



Investigation of the structural transformations of phosphoric acid impregnated viscose rayon fibers during the thermal stabilization stage before carbonization

Abdullah Gül*

Department of Materials and Energy, Hemp Research Institute, Yozgat Bozok University, 66200, Yozgat, Türkiye

Highlights:

- The formation of interchain cross-links and cyclization reactions has been observed.
- It has been determined that it makes a positive contribution to the thermal properties of raw viscose rayon fiber treated with phosphoric acid.
- Dehydrogenation and dehydration reactions occurred simultaneously.

Keywords:

- Viscose rayon,
- Stabilization,
- Thermal stability,
- FTIR,
- DSC,
- TGA

Article Info:

Research Article
Received: 08.09.2023
Accepted: 07.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1357056

Acknowledgement:

This work was supported by YÖK 100/2000 PhD Scholarship

Correspondence:

Author: Abdullah Gül
e-mail:
abdullahgul46@gmail.com
phone: +90 543 625 2037

Graphical/Tabular Abstract

The stabilization stages of viscose rayon fibers were performed in the presence of 4 % phosphoric acid (PA) impregnation. The results showed that during the oxidation stage carried out at 250°C, the cellulose II crystalline structure was totally lost due to the decrystallization process. With the increase in stabilization temperature, the tensile strength values for the 250°C sample increased to 1.65 N (Figure A-1). PA impregnation enhanced thermal stability and prevented the evolution of volatile by-products. Viscose rayon heat treated at 250°C for 30 minutes provided thermal stabilization. (Figure A-2).

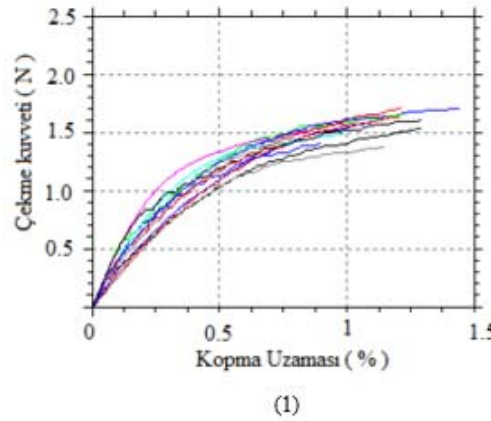


Figure A. The tensile strength values for the 250°C sample (1); flammability test of thermal stabilization sample at 250°C (2)

Purpose:

The aim of the present investigation is to study the role of aqueous PA pretreatment on the thermal stabilization of viscose rayon fibers prior to the stabilization stage. Structure characterization was carried out using infrared spectroscopy, SEM, tensile strength and thermal analysis (DSC and TGA) measurements with the aim of monitoring the structural transformations as a function of stabilization time.

Theory and Methods:

Untreated viscose rayon multifilament yarn was used. Untreated viscose rayon multifilament yarn was treated with a 5 % (v/v) aqueous ethanol solution for 30 min at 50°C to remove the impurities present on the surface. Chemical impregnation was carried out by immersing the samples in a 4 % (w/v) PA at room temperature for 30 min. Following the immersion of the samples, each sample was taken out and the excess solution was removed by a towel and dried at 50°C for 24 h. Thermal stabilization was subsequently carried out in air at 150°C-175°C-200°C-225°C and 250°C for 30 min respectively. Then characterization tests were performed.

Results:

The obtained analyzes showed that the fiber thickness, yarn count, elongation at break and melting enthalpy values decreased with the increase of the stabilization temperature. However, a significant increase was observed in the density values and carbonization efficiency. After the PA impregnation and heat treatments, the color of the viscose rayon fiber changed from white to black. The carbonization efficiency values at 1000°C obtained from TGA analyzes are approximately 48.1% for the 250°C sample.

Conclusion:

As a result, it was determined that the raw viscose rayon fiber treated with phosphoric acid made a positive contribution to its thermal properties.



Fosforik asit emdirilmiş viskoz rayon liflerinin karbonizasyon öncesi termal stabilizasyon aşamasında meydana gelen yapısal dönüşümlerin incelenmesi

Abdullah Gül*

Yozgat Bozok Üniversitesi, Kenevir Araştırmaları Enstitüsü, Malzeme ve Enerji Anabilim Dalı, 66200, Yozgat, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Zincirler arası çapraz bağların ve halkalaşma reaksiyonlarının oluşması gözlenmiştir
- FA emdirme lifinin termal özelliklerinde olumlu katkı saptanmıştır
- Eş zamanlı olarak dehidrojenasyon ve dehidratasyon reaksiyonları meydana gelmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 08.09.2023

Kabul: 07.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1357056

Anahtar Kelimeler:

Viskoz rayon,
stabilizasyon,
termal kararlılık,
FTIR,
DSC,
TGA

ÖZ

Bu çalışmada, rejenere selüloz liflerinden olan viskoz rayon lifinin karbonizasyon aşaması öncesinde termal stabilizasyon sırasında meydana gelen yapısal değişimleri incelenmiştir. Viskoz rayon lifleri, oda sıcaklığında %4'lük sulu fosforik asit (FA) çözeltisi içerisinde 30 dk. kimyasal ön işleme tabi tutulmasının ardından, ön kurutma işlemi ve farklı stabilizasyon (oksidasyon) sıcaklıklarında (150°C-175°C-200°C-225°C ve 250°C) ısıtılma işlemi alınmıştır. Termal stabilizasyon sonrasında numuneler üzerinde; iplik numara ölçümü, renk değişim analizi, yoğunluk, mikroskop lif kalınlık çalışması ve iplik mukavemeti gibi birtakım fiziksel ve yapısal özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Bununla birlikte numunelerin yapısal karakterizasyon kombinasyonu için yakma testi, SEM, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA) ve kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ölçümleri ve mekanik testler yapılmıştır. Termal stabilizasyon işlem sıcaklığının artmasına bağlı olarak iplik numarası ve lif kalınlığı değerlerinin azaldığı saptanmıştır. Bununla birlikte termal stabilizasyon işlemlerinden sonra viskoz rayon numunelerinin görüntüsü beyaz renkten karbon siyahına doğru değişirken, 225°C ve 250°C'de ısıtılma işlemi gören numuneler yanmazlık özelliği kazanmıştır. Yapılan mukavemet analizlerinde 225°C'lik stabilizasyon sıcaklığına kadar çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri azalırken 250°C'lik stabilizasyon işleminden sonra bu değerlerde kısmen artış gözlenmiştir. Stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak, sıcaklık arttıkça stabilizasyon numunelerinin kristal yapısındaki değişimler sebebiyle bozunma endotermi azalmış ve 250°C'lik ısıtılma işlem sonrasında neredeyse kaybolmuştur.

Investigation of the structural transformations of phosphoric acid impregnated viscose rayon fibers during the thermal stabilization stage before carbonization

H I G H L I G H T S

- The formation of interchain cross-links and cyclization reactions has been observed
- A positive contribution to the thermal properties of FA impregnated was determined
- Dehydrogenation and dehydration reactions occurred simultaneously

Article Info

Research Article

Received: 08.09.2023

Accepted: 07.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1357056

Keywords:

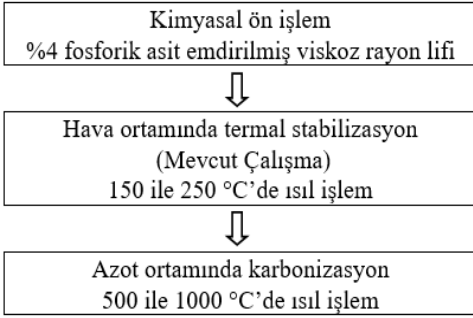
Viskoz rayon,
stabilizasyon,
termal kararlılık,
FTIR,
DSC,
TGA

ABSTRACT

In this study, the structural changes of viscose rayon fiber, which is one of the regenerated cellulose fibers, in the thermal stabilization stage before the carbonization stage were investigated. Viscose rayon fibers were soaked in 4% phosphoric acid aqueous solution at room temperature for 30 min. It was subjected to chemical pretreatment and then heat treated at different stabilization (oxidation) temperature values (150°C-175°C-200°C-225°C and 250°C) after the pre-drying process. On the samples after thermal stabilization; Changes in some physical and structural properties such as yarn count measurement, color change analysis, density, microscopic fiber thickness study and yarn strength were investigated. In addition, combustion test, SEM, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and infrared (FTIR) spectroscopy measurements and mechanical tests were performed for the structural characterization combination of the samples. It was determined that yarn count and fiber thickness decreased depending on the increase in thermal stabilization process temperature. However, after the thermal stabilization processes, the appearance of the viscose rayon samples changed from white color to carbon black, while it was found that the samples became non-flammable at 225°C and 250°C. In the strength analysis, tensile strength and elongation at break decreased up to the stabilization temperature of 225°C, while a partial increase was observed after the stabilization process at 250°C. Depending on the stabilization temperature, the decomposition endotherm decreased due to the changes in the crystal structure of the stabilization samples as the temperature increased, and the decomposition endotherm almost disappeared at 250°C thermal stabilization.

1. Giriş (Introduction)

Termal stabilizasyon (Şekil 1), nihai karbon fiberlerin mikro yapısını fiziksel ve mekanik özelliklerini doğrudan etkileyen önemli bir adımdır. Termal stabilizasyon, karbonizasyon işlemi için ısı işlemi gereken liflerin 500°C ila 1500°C arasındaki yüksek sıcaklıklara dayanmasını sağlar. Genel olarak termal stabilizasyon işlemi, 300°C'lik stabilizasyon sıcaklıklarına kadar hava ortamında ısı işlemi yapılmaktadır ki bu aşamada moleküler arası çapraz bağ, molekül içi halkalaşma, dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmektedir [1]. Bazı durumlarda ise daha yüksek stabilizasyon sıcaklıkları da (400°C'ye kadar olan) kullanılmaktadır [2-5]. Ancak PAN gibi bazı liflerin termal stabilizasyonunun düşük sıcaklıklarda, yani <300°C'de tam olmadığını bilinmektedir [6].



Şekil 1. Viskoz rayon esaslı karbon lif üretim akışı (Viscose rayon based carbon fiber production flow).

Havanın stabilizasyon ortamı olarak kullanılmasının yanı sıra, ozonla zenginleştirilmiş hava [7], saf oksijen ortamı [8–10], amonyak [11–13], kükürt dioksit (SO₂) [14–16], brom ve oksijen (Br₂/O₂) karışımı [17], hidroklorik asit buharı ve oksijen (HCl/O₂) karışımları [18] inert nitrojen [19] ve argon [20] gibi ortamlar da ısı işlemler sırasında stabilizasyon atmosferi olarak kullanılmaktadır. Karbonizasyon verimini ve işlem hızını arttırmak için viskoz rayon liflerinin düşük sıcaklıkta pirolizi genellikle hava veya oksijen gibi reaktif bir atmosferin varlığında gerçekleştirilir [21, 22]. Selüloz, hazır bulunabilirliği, düşük maliyeti ve yenilenebilirliği nedeniyle karbon lif üretimi için umut verici bir hammaddedir. Ancak pamuk, rami ve keten gibi doğal selüloz lifleri kesikli yapıda olmaları, düşük moleküler oryantasyonları ve lignin/hemiselüloz gibi safsızlıkların varlığı nedeniyle karbon üretimi için uygun değildir. Bu nedenlerden dolayı karbon lifler, sürekli lif formunda ve yüksek saflığı nedeniyle genellikle viskoz rayon gibi rejenere selüloz lifi kullanılarak üretilebilmektedir [23]. Rejenere viskoz rayon lifleri, selüloz esaslı doğal ürünlerden kimyasal yöntemler vasıtasıyla üretilmektedir. Viskoz rayon, en geniş uygulama alanına sahip selüloz esaslı rejenere elyafıdır [24]. Rejenere selülozun karbon fiber oluşturmak için stabilizasyonu üzerine çok sayıda çalışma vardır. [25-28]. Saf haldeki selüloz teorik olarak karbon verim oranı %44,4 iken, karbon verim deneysel değerinin çok düşük olduğu bildirilmiş ve öncül elyafın doğasına, ısıtma hızına, ısıya ve ısıtma işleminin gerçekleştirildiği atmosfere bağlı olarak %10 ile %30 arasında değiştiği görülmüştür. [29, 43]. Düşük karbon veriminin nedeni, ısı işlem sırasında karbon monoksit, karbon dioksit, aldehytler, organik asitler ve katranların oluşması sonucu selüloz zincirlerinin depolimerizasyonundan kaynaklanmaktadır [30]. Piroliz sırasında selülozun depolimerizasyonu, uçucu maddelerin üretimi yoluyla büyük bir ağırlık kaybına neden olmaktadır.

Termal stabilizasyon aşamasında yavaş ısıtma hızı, daha yüksek karbon verimiyle sonuçlanır ancak uzun ısıtma sürelerinden dolayı daha az ekonomiktir [30]. Karbon verimi ve karbonizasyon hızı, termal stabilizasyonun uygun alev geciktirici kimyasal emdirilmesinden sonra yapılmasıyla önemli ölçüde iyileştirilebildiği

belirtilmektedir [31]. Bununla birlikte ağırlık kaybını azaltması, dehidrasyonu ve karbon verimini artırması ve karbon fiber üretiminde maliyeti düşürdüğü görülmüştür [32]. Su vd. farklı kimyasal emdirme maddelerinin oksitlenmiş suni ipek kumaşların fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. %3 amonyum klorür (NH₄Cl) ve %7 çinko klorür (ZnCl₂) karışımı ile kimyasal işleme tabi tutulan viskoz rayon lifinin, tek bir kimyasal madde emdirilmesiyle ön işleme tabi tutulmaya göre daha iyi sonuçlar ürettiği bulunmuştur [33]. Miyamichi vd. 120°C ila 340°C arasında değişen sıcaklıklarda amonyum sülfatla emdirilmiş viskoz rayon kumaşların stabilizasyon sonrası karbon verimini ve çekme mukavemetini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre 180°C'nin üzerinde stabilizasyon numunelerinde çekme mukavemeti ve yoğunluğun arttığı ve kömürleşmiş kumaşın LOI değerinin 0,47 olduğu tespit etmişlerdir.

Bu çalışmanın amacı, %4 FA emdirilmiş viskoz rayon lifinin termal stabilizasyonunun üzerindeki etkisini, 150°C ila 250°C arasında değişen sıcaklıklarda, 30 dakikalık bir oksidasyon süresi boyunca incelemektir. Yapısal karakterizasyonu için, lif kalınlığı, yoğunluk, SEM, DSC, TGA ve FTIR ölçümlerinin bir kombinasyonu kullanılarak, oksidasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kimyasal dönüşümler, fiziksel özelliklerin izlenmesi ve takip edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

2. Deneysel ve Metot (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Bu deneysel çalışma için kullanılan viskoz rayon ipliği KARSU AŞ (Kayseri)'den temin edilmiş olup iplik numarası 33,30 Tex'dir ve 64 filament içermektedir. Fosforik asit (Formül Ağırlığı: 98 g/mol, yoğunluk: 1,885 g/mL, %85), etanol (Formül Ağırlığı: 46 g/mol, yoğunluk: 0,789 g/mL, %96), izopropil alkol (Formül Ağırlığı: 66,10 g/mol, 0,78 g/cm³, %99,5) ve perkloretilen (Formül Ağırlığı: 165,82 g/mol, 1,62 g/cm³, %99) Kimetsan AŞ (Ankara)'dan temin edilmiştir.

2.2. Metot (Method)

Yapılan deneysel çalışmada ham viskoz rayon ipliklerindeki safsızlık oluşturan yapıların uzaklaşması için öncelikle %96'lık etanol içerisinde 50°C'de 30 dakika bekletme işlemi yapılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında 24 saat kurutup ikinci kademe olarak 80°C'de 24 saat etüvde kurutma prosesi uygulanmıştır. Kimyasal emdirme için oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak hazırlanmış ağırlıkça %4 konsantrasyondaki homojen fosforik asit çözelti kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti pH: 1,63, sıcaklık: 27,2°C ve yoğunluk: 1,018 gr/cm³ olarak ölçülmüştür ve Şekil 2'de paylaşılmıştır.



Şekil 2. %4 fosforik asit sulu çözeltisi görseli (Image of 4% phosphoric acid aqueous solution)

Viskoz rayon liflerine kimyasal emdirme işlemi, oda sıcaklığında 30 dakika olacak şekilde yapılmıştır. Kimyasal emdirme işlemi yapılmış viskoz rayon, öncelikle oda sıcaklığında 24 saat olacak şekilde bekletme daha sonra ise sırası ile (150°C-175°C-200°C-225°C ve 250°C'lerde) termal stabilizasyon ısıtma fırınında işleme alınmıştır. Çalışmaya ait deney planı Tablo 1'de paylaşılmıştır.

Tablo 1. Termal stabilizasyon işlem basamakları
(Thermal stabilization process steps)

Aşama	İşlem
1. Aşama	Ham numune yıkama
2. Aşama	Kurutma-1
3. Aşama	Kimyasal emdirme işlem
4. Aşama	Kurutma-2
5. Aşama	Isıl işlem (termal stabilizasyon/oksidasyon)
6. Aşama	Isıl işlem numune yıkama
7. Aşama	Kurutma-3
8. Aşama	Karakterizasyon çalışmaları

Termal stabilizasyon işlemi 150°C, 175°C, 200°C, 225°C ve 250°C'de 30 dakika bekletme süreleri ile 1°C/dk. ısıtma ve soğutma oranları ile programlanarak gerçekleştirilmiştir. Stabilizasyon çalışması, kimyasal emdirme yapılmış viskoz rayonun oksijenli ortamda belirlenen sıcaklıklarda ısıl işlemi ile yapılmaktadır. Isıl işlem esnasında meydana gelebilecek olan fiziksel bütümleri ve moleküler oryantasyon kayıplarını azaltmak amacı ile viskoz rayon iplikleri yüksek sıcaklığa dayanıklı paslanmaz çelik çerçeve etrafına gergin bir şekilde sarılmıştır. Yukarıda bahsedilen tüm yıkama işlemleri için 50°C'de 30 dk. boyunca saf su kullanılmış olup işlem sonrasında numuneler 80°C'de 24 saatlik süreyle etüvde kurutma işlemine tabii tutulmuştur.

Stabilizasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin gerek fiziksel gerekse yapısal değişimlerinin karakterizasyonu için sırası ile iplik numara tayini, lif çapı belirleme, renk değişimleri, yakma testi, DSC, TGA, SEM, FTIR, mukavemet ve yoğunluk analiz yöntemleri kullanılmıştır. Numunelerde iplik numarası (TS 244 EN ISO 2060); çukruk kullanılarak Tex cinsinden hesaplanmıştır. Lif çap ölçümleri (TS 1186) için optik mikroskop kullanılmış olup her bir numune için lif eksenine boyunca 5 farklı bölgeden 20 adet ölçüm alınmıştır. Alınan bu ölçümlerin ortalaması mikrometre (μm) cinsinden lif çapı olarak paylaşılmıştır. Artan ısıl işlem sıcaklıklarına bağlı olarak numunelerde bazı renk değişimleri (beyazdan-siyaha) meydana gelmesi beklenmektedir. Elde edilen bu renk değişimleri gözlemsel olarak paylaşılmıştır. Ham ve kimyasal emdirme işlem sonrası viskoz rayon ipliklerinin yanma olayının gerçekleşip gerçekleşmediğini analiz etmek için numuneler yanana kadar bir çakmak alevine maruz bırakılarak test gerçekleştirilmiştir (TS EN ISO 9994). Yanma durumuna göre, numunelerin yanmalarına bağlı olarak başarılı veya başarısız gözlemlerle sonuçlar belirtilmiştir. DSC çalışmaları, Seiko DSC-6200 Exstar 6000 model cihazda yapılmıştır. Yaklaşık olarak 5-6 miligram ağırlığındaki numuneler 10°C/dk. ısıtma hızında 400°C üst sıcaklık noktasına kadar çalışılmıştır. TGA çalışmaları (ASTM-D3417), yaklaşık 5-6 miligram ağırlığındaki numuneler 10°C/dk. ısıtma hızında 1100°C üst sıcaklık noktasına kadar Perkin Elmer marka diamond model cihazda çalışılmıştır. FTIR çalışması için (ASTM-E168), 4000-400 cm^{-1} dalga boylarında elmas bazlı GladiATR eklentisi kullanılarak Perkin Elmer Spectrum400 FTIR spektrometresinde çalışılmıştır. SEM görüntülerinin elde edilmesine yönelik ise Leo 440 marka SEM cihazı kullanılmış olup 10000 büyütme olarak çalışılmıştır. Mukavemet ölçümleri (EN ISO 2062);

Hounsfield marka mukavemet test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Test sonucunda çekme mukavemeti (N), kopma uzama (%) değerleri elde edilmiştir. Çalışmalar 20 mm çene aralığı ve 10 mm/dk. çekme hızı kullanılarak 10 koptarmanın ortalaması şeklinde yapılmıştır. Yoğunluk ölçümleri için izopropil alkol (0,78 g/cm^3) ve perkloretilen (1,62 g/cm^3) karışımları ile hazırlanmış yoğunluk tüpleri kullanılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. İplik numara tayini çalışmaları (Yarn number determination studies)

%4 FA ile kimyasal işlem gören numunelerin 150°C, 175°C, 200°C, 225°C ve 250°C stabilizasyon sıcaklıklarında 30 dakika bekletme sürelerinde gerçekleştirilen proses sonrası tex cinsinden iplik numara değerlerindeki değişim Tablo 2'de paylaşılmıştır. Yapılan çalışmada ham viskoz rayon numunesi ile termal stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak iplik numaraları karşılaştırıldığında yaklaşık %5 ile %45 arasında bir azalma olduğu görülmektedir. Yaş işlem sonrası oksidasyon işlemi görmemiş numunenin iplik numarası 34,7 Tex olarak hesaplanmıştır. Stabilizasyon sıcaklık değerinin artması ile oluşan bu azalış, tepkimeler neticesinde meydana gelen CO₂, CO, ve su buharı gibi uçucu gazların yapıdan ayrılmasından kaynaklı dehidratasyon reaksiyonundan olduğu söylenilebilir [34]. Yapılan çalışmada iplik numarasına bağlı olarak gerçekleşen oksidasyon verimi de ayrıca hesaplanmış ve tabloda paylaşılmıştır. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak oksidasyon verim yüzdesinin de azaldığı görülmektedir.

Tablo 2. Ham ve %4 fosforik asit emdirilmiş viskoz rayonun termal stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak iplik numarası değişimi
(Yarn count variation depending on thermal stabilization temperature of raw and 4% phosphoric acid impregnated viscose rayon.)

Oksidasyon sıcaklığı (°C)	İplik numara (Tex)	İplik numara Kaybı (%)	İplik no 'ya bağlı oksidasyon verimi (%)
Ham	33,3	0,0	100
150	31,40	5,7	94,3
175	29,91	10,2	89,8
200	26,54	20,3	79,7
225	22,88	31,3	68,7
250	18,35	44,9	55,1

3.2. Lif çap belirleme çalışmaları (Fiber diameter determination studies)

Termal stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak ham ve işlem görmüş viskoz rayon numunelerinin mikroskop altındaki lif çap değeri ölçülmüştür. Yapılan bu ölçümlere ait değerler Tablo 3'de paylaşılmıştır. Tabloda da görüldüğü gibi stabilizasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak lif kalınlık değeri azalmaktadır. Yaş işlem sonrası oksidasyon işlemi görmemiş numunenin lif çap değeri ise 26,2 μm olarak hesaplanmıştır. Ham numuneye göre hesaplanmış lif kalınlık değişim oranlarına bakıldığında en fazla değişim aralığı 250°C numunesinde gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar iplik numara değişimi ile benzer sonuçlar gösterdiği ortaya çıkmıştır. Stabilizasyon aşamasında meydana gelen dehidratasyon oluşumu neticesinde lif kalınlık değeri μm cinsinden 24,1'den 20,00'a düştüğü saptanmıştır. 250°C'deki stabilizasyon numunesinde lif kalınlık değeri ise ham numuneye göre yaklaşık %17 kalınlık kaybı yaşandığı görülmektedir.

Tablo 3. Ham ve %4 fosforik asit emdirilmiş viskoz rayonun termal stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak lif kalınlık değişimi (Fiber thickness variation of raw and 4% phosphoric acid impregnated viscose rayon depending on thermal stabilization temperature)

Oksidasyon sıcaklığı (°C)	Lif Kalınlığı (µm)	Lif Kalınlık değişim (%)
Ham	24,1 ±0,2	0,0
150	25,0 ±0,2	+4,15
175	24,6 ±0,2	+2,07
200	23,7 ±0,2	-1,66
225	22,2 ±0,2	-7,88
250	20,0 ±0,2	-17,0

3.3. Renk değişim analiz çalışmaları (Color change analysis studies)

Gerçekleşen termal stabilizasyon prosesinde sıcaklık ve bekletme süresinin de etkisiyle bazı renk değişimleri ortaya çıkmıştır. Başlangıçta beyaz renk olan işlem görmemiş viskoz rayon liflerinin ön kimyasal işlem ve ardından uygulanan ısı işlem neticesinde sırası ile sarı, kahve ve siyah renklerine döndüğü görülmüştür (Şekil 3). Sıcaklığın artmasına bağlı olarak FA ile ön-işlem görmüş numunelerin renklerinin tam olarak siyaha dönmesi termal açıdan kararlılığında sağlanmış olmasının bir göstergesi olarak yorumlanabilir.

3.4. Yakma test çalışmaları (Combustion test studies)

Ham ve %4 konsantrasyonda FA ile hazırlanmış çözeltiyle işlem görmüş viskoz rayon lifinin belirlenen farklı sıcaklıklardaki termal stabilizasyonundan sonra yanmaya karşı davranışını analiz etmek için çakmak ile yakma işlemi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4’de paylaşılmıştır. 150°C, 175°C ve 200°C’de 30 dk. ısı işlem gören numuneler çakmak alevi ile yanmıştır. Ancak 225°C ve 250°C’de 30

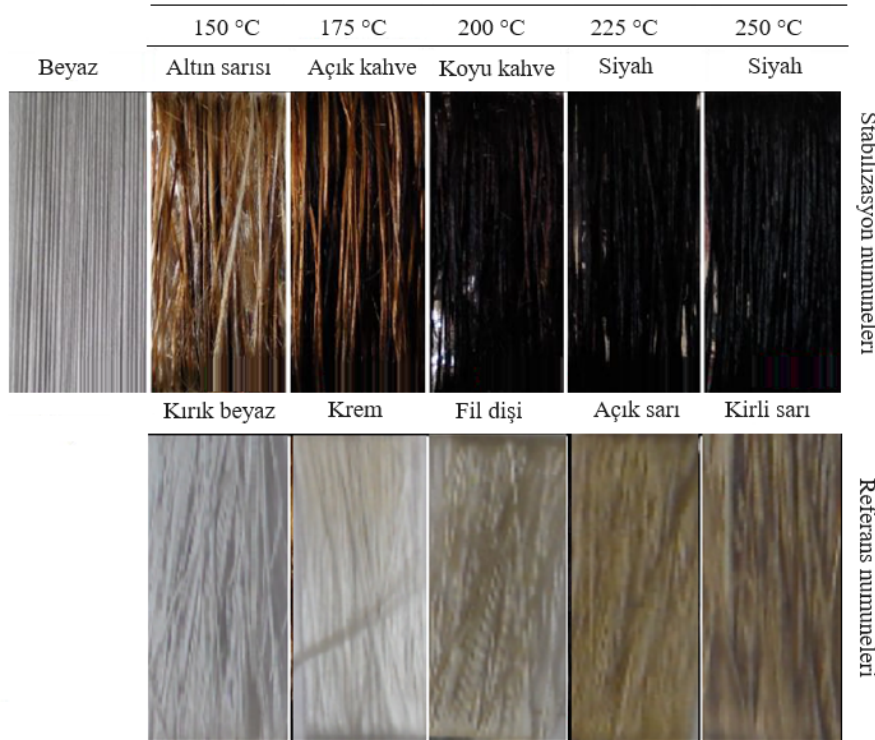
dakika ısı işlem gören numuneler çakmak testini başarı ile geçmiş ve yanmamıştır (Şekil 4). Liflerin yanmaya karşı davranışı da çok net olarak göstermektedir ki 250°C’de 30 dk. ısı işlem gören viskoz rayon liflerinin termal stabilizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4. Ham ve %4 fosforik asit emdirilmiş viskoz rayonun termal stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak yanmazlık testi (Inflammability test of raw and 4% phosphoric acid impregnated viscose rayon depending on thermal stabilization temperature)

Oksidasyon Sıcaklık (°C)	Yakma analizi sonucu
Ham	Başarısız
150	Başarısız
175	Başarısız
200	Başarısız
225	Başarılı
250	Başarılı



Şekil 4. 250°C’deki termal stabilizasyon numunesinin yanmazlık testi (Flammability test of thermal stabilization sample at 250°C)



Şekil 3. Ham ve %4 fosforik asit emdirilmiş viskoz rayonun referans numuneleri ile birlikte termal stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak renk değişimi (Color change depending on thermal stabilization temperature with reference samples of raw and 4% phosphoric acid impregnated viscose rayon)

3.5. Yoğunluk belirleme çalışmaları (Density determination studies)

%4 FA ile kimyasal işlem görmüş viskoz rayon liflerinin daha sonra artan sıcaklık değerlerinde stabilizasyon işlemine tabi tutulduktan sonra elde edilen numunelerin yoğunluklarını belirlemek için çalışma yapılmıştır. Yoğunluk değerlerine ait veriler Tablo 5'te paylaşılmıştır.

Tablo 5. Ham ve fosforik asit emdirilmiş viskoz rayonun termal stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değerleri (Density values of raw and phosphoric acid impregnated viscose rayon depending on thermal stabilization temperature)

Numune	Yoğunluk (gr/cm ³)
Ham	1,498
150	1,475
175	1,48
200	1,506
225	1,512
250	1,516

Elde edilen veriler göstermektedir ki, termal stabilizasyon sıcaklığının artması, viskoz rayon numunelerine ait yoğunluk değerlerini net bir şekilde arttırmıştır. Yapılan çalışma neticesinde ham viskoz rayonun yoğunluğu 1,498 g/cm³ olarak ölçülmüştür. %4 FA emdirilmiş ve daha sonra termal stabilizasyona uğramış olan numunelere ait yoğunluk değerlerinin stabilizasyon sıcaklığının etkisiyle genel olarak arttığını söyleyebiliriz. Meydan gelen bu artışı, polimer zincirlerinin daha yakın bir paketlenme oluşturmasını sağlayan moleküller arası çapraz bağlanmanın oluşması ile açıklayabiliriz [41].

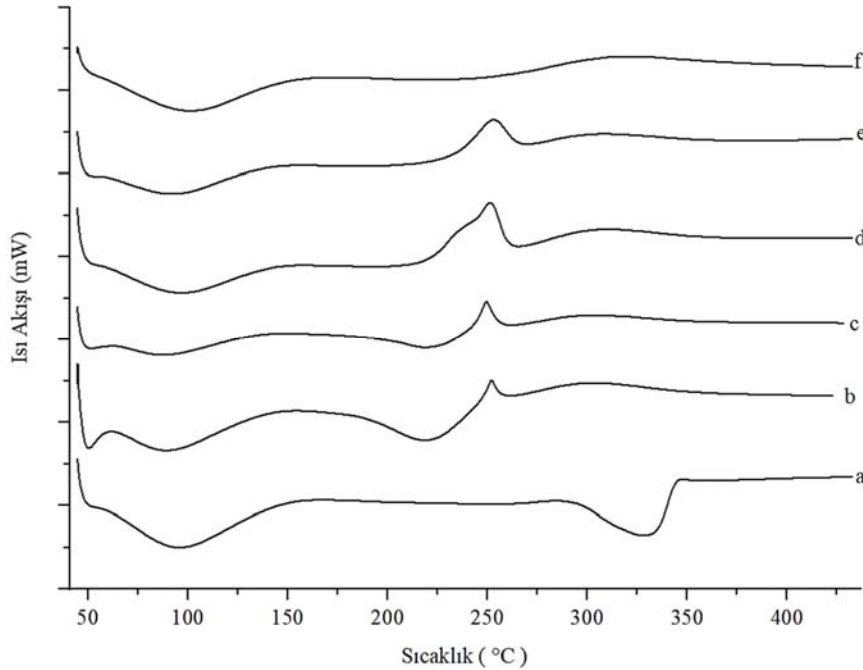
3.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri (Analyses of differential scanning calorimetry)

Ham ve FA emdirilmiş viskoz rayon numunelerinin termal davranışlarının araştırılması için DSC analizi gerçekleştirilmiştir. %4 FA ile kimyasal işleme tabi tutulmuş ve 150°C-175°C-200°C-225°C ve 250°C'lerde 30 dk. bekletme süresi ile atmosfer ortamındaki termal

stabilizasyona uğramış viskoz rayon numunelerinin DSC termogramları Şekil 5'de paylaşılmıştır.

Bir rejenere selüloz lif olan viskoz rayonun termal bozunma diyagramı incelendiğinde iki farklı bölgede endotermik pik gösterdiği görülür. Bunlar sıcaklık artmasına bağlı olarak ağırlık kaybı bölgelerini ifade eder. Bunlardan ilki lifin yüzeyinde bulunan ve yüzey suyu olarak da adlandırılan nemin buharlaşması bölgesidir ve genelde 100°C'de görülür. Diğer bir endotermik pik ise 290°C ile 340°C arasındaki yayvan bozunma pikidir. Gözlemlenen bu kuvvetli pik, selüloz yapısının bozunmasını ve depolimerizasyonu sağlayan reaksiyonları ifade etmektedir [35].

%4 FA emdirildikten sonra termal olarak stabilize edilen viskoz rayon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak termal davranışları açısından kayda değer bir etki yaptığı Şekil 5'te görülmektedir. Tüm numunelere ait 100°C civarında DSC termogramları sıcaklığın artmasına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Termal stabilizasyona uğramış numunelerin termogramlarında da açıkça görüldüğü gibi termal stabilizasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak fosforik asidinde etkisiyle bozunma endotermik pikleri 328°C'den 233°C'ye kadar kaydıgı görülmektedir. Bu veriler bozunma endotermik pikinin yaklaşık 98°C kaydıgını göstermektedir. Bilindiği gibi rejenere selüloz lif yapısında kristalin oran selülozik esaslı liflere göre daha azdır ve bu oran yaklaşık %35-40'dır [34]. Bozunma endotermik meydana gelen bu kaymayı selüloz halkalı grupların hidroksil grubu ile FA grubu arasında etkileşim sonucu moleküller arası hidrojen bağ yapısının kaybolmasına bağlayabiliriz. Böylelikle selülozik kristal oranda bir değişim olduğunu ifade edebiliriz [36-39]. Bozunma endotermik pikini altındaki yayvan alan termal stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla azaldığı da görülmektedir. Bunu, FA'nın viskoz rayon liflerinin termal karakterizasyonu üzerinde olumlu etkiler yansıttığı ile açıklayabiliriz. Özellikle FA ile işlem görmüş 250°C'lik numune haricindeki stabilizasyon numunelerinin termogramları incelendiğinde ekzotermik pikin belirgin bir şekilde görüldüğü saptanmaktadır. Bu ekzotermik pik; stabilizasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak 250°C'lik stabilizasyon numunesinde tamamen



Şekil 5. Farklı stabilizasyon sıcaklıklarına ait DSC termogramları a: ham viskoz rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C (DSC thermograms of different stabilization temperatures a: raw viscose rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C)

kaybolmuştur. Meydana gelen bu pik, termal bozunma sırasında selüloz zincirlerindeki çapraz bağ reaksiyonları sonucu olarak açıklanabilir [34]. Bu aşamada mevcut selülozik yapısının büyük ölçüde aromatik ve çapraz bağ yapısına dönüştüğünü savunabiliriz [40].

3.7. Termogravimetrik (TGA) analizler (Thermogravimetric analyses)

Bu çalışmada, ham ve FA ile kimyasal işlem görmüş viskoz rayon liflerinin 150°C-250°C'de stabilizasyon sonrası termal karakterizasyonu için TGA çalışması yapılmıştır. Elde edilen TGA termogramları artan sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 6'da paylaşılmıştır.

Elde edilen tüm TGA termogramlarında gözlemlenen yaklaşık 100°C'deki ağırlık kayıpları yüzeydeki bağıl nemin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İşlem görmemiş ham viskoz rayon lifinin TGA termogramı (Şekil 6a) 270°C-430°C arası sıcaklık aralığında yoğun ağırlık kaybı yaşadığını göstermektedir. Genel olarak selüloz yapısının termal bozunması 255°C başlamakta ve 430°C'ye kadar devam etmektedir. TGA analizindeki azot ortamında 270°C ve 430°C arasındaki oluşan ağırlık kaybı termal bozunma reaksiyonlarının yoğun yaşandığını açıklamaktadır. Bu reaksiyonlar 358°C'de en yoğun düzeye ulaştığını ve 1000°C'de yaklaşık %12,71 karbon verimi sağladığını TGA analizinden anlaşılmaktadır.

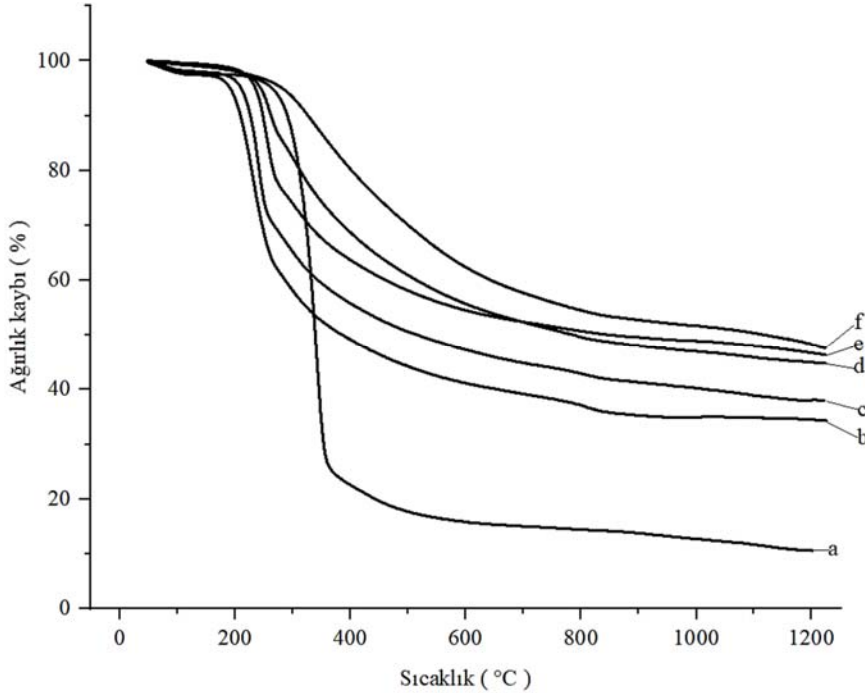
Oksijenli ortamda gerçekleşen termal stabilizasyon prosesinden sonra viskoz rayon numunelerin TGA termogramları stabilizasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak meydana gelen ağırlık kayıplarının daha yavaş olduğu gözlenmektedir. Bu gözlemler, özellikle selüloz zincir yapıları arasında meydana gelen aromatik halkalaşma ve çapraz bağ yapıların artmasına bağlanabilir [41]. Ham viskoz rayon numunesinin ağırlık kaybı daha dar sıcaklık aralığında gözlemlenirken stabilizasyona uğramış viskoz rayon numunelerin ağırlık kayıpları termal stabilizasyon sıcaklık artışına bağlı olarak çapraz bağ ve aromatik yapılaşmanın artmasından kaynaklı daha geniş

sıcaklık aralığında gerçekleştiği gözlenmektedir. %4 FA ile kimyasal işlem görmüş numunelerin 150°C ila 250°C'de 30 dk. bekleme prosesinde yapılan termal stabilizasyon sonrasında TGA analizlerinden elde edilen 1000°C'de karbonlaşma verim değerleri sırası ile 34,9, 38,3, 42,9, 44,6 ve 48,1 olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Elde edilen bu veriler termal stabilizasyon sıcaklık değerinin artmasına bağlı olarak karbonlaşma veriminin de arttığını göstermektedir.

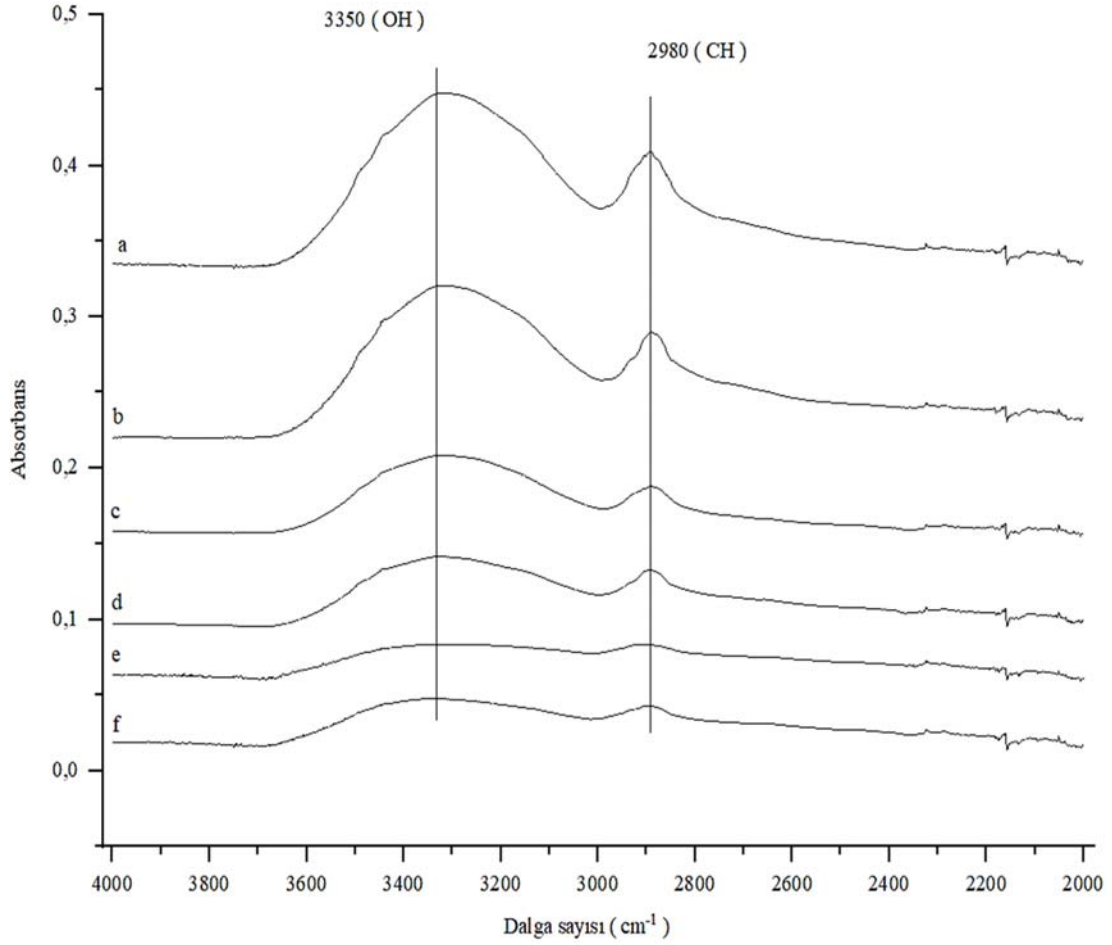
3.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizleri (Analyses of fourier transform infrared spectroscopy)

Termal stabilizasyon sonrası viskoz rayonun selüloz yapısında meydana gelen değişimleri incelemek için termal stabilizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak 4000 cm⁻¹'den 800 cm⁻¹'e kadar olan dalga sayılarında tarama yapılmış elde edilen grafikler 4000 cm⁻¹'den 2000 cm⁻¹'e kadar bölge için Şekil 7'de 2000 cm⁻¹'den 800 cm⁻¹'e kadar bölge ise Şekil 8'de paylaşılmıştır.

FTIR çalışmasında 4000 cm⁻¹'den 3000 cm⁻¹ arasındaki bölge serbest ve moleküller arası hidrojen bağ yapılı -OH grubu titreşimini temsil etmektedir. 3000 cm⁻¹ ile 2800 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki bölgede absorptans piki CH gerilme titreşimini temsil etmektedir. Şekil 7'de paylaşılan grafikte %4 FA emdirilmiş ve daha sonra artan sıcaklık değerlerinde termal stabilizasyona uğramış viskoz rayon numunelerinde gözle görülebilir derecede değişim saptanmıştır. Bu değişim 4000 cm⁻¹ ile 2800 cm⁻¹ bölgesindeki hidrojen bağı -OH ve -CH gerilme titreşimlerini temsil eden absorptans piklerinde daha da belirgin şekildedir. Selüloz-II kristal yapısına ait titreşimleri 2000 cm⁻¹ ile 800 cm⁻¹ arasındaki bölgede görmek mümkündür. Ham numunenin IR spektrumunda 4000 cm⁻¹ ile 2980 cm⁻¹ arasında bulunan bölgede hidrojen bağ yapılı -OH gruplarına ait 6 absorptans pik gözlenmiştir. Gözlemlenen bu absorptans piklerin dalga sayılarına ait değerler sırası ile 3578, 3521, 3447, 3348, 3194 ve 3115 cm⁻¹'dir. 3578 cm⁻¹ dalga sayısındaki IR titreşimi serbest -OH grubuna aittir.



Şekil 6. Farklı stabilizasyon sıcaklıklarına ait TGA termogramları a: ham viskoz rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C (TGA thermograms of different stabilization temperatures a: raw viscose rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C)



Şekil 7. Farklı stabilizasyon sıcaklıklarına ait 4000–2000 cm^{-1} dalga sayılarındaki IR spektrumları a: ham viskoz rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C
(IR spectra of different stabilization temperatures in the 4000–2000 cm^{-1} region a: raw viscose rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C)

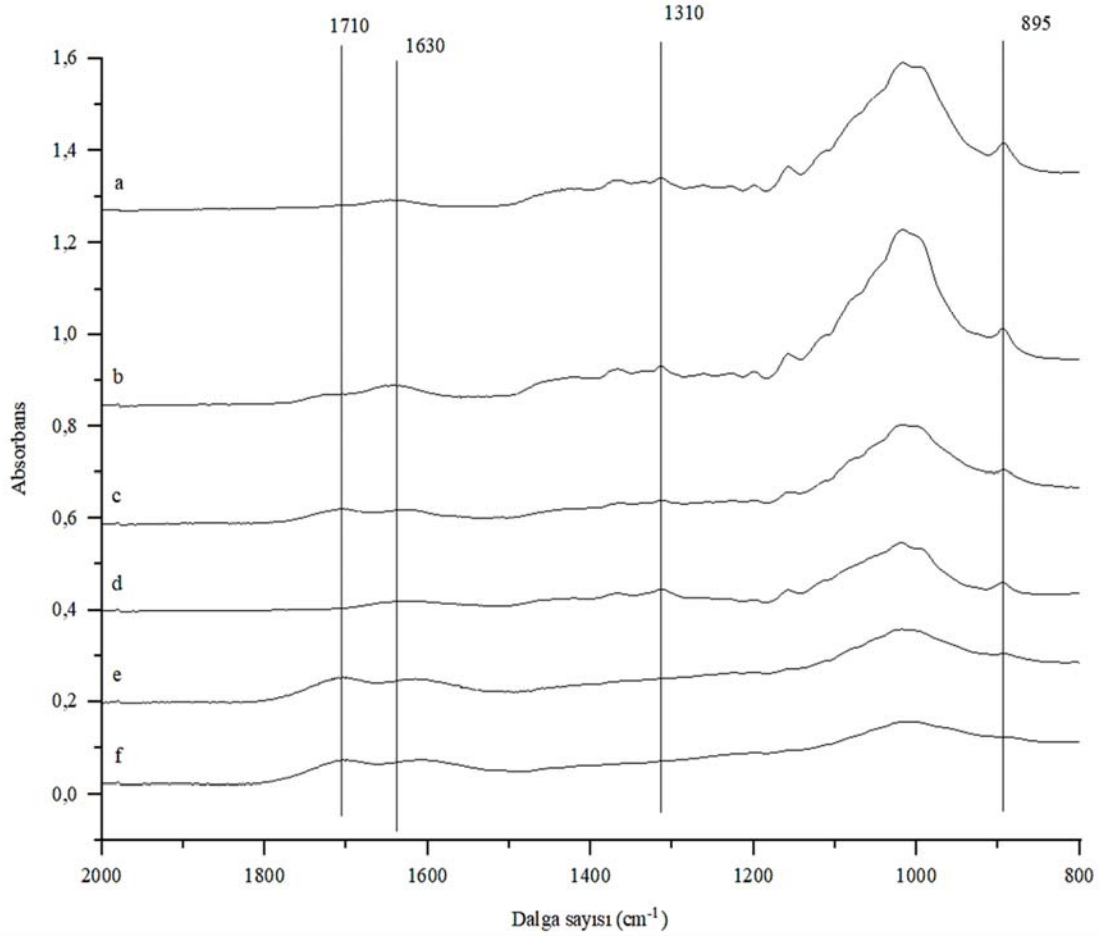
3521, 3447 ve 3348 cm^{-1} 'de titreşimler ise molekül içi –H bağ yapılarının –OH gerilmesine aittir. 3194 ve 3115 cm^{-1} 'de gözlemlenen titreşimler ise moleküller arası –H bağlarının –OH gerilmesini temsil etmektedir. 4000-2000 cm^{-1} arası bölgede –OH ve –CH titreşimlerinin pik absorbans seviyeleri stabilizasyon sıcaklığının artması ile giderek azalmakta fakat tamamen gözden kaybolmamaktadır. Elde edilen veriler özellikle selüloz halka yapılarının –OH ve FA gruplarına ait moleküller arası –H bağ yapısının oluşmasını göstermektedir [41, 42].

3500, 3445 ve 3350 cm^{-1} titreşimlerini sergileyen bölgede molekül içi –H bağ yapıları –OH gruplarını temsil etmektedir. Bu titreşimlere ait şiddetler stabilizasyon sıcaklığının artması sonucunda azalsalar da asla yok olmazlar [40]. Termal stabilizasyon sıcaklık değerinin yükselmesi ile aşamalı olarak moleküller arası hidrojen bağ yapılarının kopması sonucunda kristal formun yok olması artış gösteren amorf form oranları ile doğrudan bağlantılıdır. 2980 cm^{-1} 'de CH titreşimlerine ait pik şiddetleri stabilizasyon sıcaklığının artması ile azaldığı gözlemlenmiştir. Termal stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla –H bağlı –OH ve –CH gruplarında –H atomlarının giderek yok olması oksidasyon aşaması boyunca eş zamanlı olarak dehidrojenasyon ve dehidratasyon reaksiyonlarının meydana geldiğini göstermektedir. 1630 cm^{-1} bölgesindeki titreşimin varlığı, fiziksel olarak viskoz rayon üzerinde meydana gelen eser miktardaki su ve nemden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan sırası ile 1418, 1375,

1333, 1310, 1278, 1225, 1166 ve 895 cm^{-1} 'de gözlemlenen titreşimler ise ham viskoz rayon yapısında bulunan selüloz-II kristal yapısından kaynaklandığı savunulabilir [40]. 895 cm^{-1} civarında görülen ve selüloz-II yapısındaki selüloz halka yapısının C–O–C gerilmesini temsil eden titreşiminin stabilizasyon sıcaklığının artması ile şiddetini azalttığı görülmektedir. Artan stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak 1710 cm^{-1} bölgesinde yer alan; ketonların, laktonların, aldehitlerin ve karbonil grupların C=O gerilmesinden kaynaklı titreşimin 250°C'lik stabilizasyon numunesinde şiddetini arttırdığı ve yayvanlaştığı görülmektedir. 1610 cm^{-1} bölgesinde C=C gerilmesinden kaynaklanan yeni gerilme titreşimlerinin oluştuğu gözlenmektedir. 250°C stabilizasyon numunesinde C=C gerilmesinin daha belirgin olmaya başladığı açıkça görülmektedir. Elde edilen bu veriler özellikle 250°C stabilizasyon numunesindeki selüloz yapısının aromatik yapısına dönüştüğünü göstermektedir [40].

3.9. İplik mukavemet çalışmaları (Yarn strength studies)

%4 FA ile kimyasal işlem görmüş viskoz rayon liflerinin artan stabilizasyon sıcaklıklarında elde edilen numunelere mukavemet testleri yapılmıştır. Mukavemet çalışmalarından elde edilen çekme kuvveti (N) ve kopma uzama (%) grafikleri Şekil 9'da değerlere ait veriler ise Tablo 4'te paylaşılmıştır. Şekil 9 ve Tablo 6'de görüldüğü gibi termal stabilizasyon sıcaklığının artması ile numunelerin çekme



Şekil 8. Farklı stabilizasyon sıcaklıklarına ait 2000-800 cm^{-1} dalga sayılarındaki IR spektrumları a: ham viskoz rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C
(IR spectra of different stabilization temperatures in the 2000-800 cm^{-1} region a: raw viscose rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C)

kuvveti değerlerinin 225°C'ye kadar stabilize edilen numunelerde azalma eğiliminde olduğu görülürken 250°C'de stabilize edilen numunede ise kısmen artış eğiliminde olduğu saptanmıştır. Bunu stabilizasyon sıcaklık değerinin bir fonksiyonu olarak numunelerde kristalin oranın kaybolmasına ve amorf formun da artmasına bağlayabiliriz. Bu aynı zamanda selüloz yapısının giderek bozulmasını da göstermektedir. Bununla birlikte stabilizasyon sıcaklık değerinin 150°C'den 225°C'ye yükselmesi, selüloz polimer zincirler arasında bulunan hidrojen bağ yapılarının/köprülerinin kopmasını sağlamaktadır. Selüloz polimer zincirleri arasında kopan hidrojen köprüleri de mukavemetinin zayıflamasına neden olmaktadır. Diğer taraftan 250°C'lik numunede meydana gelen kısmi mukavemet artışı, zincirler arası çapraz bağların ve halkalaşma reaksiyonlarının bir sonucu olarak açıklanabilir [47].

3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Analizleri (Analyses of scanning electron microscope (SEM))

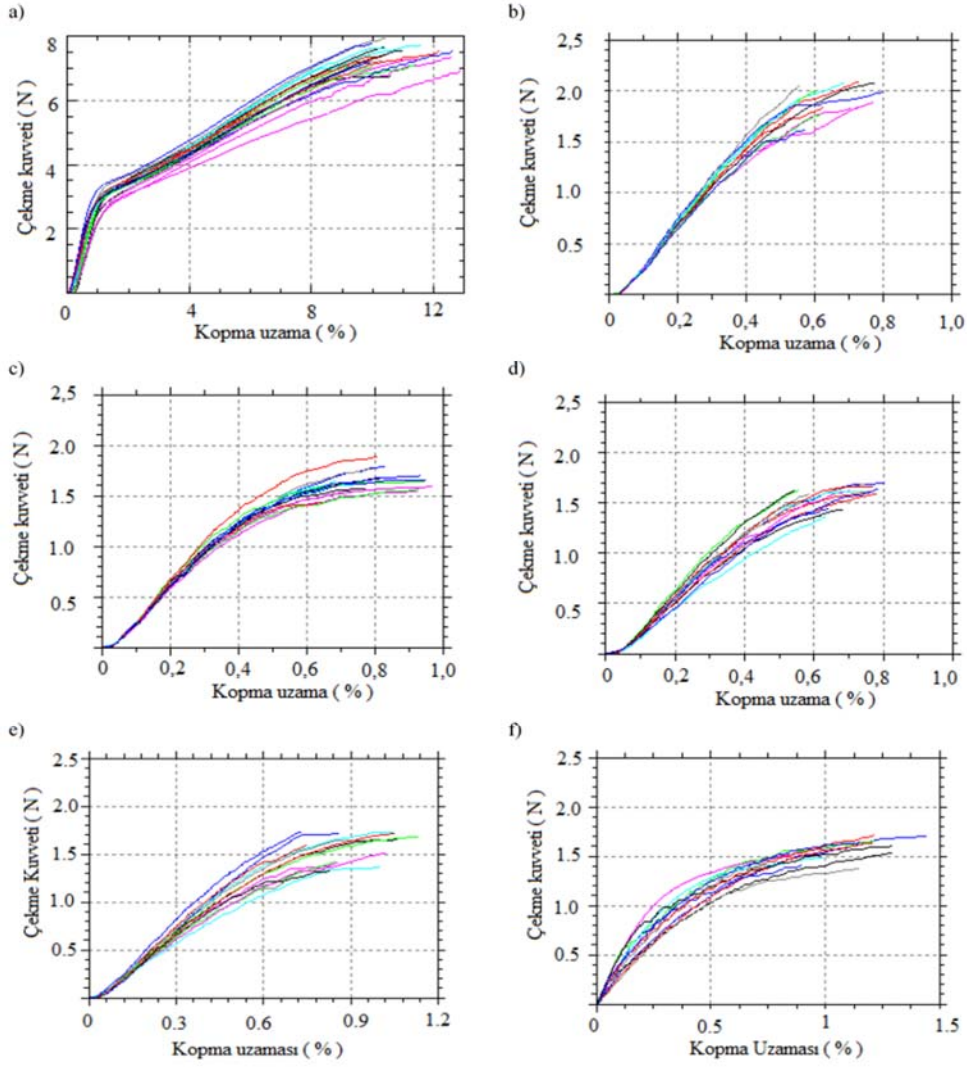
Ham viskoz rayon ve %4 FA ile kimyasal işlem gördükten sonra 250°C'lik stabilizasyon numuneleri için SEM çalışması yapılmıştır. 10000X büyütme oranları ile elde edilen görüntüler Şekil 10'da paylaşılmıştır.

Paylaşılan SEM görüntülerden de anlaşıldığı gibi işlem görmemiş viskoz rayon da pile yapısı bariz görülmektedir. Aynı yapı 250°C'lik

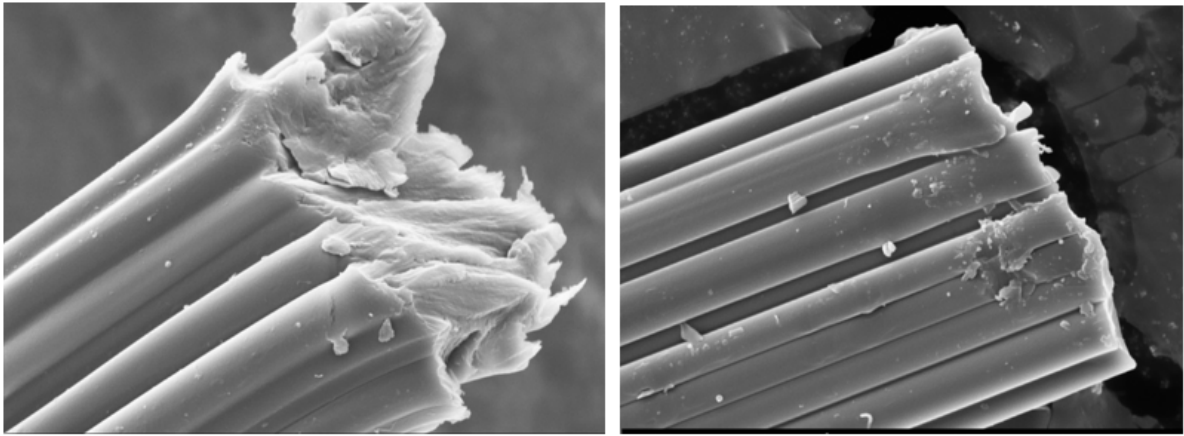
stabilizasyon numunesinde de görülmektedir. Bu durum-oksidasyon aşamasında viskoz rayon lifinin fiziki yapısının korunduğunu ve enine kesit görüntüsünde değişiklik olmadığını bize ifade etmektedir. Buna ek olarak lif yüzeylerinde ara ara yabancı madde kalıntısını görmek mümkündür. Hem işlem görmemiş hem de işlem görmüş viskoz rayon lifine ait yüzey görüntüsünde oldukça kusursuz ve net bir görünüm elde edilmesinde kimyasal emdirmeden sonra stabilizasyon ısıtma oranının düşük olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu durum neticesinde liflerin yüzeylerine ait fiziki yapı korunmakla beraber karbonizasyon aşamasına lif yapısından ödün vermeden geçilebilmesi mümkün olacaktır.

Tablo 6. Farklı stabilizasyon sıcaklıklarına ait çekme kuvveti-kopma uzama tablosu
(Tensile force-elongation at break table for different stabilization temperatures)

Stabilizasyon Sıcaklığı (°C)	Çekme Mukavemeti (N)	Kopma Uzama (%)
Ham	7,7	10,7
150	1,90	0,71
175	1,60	0,77
200	1,58	0,80
225	1,56	0,92
250	1,65	1,20



Şekil 9. Farklı stabilizasyon sıcaklıklarına ait çekme kuvveti- kopma uzama grafikleri a: ham viskoz rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C
(Tensile force-elongation at break graphs for different stabilization temperatures a: raw viscose rayon, b:150°C, c:175°C, d:200°C, e:225°C, f:250°C)



Şekil 10. Ham viskoz rayon (sol) ve 250°C'lik stabilizasyon numunesine (sağ) ait SEM görüntüleri
(SEM images of raw viscose rayon (left) and 250°C stabilization sample (right))

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada prekürsör olarak %4 fosforik asit emdirilmiş viskoz rayon lifinin termal stabilizasyon aşamasındaki fiziksel, yapısal ve termal özellikleri araştırılmıştır. Termal stabilizasyon aşamasında sırası ile 150°C-175°C-200-225°C ve 250°C sıcaklıklarında 30 dk. bekletme süresi üzerine çalışılmıştır. Elde edilen analizlerden stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte lif kalınlığı, iplik numarası, kopma uzaması değerlerinin azaldığı saptanmıştır. Bununla birlikte yoğunluk değerlerinde ve karbonlaşma veriminde ise kayda değer bir artış gözlenmiştir. Ayrıca yapılan mukavemet çalışmasında çekme kuvveti ve kopma uzama değeri 225°C'lik stabilizasyon sıcaklığına kadar azalma gösterirken 250°C'lik stabilizasyon işlemiyle kısmen de olsa artış göstermiştir. Ayrıca kimyasal emdirme ve stabilizasyon sıcaklığının etkisiyle viskoz rayon lifleri esnek formunu kaybederek daha gevrek bir forma dönüşmüştür. Buna ek olarak kristal yapı formunun bozunmasıyla çekme dayanımının da azaldığı saptanmıştır. IR sonuçları FA emdirme işlemi ile düşük sıcaklık değerinde çapraz bağlanmanın ve dehidratasyon reaksiyonunun oluşumunu artırdığını aynı zamanda -CH₂OH gruplarını bloke ederek uçucu ürünlerin oluşumunu engellediğini göstermiştir. Gerçekleştirilen FA emdirme ve termal stabilizasyon işlemlerinden sonra viskoz rayon lifleri beyaz renkten siyah renge dönüşmüştür. Yapılan çalışmalar neticesinde FA ile işlem görmüş ham viskoz rayon lifinin termal özelliklerinde olumlu şekilde etki sağladığı saptanmıştır. Bilhassa karbon lif şeklinde kullanılacak bir ürün düşünüldüğünde termal kararlılık sağlamış olan viskoz rayon lifi karbonizasyon aşamasına hazır hale gelmiş olmaktadır. Ancak mekanik performans açısından mukavemet değerinin bir miktar daha yükselmesi karbonizasyon aşaması için çok anlamlı olacaktır.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma YÖK 100/2000 Doktora Bursu ile desteklenmiştir. Hayata geçirilen bu çalışmada desteklerinden dolayı Prof. Dr. İsmail Karacan ve Dr. Öğr. Üyesi Kemal Şahin Tuncel'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Kaynaklar (References)

- Donnet J.B., Wang T.K., Peng (eds.), J.C.M. Carbon Fibers, 3rd edn. Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
- Standage A. E., Matkowsky R. D., Thermal oxidation of polyacrylonitrile, *European Polymer Journal*, 7 (7), 775-783, 1971.
- Johnson J. W., Potter W., Rose P. G., Scott G., Stabilisation of polyacrylonitrile by oxidative transformation, *British Polymer Journal*, 4 (6), 527-540, 1972.
- Mathur R. B., Bahl O. P., Mittal J., Nagpal, K.C., Structure of thermally stabilized PAN fibers, *Carbon*, 29 (7), 1059-1061, 1991.
- Mathur R. B., Bahl, O. P., Mittal, J. A new approach to thermal stabilisation of PAN fibres. *Carbon*, 30 (4), 657-663, 1992.
- Mittal J., Bahl O. P., Mathur R. B., Single step carbonization and graphitization of highly stabilized PAN fibers, *Carbon*, 8 (35), 1196-1197, 1997.
- Hou Y., Sun T., Wang H., Wu D., Influence of ozone on chemical reactions during the stabilization of polyacrylonitrile as a carbon fiber precursor. *Journal of applied polymer science*, 108 (6), 3990-3996, 2008.
- Bahl O. P., Manocha L.M., Characterization of oxidised pan fibres, *Carbon*, 12 (4), 417-423, 1974.
- Bahl O. P., Manocha L.M., Effect of preoxidation conditions on mechanical properties of carbon fibres, *Carbon*, 13 (4), 297-300, 1975.
- Manocha L.M., Bahl O.P., Role of oxygen during thermal stabilisation of PAN fibres, *Fibre Science and Technology*, 13 (3), 199-212, 1980.
- Bhat G.S., Cook F.L., Abhiraman A.S., Peebles Jr L. H. New aspects in the stabilization of acrylic fibers for carbon fibers, *Carbon*, 28 (2-3), 377-385, 1990.
- Kiminta D.M., Rapid stabilization of acrylic precursors for carbon fibres using ammonia, *International Journal of Polymeric Materials*, 23 (1-2), 57-65, 1993.
- Bhat G.S., Peebles Jr L. H., Abhiraman A. S., Cook F. L., Rapid stabilization of acrylic fibers using ammonia: effect on structure and morphology, *Journal of applied polymer science*, 49 (12), 2207-2219, 1993.
- Rašković V., Marinković S., Temperature dependence of processes during oxidation of PAN fibres, *Carbon*, 13 (6), 535-538, (1975).
- Bahl O.P., Mathur R.B., Kundra K.D. Treatment of pan fibres with SO₂ and development of carbon fibres therefrom, *Fibre Science and Technology*, 13 (2), 155-162, 1980.
- Blażewicz S., Carbon fibres from a SO₂ treated PAN precursor. *Carbon*, 27 (6), 777-783, 1989.
- Peebles, L.H., *Carbon fibers: formation, structure, and properties*. CRC Press, 2018.
- Shindo A., Nakanishi Y., U.S. Patent 3, 886, 263, 1975.
- Clarke A.J., Bailey J.E., Oxidation of acrylic fibres for carbon fibre formation, *Nature*, 243 (5403), 146-150, 1973.
- Gupta A., Harrison I.R., New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II. *Carbon*, 35 (6), 809-818, 1997.
- Zhang Y., Zhao M., Cheng Q., Wang C., Li H., Han X., Li Z., Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review, *Chemosphere*, 279, 130927, 2021.
- Zeng F., Liao X., Pan D., Shi H., Adsorption of dissolved organic matter from landfill leachate using activated carbon prepared from sewage sludge and cabbage by ZnCl₂, *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (5), 4891-4904, 2020.
- Rantheesh J., Indran S., Raja S., Siengchin S., Isolation and characterization of novel micro cellulose from *Azadirachta indica* A. Juss agro-industrial residual waste oil cake for futuristic applications, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13 (5), 4393-4411, 2023.
- Bengtsson A., Hecht P., Sommertune J., Ek M., Sedin M., Sjöholm E., Carbon fibers from lignin-cellulose precursors: Effect of carbonization conditions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (17), 6826-6833, 2020.
- Fabbri D., Prati S., Vassura I., Chiavari G., Off-line pyrolysis/silylation of cellulose and chitin, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 68, 163-171, 2003.
- Kaburagi Y., Hosoya K., Yoshida A., Hishiyama Y., Thin graphite skin on glass-like carbon fiber prepared at high temperature from cellulose fiber, *Carbon (New York, NY)*, 43 (13), 2817-2819, 2005.
- Li H., Yang Y., Wen Y., Liu L., A mechanism study on preparation of rayon-based carbon fibers with (NH₄)₂SO₄/NH₄Cl/organosilicon composite catalyst system, *Composites science and technology*, 67 (13), 2675-2682, 2007.
- Chand S., Review carbon fibers for composites, *Journal of materials science*, 35, 1303-1313, 2000.
- Huang, X., Fabrication and properties of carbon fibers, *Materials*, 2 (4), 2369-2403, 2009.
- Donnet J.B., Bansal R.C., *Carbon fibers*, Marcel Dekker, New York, 1984.
- Dumanlı A.G., Windle A.H., Carbon fibres from cellulosic precursors: a review, *Journal of Materials Science*, 47, 4236-4250, 2012.
- Su C.I., Peng C.C., Huang P.H., Wang C.H. Influence of pretreatment on physical properties of oxidized rayon fabrics, *Textile research journal*, 73 (5), 427-432, 2003.
- Tunçel K.Ş., Fosforik Asidin Rejenerer Selüloz Esaslı Lifler Üzerine Etkisi, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8 (2), 605-611, 2020.
- Salem K.S., Kaseera N.K., Rahman M. A., Jameel H., Habibi Y., Eichhorn S.J., Lucia L.A., Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination, *Chemical Society Reviews*, 47, 4236-4250, 2023.
- Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute and Kapok Fibers by Alkalization, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2222-2234, 2002.
- Liu Z., Wang H., Li Z., Lu X., Zhang X., Zhou S., Zhou K., Characterization Of The Regenerated Cellulose Films In Ionic Liquids And Rheological Properties Of The Solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 128 (1-2), 220-227, 2011.
- Miranda M.I.G., Bica C.I.D., Nachtigall M.B., Rehman N., Rosa S.M.L., Kinetic Thermal Degradation Study of Maize Straw and Soybean Hull Celluloses by Simultaneous DSC-TGA and MDSC Techniques, *Thermochimica Acta*, 565, 65-71, 2013.
- Chakraborty I., Rongpipi S., Govindaraju I., Mal S.S., Gomez E.W., Gomez E.D., Mazumder N., An insight into microscopy and analytical techniques for morphological, structural, chemical, and thermal

- characterization of cellulose, *Microscopy Research and Technique*, 85 (5), 1990-2015, 2022.
39. Gül A., Selüloz Esaslı Karbon Lif Üretiminde Isıl Kararlılık ve Karbonizasyon Aşamalarının Yerine Getirilmesi. Yüksek lisans Tezi: Kayseri Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 140, 2014.
40. Le N.D., Varley R.J., Hummel M., Trogen M., Byrne N., A review of future directions in the development of sustainable carbon fiber from bio-based precursors, *Materials Today Sustainability*, 20, 100251, 2022.
41. Geminiani L., Campione F. P., Corti C., Luraschi M., Motella S., Recchia S., Rampazzi L., Differentiating between Natural and Modified Cellulosic Fibres Using ATR-FTIR Spectroscopy, *Heritage*, 5 (4), 4114-4139, 2022.
42. Bengtsson A., Hecht P., Sommertune J., Ek M., Sedin M., Sjöholm E., Carbon fibers from lignin–cellulose precursors: Effect of carbonization conditions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (17), 6826-6833, 2020.