

Primerjava sorpcijskih in protimikrobnih lastnosti neobdelanih hitozan/celuloznih vlaken in regeneriranih celuloznih vlaken, obdelanih s hitozanom v ultrazvočni kopeli

Comparison of Sorption and Antimicrobial Properties of Untreated Chitosan/Cellulose Fibres and Regenerated Cellulose Fibres Treated with Chitosan in Ultrasonic Bath

Izvirni znanstveni članek/*Original Scientific Paper*

Prispelo/Received 03-2013 • Sprejeto/Accepted 04-2013

Izvleček

Namen raziskave je bil izboljšati sorpcijske lastnosti regeneriranih celuloznih vlaken, ki bi se lahko uporabljala pri proizvodnji higienskih izdelkov. Obenem je bil cilj lastnosti teh vlaken približati lastnostim na trgu dostopnih hitozan/celuloznih vlaken. V raziskavi uporabljena regenerirana celulozna vlakna so bila obdelana s hitozanom v ultrazvočni kopeli. Na vlaknih so bile določene strukturne, sorpcijske in mikrobiološke lastnosti. Rezultati so pokazali, da vezava hitozana s pomočjo ultrazvočne kopeli povzroči izboljšanje zadrževanja vode ob spremembi strukturnih lastnosti, zmanjšata se stopnja polimerizacije in orientacija makromolekul. Sorpcijske in strukturne lastnosti regeneriranih celuloznih vlaken po obdelavi so tako podobne neobdelanim hitozan/celuloznim vlaknom. Ultrazvočna obdelava vpliva na strukturo vlaken, z obdelavo s hitozanom pa se ob sorpcijskih izboljšajo tudi protimikrobne lastnosti. S hitozanom obdelana regenerirana celulozna vlakna so primerna za uporabo v higienskih izdelkih, kot so npr. ženski tamponi.

Ključne besede: regenerirana celulozna vlakna, hitozan/celulozna vlakna, ultrazvok, hitozan, sorpcijske lastnosti

Abstract

The aim of the research was to improve the sorption properties of regenerated cellulose fibres, which can be used in hygiene products. Moreover, an objective was to approximate the properties of these fibres to the properties of commercially available chitosan/cellulose fibres. In the study, regenerated cellulose fibres treated with chitosan in an ultrasonic bath were used. The structural, sorption and microbiological properties were determined. The results showed that the binding of chitosan using ultrasonic bath increased the water retention properties and structural changes were detected. The degree of polymerisation and orientation of macromolecules decreased. The study revealed that the sorption and structural properties of regenerated cellulose fibres are after the treatment similar to the untreated chitosan/cellulose fibres. The ultrasound treatment affects the fibre structure and with chitosan, the treatment sorption and microbiological properties improve. Therefore, regenerated cellulose fibres treated with chitosan are suitable for the use in hygiene products, e.g. female tampons.

Keywords: regenerated cellulose fibres, chitosan/cellulose fibres, ultrasound, chitosan, sorption properties

1 Uvod

Vpojni higienski izdelki, narejeni iz tekstilnih vlaken, spadajo v skupino treh največjih vpojnih izdelkov, ki so na trgu. Vlakna, ki se uporabljajo v vlaknovinah, namenjenih za higienske in medicinske izdelke, se pridobivajo na dva načina, in sicer s kemično ali fizikalno spremembo strukture. Učinkovit način modifikacije je sprememba specifične površine. Viskozna vlakna spadajo med hidrofilna vlakna, ki v vodi hitro nabrekajo, se pri standardnih pogojih klimatiziranja navzamejo več vlage in nabrekla zadržijo približno dvakrat večjo količino vode kakor bombažna vlakna [1]. Zaradi večje količine amorfnih območij, krajših, manj orientiranih molekul, več dostopnih -OH-skupin so viskozna vlakna sposobna boljših interakcij z vodo kot bombaž [2]. Zaradi porabe vode in kemikalij so postopki plemenitilnih procesov vodili do posodobitve le-teh. Ena izmed poobdelav je prav tako obdelava vlaken z ultrazvokom, saj spada med ekološke postopke obdelave, pri čemer se ne uporabljajo nevarne kemikalije, in prav tako med obdelavo ne nastajajo okolju nevarne snovi. Ultrazvočna energija se lahko uporablja za izboljšanje pralnih lastnosti, beljenja, barvanja in pri drugih oblikah dodelave tekstilij [3]. Aimin s sodelavci je dokazal, da lahko z ultrazvočno obdelavo spremenijo dostopnost funkcionalnih skupin, strukturo in reaktivnost celuloze [4]. Yushkin in Kim sta ugotovila, da ultrazvok v regeneriranih celuloznih vlaknih povzroča dostopnost funkcionalnih skupin in spremembo strukture, kar posledično spremeni mehansko-fizikalne lastnosti vlaken [5]. Prav tako vpliva na povečanje absorpcije, saj se ravno zaradi spremembe strukture poveča kapilarnost v mikrokanalih.

Svetovni trend se osredinja na uporabo čim bolj prijaznih in antibakterijskih izdelkov, med katere spadajo tudi vlakna z dodanim hitinom ali hitozanom. Uporabljajo jih za izdelavo spodnjega perila, športnih oblačil, nogavic, brisač itd. [6] Zaradi vsebnosti hitozana imajo izdelki dobre antibakterijske lastnosti, njihovo delovanje pa ostane nespremenjeno ter tako odporno na pranje in drgnjenje. Tovrstni izdelki so primerni predvsem za ljudi z občutljivejšo kožo in otroke. Vlakna, ki imajo v svoji strukturi vezan hitozan, se lahko uporabljajo v kombinaciji z različnimi vlakni, kot so: svila, bombaž, lan, volna, druga regenerirana celulozna vlakna, kemična vlakna, kot so poliester, poliamid itd [7].

Namen raziskave je bil izboljšati sorpcijske lastnosti regeneriranih celuloznih vlaken, hkrati pa lastnosti teh vlaken približati lastnostim hitozan/celuloznih vlaken. Analizirana vlakna bi se lahko uporabljala pri higienskih izdelkih kot nadomestek hitozan/celuloznih vlaken.

2 Eksperimentalni del

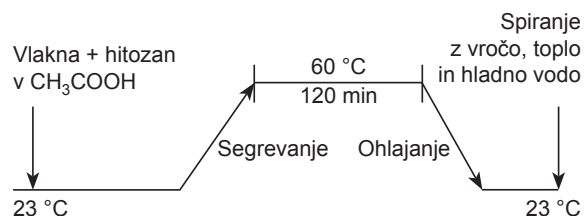
2.1 Podatki o vlaknih

V raziskavi smo uporabili viskozna vlakna, ki jih izdeluje Lenzing® AG (Avstrija) in ki jih prodajajo pod tržnim imenom Lenzing Viscose®, izdelana pa so po ksantogenatnem postopku. Tovrstna vlakna se uporabljajo za higienske in medicinske izdelke. Uporabljena vlakna Lenzing Viscose® so rezana, imajo klasičen prečni prerez, njihova deklarirana dolžina je 30 mm in dolžinska masa 2,8 dtex. V raziskavi smo prav tako uporabili hitozan/celulozna vlakna, znana pod tržnim imenom Crabyon®, ki jih izdeluje Swicofil (Italija). Postopek izdelave je patentiralo japonsko podjetje Omikenshi Ltd. Deklarirana dolžina vlaken je 28 mm, dolžinska masa je 2,8 dtex in imajo klasičen, regularen prerez.

Pred ultrazvočno obdelavo smo z vlaken odstranili vse nečistoče, ki se vežejo med postopkom izdelave. Vse vzorce smo pred analizami in obdelavami prali z neionogenim, pralnim sredstvom, v destilirani vodi, 30 minut pri 60 °C (KR = 1 : 20). Pranju je sledilo spiranje do nevtralnega in 4-urno sušenje pri 105 °C.

2.2 Ultrazvočna obdelava

Pri obdelavi vlaken z ultrazvokom smo uporabili ultrazvočno kopel Sonis 4 podjetja Iskra, d.o.o. Predhodno prana in klimatizirana vlakna Lenzing Viscose® smo obdelali v raztopini hitozana in očetne kisline, dve uri pri 60 °C v ultrazvočni kopeli. Gram hitozana smo raztopili v litru 2-odstotne



Slika 1: Diagram obdelave vlaken z ultrazvokom in s hitozanom

očetne kisline. Masa uporabljenih vlaken je bila 1 gram. Resonančna frekvenca delovanja kopeli je bila med 30 in 40 kHz. Dveurni obdelavi je sledilo izpiranje do nevtralnega in sušenje vzorcev do konstantne mase.

2.3 Določitev strukturnih lastnosti

Pri določanju strukturnih lastnosti in sprememb zaradi vpliva obdelave smo proučili dvolomnost, orientacijo makromolekul, stopnjo polimerizacije in kristalinito.

2.3.1 Določitev dvolomnosti

Metoda določanja dvolomnosti je kompenzacijska metoda. Pri tem se določijo fazne razlike med dvema medsebojno pravokotnima ravninsko polariziranim svetlobnim valoma, ki izstopata iz vlakna, in debeline vlakna na istem mestu. Gre za izenačevanje fazne razlike vzorca z enako, vendar nasprotno fazno razliko umerjenega dvolomnega kristala, ki se v Ehringhausovem kompenzatorju določi s kotom nagiba kombinirane kvarčne ploščice. Dvolomnost smo merili na polarizacijskem mikroskopu Meopta (CZ) z Ehringhausovim kompenzatorjem Opton. Meritve smo opravili na 50 vzorcih. Po merjenju smo naredili računalniško analizo v programu Meritve® [8].

2.3.2 Določitev stopnje polimerizacije

Z določitvijo stopnje polimerizacije (DP) smo ugotovili velikost molekul in stopnjo poškodb vlaken. Stopnjo polimerizacije lahko ugotovimo s kemijskimi ali fizikalnimi metodami. Pri raziskavi smo uporabili fizikalno, viskozimetrično metodo, pri čemer smo uporabili topilo Cuoxam ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$), ki je kompleks kovinskega hidroksida. Meritve stopnje polimerizacije smo izvedli na štirih paralelkah in je razdeljena na naslednje faze:

- pranje vzorcev
- priprava topila Cuoxam
- klimatiziranje vzorcev
- določitev odstotka vlage vzorcev
- določitev zatehte
- raztapljanje vlaken v Cuoxamu (4 ure)
- merjenje viskoznosti na viskozimetru oziroma merjenje iztočnih časov topila

Za izračun specifične viskoznosti in stopnje polimerizacije je treba izmeriti:

- iztočni čas Cuoxama (t_0)
- iztočni čas raztopine celuloze v Cuoxamu (t)

Iz iztočnih časov Cuoxama in raztopine smo izračunali specifično viskoznost, lastno viskoznost oziroma Z_η pa iz enačbe Schulz-Blaschke [9]:

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}}{c(1 + k_{SB} \cdot \eta_{sp})} \quad (1)$$

k_{SB} – 0,28 za raztopino celuloze v Cuoxamu
 c – koncentracija absolutno suhe celuloze v g/l

Povprečna stopnja polimerizacije DP se izračuna iz enačbe, ki pa velja za območje DP od 250 do 1500.

$$Z_\eta = 5 \cdot 10^{-4} \cdot DP \quad (2)$$

2.3.3 Določitev stopnje kristalinito

Kislinska hidroliza je metoda, s katero smo določili odstotek stopnje kristalinito [10]. Na podlagi razlik mase neobdelanih vzorcev in v vroči HCl obdelanih vlaken smo določili odstotek kristalinskega dela v vlaknih. HCl smo segreti do vrenja in nato potopili 2 g vlaken ter to takoj odstranili z grelne plošče. Vsebinsko smo mešali tako, da se je v petih minutah ohladila na 70 °C. Nato se je v hladni vodi v 20 minutah shladila na 20 °C. Vsebinsko smo nevtralizirali skozi posušen lonček Gooch, dokler ni postal filtrat popolnoma nevtralen. Sledila sta sušenje lončka Gooch z vlakni do konstantne mase in tehtanje. Iz razlike mas smo izračunali maso kristaliziranega dela vlaken. Meritve smo izvedli na dveh paralelkah.

Izračun:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100 \quad (3)$$

X – odstotek kristalinskega dela vlakna [%]
 m_1 – masa lončka Gooch z ostanki vlaken [g]
 m_2 – masa lončka Gooch brez vlaken [g]
 m_3 – masa neobdelanih vlaken

2.4 Določitev sorpcijskih lastnosti

Sorpcijske lastnosti vlaken smo določili s pomočjo metode s košarico, metode zadrževanja vode in z metodo navzemanja vlage.

2.4.1 Določanje sorpcijskih lastnosti vlaken z metodo košarice

Metodo s košarico smo izvedli na podlagi standarda ASTM D 1117-80. Pri tem smo določili absorpcijsko sposobnost vlaken. Metoda je uporabna pri vlaknih, ki se uporabljajo za higienske izdelke. V košarico iz

bakrenih žic smo dodali 5 g vlaken. Košarica se je spuščala z višine 25 mm v posodo z destilirano vodo s temperaturo 20 °C in meril se je čas potopitve. Po potopitvi košarice se je le-ta vzela iz posode in po 30 sekundah stehala skupaj z vlakni. Iz razlik mas smo izračunali vpojnost posameznega vzorca vlaken. Meritve sorpcijskih lastnosti z metodo košarice smo izvedli na štirih paralelkah.

Pogoji merjenja:

- masa vlaken: 5 g
- temperatura destilirane vode: 20 °C ± 2 °C
- čas odcejanja: 30 sekund
- masa bakrene košarice: 2,760 g
- debelina bakrene žice: 0,4 mm (mesh: 1,5–2,0 cm)

$$A = (m_2 - m_3)/m_1 \quad (4)$$

A – absorpcijska sposobnost [g/g]

m_1 – masa klimatiziranega vzorca [g]

m_2 – masa mokrega, odcejenega vzorca [g]

m_3 – masa suhega vzorca [g]

2.4.2 Zadrževanje vode

Metoda zadrževanja vode je eden izmed kazalcev določitve sorpcijskih lastnosti vlaken. Vsebnost zadržane vode v vzorcih smo določili na podlagi standarda ASTM D 2402-90. Najprej smo vzorce namakali v omakalnem sredstvu dve uri, nato centrifugirali po predpisanem standardu. Vlakna smo po omakanju vstavili v cevke, posebej narejene za ta namen. Meritve smo izvedli na štirih paralelkah. Standard predpisuje pet minut centrifugiranja, pri številu obratov 4230 obratov/minuto in pospešku 9800 m/s². Po centrifugiranju so se vlakna sušila do konstantne mase. Iz razlike mas pred centrifugiranjem in po njem smo določili vsebnost zadržane vode po naslednji enačbi:

$$W_t = \frac{m_w}{m_{tr}} + \frac{m_f - m_{tr}}{m_{tr}} \quad (5)$$

W_t – vsebnost zadržane vode sušenih vzorcev do konstantne mase (105 °C; 4 ure) [%]

m_w – masa vlaken po 2-urnem namakanju v destilirani vodi in omakalnem sredstvu [1g/ℓ]

m_f – masa vlažnih vzorcev po centrifugiranju [g]

m_{tr} – masa posušenih vzorcev po centrifugiranju [g]

2.4.3 Navzemanje vlage

Sorpcijske lastnosti vlaken smo določili tudi z metodo določitve navzemanja vlage po standardu SIST ISO 6741. Iz razlike mas klimatiziranih vzorcev in absolutno suhih vzorcev se določi odstotek vlage v

vlaknih. Navzemanje vlage smo določili na štirih paralelkah. Vzorce smo najprej klimatizirali pri standardnih pogojih, ki so določeni v standardu SIST ISO 6741, in izvedli na štirih paralelkah. Klimatiziranje je potekalo v komori pri 20 °C in 65-odstotni relativni zračni vlagi. Po 24-urnem klimatiziranju so se vzorci stehali, nato pa štiri ure sušili v sušilniku pri 105 °C. Sušenju je sledilo ponovno tehtanje. Iz razlik mas smo izračunali delež vlage po enačbi:

$$M = \frac{m_k - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (6)$$

M – odstotek vlage v vlaknih [%]

m_s – masa absolutno suhih vlaken [g]

m_k – masa klimatiziranih vlaken [g]

2.5 Mikrobiološke lastnosti

Na obdelanih in neobdelanih vzorcih je zaradi njihove narave uporabe pomembno določiti mikrobiološke lastnosti. Le-te smo določili na podlagi dinamičnega stresalnega testa po standardu ASTM E 2149-01 na bakterije in kvasovke, in sicer *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (CRM 594), *Pseudomonas Aeruginosa* (ATCC 27853) in *Candida albicans* (ATCC 90028). Test smo izvedli tako, da se je v plastične posodice s pokrovčkom zahtela določena količina vzorca, ki je po standardu med 0,5 in 2 g. To smo prelili s pufrno raztopino, v kateri so bile bakterije določenih koncentracij. Posodice smo stresali na stresalniku pri ustreznih pogojih. Po enominutnem in enournem stresanju smo odpipetirali majhno količino raztopine, ki smo jo stresali in nato razmazali po hranljivem agarju. Po 24-urni inkubaciji pri 37 °C smo prešteli razrasle bakterije. Meritve smo izvedli na dveh paralelkah. Rezultat se je podal kot bakterijska redukcija:

$$R = \frac{B - A}{B} \cdot 100 \quad (7)$$

R – bakterijska redukcija [%]

A – število kolonij po enournem stresanju [/]

B – število kolonij po enominutnem stresanju [/]

Pogoji za izvedbo testa so bili naslednji:

- masa vlaken: 2 g
- pH pufrne raztopine: 6,8
- čas stresanja: 1 minuta in 1 ura
- količina odpipetirane pufrne raztopine po stresanju: 1 ml
- čas inkubacije: 24 ur

3 Rezultati z razpravo

Različni postopki obdelave vplivajo na strukturo vlaken in posledično na sorpcijske lastnosti, saj so te odvisne od strukturnih parametrov.

3.1 Strukturne spremembe neobdelanih in obdelanih vlaken

Pri obdelanih vlaknih s hitozanom v ultrazvočni kopeli je prišlo do sprememb v nadmolekulski strukturi, saj so med obdelavo nastajale zgoščenine in razredčine v raztopini v ultrazvočni kopeli zaradi valovanja, kar je vplivalo na strukturo in posledično na reaktivnost vlaken.

Iz preglednice 1 je razvidno, da je prišlo do sprememb pri obdelavi vlaken s hitozanom. Poleg vezanja hitozana je ultrazvočno valovanje povzročilo spremembe v stopnji polimerizacije in orientaciji makromolekul. Obdelana regenerirana celulozna vlakna imajo nižjo stopnjo polimerizacije in povprečna stopnja orientacije makromolekul je nižja kot pri neobdelanih vlaknih. Pri obdelanih vlaknih se je zvišala stopnje kristaliniteti, kar je posledica večjih sprememb v manj orientiranih predelih vlaken in zaradi vezanja hitozana na vlakna.

Preglednica 1: Izmerjene vrednosti dvolomnosti (Δn), povprečnega faktorja orientacije (f_d), stopnje polimerizacije (DP) in kristaliniteti (X_k) neobdelanih (L), z ultrazvokom obdelanih vlaken (L_{U1}) in neobdelanih hitozan/celuloznih (HC) vlaken.

Oznaka vzorca	Δn [/]	f_d [/]	DP [/]	X_k [%]
L	0,033	0,446	510,58	75,50
L_{U1}	0,027	0,363	346,32	76,02
HC	0,034	0,460	458,40	74,07

Neobdelana regenerirana celulozna vlakna imajo višjo stopnjo polimerizacije in kristaliniteti, medtem ko so vrednosti zaradi prisotnega hitozana pri hitozan/celuloznih vlaknih nižje. S hitozanom obdelana vlakna so manj orientirana in imajo kljub vezavi hitozana nižje vrednosti kot neobdelana hitozan/celulozna vlakna. Vzrok je v načinu nanosa hitozana, saj pri izdelavi hitozan/celuloznih vlaken predejo hitozan skupaj s celulozno pulpo. To se odraža kot sprememba v strukturi vlaken.

3.2 Spremembe sorpcijskih lastnosti neobdelanih in obdelanih vlaken

Spremembe, ki so nastale pri osnovnih in morfološko strukturnih lastnostih, se odražajo tudi pri fizikalnih in kemijskih lastnostih. Zaradi ultrazvočnega valovanja in kavitacije je prišlo do sprememb v strukturi vlaken, povečala se je dostopnost funkcionalnih skupin in povečala se je vpojnost.

Iz preglednice 2 je razvidno, da dosežejo največjo stopnjo absorpcije vode hitozan/celulozna vlakna. V ultrazvočni kopeli in s hitozanom obdelana regenerirana celulozna vlakna imajo manjšo povprečno orientacijo makromolekul in stopnjo polimerizacije, kar se odraža tudi pri sorpcijskih lastnostih. Nanos hitozana poveča kristaliniteto in oteži prodor molekulam vode v notranjost. Zato je absorpcija vode nekoliko manjša, vendar še vedno dosežejo večjo vrednost kot neobdelana regenerirana celulozna vlakna.

Preglednica 2: Izmerjene vrednosti vsebnosti vlage (M), zadrževanja vode (W), absorpcije vode (A) in časa potopitve (t), določenega pri absorpciji vode pri neobdelanih (L), z ultrazvokom obdelanih vlaken (L_{U1}) in neobdelanih hitozan/celuloznih (HC) vlaknih.

Merjena vrednost	L	L_{U1}	HC
M [%]	9,62	10,18	9,75
W [%]	77,76	100,53	78,12
A [g/g]	18,00	18,77	19,80
t [s]	2,4	2,2	1,9

Pri določanju zadrževanja vode so s hitozanom obdelana regenerirana celulozna vlakna dosegla največjo vrednost. Čas potopitve pri določanju absorpcije vode je med vzorci skoraj enak, razlike so minimalne.

3.3 Mikrobiološke spremembe neobdelanih in obdelanih vlaken

Zaradi namena uporabe vlaken (neobdelanih in obdelanih) je smiselno le-te testirati na mikrobiološke lastnosti. Na podlagi European Pharmacopoeia, ki jo izmed mnogih zahtevajo tudi pri izdelavi higienskih izdelkov, so bili narejeni testi na

Preglednica 3: Določitev bakterijske redukcije (R) na bakterije in kvasovke za neobdelana (L), z ultrazvokom obdelana vlakna (L_{U1}) in hitozan/celulozna (HC) vlakna

Oznaka vzorca	Bakterijska redukcija – R [%]			
	<i>Staphylococcus Aureus</i>	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	<i>Candida Albicans</i>
L	45	53	0	-27
L_{U1}	-3	32	-20	-18
HC	-112	31	17	-28

bakterije in kvasovke. Rezultati, podani v preglednici 3, prikazujejo rezultate analize, pri čemer je bilo določeno število na novo nastalih kolonij med 24-urno inkubacijo.

Po European Pharmacopoeia mora biti bakterijska redukcija pod +100 %, medtem ko vrednost na novo nastalih kvasovk ne sme presegati +25 %. Glede na rezultate mikrobiološke analize se je pokazalo, da vsa vlakna ustrezajo in se lahko uporabijo v higienskih in medicinskih izdelkih.

4 Sklepi

Uporaba ultrazvočne kopeli pri obdelavi regeneriranih celuloznih vlaken s hitozanom je pokazala, da se zaradi kavitacije izboljšajo sorpcijske lastnosti, predvsem zadrževanje vode, kar je za higienske izdelke (ženski tamponi) pomembno. Z obdelavo vlaken s hitozanom so se strukturne in sorpcijske lastnosti približale vrednostim neobdelanih hitozan/celuloznih vlaken. Mikrobiološki testi so pokazali, da so neobdelana hitozan/celulozna vlakna odpornejša na bakterije in kvasovke kot neobdelana in s hitozanom obdelana regenerirana celulozna vlakna. Raziskava je pokazala, da obdelava vlaken s hitozanom zmanjša bakterijsko redukcijo, hkrati pa ustreza zahtevam European Pharmacopoeia in tako obdelana vlakna so primerna za uporabo v higienskih izdelkih.

Viri

- LEWIN, Menachem, SELLO, Stephen B. Chemical processing of fibres and fabrics : Part A, Fundamentals and preparation. *Handbook of Fiber Science and Technology*. New York : M. Dekker, 1983.
- KRÄSSIG, Hans A. *Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity*. Yverdon : Gordon and Breach science Publishers, Switzerland, 1993.
- LI, Qing, HURREN Christopher J., YU, Heng-xing, DING, Cailing, WANG, Xungai. Thermal and mechanical properties of ultrasonically treated wool. *Textile Research Journal*, 2012, vol. 82, no. 2, p. 195–202.
- AIMIN, Tang, HONGWEI, Zhang, GANG, Chen, GUOHUI, Xie, WENZHI, Liang. Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, vol. 12, p. 467–472.
- YUSHKIN, V. V., KIM, V. P. Finishing viscose rayon staple with ultrasound. *Fibre Chemistry*. New York : Springer Verlag, 1975, vol. 7, no. 3, p. 263–264.
- IZUMI, Shinya, SHIMIZU, Yoshiaki, HIGASHIMURA, Toshinobu. Absorption behavior of metal ions on Chitin/cellulose composite fibers with chemical modification by EDTA. *Textile Research Journal*, 2002, vol. 72, no. 6, p. 515–519.
- VRABIČ, Urška, GREGOR SVETEC, Diana. Vpliv vlage na natezne lastnosti encimatsko obdelanih Crabyon® vlaken. *Tekstilec*, 2012, let. 55, št. 3, str. 215–222.
- BUKOŠEK, Vili. *Program Dinara®*, *Meritve®*. Ljubljana : Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška Fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 1989.
- RIJAVEC, Tatjana, SLUGA, Franci, BUKOŠEK, Vili, MALEJ, Sonja. *Tekstilne kemijske preiskave*. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 1999, str. 45.
- SCHOLZ, Carmen, FLATH, Hans-Joachim. Zur Strukturbestimmung von Zellulosefasernstoffen mit Hilfe der Jodsorption. *Textilveredlung*, 1991, vol. 26, no. 6, 1991, p. 188–191.