Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 41:2 (2026) 1091-1102

Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi
Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University
Elektronik / Online ISSN : 1304 - 4915
Basılı / Printed ISSN : 1300 - 1884

Investigation of thermal oxidative stabilization process of viscose rayon fibers by multi-step heat treatment technique

Tuba Demirel[1]*, Kemal Şahin Tunçel[2], İsmail Karacan[3]

[1]Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Hasan Kalyoncu University, 27410, Gaziantep, Türkiye
[2]Department of Traditional Handicrafts, Siirt University, 56100, Siirt, Türkiye
[3]Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Erciyes University, 38039, Kayseri, Türkiye

Highlights:

- After 5 minutes of stabilization, the structure was 100% amorphous
- The density value increased from 1.5 to 1.73 g/cm3
- 64% carbonization efficiency was obtained

Keywords:

- Viscose rayon
- Activated carbon
- Ammonium sulfamate
- Thermal oxidative stabilization
- Multi-step heat treatment

Article Info:

Research Article
Received: 09.05.2025
Accepted: 08.04.2026

DOI:

10.17341/gazimmfd.1696408

Acknowledgement:

This article was derived from the doctoral dissertation entitled “Thermal Stabilization of Artificial and Synthetic Fibers” (Thesis No: 706204). This work was supported by YÖK 100/2000 PhD Scholarship

Correspondence:

Author: Tuba Demirel
e-mail: tuba.demirel@hku.edu.tr
phone: +90 342 211 8080-2201

Graphical/Tabular Abstract

After ammonium sulfamate and urea chemical pre-treatment, viscose rayon fibers were subjected to thermo-oxidative stabilization for different durations using a multi-step heat treatment strategy, and some analyses performed on these samples are presented in Figure A.

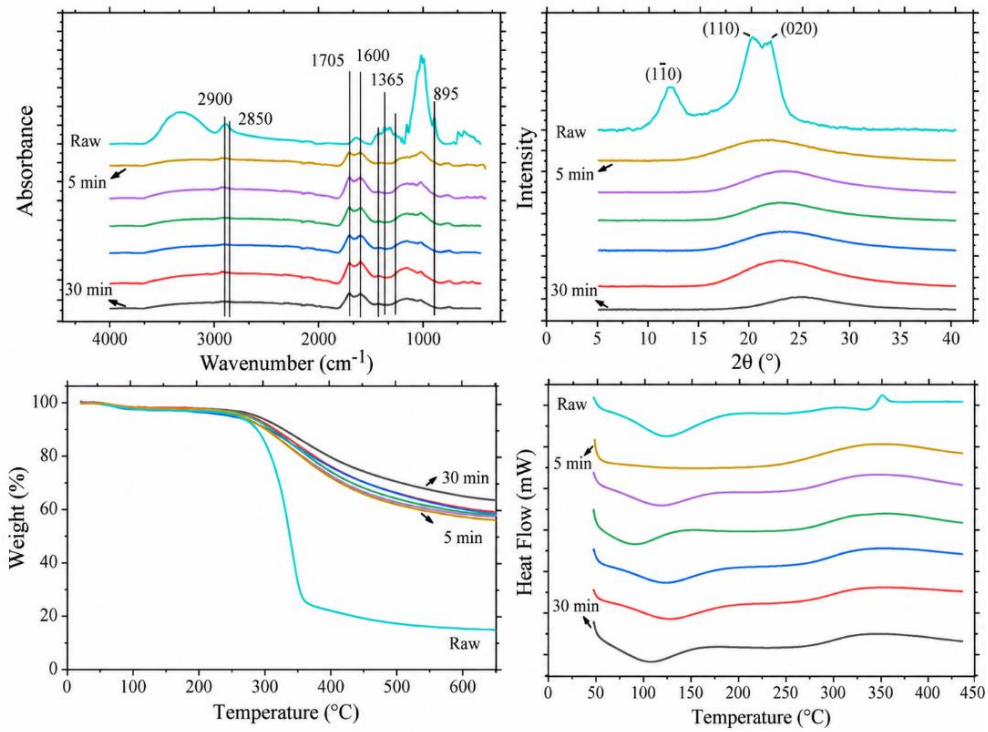


Figure A. FTIR, XRD, TGA, and DSC results of stabilized viscose rayon fibers

Purpose: The main objective of this study is to determine the effect of a multi-step heat treatment strategy following ammonium sulfamate-urea integration on the thermal stabilization reactions of viscose rayon fibers by methods such as fiber density, tensile strength testing, FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis.

Theory and Methods: The chemical pre-treatment process for viscose rayon fibers was carried out by wrapping the yarns on stainless steel frames before the thermal oxidative stabilization stage, and then immersing them in an aqueous solution of 3% ammonium sulfamate and 0.75% urea at room temperature for 4 hours.

Results: It was determined that as the stabilization time increased, the density of the fibers increased, but the tensile strength decreased. FT-IR and XRD analyses showed that the stabilization process significantly changed the molecular structure and led to the formation of cross-linked aromatic structures

Conclusion: These findings provide important information for the optimization of the production processes of activated carbon fibers. The multi-step heat treatment strategy provides controlled stabilization of viscose rayon fibers and forms the basis for more efficient carbonization processes.

Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi
Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University
Elektronik / Online ISSN : 1304 - 4915
Basılı / Printed ISSN : 1300 - 1884

Çok adımlı ısıl işlem tekniğiyle viskoz rayon liflerin termal oksidatif stabilizasyon sürecinin incelenmesi

Tuba Demirel[1]*, Kemal Şahin Tunçel[2], İsmail Karacan[3]
[1]Hasan Kalyoncu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 27410, Gaziantep, Türkiye
[2]Siirt Üniversitesi, Geleneksel El Sanatları Bölümü, 56100, Siirt, Türkiye
[3]Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 38039, Kayseri, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- 5 dakikalık stabilizasyon sonrasında yapı %100 amorflaşmıştır
- Yoğunluk değeri 1,5'ten 1,73 g/cm3'e kadar yükselmiştir
- %64 kömürleşme verimi elde edilmiştir

Makale Bilgileri
Araştırma Makalesi
Geliş: 09.05.2025
Kabul: 08.04.2026

DOI:
10.17341/gazimmfd.1696408

Anahtar Kelimeler:
Viskoz rayon, aktif karbon, amonyum sülfamat, termal oksidatif stabilizasyon, çok adımlı ısıl işlem

ÖZ

Bu çalışma, viskoz rayon liflerin termal oksidatif stabilizasyon (TOS) sürecini incelemektedir. Stabilizasyon öncesinde liflere amonyum sülfamat ve üre içeren bir kimyasal ön işlem uygulanmış, ardından çok adımlı bir ısıl işlem stratejisi ile 200°C-250°C arasındaki sıcaklıklarda farklı sürelerde stabilizasyon gerçekleştirilmiştir. TOS sürecinin lif yoğunluğu, mukavemet, FT-IR spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) üzerindeki etkileri detaylı olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, TOS süresi arttıkça yoğunluğun 1,73 g/cm^3 değerine ve kömürleşme veriminin %15'den %64'e yükseldiğini, ancak gerilme mukavemetinin ise %60 oranında azaldığını göstermektedir. FT-IR ve XRD analizleri, selüloz II kristal yapısının bozulduğunu, 5 dakikalık stabilizasyon sonrasında yapının %100 amorflaştığını ve çapraz bağlı aromatik yapıların arttığını ortaya koymuştur. DSC ve TGA sonuçları ise, stabilize edilmiş liflerin termal dayanıklılığının önemli ölçüde iyileştiğini göstermektedir. Bu bulgular, stabilize olmuş viskoz rayon liflerin sonraki aşamalar için yeterli termal kararlılığa ulaştığını gösterirken diğer yandan viskoz rayon esaslı aktif karbon liflerinin verimli bir şekilde üretimi için optimizasyon süreçlerine önemli katkılar sağlamaktadır

Investigation of thermal oxidative stabilization process of viscose rayon fibers by multi-step heat treatment technique

H I G H L I G H T S

- After 5 minutes of stabilization, the structure was 100% amorphous
- The density value increased from 1.5 to 1.73 g/cm3
- 64% carbonization efficiency was obtained

Article Info
Research Article
Received: 09.05.2025
Accepted: 08.04.2026

DOI:
10.17341/gazimmfd.1696408

Keywords:
Viscose rayon, activated carbon, ammonium sulfamate, thermal oxidative stabilization, multi-step heat treatment

ABSTRACT

This study investigates the thermal oxidative stabilization (TOS) process of viscose rayon fibers. Before stabilization, a chemical pretreatment containing ammonium sulfamate and urea was applied to the fibers, and then stabilization was carried out at temperatures between 200°C - 250°C for different times with a multi-step heat treatment strategy. The effects of the TOS process on fiber density, tensile strength, FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were evaluated in detail. The results show that as the TOS time increased, the density increased to 1.73 g/cm^3 and the carbonization efficiency increased from 15% to 64%, but the tensile strength decreased by 60%. FT-IR and XRD analyses revealed that the cellulose II crystal structure was disrupted, the structure became 100% amorphous after 5 min of stabilization and cross-linked aromatic structures increased. DSC and TGA results show that the thermal resistance of stabilized fibers is significantly improved. These findings indicate that stabilized viscose rayon fibers have attained sufficient thermal stability for the subsequent stages while also making significant contributions to the optimization processes for the efficient production of viscose rayon-based activated carbon fibers.

*Sorumlu Yazar / Yazarlar / *Corresponding Author / Authors: * tuba.demirel@hku.edu.tr, kemalsahintuncel@gmail.com, ismailkaracan@erciyes.edu.tr/ Tel: +90 342 211 8080-2201

1. Giriş (Introduction)

Son yıllarda, özellikle aşırı kirlenmiş nehirler ve göllerden kaynaklanan çevresel kirliliği azaltmak amacıyla alternatif işleme teknolojileri geliştirilmiştir. Bu durum hem insan sağlığı hem de çevre açısından ciddi riskler oluşturmaktadır [1]. Sanayileşmiş ülkelerde, içme suyu kaynaklarının (özellikle nehirler ve göllerin) pestisit kullanımı nedeniyle ciddi şekilde kirlendiği bilinmektedir. Pestisitlerin varlığı sebebiyle mevcut su kaynaklarının insan kullanımı için güvenli hale getirilmesi zorunludur [2]. Sanayileşme ve tesisleşmelerle birlikte çevre kirliliğinin giderek artan bir sorun haline gelmesi, mühendisleri ve bilim insanlarını çevrenin temizlenmesi amacıyla gelişmiş, elyaf bazlı yapısal malzemeler geliştirmeye teşvik etmiştir [3]. Bu bağlamda, aktif karbon lifler; avantajlı gözenek boyutu dağılımı, geniş yüzey alanı ve yüksek reaktivitesi nedeniyle öne çıkan malzemeler arasında yer almaktadır [2]. Yüksek etkinlik, geniş kapasite ve çok yönlü uygulanabilirlik sunan aktif karbon lif teknolojisi, en yenilikçi çevresel çözümlerden biri olarak kabul edilmektedir [4]. Granül aktif karbon bileşikleri; toz, sıvı ve çok filamentli demetler halinde üretilebilir. Aktif karbon filamentleri, elektronik ve ilaç sanayii, atık su arıtımı, hemodiyaliz cihazları ve kontrollü ilaç salınımı gibi birçok endüstriyel ve tıbbi uygulamada tercih edilmektedir. İşlenme ve kullanım kolaylığı, bu malzemeleri özellikle ayırma ve arıtma membranlarında cazip hale getirmektedir [5]. Aktif karbonun bu geniş kullanım alanları, sahip olduğu adsorpsiyon yeteneği ve kimyasal dayanıklılığı sayesinde giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Ayrıca, aktif karbonun özellikleri, üretim yöntemine, kullanılan ham maddeye ve işleme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Viskoz rayon esaslı aktif karbonlar ise; başta hava ve su arıtma sistemlerinde olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılır. Ayrıca, kimyasal filtrasyon, ilaç taşıma ve enerji depolama uygulamalarında da potansiyel kullanım alanlarına sahiptir [5]. Bu aktif karbon lifleri, özellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve geniş yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [4].

Aktif karbon lifleri, hava ortamında termal oksidatif stabilizasyon (TOS), inert atmosferde karbonizasyon ve son olarak aktivasyon işlemleriyle elde edilir. Öncü multifilament demetlerin yüksek karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarına dayanabilmesi için öncelikle TOS aşamasının 200°C – 300°C arasındaki sıcaklıklarda hava ortamında optimum şekilde tamamlanması gerekmektedir [6]. Aktif karbon liflerin üretiminde; TOS aşaması sonrasında karbonizasyon ve fiziksel/ kimyasal aktivasyon süreçleri gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyon, karbonize malzemelerin yüzeyini yeniden aktive etmek için en yaygın tercih edilen yöntemlerden biridir ve 400°C–500°C arasında gerçekleştirilerek yüksek verimli aktif karbon elde edilmesini sağlar [7]. Fiziksel aktivasyon süreci ise iki temel aşamadan oluşur. İlk aşamada, öncül malzemeler inert bir atmosferde (argon veya azot) karbonize edilir. İkinci aşamada ise, 800°C–1100°C arasında su buharı, saf oksijen veya karbondioksit içeren bir atmosferde aktivasyon gerçekleştirilir. Bu işlemlerin sonucunda, aktif karbon lifleri yüzeylerinde mikro ve nano boyutlu gözenekler oluşturarak adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerine elverişli hale gelir [8,9]. Yapılan araştırmalarda, daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerine sahip, yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesi için viskoz rayon, poliakrilonitril (PAN), fenolik reçine, sisal, kenevir ve keten lifleri gibi ticari olarak temin edilebilen çeşitli öncüller kullanılmıştır [10–14]. Liflerin hem karbonizasyon hem de aktivasyon aşamalarındaki yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi için TOS kritik bir öneme sahiptir ve liflerin termal açıdan kararlı bir yapıya dönüşümü bu aşamada sağlanmaktadır [15, 16].

Bu nedenle çalışmada, viskoz rayon esaslı aktif karbon lif üretiminin termal oksidatif stabilizasyon aşaması ele alınmıştır. Bu aşamadan önce, liflere amonyum sülfamat ve üre karışımı alev geciktirici olarak uygulanmış ve ardından 200°C ile 250°C arasında, her 10 dakikada bir sıcaklığın arttığı, çok adımlı ısıl işlem stratejisi kullanılarak TOS aşaması tamamlanmıştır. Bu strateji, genellikle selüloz üzerine yapılan daha önceki çalışmalardan [6, 17–19] farklı olarak liflerin termal dayanıklılıklarını kontrollü bir şekilde artırarak daha verimli bir üretim süreci sağlamayı hedeflemektedir. Bu çalışmanın temel amacı, amonyum sülfamat-üre entegrasyonunun ardından gerçekleştirilen çok adımlı ısıl işlem stratejisinin viskoz rayon liflerinin termal stabilizasyon reaksiyonları üzerindeki etkisini, lif yoğunluğu, mukavemet testi, FT-IR spektroskopisi, X-ışını kırınımı, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz gibi yöntemlerle belirlemektir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

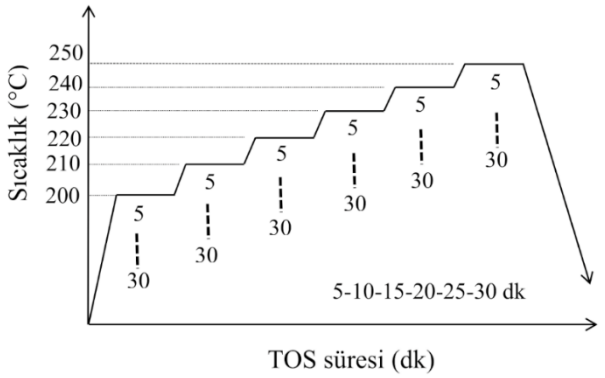
Deneysel çalışmada öncü malzeme (precursor) olarak, Karsu Tekstil AŞ.'den temin edilen 30,4 tex iplik numarasına ve 22,5 µm lif çapına sahip viskoz rayondan oluşan bir multifilament demet kullanılmıştır (Şekil 1). İplikler üzerindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla seyreltik etil alkol içerisinde oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiş, ardından akan su altında taşmalı yıkama uygulanmış ve son olarak 30 dakika kadar saf su içerisinde durulanmıştır. Yıkanan iplikler gece boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra 80 °C'de belirli bir süre kurutulmuştur. Ön yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında hazırlanan viskoz rayon numuneleri, oda sıcaklığında 4 saat süreyle ağırlıkça %3 amonyum sülfamat (CAS 7773-06-0, Acros Organics, ≥ %98) ve %0,75 üre (CAS 57-13-6, Tekkim, ≥ %99) içeren çözeltiye daldırılmıştır. Ardından çıkan numuneler gece boyu oda sıcaklığında bekletilip en son 80°C'de belirli bir süre kurutulmuştur. Elde edilen karışım çözeltinin pH değeri işlem sıcaklığında 6,5 olarak ölçülmüştür.



Şekil 1. Viskoz rayon bobini (Viscose rayon bobbin)

Termal oksidatif stabilizasyon öncesinde liflere uygulanan güç tutuşur özellikli ön-kimyasal işlemler, selülozun termal degradasyon mekanizmasını modifiye ederek levoglukozan oluşumunu minimalize eder ve böylece kütlesel verimi arttırarak termal açıdan daha kararlı bir yapı oluşmasını sağlar [30]. Bu nedenle termal stabilizasyon öncesinde gerçekleştirilen bu uygulama, stabilizasyon sürecinin etkinliğini ve sonraki karbonizasyon aşamasındaki performansını destekleyen önemli bir yaklaşım olarak görülmektedir. Bu kimyasallar ile gerçekleştirilen daldırma işleminin ardından, çok adımlı bir ısıl işlem tekniği uygulanarak TOS aşaması gerçekleştirilmiştir. Literatürde selüloz esaslı liflerinin termal oksidatif stabilizasyonu üzerine yapılan çalışmalar genellikle tek adımlı termal stabilizasyon üzerinedir [6, 21, 31]. Ancak bu yaklaşımda sıcaklık artışının ani ve hızlı olması nedeniyle liflerde yapısal bozulmalar gözlenebilmektedir. Çok adımlı termal oksidatif stabilizasyon ise, kademeli sıcaklık artışı sayesinde reaksiyonların daha kontrollü ilerlemesine olanak tanıyarak, liflerin yapısal bütünlüğünün korunmasına katkı sağlamaktadır. Bu çalışmada

kullanılan çok adımlı TOS, tek adımlı yaklaşımlara göre süreç optimizasyonu üzerinde olumlu etkiler göstererek, liflerin termal kararlılığı açısından önemli avantajlar sağlamaktadır [32]. Stabilizasyon süreci, ön deneysel çalışmalar doğrultusunda hava atmosferinde 200–250°C sıcaklık aralığında ve 5–30 dakika arasında değişen işlem sürelerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Oda sıcaklığından 200°C'ye kadar ısıtma, dakikada 2°C hızla yapılmış ve aynı hızla soğutma adımı uygulanmıştır. Ancak 200–250°C aralığında daha kontrollü bir sıcaklık artışı sağlamak amacıyla ısıtma hızı 1°C/dk olarak uygulanmıştır. Şekil 2'de gösterildiği üzere, 5 ila 30 dakika arasında değişen 6 farklı işlem süresine ait 6 adet stabilize numune elde edilmiştir. Tüm stabilize numuneler için son işlem sıcaklığı 250°C'dır.



Şekil 2. TOS sırasında uygulanan çok adımlı ısıl işlem prosedürü
(Multi-step heat treatment procedure applied during TOS)

2.1. Lif Yoğunluğu (Fiber Density)

Numunelerin yoğunluk ölçümleri, yoğunluğu bilinen iki sıvının karışımı ile hazırlanmış farklı yoğunluk çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltiler 14 mL hacminde olup, yoğunluk aralığı 1,45–1,75 g/cm^3 arasında adım adım ayarlanmıştır. Her bir yoğunluk çözelti grubuna beş adet iplik numunesi yerleştirilmiş ve numunelerin çözelti içerisindeki denge konumlarına göre, tam orta noktada duran lifler için yoğunluk değerleri tespit edilmiştir. Bu yöntem ASTM D1505 standardına uygun olarak uygulanmıştır.

2.2. İplik Mukavemeti (Yarn Tensile Strength)

İplik mukavemet değerleri, Prowhite mukavemet cihazı kullanılarak 5 mm/dakika sabit çekme hızı ve 20 mm çene mesafesinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Raporlanan sonuçlar, 10 koparma testi sonucunda elde edilen ortalama değerler olarak sunulmuştur.

2.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi testleri, Perkin Elmer marka FT-IR cihazı kullanılarak 4000 cm^{-1} ile 450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 2 cm^{-1} çözünürlükle gerçekleştirilmiştir.

2.4. XRD (X-ray Diffraction)

X-ışını kırınımı deneysel sonuçları, Bruker AXS D8 model X-ışını kırınım cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Testlerde, Ni-filtreli Cu Kα radyasyonu (λ = 0,154056 nm) kullanılmış ve cihaz parametreleri 50 mA akım ve 40 kV gerilim olacak şekilde ayarlanmıştır. Tüm numuneler, 2θ = 5° ile 40° aralığında analiz edilmiştir. XRD açısından kristalin-amorf faz oranlarının belirlenmesinde Eş. 1 kullanılmıştır [33]. Burada; X_c, kristalin faz oranını; A_c, kristalin pik alanını ve A_a ise, amorf pik alanını vermektedir. XRD dönüşüm indeks verilerinin elde edilmesinde Eş. 2 kullanılmıştır [34]. Burada; ΣI_0, ham numune için tüm pik şiddetlerinin toplamını; ΣI, stabilize numuneler için tüm pik şiddetlerinin toplamını vermektedir. (020) yansımasına ait kristal boyut verilerinin elde edilmesinde Eş. 3 kullanılmıştır [33]. Burada; L_c, (020) yansıma düzlemine ait kristal boyutu; K, Scherrer sabiti (K=1); λ, dalga boyu (λ=0,154 nm); B, yarı yükseklik genişliği ve θ ise, Bragg açısını vermektedir.

$$Xc = \frac{A_c}{A_a + A_c} \text{ x } 100\% \quad (1)$$

$$\text{XRD dönüşüm indeks} = \frac{\Sigma I_o - \Sigma I}{\Sigma I_o} \quad (2)$$

$$Lc = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (3)$$

Numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) izleri, örtüşen pikleri çözmek amacıyla bir eğri uydurma (curve fitting) prosedürüne tabi tutulmuştur [38]. Bu prosedürde, her bir profilin Gauss ve Cauchy fonksiyonlarının bir kombinasyonu şeklinde olduğu varsayılmıştır. En iyi kabul edilebilir parametrelere ulaşıldığında program, profil fonksiyon parametresi (f), pik yüksekliği, yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM) ve pik konumu gibi doğru pik parametrelerinin bir listesini sağlamıştır.

2.5. DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Diferansiyel taramalı kalorimetri testleri, Perkin Elmer Diamond DSC sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında ısıtma hızı 10°C/dakika olarak belirlenmiş ve maksimum sıcaklık 450°C'ye ayarlanmıştır. Testler, 50 mL/dakika azot gazı akışı altında tamamlanmıştır.

2.6. TGA (Thermogravimetric Analysis)

Termogravimetrik analiz ölçümleri, Perkin Elmer TGA Diamond sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve termogramlar oluşturulmuştur. Numuneler, 650°C'ye kadar 10°C/dakika ısıtma oranında analiz edilmiştir. İnert bir atmosfer sağlamak amacıyla, test süresince 200 mL/dakika hızında sürekli azot gazı akışı uygulanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Amonyum sülfamat ($NH_4SO_3NH_2$) yaygın bir alev geciktirici olarak bilinmekle birlikte, literatürde belirtildiği üzere [35], önemli bir dezavantaja sahiptir. Termal bozunma esnasında sülfamik asit (HSO_3NH_2) ve amonyak (NH_3) açığa çıkarmaktadır. Bu bozunma sonucu oluşan sülfamik asit, selülozik liflerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu olumsuz etkiyi minimize etmek amacıyla, mevcut çalışmada, amonyum sülfamattan kaynaklanan sülfamik asidin etkisini azaltmak için üre kullanılmıştır. Sülfamik asit ile gerçekleştirilen sülfatlama işlemleri, genellikle üre gibi bazik reaktiflerin varlığında yürütülmektedir. Bununla birlikte, ürenin sülfatlama sürecindeki rolüne dair bilgi birikiminin sınırlı olduğu ifade edilmektedir [36]. Azotça zengin ve zayıf bazik karaktere sahip olan ürenin, alev geciktirici sistemlerde sinerjik etki sağlamanın yanı sıra, açığa çıkan asidik türleri nötralize ederek selülozun kontrolsüz degradasyonunu engellemeye katkıda bulunacağı ön görülmektedir. Sülfamik asit, tek başına kullanıldığında selülozu ayrıştırma eğilimindeyken, üre varlığında bu süreç geciktirilmektedir. Ayrıca üre, selülozik lifleri şişirerek sülfamik asidin life penetrasyonunu kolaylaştırmaktadır. Sülfamik asit ile selüloz arasındaki etkileşim,

selülozun hidroksil (-OH) grupları üzerinden gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sonucunda selüloza bir sülfat grubu ile sülfamik asidin amino grubundan kaynaklanan bir amonyum iyonu bağlanarak bir sülfat tuzu formasyonu sağlanmaktadır [37]. Burada, ön kimyasal işlemde kullanılan amonyum sülfamatın temel işlevi, yüksek sıcaklıkta bozunarak oluşturduğu sülfamik asit aracılığıyla selüloz yapısındaki hidroksil gruplarını esterleştirerek (sülfatlama) lifin termal bozunma yolunu modifiye etmektir. İlgili bir çalışmada [30], azot-fosfor bileşiklerinin termal bozunma esnasında asidik ara ürünler üreterek selülozu fosforilasyona tabi tuttuğu ve bu durumun, uçucu yanıcı gaz oluşumunu azaltarak kömürleşme verimini artırıcı bir etki sağladığı rapor edilmiştir. Mevcut çalışmada da Termogravimetrik Analiz (TGA) sonuçlarından elde edilen kömürleşme verimleri incelendiğinde, ham numune ile kıyaslandığında benzer bir etkinin gözlendiği tespit edilmiştir.

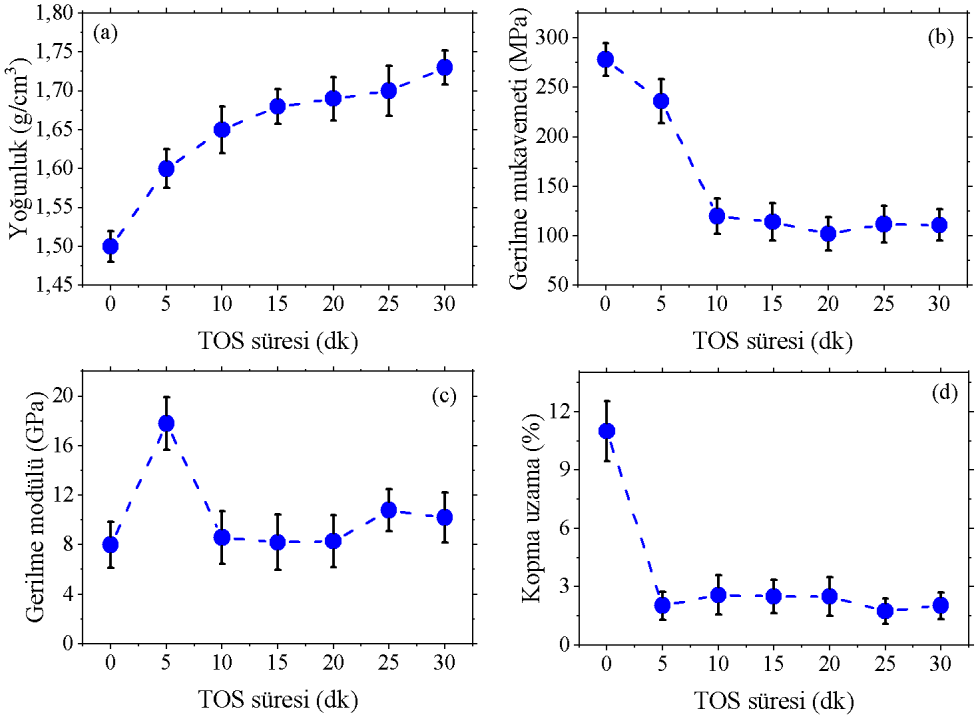
3.1. Lif Yoğunluğu ve İplik Mukavemeti
(Fiber Density and Tensile Strength)

Şekil 3a'da, ham ve termal olarak stabilize edilmiş viskoz rayon liflerinin yoğunluk değerleri gösterilmiştir. Numuneler, amonyum sülfamat - üre çözeltisi ile emprenye edildikten sonra, çok adımlı bir ısıl işlem prosedürü kullanılarak 5 ila 30 dakika arasında değişen sürelerde stabilize edilmiştir. Stabilizasyon süresi arttıkça yoğunluk değerlerinde kademeli bir artış gözlemlenmiştir. Oksidasyon ve siklizasyon süreçleri, artan oksijen konsantrasyonu ile birlikte yoğunluk değerlerinde yükselmeye neden olmaktadır. Ham viskoz rayon lifinin yoğunluk değeri 1,5 g/cm^3 olarak belirlenmiş olup, Şekil 3a'ya göre stabilizasyon sonrasında bu değer 1,73 g/cm^3'e kadar yükselmiştir.

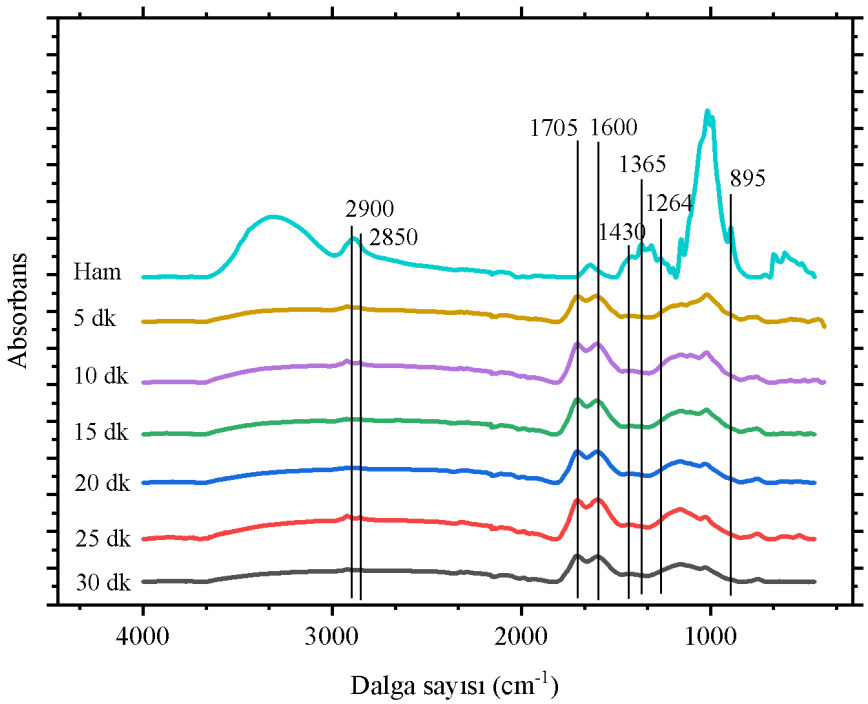
Gerilme mukavemeti ölçümleri, stabilizasyon süresi arttıkça malzemenin mekanik stabilitesinin azalma eğiliminde olduğunu göstermektedir (Şekil 3b). Ham viskoz rayonun gerilme mukavemeti 278 MPa olarak belirlenmişken, 30 dakikalık stabilizasyon sonrasında bu değer 111 MPa'a kadar düşmüştür. Stabilizasyon süreci boyunca moleküller arası hidrojen bağı (H-bağı) ağının bozulması nedeniyle gerilme mukavemeti giderek azalmıştır. Diğer yandan, ham viskoz rayonun gerilme modülü 8 GPa olarak belirlenmiş olup, 5 dakikalık TOS süresinde artış göstererek 17,8 GPa'a ulaşmış, ardından azalma eğilimi sergilemiş ve 30 dakikalık stabilizasyon süresi sonunda 10,2 GPa değerine düşmüştür (Şekil 3c). Elastik modüldeki dalgalı trend, ısıl işlemler sırasında gerçekleşen stabilizasyon reaksiyonlarına bağlı olarak zincir hareketliliğinin kısıtlanması sonucu modülde artış veya moleküller arası hidrojen bağlarının kaybına bağlı yapısal bozulmalar nedeniyle modülde azalma olarak gözlenebilir. Isıl işlem sürelerinin artmasıyla bu mekanizmaların sırasıyla hangisinin baskın olduğuna bağlı olarak modül değerlerinde azalma ve artış eğilimleri gözlenebilmektedir. Ayrıca, Şekil 3d'de gösterildiği üzere, kopma uzaması değerleri de stabilizasyon süreci boyunca azalma eğilimindedir. Özellikle stabilizasyonun ilk 5 dakikasında, kopma uzama değerinde en büyük düşüş gerçekleşmiş olup, bu değer %11'den %2'ye düşmüştür. Ardından devam eden ısıl işlemler ile bu değerde çok az dalgalanmalar olsa da nihayetinde 30 dakikalık stabilizasyon sonrasında yine %2 olarak elde edilmiştir.

3.2. FTIR Analizleri (Analyses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Ham ve stabilize edilmiş viskoz rayon liflerin IR spektrumları, stabilizasyon süresine bağlı olarak 4000–450 cm^{-1} aralığında incelenmiş ve Şekil 4'te gösterilmiştir. 4000–3000 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölge hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağlı OH titreşimlerinden kaynaklanan soğurma bantlarını içermektedir [20]. 3000–2800 cm^{-1} dalga sayıları aralığında ise CH gerilme titreşimleri gözlenmiştir [20]. Hava ortamında çok adımlı ısıl işleme tabi tutulan numunelerin, ham numune ile kıyaslanması sonucunda, özellikle 4000–2800 cm^{-1} dalga sayıları aralığında hidrojen bağlı OH bantlarında, CH gerilme titreşimlerinde ve 2000–800 cm^{-1} bölgesindeki karakteristik selüloz II bantlarında belirgin pik şiddeti değişimleri gözlenmiştir.

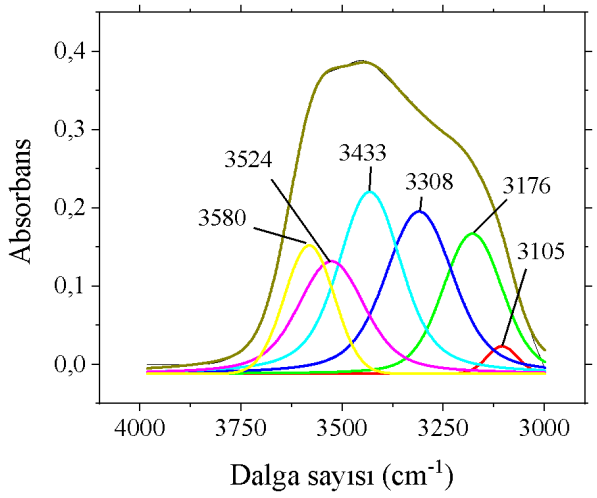


Şekil 3. TOS süresindeki artışa bağlı olarak yoğunluk değerleri ve mekanik özelliklerdeki değişim
(Changes in density values and mechanical properties with increasing TOS time)



Şekil 4. TOS süresindeki artışa bağlı olarak ham ve stabilize viskoz rayon liflerin IR spektrumları
(IR spectra of raw and stabilized viscose rayon fibers with increasing TOS time)

Ham viskoz rayonun 4000–3000 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki IR spektrumunda, hidrojen bağlı OH gruplarına ait altı farklı tepe belirlenmiştir [21]. Bu tepe noktalarına ait bantlar sırasıyla 3580, 3524, 3433, 3308, 3176 ve 3105 cm^{-1} dalga sayıları civarında gözlemlenmiştir (Şekil 5). 3524, 3433 ve 3308 cm^{-1} bantları molekül içi hidrojen bağı gerilmelerinden, 3580 cm^{-1} bandı ise serbest OH gruplarından kaynaklanmaktadır. Moleküller arası hidrojen bağlı OH gerilme bantları ise 3176 ve 3105 cm^{-1} dalga sayılarında yer almaktadır [22, 23]. Ayrıca, molekül içi hidrojen bağlarının, moleküller arası hidrojen bağlarına kıyasla sıcaklığa daha az duyarlı olduğu bilinmektedir [24].



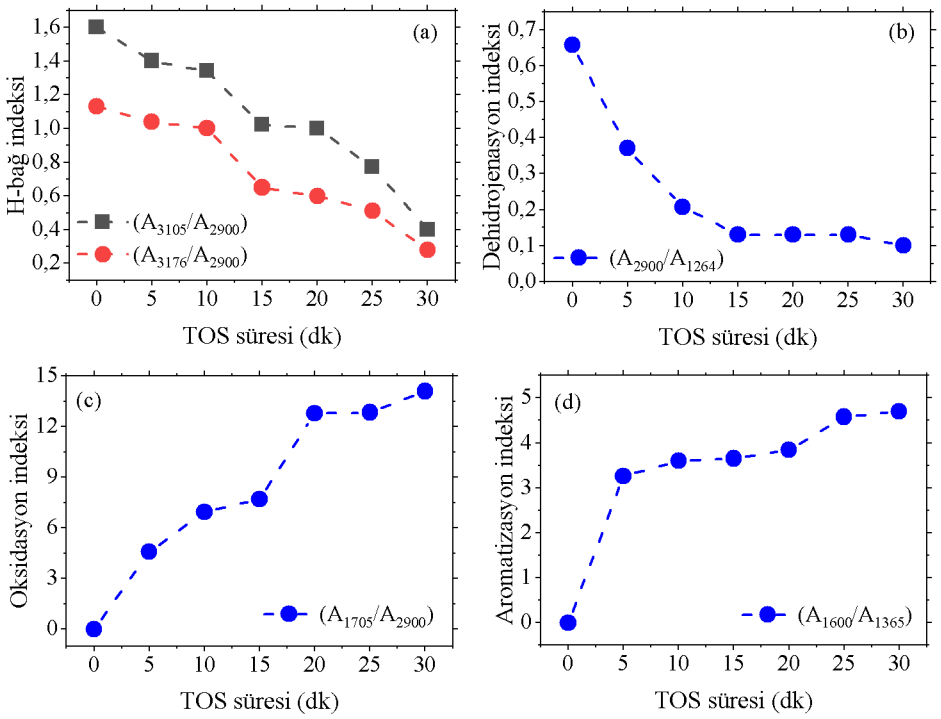
Şekil 5. Ham viskoz rayon numunesinin 4000-3000 cm^{-1} bölgesi arasındaki eğrisel uyumu
(Curve fitting of the raw viscose rayon sample between 4000-3000 cm^{-1} region)

4000–2800 cm^{-1} aralığında, OH ve CH titreşim bantlarının şiddetinde sürekli bir azalma gözlenmiş; ancak, artan stabilizasyon süresine rağmen bu bantlar tamamen kaybolmamıştır. TOS süresi attıkça, stabilizasyon süreçleriyle ilişkili OH bantları başlangıçta belirginleşmiş, ancak zamanla şiddetlerini önemli ölçüde kaybetmiştir. Amonyum sülfamat tarafından üretilen sülfamik asit ile OH grupları arasındaki sülfatlama etkileşimlerinin neden olduğu dehidrasyon etkisi nedeniyle, 3176 ve 3105 cm^{-1}'deki bant şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Stabilizasyon sürecinin başlarında, sıcaklık arttıkça moleküller arası hidrojen bağlı OH bantlarının şiddeti de azalma eğilimi göstermiştir. Bu durum, moleküller arası hidrojen bağı oluşumunun engellendiğini göstermektedir.

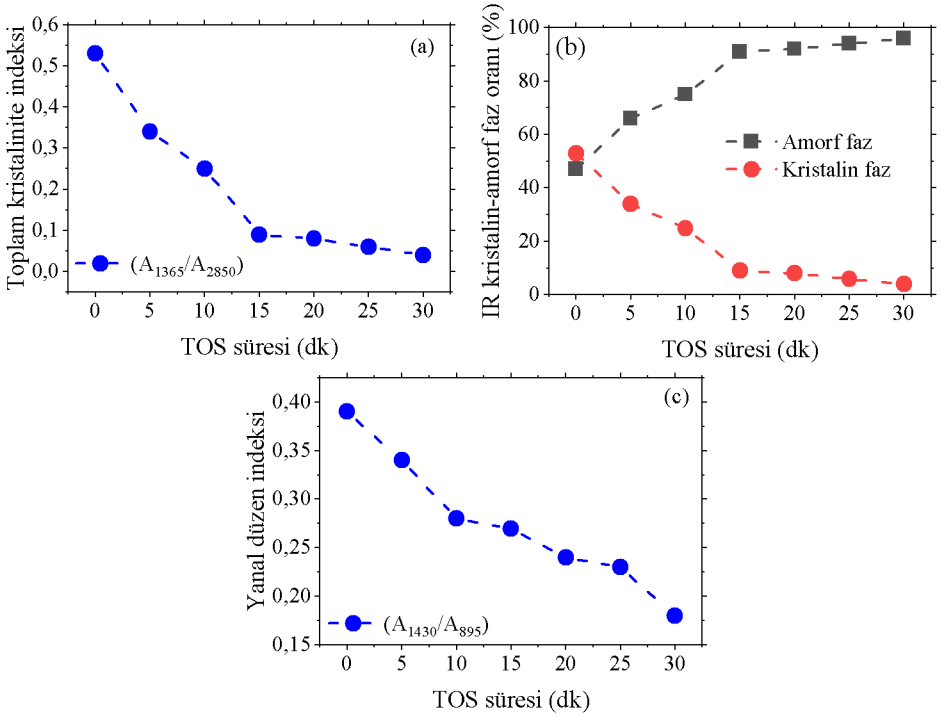
Ham viskoz rayon, 2900 cm^{-1}'de belirgin ve iyi tanımlanmış bir titreşim sergilemektedir. TOS süresinin bir fonksiyonu olarak farklı numuneleri karşılaştırmak, bu titreşimin kullanılmasıyla kolaylaştırılmıştır. Artan stabilizasyon süresiyle birlikte, molekül içi hidrojen bağlı OH gruplarına atfedilen IR bantlarının şiddeti azalmış; ancak tamamen kaybolmamıştır. Bu durum, selüloz ile Amonyum sülfamat arasındaki etkileşimlerin büyük ölçüde selüloz halkasındaki OH gruplarında meydana geldiğini ve bu etkileşimlerin moleküller arası hidrojen bağlarıyla yer değiştirdiğini açıkça göstermektedir. Selülozdaki belirli hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağ değişiminin incelenmesinde hidrojen bağ indeksi kullanılmaktadır [25]. Bu çalışmada, hidrojen bağ indeksi, A_{3176}/A_{2900} ve A_{3105}/A_{2900} soğurma oranları üzerinden hesaplanmıştır (Şekil 6a). Elde edilen sonuçlar, kristalinite kaybının ve TOS süresi arttıkça amorf fazın ortaya çıkmasının temel nedeninin, stabilizasyon süreci boyunca moleküller arası hidrojen bağlarının kırılması olabileceğini göstermektedir.

CH bant şiddeti, TOS süresinin artmasıyla azalmış, ancak tamamen kaybolmamıştır; bu durum, tüm hidrojen atomlarının dehidrojenasyon süreçlerine katılmadığını göstermektedir. Oksidasyon reaksiyonları

sırasında gerçekleşen dehidrasyon ve dehidrojenasyon mekanizmaları, sıcaklık artışıyla birlikte CH gruplarından ve hidrojen bağlı OH gruplarından hidrojen kaybı şeklinde açıkça gözlenmiştir. Şekil 6b'de gösterilen dehidrojenasyon indeksi, 1264 cm^{-1}'deki IR bandının baz olarak alınmasıyla belirlenmiştir [23]. Stabilize edilmiş viskoz rayon liflerinde, A_{2900}/A_{1264} absorbans oranı, TOS süresiyle değişen bir dehidrojenasyon indeksi olarak değerlendirilmiştir. TOS süresi arttıkça, dehidrojenasyon indeksi değerleri düşüş göstermiş ve stabilizasyon reaksiyonları sırasında dehidrojenasyon süreçlerinin gerçekleştiğini ortaya koymuştur.



Şekil 6. Hidrojen bağ indeksi (a), dehidrojenasyon indeksi (b), oksidasyon indeksi (c), aromatizasyon indeksi (d) (Hydrogen bonding index (a), dehydrogenation index (b), oxidation index (c), aromatization index (d))



Şekil 7. Toplam kristalinite indeksi (a), IR kristalin-amorf faz oranı (b), yanal düzen indeksi (c) (Total crystallinity index (a), IR crystalline-amorphous phase ratio (b), lateral order index (c))

Karbonil (C=O) gerilme titreşimi, termal olarak stabilize edilmiş viskoz rayon liflerinin IR spektrumunda 5 dakikalık TOS süresinde 1705 cm^{-1}'de yeni bir bant olarak ortaya çıkmış ve belirgin bir tepe göstermiştir (Şekil 4). Bu titreşim, oksidasyon sürecinin 10 ila 30 dakikalık periyodu boyunca kademeli ve istikrarlı bir artış sergilediğini göstermektedir. Stabilizasyon sürecinde, amonyum sülfamatın selüloz halkalarındaki ana hidroksil gruplarını dönüştürerek karbonil (C=O) gruplarının oluşumunu katalize ettiği görülmüştür. Oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumu, termal stabilizasyon süreçleri açısından büyük önem taşımaktadır. Oksidasyon indeksi terimi, A_{1705}/A_{2900} IR soğurma şiddet oranını ifade eder ve Şekil 6c'de sunulan veriler, TOS süresinin artmasıyla oksidasyon indeksinin yükseldiğini göstermektedir.

C=C çift bağları nedeniyle 1600 cm^{-1}'de yeni bir titreşim bandı oluşmuş ve stabilize numunelerin IR spektrumlarında belirgin bir sinyal olarak gözlemlenmiştir. TOS süresinin başlangıcında belirgin bir tepe noktası oluşmuş ve bu pik şiddeti giderek artmıştır. TOS süresi 5 ila 30 dakika arasında değişen numunelerde, C=C gerilme bandının şiddeti artmış; bu durum, stabilize edilmiş viskoz rayon yapısının yüksek oranda siklize olmuş ve çapraz bağ içeren moleküler yapılardan oluştuğunu göstermiştir. Başka bir araştırmada, benzer biçimde 250°C'de stabilize edilen numunelerin kızılötesi spektrumlarında, ilgili pik yaklaşık 1610 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenmiştir [21]. Aromatizasyon indeksinin belirlenmesi amacıyla, 1365 cm^{-1}'deki IR bandı baz olarak alınmıştır [23]. Bu çalışmada, A_{1600}/A_{1365} IR soğurma oranı aromatizasyon indeksi olarak değerlendirilmiş ve TOS süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6d'de sunulmuştur. Bu sonuçlar, TOS süresi arttıkça aromatizasyon ve çapraz bağlanma süreçlerinin ilerlediğini ve aromatizasyon indeksinin kademeli olarak yükseldiğini ortaya koymaktadır.

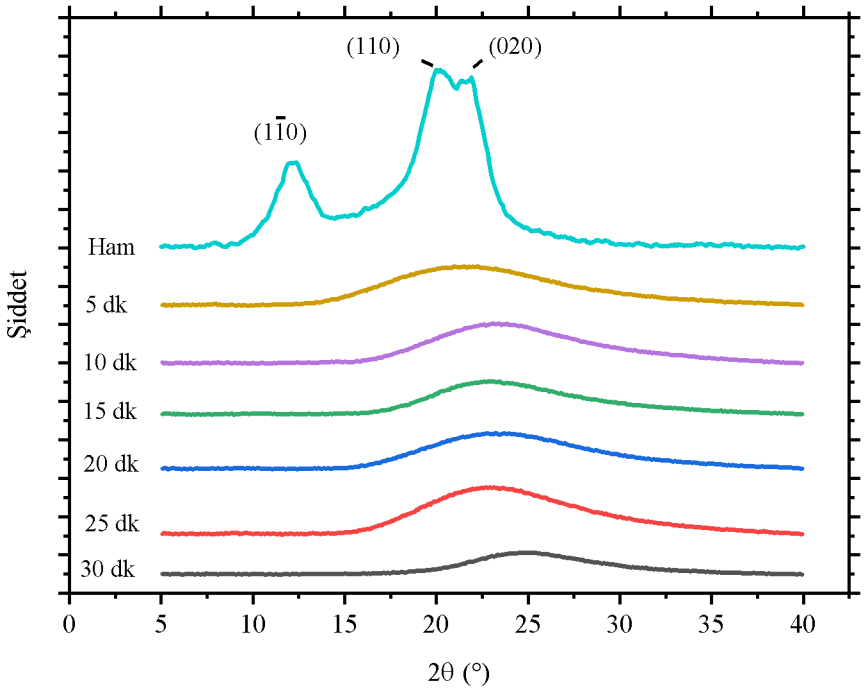
Termal olarak stabilize edilmiş ve ham viskoz rayon lifleri, farklı kristallik dereceleri sergilemektedir. Oksidasyon süreçleri sırasında kristal yapıda meydana gelen değişimlerin takibi IR üzerinden, yanal düzen indeksi ve toplam kristallinite indeksi kullanılarak analiz edilmiştir [23, 26, 27]. Toplam kristallinite indeksi, Şekil 7a'da A_{1365}/A_{2850} soğurma oranı olarak gösterilmiş ve elde edilen veriler, TOS süresinin artmasıyla kristallik indeksinin azaldığını ortaya koymuştur. Ayrıca, IR açısından kristalinite değerleri elde edildikten sonra kalan % değer üzerinden amorf faz oranları belirlenmiş ve TOS süresinin artmasıyla amorf faz miktarının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 7b). Ayrıca çalışmada yanal düzen indeksi hesaplamasından yararlanılmıştır [28, 29]. Bu indeks değerleri, A_{1430}/A_{895} soğurma oranı kullanılarak değerlendirilmiştir. 895 dalga sayısındaki IR bandı genellikle amorf selüloz yapısıyla ilişkilendirilmiştir [23]. Şekil 7c'de sunulan grafik, TOS süresi arttıkça yanal düzen indeks değerlerinde belirgin bir düşüş eğilimi sergilemiştir ki bu durum kristallinite de meydana gelen düşüşle ilişkilidir. Yanal düzen indeksinin, toplam kristallik indeksine kıyasla daha yüksek değerler sunduğu görülmüştür.

895 cm^{-1}'deki bant, stabilizasyonun ilk beş dakikasında önemli bir şiddete sahip olmasına rağmen, daha uzun stabilizasyon sürelerinde tamamen kaybolmuştur. Stabilizasyon süresi 5 dakikayı aştığında, 895 cm^{-1} bandının kaybolması, selüloz halkasındaki hidrojen atomlarının fonksiyonel grup ikamesi veya aromatik bileşiklerin oluşumu sonucu yapıyı terk ettiğini düşündürmektedir [28]. Elde edilen bulgular, Amonyum sülfamat ve ürenin dehidrasyon süreçlerini tetiklediğini göstermektedir. Çapraz bağlanma ve aromatizasyon süreçlerinin, sülfatlama reaksiyonları sayesinde daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği ve bu sayede karbon veriminin artırılarak katran ve uçucu bileşik oluşumunun azaltıldığı düşünülmektedir.

3.3. XRD Analizleri (Analyses of X-ray Diffraction)

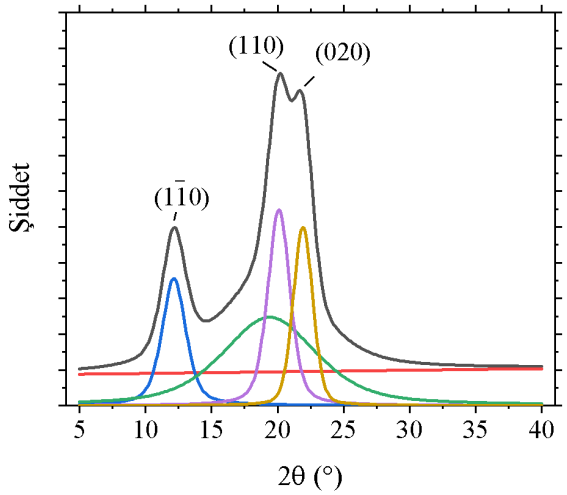
Ham viskoz rayon, selüloz II kristal yapısına sahip olup esas olarak rejenere selülozdan oluşmaktadır. Bu yapı, pamuktan daha az kristalli bir yapıya sahiptir. Selülozun uzun ekseni, birim hücrenin c eksenine paralel olduğunda ve birim hücre, iki selüloz molekülünden oluştuğunda, selüloz II yapısı meydana gelir.

Şekil 8'de, ham ve farklı TOS sürelerinde stabilize edilmiş viskoz rayon liflerinin X-ışını kırınım izleri gösterilmiştir. Selüloz II yapısına



Şekil 8. TOS süresindeki artışa bağlı olarak ham ve stabilize viskoz rayon liflerin XRD kırınım izleri
(XRD diffraction patterns of raw and stabilized viscose rayon fibers with increasing TOS time)

ait monoklinik faz, 117,1°'lik bir açı ve a = 8,1 Å, b = 9,03 Å, c = 10,31 Å boyutlarına sahip birim hücrelerden oluşmaktadır. Ham viskoz rayon liflerinin X-ışını kırınım izleri üç belirgin yansıma göstermektedir: $(1\bar{1}0)$, (110) ve (020). Bu yansımalar sırasıyla 7,28 Å, 4,41 Å ve 4,05 Å d-aralıklarına sahiptir. Şekil 9'da gösterildiği gibi ham viskoz rayon liflerine uygulanan eğri uydurma yöntemi (curve fitting) kullanılarak X-ışını kırınım izlerindeki tepe noktalarının parametreleri belirlenmiş Tablo 1'de sunulmuştur.



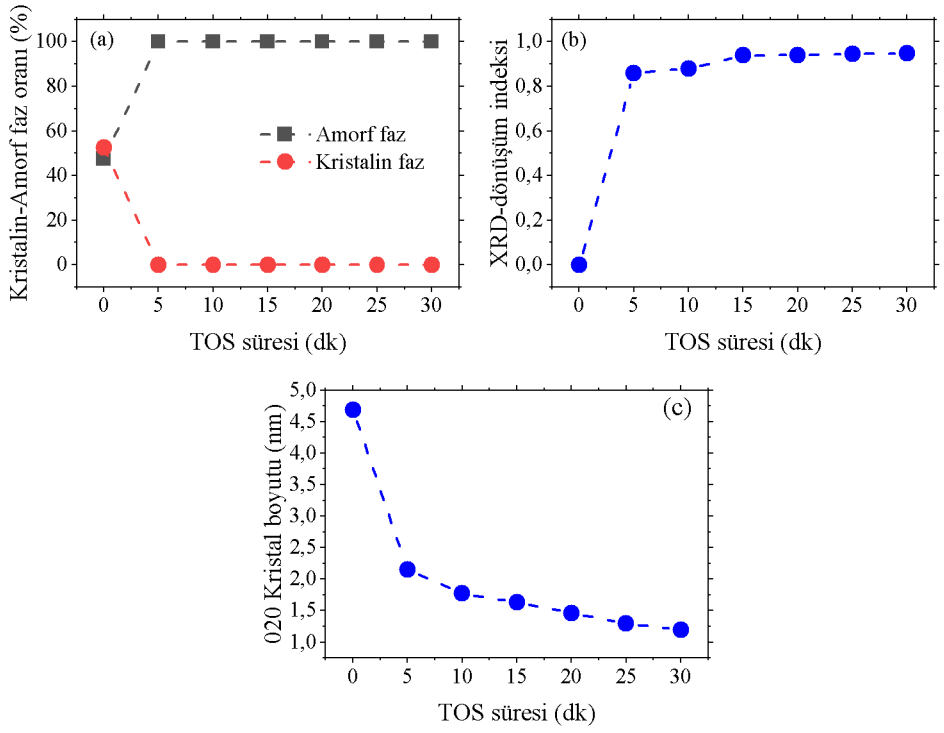
Şekil 9. Ham viskoz rayon liflerine uygulanan eğri uydurma yöntemi
(Curve fitting method applied to raw viscose rayon fibers)

TOS süresi arttıkça belirgin kristalinite azalmakta, amorfizasyon süreci giderek daha belirgin hâle gelmektedir. 5 dakika ve daha uzun süre stabilize edilen numunelerde, yaklaşık (2θ) 25°'de yeni geniş yayvan bir tepe noktası gözlemlenmiş ve bu tepe amorf yapı ile ilişkilendirilmiştir. TOS süresi boyunca (020) tepe noktasının tamamen kaybolmadığı ve varlığını koruduğu görülürken diğer tepe noktalarına ait yansımaların ise henüz stabilizasyonun başı olan 5 dakikalık sürenin etkisiyle dahi varlığını koruyamadığı görülmektedir (Şekil 8). Şekil 10'da eğri uydurma prosedüründen elde edilen veriler ışığında; XRD açısından kristalin-amorf faz oranları, XRD dönüşüm indeks verileri, TOS süresindeki artışa bağlı olarak (020) yansımasında meydana gelen kristal boyut değişimine ait görseller sunulmuştur.

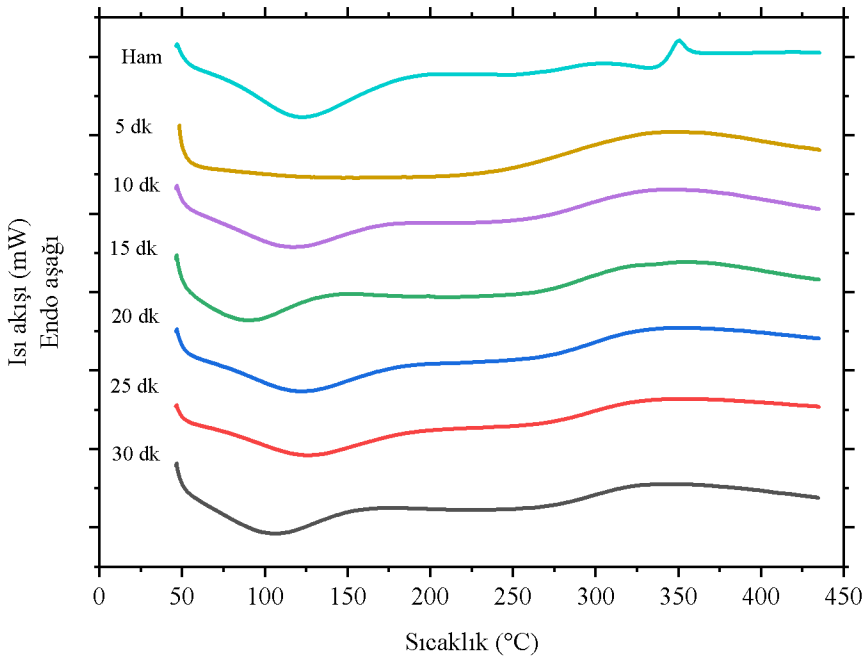
Tablo 1. Ham viskoz rayon liflerine uygulanan eğri uydurması sonucu elde edilen parametreler
(Parameters obtained from curve fitting applied to raw viscose rayon fibers)

Pik türü	Pik konumu 2θ	Fonksiyon parametresi	Yükseklik	Genişlik
(110)	12,2	0,4	74	2,4
(110)	20,1	0,5	116	2,3
(020)	21,9	1	94,5	2,1
Amorf	19,4	1	43	10,5

Elde edilen sonuçlara göre, TOS süresinin artmasıyla birlikte kristalinite azalırken amorf faz oranı artmaktadır. Eş. 1 kullanılarak yapılan hesaplamalar, yalnızca 5 dakikalık stabilizasyon süresinde dahi başlangıçta %47 olan amorf faz oranının %100'e ulaştığını göstermektedir (Şekil 10a). Bu durum, FTIR ve XRD yöntemleri arasındaki kristaliniteyi farklı değerlendirme yaklaşımlarından da anlaşılmaktadır. FTIR ölçümleri hem yüksek derecede düzenli hem de düzensiz fazlardan sinyal aldığı için kristalinite indeksinde kademeli bir azalma ortaya koyarken, XRD yalnızca yüksek düzenli bölgelerden sinyal alabildiğinden kristalinitedeki değişimler daha kısa sürede belirginleşmektedir. Dolayısıyla iki yöntemden elde edilen sonuçlar farklı bakış açılarıyla yapısal dönüşümü yansıtmakta ve birbirini tamamlamaktadır. Eş. 2 kullanılarak elde edilen verilere göre, TOS süresi 5 dakikadan 30 dakikaya çıkarıldığında XRD



Şekil 10. Kristalin-amorf faz oranı (a), XRD-dönüşüm indeksi (b), (020) yansımasına ait kristal boyutu (c)
(Crystalline-amorphous phase ratio (a), XRD-transformation index (b), crystal size of (020) reflection (c))



Şekil 11. TOS süresindeki artışa bağlı olarak ham ve stabilize viskoz rayon liflerin DSC termogramları
(DSC thermograms of raw and stabilized viscose rayon fibers with increasing TOS time)

dönüşüm indeksinin %86'dan %95'e kadar yükseldiği görülmektedir (Şekil 10b). Eş. 3 kullanılarak elde edilen verilere göre, (020) yansımasına ait kristal boyutu, devam eden de-kristalizasyon (amorflaşma) süreci nedeniyle TOS süresi boyunca küçülme eğilimindedir (Şekil 10c). Elde edilen veriler, kimyasal ön işlem uygulanıp ardından çok adımlı ısıl işlem tekniğiyle stabilize edilen viskoz rayon numunelerin, TOS süresindeki artışa bağlı olarak selüloz II kristal yapısının bozulduğunu ve amorf fazın yanı sıra çapraz bağlı aromatik yapıların oranının arttığını göstermiştir.

3.4. DSC Analizleri (Analyses of Differential Scanning Calorimetry)

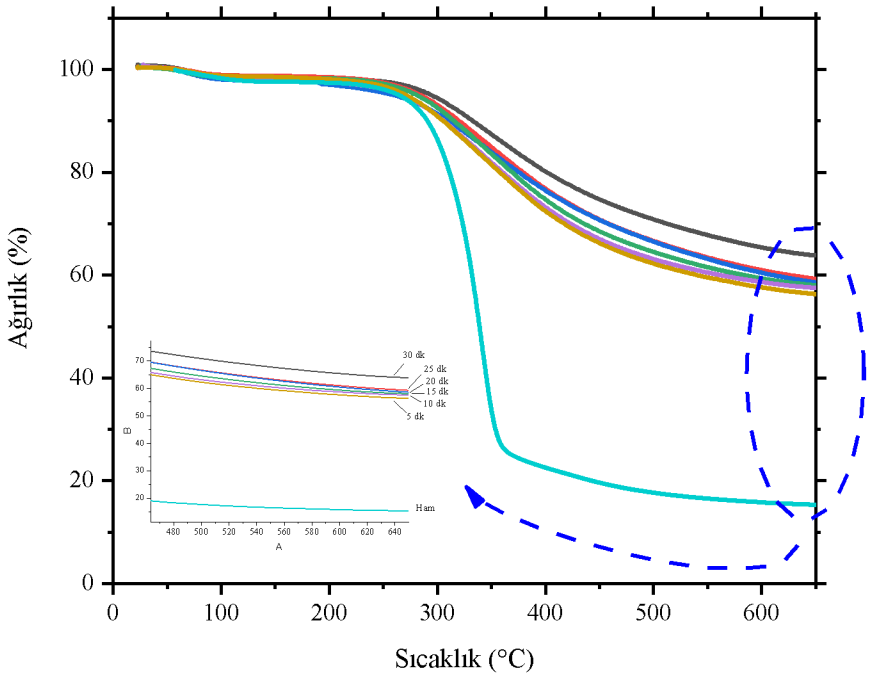
Ham ve farklı TOS sürelerinde stabilize edilmiş viskoz rayon liflerine ait DSC termogramları Şekil 11'de verilmiştir. Ham viskoz rayonun DSC termogramında yaklaşık 100°C'de geniş bir endoterm oluştuğu görülmektedir. Bu endotermik pik, selüloz zincirlerinin hidrofilik yapısından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan, selüloz zincirlerinin depolimerizasyonu nedeniyle 280°C ile 340°C arasında devam eden, 335°C'de bir tepe noktasına sahip daha güçlü ve geniş bir endoterm zirve görülmüştür. Ayrıca levoglukozan gibi selülozun bozunma ürünleri nedeniyle, 335°C ile 360°C arasında değişen sıcaklıklarda, tepe noktası 350°C olan geniş bir ekzoterm pik daha görülmektedir.

Kimyasal ön işlemi takiben gerçekleştirilen çok adımlı TOS süreci, viskoz rayon liflerinin DSC termogramları üzerinde belirgin bir etki göstermiştir. Tüm stabilize edilmiş numunelere ait DSC termogramları dikkatlice incelendiğinde, selülozun bozunmasına atfedilen 335°C'de ki tepe noktasının kademeli olarak kaybolduğu görülmektedir. Benzer bir araştırmada, viskoz rayon liflerine özgü endotermik piklerin şiddetinin artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı ve pik konumlarının 98°C daha düşük bir sıcaklık değerine doğru kaydığı rapor edilmiştir [6]. Ham viskoz rayona ait selülozun bozunma sıcaklığında, daha düşük sıcaklıklara doğru gerçekleşen bu kaymanın TOS süresindeki artışla birlikte kristalinitedeki azalmadan kaynaklandığı düşünülmüştür [20]. Levoglukozan üretiminin 5 dakikalık TOS süresinde ve sonrasında yavaşladığı ve nihayetinde durduğu, dolayısıyla karbonizasyon ve aktivasyon prosedürlerinden önce termal kararlılığın sağlandığını görülmektedir. DSC termogramlarına göre, selüloz II yapısı ortadan kalkmakta ve 5 ila 30 dakika arasındaki TOS sürelerinde çapraz bağlı ve aromatize yapılar meydana gelmektedir. Kimyasal ön işlem neticesinde uygulanan ısıl işlemlerle birlikte dehidrasyon reaksiyonlarının meydana gelmesine bağlı olarak numunelerdeki kömürleşme veriminin de artması beklenmektedir.

3.5. Termogravimetrik Analizler (Thermogravimetric Analyses)

Kimyasal ön işlem ve çok adımlı ısıl işlem tekniği, stabilize olmuş viskoz rayon numunelerinin termal özelliklerinde önemli değişimlere neden olmuştur. Ham ve farklı TOS sürelerinde stabilize edilen viskoz rayon liflerinin TGA termogramları Şekil 12'de verilmiştir. Bu termograma göre, 650°C'de, ham viskoz rayon liflerine ait kömürleşme verimi yaklaşık %15'tir. DSC termogramlarında da 150°C'ye karşılık gelen bölgeye kadar ki kütle kayıpları viskoz rayon lifleri yapısında tutulan nemin (adsorbe su) buharlaşmasına bağlıdır. Amonyum sülfamat ile selüloz halkalarının hidroksil grupları arasındaki reaksiyonlar, selülozun bozunma sürecini etkilemiş ve bu etki TGA termogramında 220–285 °C aralığında belirgin bir kütle kaybı olarak ortaya çıkmıştır. Ancak bozunma mekanizması yalnızca bu aralıkla sınırlı kalmamış, 353°C'de maksimum kütle kaybına ulaşarak 400 °C'ye kadar devam etmiştir. Belirtilen sıcaklık aralığına kadar, ham viskoz rayon liflerinin kütle kaybı çok daha hızlı ilerlerken, stabilize edilmiş numuneler daha kontrollü ve yavaş bir kütle kaybı sergilemiştir. Bu durum, stabilize edilen liflerin termal bozunmaya karşı belirgin bir direnç kazandığını kanıtlamaktadır. Gözlemlenen ilk kütle kayıplarının büyük bir kısmı, absorbe edilmiş su ve amonyum sülfamat-üre sisteminin bozunma ürünlerinden kaynaklanmaktadır. 30 dakika stabilize edilen numunede kaydedilen %36'lık toplam kütle kaybı, ham liften 335°C'de CO, CO_2 ve yanıcı gazlar şeklinde ayrılan karbon atomlarının büyük bir kısmının, uygulanan kimyasalların katalitik etkisi sayesinde katı kömür yapısı içinde başarılı bir şekilde tutulduğunu göstermektedir.

Stabilize edilmiş numunelere ait TGA termogramlarına göre, selüloz zincirlerinin aromatizasyonu ve çapraz bağlanma aktivitesi, TOS



Şekil 12. TOS süresindeki artışa bağlı olarak ham ve stabilize viskoz rayon liflerin TGA termogramları
(TGA thermograms of raw and stabilized viscose rayon fibers with increasing TOS time)

süresi uzadıkça kömürleşme verimini artırmıştır. Ham viskoz rayon liflerine ait TGA termogramı daha küçük bir sıcaklık aralığında ağırlığını kaybederken, stabilize olmuş viskoz rayon numunelerinin ise daha büyük bir sıcaklık aralığında ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Bu durum, stabilize numunelerdeki çapraz bağlı yapıların oluşmasından kaynaklanmaktadır. TOS süresinin artmasıyla birlikte, 650°C'deki kömürleşme verimi değerleri yükselmiştir. Spesifik olarak, 5 dakika stabilize edilen numunenin verimi %56 iken, 30 dakika stabilize edilen numunenin verimi %64'e ulaşmıştır. Bu korelasyon, uzayan stabilizasyon süresinin artan bir kömürleşme verimini teşvik ettiğini açıkça göstermektedir. Ham viskoz rayon numunesine kıyasla kömürleşme veriminde gözlemlenen bu önemli artış, DSC termogramlarında endotermik bozunma pikinin kademeli olarak kaybolmasıyla doğrudan ilişkilidir. Bu bulgu, lifin termal degradasyonunun uçucu yanıcı gazlar oluşturmak yerine, daha yüksek oranda katı kalıntı (kömür) oluşturma yönünde ilerlediğini kanıtlamaktadır. Fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen başka bir araştırmada, kömürleşme veriminde benzer yükselişler tespit edilmiş ve 950°C'deki değerin %50 olduğu rapor edilmiştir [31]. Diğer taraftan, farklı bir çalışmada lignin-selüloz karışımlı öncül madde üzerinde amonyum dihidrojen fosfat ile işlem uygulandıktan sonra 250°C'de stabilize edilen liflerin, bozunma başlangıç sıcaklığını yaklaşık 60°C düşürdüğü belirtilmiştir. Bu durumun neticesinde ise kömürleşme verimine %13'lük ek bir katkı artışı sağlandığı ifade edilmiştir [39]. Diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz verileri ile literatür destekli tüm bu bulgular, viskoz rayon liflerinin kimyasal ön işlem ve çok adımlı stabilizasyon süreçlerinin ardından önemli ölçüde termal kararlılık kazandığını ve kütlesini büyük oranda koruduğunu göstermiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Amonyum sülfamat ve ürenin entegrasyonunu takiben uygulanan çok adımlı ısıl işlem stratejisinin, viskoz rayon liflerinin termal stabilizasyon reaksiyonları üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ve X-ışını kırınımı analizleri, stabilizasyon sürecinin moleküler yapıda kayda değer bir modifikasyona neden olduğunu ve çapraz bağlı aromatik yapıların oluşumunu teşvik ettiğini göstermiştir. Eş zamanlı olarak, Diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz sonuçları, stabilize edilmiş liflerin daha yüksek termal dayanıklılık sergilediğini ve kömürleşme veriminin arttığını ortaya koymuştur. Bu çalışma, mevcut kükürt/azot bazlı sistemlerin, literatürde yaygın olarak kullanılan fosfor bazlı sistemlere kıyasla önemli bir alternatif potansiyeli taşıdığını kanıtlamıştır. Elde edilen %64'e varan kömürleşme verimi, sülfamik asit katalizörlüğünde gerçekleşen asit katalizli dehidrasyon mekanizması ile üreden gelen azotun sinerjik etkisinin, çapraz bağlanmayı ve kömür oluşumunu desteklediği görülmüştür. Tüm bu bulgular, aktif karbon liflerinin üretim süreçlerinin optimizasyonu için kritik veriler sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar, özellikle çevre dostu filtreleme ve enerji depolama sistemlerinde kullanılabilecek yüksek performanslı aktif karbon liflerinin geliştirilmesine katkıda bulunarak endüstriyel uygulamalar açısından büyük bir öneme sahiptir.

Teşekkür (Acknowledgement)

"Suni ve sentetik liflerin termal olarak stabilize edilmesi" adlı (Tez No: 706204) doktora tez çalışmasından bu makale üretilmiştir. Yükseköğretim Kurulu (YÖK) tarafından doktora sürecinde sağlanan 100/2000 Doktora Burs Programı desteği ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Desteklerinden dolayı Yükseköğretim Kurulu'na teşekkür ederim.

Kaynaklar (References)

1. Ghahramani, P., Eldyasti, A., Leung, S.N., Open-cell polyvinylidene fluoride foams as carriers to promote biofilm growth for biological wastewater treatment. Polymer Engineering & Science, 61 (8), 2161–2171, 2021.
2. Ayranci, E. Hoda, N., Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. Chemosphere, 60 (11), 1600–1607, 2005.
3. Gupta, V.K. Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal -A review. Journal Of Environmental Management, 90 (8), 2313–2342, 2009.

4. Hina, K., Zou, H., Qian, W., Zuo, D., Yi, C., Preparation and performance comparison of cellulose-based activated carbon fibres. Cellulose, 25 (1), 607–617, 2018.

5. Sun, J., Wu, L., Wang, Q., Comparison about the structure and properties of PAN-based activated carbon hollow fibers pretreated with different compounds containing phosphorus. Journal Of Applied Polymer Science, 96 (2), 294–300, 2005.

6. Gül A., Investigation of the structural transformations of phosphoric acid impregnated viscose rayon fibers during the thermal stabilization stage before carbonization, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 40 (2), 749–760, 2025.

7. Guo, Y. Rockstraw, D.A., Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H3PO4 activation. Carbon, 44 (8), 1464–1475, 2006.

8. Zeng, F., Pan, D., Pan, N., Choosing the impregnants by thermogravimetric analysis for preparing rayon-based carbon fibers. Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials, 15 (2), 261–267, 2005.

9. Zeng, F. Pan, D., The structural transitions of rayon under the promotion of a phosphate in the preparation of ACF. Cellulose, 15 (1), 91–99, 2008.

10. Su, C.-I. Wang, C.-L., Optimum manufacturing conditions of activated carbon fiber absorbents. I. Effect of flame retardant reagent concentration. Fibers and Polymers, 8 (5), 477–481, 2007.

11. You, S. Y., Park, Y. H., Park, C. R., Preparation and properties of activated carbon fabric from acrylic fabric waste. Carbon, 38 (10), 1453–1460, 2000.

12. Worasuwannarak, N., Hatori, S., Nakagawa, H., Miura, K., Effect of oxidation pre-treatment at 220 to 270°C on the carbonization and activation behavior of phenolic resin fiber. Carbon, 41 (5), 933–944, 2003.

13. Fu, R., Liu, L., Huang, W., Sun, P., Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid. Journal of Applied Polymer Science, 87 (14), 2253–2261, 2003.

14. Rosas, J. M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Hemp-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. Fuel, 88 (1), 19–26, 2009.

15. Williams, P. T. Reed, A. R., High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71 (2), 971–986, 2004.

16. Su, C.-I., Peng, C.-C., Lee, C.-Y., Performance of viscose rayon based activated carbon fabric modified by sputtering silver and continuous plasma treatment. Textile Research Journal, 81 (7), 730–737, 2011.

17. Gül, A., A study on structural changes during the thermal stabilization stage of hemp fibers impregnated with phosphoric acid before carbonization and activation, Fibers and Polymers, 26 (16), 685-696, 2025.

18. Hariri, H., Tunçel, K.Ş., Karacan, I., Structure and properties of thermally stabilized and ecologically friendly organic cotton fibers as a new activated carbon fiber precursor. Fibers and Polymers, 25 (8), 2925–2933, 2024.

19. Tunçel, K.Ş., Fosforik asidin rejenere selüloz esaslı lifler üzerine etkisi. Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8 (2), 605–611, 2020.

20. Mwaikambo, L.Y. Ansell, M. P., Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. Journal of Applied Polymer Science, 84 (12), 2222–2234, 2002.

21. Karacan, I. Soy, T., Structure and properties of oxidatively stabilized viscose rayon fibers impregnated with boric acid and phosphoric acid prior to carbonization and activation steps. Journal of Materials Science, 48 (5), 2009–2021, 2013.

22. Kondo, T., The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. Cellulose, 4 (4), 281–292, 1997.

23. Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., Kim, H. C., Kim, H. Y., Chung, Y. S., Park, W. H., Youk, J. H., Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. Carbohydrate Research, 340 (15), 2376–2391, 2005.

24. Dadashian, F., Yaghoobi, Z., Wilding, M. A., Thermal behaviour of lyocell fibres. Polymer Testing, 24 (8), 969–977, 2005.

25. Rafidison, B. H., Ramasawmy, H., Chummun, J., Florens, F.B.V., Using infrared spectrum analyses to predict tensile strength of fibres in a group of closely related plant species: case of Mascarenes Pandanus spp.. SN Applied Sciences, 2 (1), 1922, 2020.

26. Nelson, M. L. O'Connor, R.T., Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. Journal of Applied Polymer Science, 8 (3), 1325–1341, 1964.

27. O'Connor, R.T., DuPré, E.F., Mitcham, D., Applications of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons: Part I: Physical and crystalline modifications and oxidation. Textile Research Journal, 28 (5), 382–392, 1958.

28. Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J.M.D., Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. Carbon, 43 (14), 2857–2868, 2005.

29. Carrillo, F., Colom, X., Suñol, J. J., Saurina, J., Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. European Polymer Journal, 40 (9), 2229–2234, 2004.

30. Gaan, S., Sun, G., Effect of phosphorus and nitrogen on flame retardant cellulose: A study of phosphorus compounds. Journal of Analytical and Appied Pyrolysis, 78 (2), 371-377, 2007.

31. Tunçel, K.Ş., Kimyasal modifikasyon sonrası termal olarak stabilize edilen viskoz rayon liflerin yapısal analizi. KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28 (2), 823-834, 2025.

32. Konstantopoulos, G., Soulis, S., Dragatogiannis, D., Charitidis, C., Introduction of a methodology to enhance the stabilization process of PAN fibers by modeling and advanced characterization. Materials, 13 (12), 2749-2775, 2020.

33. Yusof, N., Rana, D., Ismail, A. F., Matsuura, T., Microstructure of polyacrylonitrile-based activated carbon fibers preparedfrom solvent-free coagulation process. Journal of Applied Research and Technology, 14 (1), 54-61, 2016.

34. Yu, M.J., Bai, Y.J., Wang, C.G., Xu, Y., Guo, P.Z., A new method for the evaluation of stabilization index of polyacrylonitrile fibers. Materials Letters, 61 (11), 2292-2294, 2007.

35. Di Dario, M.M., Stabilized-flameproofed fabric and method. US 2,771,379 1956.

36. Kazachenko, A.S., Vasilieva, N.Y., Berezhnaya, Y.D., Fetisova, O.Y., Borovkova, V.S., Malyar, Y.N., Sudakova, I.G., Sychev, V.V., Issaoui, N., Lutoshkin, M.A., Karacharov, A.A., Sulfation of birch wood microcrystalline cellulose with sulfamic acid using ion-exchange resins as catalysts. Polymers, 15 (5), 1116-1130, 2023.

37. Thomas, J.C., Process for the preparation of cellulose sulfate. US 2,511,229 1950.

38. Hindeleh, A.H., Johnson, D.J., Montague, P.E., Fibre diffraction methods. In: French, A.D., Gardner, K.H., (eds) ACS Symposium No.141. American Chemical Society, Washington DC, pp 149-181, 1983.

39. Bengtsson, A., Bengtsson, J., Sedin, M., Sjöholm, E., Carbon fibers from lignin-cellulose precursors: Effect of stabilization conditions. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7 (9), 8440-8448, 2019.