszögek sorrendje: $\theta_{\text{víz}} < \theta_{3\text{MNaOH}} < \theta_{3\text{MTMAH}} < \theta_{6\text{MNaOH}}$. A TMAH kezdeti peremszöge a folyadék kapilláraktivitása ellenére a vízénél nagyobb, a kationok pozitív adszorpciója miatt. A koncentrált NaOH nagy peremszögét a nagy ionerősség okozza.
- b) **Preferált szorpció:** a mért adatok a víz és a bázisok szorpciójának eredői; a két vegyületnek cellulózon ily módon meghatározott adszorpciós izotermája egybeesik, ahogy azt az irodalomban a NaOH és a tetraetil-ammónium-hidroxid esetén is leírták. Az izoterma S alakja azzal magyarázható, hogy duzzadás közben újabb felületek válnak szabaddá.
- c) **Merülési hő:** a cellulóznak a duzzasztószerek vizes oldatába merülésekor felszabaduló hő az endoterm duzzadási és az exoterm adszorpciós folyamatok hőeffektusának eredője; a koncentrációfüggés S alakú görbe, hasonlóan ahhoz, ahogy irodalmi adatok szerint a pamutszál mercerezettségét jellemző paraméterek változnak; a TMAH oldatba merüléskor felszabaduló hő csekély mértékben, de szignifikánsan kisebb, mint a NaOH esetén mért érték; 2,8 mol/dm³ koncentráció elérésekor az értékek azonossá válnak (~75 J/g).
- d) **Duzzasztószer-visszatartás:** centrifugálás után a minta – a fokozottabb duzzadás következtében – több TMAH oldatot tart vissza, mint NaOH oldatot ($c_{\text{lég}}=3$ mol/dm³-nél NaOH: 85 %, TMAH: 110 %).
- e) **Pirolízis:** a pamutcellulóz bomlásának kezdeti hőmérséklete NaOH-os telítés hatására 350 °C-ról ~250 °C-ra, a TMAH-os telítés hatására 230 °C-ra csökkent; a TMAH 134 °C-os bomlási hőmérséklete cellulózon nem észlelhető, amit feltételezhetően a stabilabb tetrametil-ammónium-cellulózát képződése okoz.

A cellulóz–duzzasztószer-oldat kölcsönhatás vizsgálatából kapott eredményeket összefoglalva megállapítható, hogy a nedvesedés és duzzasztószer-visszatartási adatok szerint a TMAH oldata jelentősen nagyobb hatással van a cellulózra, mint a NaOH oldata, míg a preferált lúgszorpció és a merülési hő adatai egyáltalán nem, vagy alig különböznek. Utóbbiak két ellentétes folyamat eredőjeként észlelhetők, a két vegyület hatása között a részfolyamatokban esetleg megnyilvánuló különbségeket nem vizsgáltam.

4. **Az egyensúlyi állapotig duzzasztott cellulóz tulajdonságai** – a vártnak megfelelően – mindhárom szerkezeti szinten (molekuláris, szupermolekuláris, szálmorfológia) megváltoztak, amit a makrojellemzők változása kísért.

a) Molekuláris változás

Degradáció: a tetrametil-ammónium-hidroxid nagyobb polimerizáció fok csökkenést okoz, mint a NaOH; a TMAH nagyobb degradáló hatása a tömegvesztésben (NaOH: 0,59 %, TMAH: 1,21 %) és a bomlástermék abszorbanációjában (NaOH: 0,118, TMAH: 0,315) is megmutatkozik.

b) Szupermolekuláris szerkezet

Kristályosság (rtg): a Cellulóz I – Cellulóz II átalakuláshoz TMAH esetén kisebb koncentráció ($2,8 \text{ mol/dm}^3$) szükséges, mint NaOH esetén (4 mol/dm^3); a vizsgált koncentráció-tartományban a Cellulóz II hányad 0 – 16 % között változott. Az irodalom szerint folyékony ammóniás előkezelés hatására a NaOH okozta Cellulóz I – Cellulóz II átalakulás már kisebb koncentrációk alkalmazásakor bekövetkezik, és a koncentráció növelésével teljessé válik. Ezzel ellentétben eredményeim azt mutatják, hogy a pamutcellulóz folyékony ammóniás előkezelése gyakorlatilag nem befolyásolja az előkezelést követő duzzasztás kristályossággal jellemzett végeredményét sem a NaOH sem a TMAH esetén.

Intermolekuláris hidrogénkötések, szegmensmozgékonyosság: mindkét duzzasztószer a koncentráció növekedésével fokozottan csökkenti az intermolekuláris hidrogénkötések mennyiségét (FTIR), és növeli a molekulaszegmensek mozgékonyosságát (nő a γ -sugárzás hatására kialakuló kereszt-kötések száma); a TMAH rendezettséget csökkentő hatása – elsősorban a $>2 \text{ mol/dm}^3$ koncentráció-tartományban – kifejezettebb.

Hozzáférhetőség: a vízvisszatartás a teljes koncentráció-tartományban, a vízbe, ill. a minták saját duzzasztószerébe merüléskor felszabaduló hő és a jódszorpciós kapacitás a $c > 2 \text{ mol/dm}^3$ koncentráció-tartományban azt mutatja, hogy a tetrametil-ammónium-hidroxid nagyobb hozzáférhetőség-növekedést okoz, mint a nátrium-hidroxid ($2,8 \text{ mol/dm}^3$ TMAH koncentráció esetén a vízvisszatartás (NaOH: 44 %, TMAH: 80 %), a vízben mért merülési hő (NaOH: 50 J/g, TMAH: 55 J/g), a duzzasztószerben mért merülési hő (NaOH: 63 J/g, TMAH: 80 J/g), a jódszorpciós kapacitás (NaOH: 43 mg jód/g cellulóz, TMAH: 50 mg jód/g cellulóz) nagyobb, mint az azonos koncentrációjú NaOH-dal duzzasztott cellulóz megfelelő értékei).

c) Morfológia

Fajlagos felület/porozitás: a TMAH oldatban duzzasztott cellulóz nitrogén-szorpcióval meghatározott BET-felülete (NaOH: 178 m²/g, TMAH: 191 m²/g) és összporozitása (NaOH: 0,2242 cm³/g, TMAH: 0,2591 cm³/g) nagyobb, mint a NaOH oldattal kezeltéké ($c_{\text{lúg}} = 3 \text{ mol/dm}^3$). Duzzadás hatására a szálátmérő nő, az elemi szál kicsavarodik. A 3 mol/dm³ koncentrációjú TMAH oldattal kezelt szál **csavarodottsága** lényegesen nagyobb, mint a kezeletlené. Hasonló jelenséget más duzzasztószeres esetén nem tapasztaltak. Feltehető, hogy ebben a TMAH apoláris jellegének és a kezelést követő szárításkor kialakuló nagymértékű fibrilla aggregációnak van szerepe.

d) Makrojellemzők

A duzzasztás hatására a pamutszövet zsugorodik (max. ~ 30 %). A zsugorodás mértéke, a négyzetméter-tömeg és a szakítóerő a koncentráció függvényében szintén S alakú görbe mentén nő, a 3 mol/dm³ TMAH és a 6 mol/dm³ NaOH hatása közel azonos.

Összefoglalva megállapítható, hogy **a cellulóz mindhárom szerkezeti szintjén tapasztalható változások és a makrojellemzők alapján is a TMAH hatékonyabb duzzasztószeres a cellulóznak, mint a NaOH.** Ez alól kivételt csak a 2 mol/dm³-nél kisebb koncentráció-tartományban, néhány tulajdonság (inter- és intramolekuláris hidrogénkötések, vízbe, ill. saját duzzasztó-szerébe merüléskor felszabaduló hő, jódszorpciós kapacitás) esetén tapasztaltam. Feltételezhető, hogy ez utóbbi jelenséget a TMAH hidratált ionpárjának nagy mérete okozza.

5. **A technológiai alkalmazás** során a tetrametil-ammónium-hidroxid a kenderfeltárásban, a pamutfőzésben és a mercerezésben is **hatékonyabbnak** bizonyult a nátrium-hidroxidnál, azonban nem javaslom, hogy a sokkal kedvezőbb árú NaOH-t ezekben a technológiákban TMAH-dal helyettesítsék, ehhez még további kutatások szükségesek, és egyéb feltételeknek (pl. TMAH-regenerálás) kell teljesülni. A tetrametil-ammónium-hidroxid alkalmazása és hatékonyságának igazolása ezekben az elméletileg jól ismert műveletekben elsősorban arra volt alkalmas, hogy egyértelművé váljon a két duzzasztószer hatása közötti különbség.

TÉZISEK

1. Elsőként hoztam összefüggésbe egyes molekulamodellézési számításoknak az irodalomban található eredményeit az apoláris kvaterner ammónium kationok speciális cellulóz-duzzasztó hatásával: a számítások szerint a cellulózláncok közötti összes rácsenergiának csak 10-15 %-a származik a korábban meghatározónak tartott hidrogénkötésekből; a van der Waals kötések nagy részaránya kiemeli a kvaterner ammónium kationok apoláris jellegének fontosságát a duzzadás folyamatában.
2. Meghatároztam a NaOH és TMAH cellulóz-duzzasztó hatásának koncentrációfüggését: a TMAH $\sim 2 \text{ mol/dm}^3$ -nél nagyobb koncentrációban hatékonyabb duzzasztószer a cellulóznak, mint a NaOH. A TMAH számos vizsgált jellemzőben 3 mol/dm^3 -es koncentrációban olyan eredményes, mint a 6 mol/dm^3 -es NaOH; ezt bizonyították a vízvisszatartás, a BET-felület, a zsugorodás, a szakítóerő, a szakadási nyúlás és a színezékszorpció értékei.
3. Megállapítottam, hogy a 3 mol/dm^3 TMAH és a 6 mol/dm^3 koncentrációjú NaOH oldatok cellulózba szívódása gátolt, egyrészt az oldatok kis nedvesítőképessége, másrészt a duzzadt cellulóz pórusainak szűkülése miatt.
4. Elsőként alkalmaztam a szegmensmozgékonyság jellemzésére a nagyenergiájú sugárzás hatására bekövetkezett keresztkötés mértékét.
5. Mikroszkópos felvételekből megállapítottam, hogy a 3 mol/dm^3 -es koncentrációjú tetrametil-ammónium-hidroxid oldattal duzzasztott pamutszál csavarodottsága meghaladja a kezeletlen pamutszál csavarododottságát.
6. A tetrametil-ammónium-hidroxid a gyakorlati alkalmazási területeken (kenderfeltárás, pamutfőzés, mercerezés) hatékonyabb, mint a nátrium-hidroxid.

A Ph.D. értekezés témakörében megjelent publikációk

Közlemények

1. I. Tánczos, J. Borsa, I. Sajó, K. László, Z. A. Juhász, T. Tóth: Effect of tetramethylammonium hydroxide on cotton cellulose compared to sodium hydroxide
Macromolecular Chemistry and Physics 201 (17), 2550-2556 (2000)
2. T. Tóth, J. Borsa, J. Reicher, P. Sallay, I. Sajó, I. Tánczos: „Mercerization” of cotton with tetramethylammonium hydroxide
Textile Research Journal 73 (3), 273-278 (2003)
3. J. Borsa, T. Tóth, E. Takács, P. Hargittai: Radiation modification of swollen and chemically modified cellulose
Radiation Physics and Chemistry 67, 509-512 (2003)
4. T. Tóth, J. Borsa, E. Takács: Effect of preswelling on radiation degradation of cotton cellulose
Radiation Physics and Chemistry 67, 513-515 (2003)
5. I. Tánczos, Gy. Pokol, J. Borsa, T. Tóth, H. Schmidt: The effect of tetramethylammonium hydroxide in comparison with the effect of sodium hydroxide on the slow pyrolysis of cellulose
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69, 173-185 (2003)
6. Tánczos I., Borsa J., Juhász, Z., Tóth T.: A tetrametil-ammónium-hidroxid (TMAH) hatása a cellulóz tulajdonságaira I. A duzzasztószerek (TMAH és NaOH) szorpciója pamutszöveten, a szövetek zsugorodása
Magyar Textiltechnika 53, 35-37 (2000)
7. Tánczos I., Borsa J., Sajó I., Juhász, Z., Tóth T.: A tetrametil-ammónium-hidroxid (TMAH) hatása a cellulóz tulajdonságaira II. A pamutcellulóz szupermolekuláris szerkezete
Magyar Textiltechnika 53, 75-77 (2000)
8. Tóth T., Borsa J., Reicher J., Sallay P., Sajó I., Tánczos I.: A tetrametil-ammónium-hidroxid (TMAH) hatása a cellulóz tulajdonságaira III. Mercerezés
Magyar Textiltechnika 54, 80-83 (2001)

Poszterek

1. J. Borsa, I. Tanczos, Z.A. Juhász, T.M. Tóth: Activation of cellulose with tetramethylammonium hydroxide
Advances in Wood Chemistry International Symposium, Wien, Ausztria, (P-4), (1999)
2. J. Borsa, T. Tóth, E. Takács, P. Hargittai: Radiation modification of swollen and chemically modified cellulose
10th 'Tihany' Symposium on Radiation Chemistry, Sopron (P-36), (2002)
3. T. Tóth, J. Borsa, E. Takács, I. Sajó: Effect of preswelling on radiation degradation of cotton cellulose
10th 'Tihany' Symposium on Radiation Chemistry, Sopron (P-34), (2002)
4. J. Borsa, I. Tanczos, Gy. Pokol, T. Tóth, H. Schmidt: The effect of tetramethylammonium hydroxide in comparison with the effect of sodium hydroxide on the slow pyrolysis of cellulose
Pyrolysis '2002, Leoben, Ausztria (2002)
5. T. Tóth, J. Borsa, I. Tanczos: Equilibrium swelling of cotton cellulose in tetramethylammonium hydroxide
10th Österreichische Chemietage, Linz, Ausztria (2002)

Előadások

1. Borsa J., Reicher J., Tanczos I., Sallay P., Sajó I., Tóth T.: Tetrametilammónium-hidroxid hatása pamutcellulózra
MTA Természetes Polimerek Munkabizottságának és Szál- és Rosttechnológiai Bizottsága Kémiai Albizottságának együttes ülése, Budapest, 1999.
2. Tóth T., Reicher J., Borsa J.: A tetrametilammónium-hidroxid mint a cellulóz „mercerezőszer”
MTA Természetes Polimerek Munkabizottságának és Szál- és Rosttechnológiai Bizottságának együttes ülése, Budapest, 2000.
3. J. Borsa, T. Tóth, E. Takács, I. Sajó, I. Tanczos: Activation of cotton cellulose by tetramethylammonium hydroxide
1st International Cellulose Conference ICC 2002, Kyoto, Japán, 2002.
4. Tóth T., Borsa J., Takács. E.: Duzzasztás és nagyenergiájú sugárzás hatása a cellulóz szupermolekuláris szerkezetére
MTA Természetes Polimerek Munkabizottságának ülése, Budapest, 2003.

Az értekezés témaköréhez nem tartozó publikációk

Közlemény

Rácz I., Borsa J., Tóth T., Csiszár E.: Részlegesen karboxi-metilezett cellulóz előállításai, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei a textilkészítésben IX. Karboxi-metilezett pamutcellulóz duzzadása
Magyar Textiltechnika 52, 125-130 (1999)

Poszterek

1. J. Borsa, I. Rácz, T. Tóth: Chemical modification of cotton cellulose for medical textiles
2nd Autex Conference, Brugges, Belgium (2002)
2. J. Borsa, T. Tóth, I. Rácz, D.S. Balkan: The role of anionic groups and improved accessibility of chemically modified cellulose in adsorption and release of cationic molecules
1st International Cellulose Conference ICC 2002, Kyoto, Japán (2002)
3. J. Borsa, J. Zala, K. Kiss, K. Lázár, T. Tóth, E. Horváth: Antimicrobial cotton fabric for hospital use
2nd European Conference on Protective Clothing (ECPC) and NOKOBETEF 7, Montreux, Svájc (2003)

Előadás

K. Lázár, J. Borsa, K. Kiss, J. Zala, T. Tóth: Infection-protective medical textiles
3rd Central European Conference, Fibre-grade polymers, chemical fibres and special textiles, Portorose, Szlovénia (2003)