



Geliş Tarihi : 08.01.2025 Kabul Tarihi :16.02.2025 Received Date : 08.01.2025 Accepted Date : 16.02.2025

KİMYASAL MODİFİKASYON SONRASI TERMAL OLARAK STABİLİZE EDİLEN VİSKOZ RAYON LİFLERİN YAPISAL ANALİZİ

STRUCTURAL ANALYSIS OF THERMALLY STABILIZED VISCOSE RAYON FIBERS AFTER CHEMICAL MODIFICATION

Kemal Şahin TUNÇEL^{1*} (ORCID: 0000-0001-5095-6543)

¹ Siirt Üniversitesi, El Sanatları Bölümü, Siirt, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Kemal Şahin TUNÇEL, kemalsahintuncel@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada, viskoz rayon liflerin fosforik asitle kimyasal modifikasyonu sonrası termal stabilizasyon sürecinde meydana gelen yapısal değişimleri analiz edilmiştir. Viskoz rayon lifleri öncelikle %4'lük fosforik asit çözeltisi ile muamele edilmiş ve ardından 160°C'den 250°C'ye kadar değişen sıcaklıklarda termal olarak stabilize edilmiştir. Stabilizasyon sonrasında elde edilen numunelerin karakterizasyonunda kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılmıştır. Kızılötesi spektroskopisinden elde edilen bulgular, hidroksil grupların dehidrasyonunu ve aromatik yapıların oluşumunu göstermiştir. XRD analizinde, artan sıcaklıklarla selüloz-II kristal yapısının amorf faza dönüştüğü ve 250°C'de tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. TGA termogramları, modifikasyonun maksimum ağırlık kaybı sıcaklığını düşürdüğünü ve kömürleşme verimini %13,2'den %50'ye yükselttiğini göstermiştir. DSC analizleri, endotermik pik sıcaklığının 330°C'den 215°C'ye kaydığını ve dehidrasyon reaksiyonlarının hızlandığını göstermiştir. Fosforik asidin, selülozun ayrışma mekanizmasını değiştirerek karbonizasyon verimini artırdığı, lifleri ileri karbonizasyon süreçlerine hazırladığı ve termal olarak stabilize edilen viskoz rayonun aktif karbon lif üretimi için uygun bir öncü (precursor) olabileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Viskoz rayon, fosforik asit, termal stabilizasyon, FTIR, XRD

ABSTRACT

In this study, the structural changes that occurred during the thermal stabilization process after chemical modification of viscose rayon fibers with phosphoric acid were analyzed. Viscose rayon fibers were first treated with 4% phosphoric acid solution and then thermally stabilized at temperatures ranging from 160°C to 250°C. Infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques were used in the characterization of the samples obtained after stabilization. The findings obtained from infrared spectroscopy showed the dehydration of hydroxyl groups and the formation of aromatic structures. In XRD analysis, it was observed that the cellulose-II crystal structure transformed into the amorphous phase with increasing temperatures and completely disappeared at 250°C. TGA thermograms showed that the modification decreased the maximum weight loss temperature and increased the char yield from 13.2% to 50%. DSC analyses showed that the endothermic peak temperature shifted from 330°C to 215°C and dehydration reactions accelerated. It was concluded that phosphoric acid increased the carbonization yield by changing the decomposition mechanism of cellulose and prepared the fibers for further carbonization processes, and it was understood that thermally stabilized viscose rayon is a suitable precursor for the production of activated carbon fiber.

Keywords: Viscose rayon, phosphoric acid, thermal stabilization, FTIR, XRD

ToCite: TUNÇEL, K. Ş., (2025). KİMYASAL MODİFİKASYON SONRASI TERMAL OLARAK STABİLİZE EDİLEN VİSKOZ RAYON LİFLERİN YAPISAL ANALİZİ. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(2), 823-834.

K. Ş. Tunçel

GİRİŞ

Aktif karbon lifler, desorpsiyon, adsorpsiyon, gözenekli yapı ve geniş bir yüzey alanı gibi özellikleri nedeniyle ön plana çıkmakta ve ayrıca, endüstriyel ve tibbi uygulama alanlarında genellikle ayırma ve saflaştırma amaçlı membran olarak kullanılmaktadırlar (Hina vd., 2018; Sun vd., 2005). Poliamid (Rahman vd., 2022; Demirel vd., 2024), polietilen (Röding vd., 2022), pamuk (Hariri vd., 2024), kenevir (Gül, 2025a) gibi pek çok malzeme karbon lif öncüsü (precursor) olarak denenmiş olsa da, yine de en popüler öncü malzemeler poliakrilonitril (PAN), viskoz rayon ve zift'dir (Tunçel vd., 2021). Endüstriyel faaliyet alanlarının genişlemesi birçok farklı alanda üretim tesislerinin kurulmasını da beraberinde getirmekte fakat bu durum aynı zamanda atık su problemlerini ve çevre kirliliğini de arttırmaktadır (Gupta ve Suhas, 2009). Son yıllarda artan çevre kirliliği, yüksek enerji gereksinimi ve en önemlisi sürdürülebilirlik gibi temel sorunlar yenilenebilir kaynaklardan elde edilen aktif karbonları değerli hale getirmiştir. Doğal selülozik liflerde, bir aktif karbon öncüsü olarak kullanılabiliyor olsa da (Hariri vd., 2024), rejenere selülozik bir lif olan viskoz rayonun sürekli filament yapısı onu diğer selüloz esaslı doğal liflere kıyasla öne çıkarmaktadır.

Selüloz esaslı aktif karbon üretiminde iki farklı yaklaşım benimsenmektedir. Bunlardan birincisi, selülozik lifin çok düsük ısıtma hızlarında piroliz edilmesidir ki bu durum uzun stabilizasyon süreleri nedeniyle cok iktisadi değildir. İkincisi ise; termal stabilizasyon öncesinde uygun güç tutuşur özellikli malzemelerin life aplikasyonudur (Dumanlı ve Windle, 2012). Bu yöntem dehidrasyon mekanizmasını iyilestirir ve ağırlık kaybını azaltarak daha yüksek kömürleşme verimi sağlamaktadır (Dumanlı ve Windle, 2012; X. Huang, 2009; Zeng vd., 2005). Bu nedenle günümüzde en yaygın kullanılan yöntemdir. Yenilenebilir bir biyopolimer olan selülozdan elde edilen viskoz rayon esaslı liflerin aktif karbona dönüşümü; 300°C'den daha düşük bir sıcaklıkta oksijen içeren bir ortamda termal olarak stabilizasyonu (oksidasyon), ardından inert bir ortamda ki genellikle azot ortamında 900°C civarında bir karbonizasyonu ve karbonize edilen liflerin karbondioksit ortamında 700°C ile 900°C arasındaki bir sıcaklıkta aktivasyonunu icermektedir (J.-M. Huang vd., 2001). Elde edilen aktif karbon liflerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra mikro yapısı da termal stabilizasyon aşamasından oldukça fazla etkilenmektedir. Bu kritik aşama rayon liflerinin bir sonraki süreçlerde karşılaşabileceği yüksek sıcaklıklara hazırlamak için gerekli bir aşama olup genellikle 200°C ile 300°C arasındaki bir sıcaklıkta oksijen içeren bir ortamda gerçekleşmektedir (Worasuwannarak vd., 2003; Yang ve Yu, 1996). Fakat bu asamadan önce, viskoz rayon lifleri cesitli güç tutuşur özellikli kimyasal maddelerle modifiye edilebilmektedir. Bu kimyevi maddeler selülozun hidroksil grupları üzerinden yapıya bağlanarak termal stabilizasyon sürecini kısaltırlar, kömürleşme verimini artırırlar, daha az yanıcı gaz ve katran oluşumu sağlayarak bir nevi selülozun ayrışma mekanizmasını değiştirirler (Kandola vd., 1996). Kimyasal modifikasyonun uygulandığı işlemlerde viskoz rayon esaslı aktif karbon lif üretimi en genel olarak Şekil 1'deki proses adımlarından oluşmaktadır. Fakat mevcut çalışma sadece ilk iki adımı (kimyasal modifikasyon ve termal stabilizasyon) içermekte olup diğer üretim aşamaları bu çalışmanın konusu değildir.



Şekil 1. Viskoz Rayon Esaslı Aktif Karbon Üretim Adımları

Selülozik liflerin termal stabilizasyonunda en önemli reaksiyonlarından biri dehidrasyon reaksiyonlarıdır. Viskoz rayon liflerinin en temel yapıtaşı olan selülozun $(C_6H_{10}O_5)_n$ her bir glikoz birimi birden fazla hidroksil grup içermekte ve bu hidroksil grupların konumu selülozun dehidrasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Zhang vd., 2011). Termal stabilizasyon sırasında uygulanan ısıl işlemlerle birlikte ısıya maruz kalan selüloz yapısından hidroksil grupları su moleküllerine dönüşerek ayrılır ve böylece selüloz bir su molekülü kaybederek kısmen dehidrasyona uğramış olur. Yüksek sıcaklık dehidrasyonları sonucunda selülozun yüzeyindeki son hidrasyon tabakasının da uzaklaşması halinde, deformasyona bağlı kristal yapıda çok önemli değişimler meydana gelmektedir (Fang ve Catchmark, 2014). Bu nedenle dehidrasyon reaksiyonlarının kontrollü olarak gerçekleşmiş olması termal stabilizasyonu başarısı için önemlidir. Viskoz rayon liflerinin termal stabilizasyonunda da PAN liflerinin termal stabilizasyon aşamasındaki gibi çok yüksek olmayan ısıtma hızlarının kullanılması uygun olacaktır (Hou vd., 2008).

Mevcut çalışmada bir kimyasal modifikasyon maddesi olarak fosforik asidin seçilmesinin temel nedeni; ucuz, kolay temin edilebilir ve çevre dostu olmasında kaynaklanmaktadır. Önceki bir çalışmada (Tunçel, 2020) fosforik asidin

KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(2), 2025	825	KSU J Eng Sci, 28(2), 2025
Araştırma Makalesi		Research Article
	K. S. Tuncel	

viskoz rayon liflerinin termal stabilizasyonuna olan etkisi sabit bir sıcaklıkta farklı stabilizasyon sürelerinde incelenmiştir ve detaylı bir yapısal karakterizasyon yapılmamıştır. Bu nedenle termal stabilizasyondan önce viskoz rayon lifinin termal kararlılığını iyileştirmek için, fosforik asidin potansiyel bir modifikasyon maddesi olarak kullanımıyla ilgili daha fazla araştırmanın gerekli olduğu belirlenmiş olup ayrıca bu çalışmada termal stabilizasyon süresi değil termal stabilizasyon sıcaklığı bir değişken olarak seçilmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, termal stabilizasyon öncesinde gerçekleştirilen fosforik asit modifikasyonunun viskoz rayon liflerinin oksidasyonunu 160°C, 190°C, 220°C ve 250°C sıcaklıklarda nasıl etkilediğini belirlemek ve oluşan yapısal değişimi analiz etmektir. Yapısal karakterizasyonu tanımlamak için, kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi teknikler kullanılmış olup böylece viskoz rayon liflerinin yapısal değişimleri hava ortamındaki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyalin Hazırlanması

Mevcut çalışmada 32 tex iplik numarası ve 24 mikron lif kalınlığına sahip viskoz rayon bobin kullanılmıştır. Kimyasal modifikasyon için kullanılan fosforik asit ise %85 konsantrasyonda olup Kimetsan firmasından tedarik edilmiştir. Deneysel çalışmalar öncesinde kullanılacak olan iplikler seyreltik bir alkol çözeltisi içerisinde kısa süre bekletilmiş ve böylece lifin üretim aşamasından sonra yüzeyinde kalan yağların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra lifler taşmalı su ile yıkanmış ve ardından kurutulmuştur.

Kimyasal Modifikasyon

Kimyasal modifikasyon işlemi; termal stabilizasyon öncesinde, viskoz rayon liflerin %4'lük fosforik asit içeren sulu çözeltide 50°C'de 10 dakika süreyle muamele edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltinin işlem sıcaklığındaki pH değeri 1,45 olarak ölçülmüştür. Modifikasyon işlemi sonrasında lifler kurutulmuş, numunelerin işlem öncesi ve sonrası ağırlık farkları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, yaklaşık %5 oranında bir kimyasal yükleme gerçekleştiğini göstermektedir. Kimyasal yükleme sonrasında iplik numarası 33,6 tex olarak ölçülmüştür.

Termal Stabilizasyon

Viskoz rayon liflerin termal stabilizasyon işleminde tek adımlı bir ısıl işlem prosedürü kullanılmış ve Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu prosedürü göre, kimyasal modifikasyon sonrasında viskoz rayon lifleri 160°C'den 250°C'ye kadar değişen 4 farklı stabilizasyon sıcaklığında hava sirkülasyonlu bir fırın içerisinde 40 dakika bekletilmiştir. Isıl işlemler sırasında 160°C'ye kadar, ısıtma hızı 2°C/dakika ve sonrasında 160°C ile 250°C arasında ısıtma hızı 1°C/dakika olarak uygulanırken, soğutma hızı dakikada 1°C olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 2. Tek Adımlı Termal Stabilizasyon Prosedürü

Termal stabilizasyon sırasından ipliklere herhangi bir ek gerilim uygulanmazken, numuneler Şekil 3'te görüldüğü gibi bir paslanmaz çelik levhaya sarılarak liflerdeki mevcut moleküler oryantasyonun kaybolmaması sağlanmıştır.

826



Şekil 3. Termal Stabilizasyon Sırasında İpliklerin Görünümü

Çalışma içerisinde elde edilen numunelere belirli kodlar verilmiş olup çalışmanın geri kalanında bu kodlar kullanılacaktır. Kimyasal modifikasyon sonrasında termal olarak stabilize edilen viskoz rayon numunelerine stabilizasyon sıcaklık ve süresine bağlı olarak verilen kodlar Tablo 1'de listelenmiştir.

Tablo 1. Termal Stabilizasyo	n Sonrası El	lde Edilen Num	unelerin Kodları
------------------------------	--------------	----------------	------------------

Numune	Sıcaklık	Süre
kodu	(°C)	(dakika)
S1	160	40
S 2	190	40
S 3	220	40
S 4	250	40

Veri Toplama

Kızılötesi spektroskopisi testleri, Perkin Elmer marka bir FT-IR cihazı kullanılarak 4000 cm⁻¹ ile 450 cm⁻¹ dalga sayısı arasındaki bölge için 2 cm⁻¹ çözünürlük ile gerçekleştirildi. X-ışını kırınımı ölçümleri, 20 açısı 5° ile 40° arasında değişen bir Bruker AXS D8 model XRD cihazıyla gerçekleştirildi. Termogravimetrik analiz ölçümlerinde Perkin Elmer TGA Diamond sistemi kullanılarak termogramlar oluşturuldu. Numuneler 950°C'lik maksimum sıcaklığa ulaşana kadar 10°C/dakika oranında ısıtmaya tabi tutuldu. İnert bir atmosfer sağlamak için, test boyunca 200 ml/dakika oranında sürekli bir azot gazı akışı uygulandı. Diferansiyel taramalı kalorimetri testleri, Perkin Elmer Diamond DSC sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. DSC analizi sırasında uygulanan ısıtma hızı 10°C/dakika ve maksimum sıcaklık 425°C olarak ayarlandı.

X-ışını kristalinitesi (Xc), denklem (1) kullanılarak elde edildi. Buna göre; numunelerdeki kristalinite derecesini tahmin etmek için kristalin tepe noktalarının altında kalan alanın, toplam (kristalin+amorf) alana oranı baz alındı. Burada; Ac, kristalin tepe noktalarının toplam alanını verirken; Aa, amorf bölge alanını vermektedir.

$$Xc = \frac{A_c}{A_a + A_c} \times 100\%$$
⁽¹⁾

X-ışını dönüşüm indeksi (%), denklem (2) kullanılarak elde edildi. Burada Σ Io, ham viskoz rayon liflerinin tüm karakteristik XRD tepelerinin toplam şiddetini temsil ederken; Σ I, fosforik asit emdirilmiş ve ardından termal olarak stabilize edilmiş numunelerin tüm karakteristik XRD tepelerinin toplam şiddetini temsil etmektedir.

X – ışını dönüşüm indeksi (%) =
$$\frac{\Sigma I_o - \Sigma I}{\Sigma I_o} \times 100\%$$
 (2)

BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi spektroskopisi, fosforik asit modifikasyonu sonrasında termal olarak stabilize edilen viskoz rayon liflerinin fonksiyonel gruplarındaki değişiklikleri izlemek için kullanıldı. Kimyasal modifikasyon için kullanılan fosforik asidin selüloz hidroksil grupları üzerinden life bağlandığı ve selülozun ayrışma mekanizmasını değiştirdiği bilinmektedir (Kandola vd., 1996). Şekil 4, ham ve kimyasal modifikasyon sonrası termal olarak stabilize edilen numunelerin 4000 ile 450 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki kızılötesi spektrumlarını göstermektedir. Kimyasal

modifikasyon sonrası termal olarak stabilize edilen numunelerin kızılötesi spektrumlarının detaylı incelemesi, viskoz rayon liflerinin yapısındaki önemli değişimleri göstermiştir.



Şekil 4. Ham ve Kimyasal Modifikasyon Sonrası Termal Olarak Stabilize Edilen Viskoz Rayon Liflerinin Kızılötesi Spektrumları

Ham viskoz rayon liflerinin kızılötesi spektrumunda, 4000 ile 3000 cm⁻¹ arasındaki bölge serbest molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlı OH grubu titreşimlerine tanımlanmaktadır. 3700 ile 3100 cm⁻¹ dalga sayıları arasında merkezi 3450 cm⁻¹ olan geniş yayvan bir tepe noktası görülmektedir. Bu geniş yayvan pik selülozun molekül içi hidrojen bağlı -OH gruplarının varlığını belirtmektedir. Stabilizasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak bu tepe noktasının şiddetinin büyük oranda azaldığı fakat tam olarak yok olmadığı görülmektedir. Moleküller arası hidrojen bağlı -OH gerilme titreşimlerine atanan tepe noktası ise, merkezi 3175 cm⁻¹ olan tepenin civarında yer almaktadır. Moleküller arası hidrojen bağlarının, molekül içi hidrojen bağlarına göre sıcaklık farklılıklarına daha hassas olduğu bilinmektedir (Dadashian vd., 2005).

Stabilizasyon sırasındaki ısıl işlemler nedeniyle selüloz yapısında bulunan hidroksil grupları moleküller arası ya da molekül içi reaksiyonlara bağlı olarak su kaybetmektedir. Bunun sonucunda, hidroksil grupların sayısında azalma olur ve -OH gerilme titreşimlerinin şiddeti azalmaktadır. Bu durum, stabilizasyon aşaması boyunca meydana gelen dehidrasyon reaksiyonlarının açık bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. 3000 ile 2800 cm⁻¹ dalga sayıları arasında metilen gerilme titreşimleri yer almaktadır. Ham viskoz rayon spektrumunda 2885 cm⁻¹'de konumlanan CH₂ gerilme titreşimlerinin konumu, S1, S2 ve S3 numunelerinin spektrumlarında 2925 cm⁻¹ dalga sayısına doğru kaymıştır. Bu durum, kimyasal modifikasyon sonrası düşük stabilizasyon sıcaklıklarında dahi metilen gruplarında önemli moleküler değişiklikler oluşmasının bir göstergesidir. CH₂ gerilmeleri de stabilizasyon sıcaklığı arttıkça benzer bir şekilde pik şiddetlerinde azalma sergilemiştir. Bu değişim, dehidrojenasyon reaksiyonlarının meydana geldiğini göstermektedir. Isıl işlem sıcaklıklarındaki artışa bağlı olarak, hidroksil ve metilen gruplarında meydana gelen hidrojen kayıpları dehidrasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarının birlikte gerçekleştiğini düşündürmektedir.

Ham viskoz rayon spektrumunda 1650 cm⁻¹'de konumlanan bir tepe noktası görülmekte olup bu tepenin varlığı ham numunenin fiziksel olarak emmiş olduğu nemden kaynaklanmaktadır ve şiddetini sıcaklık artışıyla birlikte giderek kaybetmektedir. 1720 cm⁻¹'deki karbonil bandı S3 ve S4 numunelerinin termal olarak stabilize edildiği işlem sıcaklıklarında güçlü ve geniş bir dublet sergiler ve yaklaşık 1595 cm⁻¹'de C=C gerilme titreşimine bağlı yeni bir tepe noktası ortaya çıkar (Gül, 2025b). Özellikle S4 numunesinde karbon karbon çift bağların daha şiddetli olduğu görülmüştür. Bu değişim, stabilize edilmiş numunelerde aromatik yapıların varlığını desteklemektedir.

KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(2), 2025	828	KSU J Eng Sci, 28(2), 2025
Araștırma Makalesi		Research Article
	K. Ş. Tunçel	

Ham viskoz rayon liflerinin yaklaşık olarak 1400 ile 800 cm⁻¹ dalga sayıları arasında selüloz-II kristal yapısından kaynaklanan bazı absorbsiyon pikleri gözükmektedir (Carrillo vd., 2003). Özellikle 890 cm⁻¹'de konumlanıp selülozik halkadaki C-O-C titreşimlerine atanan tepe noktasının şiddetinin ısıl işlem sıcaklıklarındaki artışla birlikte azaldığı ve S3 ile S4 numunelerinde şiddetini tamamen kaybettiği görülmüştür. Bu durum, aromatik yapıların oluşumu nedeniyle selüloz halkasından hidrojen atomlarının kademeli olarak ortadan kalktığını göstermektedir (Puziy vd., 2005). Kızılötesi spektroskopisi sonuçları, termal stabilizasyon sırasındaki kimyasal reaksiyonların fosforik asit tarafından katalize edildiğini göstermiştir.

X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı tekniği, fosforik asit modifikasyonu sonrasında termal olarak stabilize edilen viskoz rayon liflerinin kristal yapısındaki değişiklikleri izlemek için kullanıldı. Yaş çekim yöntemiyle elde edilen viskoz rayon lifinin kristal yapısı pamuk lifinin selüloz-I yapısına karşılık selüloz-II olarak ifade edilmektedir (Colom ve Carrillo, 2002). Şekil 5, ham ve kimyasal modifikasyon sonrası termal olarak stabilize edilen numunelerin 5° ile 40° (2θ) açıları arasındaki bölge için X-ışını kırınım izlerini göstermektedir.



Şekil 5. Ham ve Kimyasal Modifikasyon Sonrası Termal Olarak Stabilize Edilen Viskoz Rayon Liflerinin X-Işını Kırınım İzleri

Tüm numunelerin X-ışını kırınım izlerinin incelenmesi 3 farklı yansımayı ortaya çıkarmıştır. Ham viskoz rayon lifinin X-ışını kırınım izi; (110), (110) ve (020) olarak indekslenen, 0,441 nm, 0,728 nm ve 0,405 nm d-aralıklarına sahip 3 karakteristik tepe noktasıyla ifade edilir. Bu kırınım izleri için birim hücre parametreleri (a=0,810 nm, b=0,903 nm, c=1,031 nm ve γ =117,1°) selüloz-II kristalinin monoklinik fazının bir karakteristiği olarak karşımıza çıkmaktadır. (110) yansımasının şiddeti, (110) ve (020) yansımalarının şiddetleriyle kıyaslandığında en güçlü kırınım izine sahiptir. Bu durum, zincir moleküllerinin selüloz halkalarının (110) düzleminde zincirler arası hidrojen bağları oluşturmasından kaynaklanabilir (Chaudhuri vd., 1983).

Ham numune selüloz-II yapısının kristalinitesi stabilizasyon sırasındaki ısıl işlem sıcaklıklarındaki artışa bağlı olarak

önemli değişimler sergilemiştir. Ham viskoz rayon lifinin (110), (110) ve (020) olarak indekslenen kırınım izleri için sırasıyla 20 açıları şu şekildedir: 12,2° - 20,1° ve 21,9°'dir. Verilen kırınım izlerine dayanarak, görünür kristalinitenin stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla kademeli bir şekilde azaldığı görülmektedir. S1, S2 ve S3 numunelerinin X-ışını kırınım izlerine dikkatli bir şekilde bakıldığında, 3 farklı 20 açısında bulunan yansıma şiddetlerinin de kademeli olarak azaldığı görülmüş olmasına rağmen hala 20 =20,1°'de indekslenen (110) yansımasının diğerlerinden daha şiddetli olduğu fark edilmektedir. Bu durum, tipik bir dekristalizasyon yani amorflaşma sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir ve bu süreç termal stabilizasyon boyunca devam etmiştir. Özellikle S4 numunesi için termal stabilizasyon sonrasında selüloz-II kristal yapısının tamamen kaybolduğu ve %100 oranında bir amorflaşma gerçekleştiği görülmüştür. Fakat S1, S2 ve S3 numunelerinin ise azda olsa selüloz-II kristal yapısını koruduğu anlaşılmaktadır.

(110) yansımanın şiddetinin artan ısıl işlem sıcaklılarıyla ilişkili olarak kademeli bir şekilde azalması, (110) düzlemindeki zincirler arası hidrojen bağlarının kimyasal modifikasyon sonrası gerçekleşen stabilizasyon sıcaklıklarıyla ortadan kaybolması şeklinde yorumlanabilir (Chaudhuri vd., 1983). Bu durum kızılötesi spektroskopisinden elde edilen verilerle de tutarlı gözükmektedir. (110) ve (020) yansımalarının kademeli olarak azalması muhtemelen oksidatif stabilizasyon aşaması sırasında gerçekleşen dekristalizasyon sürecinin neticesinde bozulan kafes yapısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, artan ısıl işlem sıcaklıklarıyla birlikte tüm yansıma zirvelerinin genişlikleri de kristalit boyutunun giderek azaldığını gösterir derecede genişledi. Bu genişleme, artan sıcaklıkla birlikte kristal kafeste düzensiz bir yapının oluşumunun bir başka göstergesidir. Aslında, ısıl işlem sıcaklığının 160°C'den 250°C'ye artması sonucu kristalin yapı öncelikle kristalden para-kristaline ve ardından daha sonra amorf faza dönüşmektedir.

X-ışını kırınımı izlerinden elde edilen tepelerin altında kalan alanlar, denklem (1) kullanılarak kristalin ve amorf fazların oranlarını belirlemek için kullanıldı. Formülasyon sonucu elde edilen veriler, ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak azalan görünür X-ışını kristalinitesi ve artan amorf faz oranlarını göstermektedir. Görünür kristalinitenin oranı %45'ten %0'a düşerken, amorf fazın oranı %55'ten %100'e ulaşmıştır (Şekil 6a). Selüloz II yansımalarının şiddetleri, X-ışını dönüşüm indeksini belirlemek için denklem (2) kullanılarak hesaplanmıştır. S1 numunesinden (160°C) S4 numunesinin (250°C) elde edilmesine kadar ki geçen sürede sıcaklıkta meydana gelen artış nedeniyle, X-ışını dönüşüm indeks değeri %46'dan %100'e artış göstermiştir (Şekil 6b). Fosforik asit ön işleminin ardından hava ortamında gerçekleşen stabilizasyon, selüloz-II kristalinin yapısını bozarak, amorf faz miktarını ve merdiven benzeri (ladder) yapılara sahip aromatik grupların oranını artırmıştır.



Şekil 6. a. Kristalin ve Amorf Faz Oranlarındaki Değişim (%) b. X-Işını Dönüşüm İndeksi (%)

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, fosforik asit modifikasyonu sonrasında termal olarak stabilize edilen viskoz rayon liflerinin stabilizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak termal kararlılıklarını izlemek için kullanıldı. Termal analiz eğrileri kullanılarak, viskoz rayonun fosforik asit modifikasyonu ve çeşitli sıcaklıklarda stabilizasyonun liflerin pirolizi üzerindeki etkisi açıklanmaktadır. Şekil 7, ham ve kimyasal modifikasyon sonrası termal olarak stabilize edilen numunelerin 50°C ile 950°C arasındaki bölge için TGA termogramlarını göstermektedir. Daha küçük sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık kayıplarının daha hızlı ayrışma reaksiyonları anlamına geldiği ve bunun da daha düşük kömürleşme verimiyle ilişkili olduğu bilinmektedir.

Deneysel numunelerin termal bozunma sırasındaki ağırlık kayıp oranları ve tepe noktalarının tespiti için termogravimetrik eğrilerin birinci dereceden türevleri alınmıştır ve elde edilen yeni türev termogravimetrik eğriler Şekil 8'de verilmiştir. Ham viskoz rayonun TGA termogramına göre 250°C'ye kadar olan ağırlık kayıpları selülozun dehidrasyonuyla ilişkilidir. Ardından ağırlık kayıplarının 380°C'ye kadar selülozun termal olarak ayrışmasının devamıyla ilerlediği ve 340°C'de maksimum ağırlık kaybının oluştuğu gözlendi. 950°C'nin sonunda ham viskoz rayon için kömürleşme verimi %13,2 olarak bulundu. Bu oran çok fazla sayıda termal parçalanma işleminin gerçekleştiğini ve çok yüksek oranda ağırlık kaybının ortaya çıktığını göstermiştir. Kimyasal modifikasyon sonrası

KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(2), 2025	830	KSU J Eng Sci, 28(2), 2025
Araștırma Makalesi		Research Article
	K. Ş. Tunçel	

termal olarak stabilize edilen numunelerin (S1, S2, S3 ve S4) TGA termogramlarının daha geniş sıcaklık aralığına genişlediği görülmüştür. Ayrıca türev termogravimetrik eğrilerindeki maksimum ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklık değerlerinin ise daha düşük sıcaklıklara kaydığı anlaşılmıştır.



Şekil 7. Ham ve Kimyasal Modifikasyon Sonrası Termal Olarak Stabilize Edilen Viskoz Rayon Liflerinin TGA Termogramları

Ham viskoz rayon 340°C'de maksimum ayrışma hızıyla keskin ve güçlü bir pik gösterirken, S1 numunesi 260°C'de maksimum ayrışma hızına sahip keskin bir pik ve 225°C'de omuz şeklinde görünen küçük ve geniş bir tepe gösterdi. Bu tepe, selüloz yapısının moleküler ağırlığındaki önemli değişimlere işarettir. S2 numunesi için maksimum termal ayrışma sıcaklığı da 260°C'de gerçekleşti fakat bu numune için herhangi bir ekstra omuz şeklinde tepe gözlenmedi. S3 numunesinde ise maksimum termal ayrışma 267°C'de gerçekleşti ve son olarak S4 numunesinde selüloz-II yapısının tamamen bozulması nedeniyle çok fazla genişlemiş zayıf bir tepe oluşumu meydana geldi.

S1 numunesinde 950°C'deki kömürleşme verimi %13,2'den %33,5'e, S2 numunesinde %40,3'e, S3 numunesinde %47,9'a ve son olarak S4 numunesinde ise %50'ye kadar yükseldiği görülmüştür (Şekil 9). Özellikle stabilizasyonun erken sıcaklıklarında kömürleşme veriminde meydana gelen yükseliş oranının daha fazla olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 8. Ham ve Kimyasal Modifikasyon Sonrası Termal Olarak Stabilize Edilen Viskoz Rayon Liflerinin Türev Termogravimetrik Eğrileri

KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(2), 2025	831	KSU J Eng Sci, 28(2), 2025
Araştırma Makalesi		Research Article
	K. Ş. Tunçel	

Sonuç olarak, Fosforik asidin etkili bir kataliz maddesi olarak dâhil edilmesinin ardından gerçekleşen termal stabilizasyonun selülozun maksimum bozunma sıcaklığında önemli bir düşüşe yol açtığı, kömürleşme verimini artırdığı, katranlı maddelerin oluşumunu engellediği ve numuneleri karbonizasyon ve aktivasyon gibi aşamalara hazır hale getirdiği anlaşılmıştır.



Şekil 9. 475°C ve 950°C'de Kömürleşme Verimleri (%)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, fosforik asit modifikasyonu sonrasında termal olarak stabilize edilen viskoz rayon liflerinin stabilizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ısı kapasitesindeki değişim izlenerek termal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için kullanıldı. Şekil 10, ham ve kimyasal modifikasyon sonrası termal olarak stabilize edilen numunelerin 50°C ile 425°C arasındaki bölge için DSC termogramlarını göstermektedir. Ham viskoz rayonun merkezi 85°C'de olan bir endoterm tepe verdiği görülmüş olup bu geniş yayvan tepenin suyun fiziksel emilimi nedeniyle oluşan nemin buharlaşmasıyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Diğer yandan, 283°C sıcaklıkta başlayıp 345°C'ye kadar devam eden ve merkezi 330°C olan başka bir endotermik tepe noktası görülmektedir. Bu endoterm pik, selülozun depolimerizasyonunun bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.

Ham viskoz rayonun pirolizi sırasında dehidrasyon ve depolimerizasyon gibi reaksiyonlar bir arada gerçekleşmektedir. Levoglukozan tipik olarak depolimerizasyonun bir yan ürünü olarak üretilir ve ayrışma ürünlerinin buharlaşması sırasında bir endoterm veya aromatizasyon sırasında ekzotermik bir aktivite sergiler. Ham numunenin DSC termogramında 250°C'ye kadarki bölgede ekzotermik tepe noktalarının bulunmaması, düşük karbon verimine dayalı buharlaşma yan ürünlerinin üretimiyle sonuçlanan depolimerizasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarını içeren bazı ekzotermik reaksiyonların varlığını da düşündürmektedir.



Şekil 10. Ham ve Kimyasal Modifikasyon Sonrası Termal Olarak Stabilize Edilen Viskoz Rayon Liflerinin DSC Termogramları

KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(2), 2025	832	KSU J Eng Sci, 28(2), 2025
Araștırma Makalesi		Research Article
	K. Ş. Tunçel	

Fosforik asit etkileşiminde, depolimerizasyondan ziyade dehidrasyonu destekleyen iki endotermik tepe noktasının oluşması beklenir. Fosforik asitle ön işlem, ağırlıklı olarak faydalı dehidrasyon süreçlerinin geliştirilmesi nedeniyle karbon üretimini artırır. Termal olarak stabilize edilmiş numunelerin DSC termogramları, fosforik asit modifikasyonunun ve ardından gerçekleştirilen stabilizasyonun önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Selülozun kimyasal modifikasyonu, ham numune termogramlarında 330°C olan endotermik tepe noktasının S1 numunesi için 215°C'ye doğru yaklaşık 115°C'lik bir kayma ortaya çıkardığını göstermiştir. Fosforik asitle ön işlemden geçirilip ardından hava ortamında stabilizasyona tabi tutulan viskoz rayonun endoterm pik sıcaklığında meydana gelen bu kayma, X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen bilgiler ışığında kristalinitedeki azalmadan kaynaklanabilmektedir.

Isil işlem sıcaklıklarındaki artışla birlikte bu endoterm tepe noktası altında kalan alan da giderek azalmıştır. Endotermik alanın azalması ve sonunda ortadan kaybolması, fosforik asitle modifikasyonun termal işlemler sırasında gerçekleşen depolimerizasyon olaylarını geciktirdiğini göstermektedir. Bu durum, aynı zamanda TGA'dan elde edilen kömürleşme verim değerlerinin de neden daha yüksek olarak bulunduğunu açıklamaktadır. Ayrıca, S1 numunesinde selülozun dehidrasyonu nedeniyle 90°C ile 210°C arasında beliren ve artan stabilizasyon sıcaklığıyla azalan bir ekzoterm tepe gözlenmiştir. Bunun dışında diğer bir ekzoterm ise 275°C ile 380°C arasında merkezi 305°C olan tepe noktasıdır. Bu tepe noktasının levoglukozan ayrışma yan ürünlerinin oksidasyonuyla bağlantılı olduğu düşünülmektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, viskoz rayon liflerinin fosforik asit ile kimyasal modifikasyonu sonrası termal stabilizasyon süreçleri incelenmiş ve yapısal değişiklikler detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Kimyasal modifikasyon, liflerin termal stabilizasyon performansını artırarak karbonizasyon gibi ileri süreçlere hazırlanmasını sağlamıştır. Termal stabilizasyon sırasında farklı sıcaklıklarda (160°C, 190°C, 220°C ve 250°C) gözlemlenen reaksiyonlar ve yapı değişiklikleri, liflerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine önemli katkılar sağlamıştır.

FT-IR analizleri, fosforik asidin selülozun hidroksil gruplarına bağlanarak dehidrasyon reaksiyonlarını hızlandırdığını ve aromatik yapıların oluşumunu desteklediğini göstermiştir. XRD sonuçları, selüloz-II kristal yapısının artan stabilizasyon sıcaklıklarında amorf faza dönüştüğünü, özellikle 250°C'de tamamen kaybolarak %100 amorf bir yapıya ulaştığını ortaya koymuştur. TGA analizleri, fosforik asit modifikasyonunun termal bozunmayı düzenlediğini ve kömürleşme verimini artırdığını ortaya koymuştur. Ham viskoz rayonun 950°C'deki kömürleşme verimi %13,2 iken, S4 numunesinde bu oran %50'ye yükselmiştir. Bu, fosforik asidin etkili bir katalizör olarak ayrışmayı kontrol ederek katran oluşumunu engellediğini ve karbonizasyon verimliliğini artırdığını göstermektedir. DSC analizlerinde ise endotermik pik sıcaklıklarının modifikasyon sonrasında belirgin bir şekilde azaldığı ve dehidrasyon mekanizmalarının hızlandığı gözlemlenmiştir. Çalışmanın bulguları, fosforik asit modifikasyonunun viskoz rayon liflerinin yapısal dayanıklılığını artırarak karbonizasyon süreçlerine uygun hale getirdiğini ve aktif karbon lif üretiminde önemli bir katkı sağladığını göstermektedir. Kimyasal modifikasyonun liflerin termal stabilizasyon sürecine olan etkisi, düşük sıcaklıklarda bile yüksek karbonizasyon verimi ve azaltılmış yan ürün oluşumu sağlamıştır.

Sonuç olarak, fosforik asit ile modifiye edilmiş viskoz rayon lifleri, çevre dostu ve ekonomik özellikleriyle sürdürülebilir aktif karbon üretimi için potansiyel bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Bu çalışma, viskoz rayon liflerinin kimyasal modifikasyon ve termal stabilizasyon süreçlerinin optimizasyonuna yönelik önemli bir referans sağlamaktadır. Gelecekteki çalışmalar, farklı kimyasal modifikasyon ajanlarının ve daha ileri süreçlerin etkisini inceleyerek bu alandaki bilgi birikimini artıracaktır.

KAYNAKLAR

Carrillo, F., Colom, X., Valldeperas, J., Evans, D., Huson, M., & Church, J. (2003). Structural Characterization and Properties of Lyocell Fibers after Fibrillation and Enzymatic Defibrillation Finishing Treatments. *Textile Research Journal*, *73*(11), 1024–1030. https://doi.org/10.1177/004051750307301114

Chaudhuri, N. K., Aravindanath, S., & Betrabet, S. M. (1983). Electron Diffraction Study of Regenerated Cellulose Fibers. *Textile Research Journal*, *53*(11), 701–705. https://doi.org/10.1177/004051758305301111

Colom, X., & Carrillo, F. (2002). Crystallinity Changes in Lyocell and Viscose-type Fibres by Caustic Treatment. *European Polymer Journal*, *38*(11), 2225–2230. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00132-5

Dadashian, F., Yaghoobi, Z., & Wilding, M. A. (2005). Thermal Behaviour of Lyocell Fibres. *Polymer Testing*, 24(8), 969–977. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.08.005</u>

Demirel, T., Tunçel, K. Ş., & Karacan, I. (2024). An Evaluation of the Beneficial Effects of Polyamide 6's Thermal Stabilization by Ferric Chloride Complexation as a Novel Carbon Fiber Precursor. *Fibers and Polymers*, 25, 1301–1312. https://doi.org/10.1007/s12221-024-00523-6

Dumanlı, A. G., & Windle, A. H. (2012). Carbon Fibres from Cellulosic Precursors: A review. *Journal of Materials Science*, 47(10), 4236–4250. https://doi.org/10.1007/s10853-011-6081-8

Fang, L., & Catchmark, J. M. (2014). Structure Characterization of Native Cellulose during Dehydration and Rehydration. *Cellulose*, *21*(6), 3951–3963. https://doi.org/10.1007/s10570-014-0435-8

Gupta, V. K. & Suhas. (2009). Application of Low-cost Adsorbents for Dye Removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017

Gül, A. (2025a). A Study on Structural Changes during the Thermal Stabilization Stage of Hemp Fibers Impregnated with Phosphoric Acid Before Carbonization and Activation. *Fibers and Polymers*, Early Access. https://doi.org/10.1007/s12221-024-00835-7

Gül, A. (2025b). 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. https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1357056

Hariri, H., Tunçel, K. Ş., & Karacan, I. (2024). 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. https://doi.org/10.1007/s12221-024-00648-8

Hina, K., Zou, H., Qian, W., Zuo, D., & Yi, C. (2018). Preparation and Performance Comparison of Cellulose-based Activated Carbon Fibres. *Cellulose*, *25*(1), 607–617. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1560-y

Hou, Y., Sun, T., Wang, H., & Wu, D. (2008). Effect of Heating Rate on the Chemical Reaction during Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers. *Textile Research Journal*, 78(9), 806–811. https://doi.org/10.1177/0040517507090500

Huang, J.-M., Wang, I.-J., & Wang, C.-H. (2001). Preparation and Adsorptive Properties of Cellulose-based Activated Carbon Tows from Cellulose Filaments. *Journal of Polymer Research*, 8(3), 201–207. https://doi.org/10.1007/s10965-006-0152-6

Huang, X. (2009). Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*, 2(4), 2369–2403. https://doi.org/10.3390/ma2042369

Kandola, B. K., Horrocks, A. R., Price, D., & Coleman, G. V. (1996). Flame-Retardant Treatments of Cellulose and Their Influence on the Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. https://doi.org/10.1080/15321799608014859

Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., & Tascón, J. M. D. (2005). Surface Chemistry of Phosphorus-containing Carbons of Lignocellulosic Origin. *Carbon*, 43(14), 2857–2868. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.014

Rahman, M. M., Demirel, T., Tunçel, K. Ş., & Karacan, I. (2022). The Beneficial Effect of Eco-friendly Chemical Impregnation on the Thermal Stabilization Process of Poly(hexamethylene adipamide) Multifilament. *Journal of Molecular Structure*, 1259, 132718. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132718

Röding, T., Langer, J., Barbosa, T. M., Bouhrara, M., & Gries, T. (2022). A Review of Polyethylene-based Carbon Fiber Manufacturing. *Applied Research*, 1(3), e202100013. https://doi.org/10.1002/appl.202100013

Sun, J., Wu, L., & Wang, Q. (2005). 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. https://doi.org/10.1002/app.21385

Tunçel, K. Ş. (2020). Fosforik Asidin Rejenere Selüloz Esaslı Lifler Üzerine Etkisi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(2), 605–611. https://doi.org/10.21923/jesd.516920

Tunçel, K. Ş., Demirel, T., & Karacan, I. (2021). Poliakrilonitril Esaslı Karbon Lif Özelliklerini Etkileyen Faktörler Ve Alternatif Stabilizasyon Çalışmaları. In B. Nergis, S. Bardak, M. Kayar, & A. F. Mendi (Eds.), *Mühendislik Alanında Araştırma ve Değerlendirmeler* (1st ed., pp. 67–96). Ankara: Gece Kitaplığı.

Worasuwannarak, N., Hatori, S., Nakagawa, H., & Miura, K. (2003). 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. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00426-8

Yang, M.-C., & Yu, D.-G. (1996). Influence of Oxidation Conditions on Polyacrylonitrile-Based, Activated Hollow Carbon Fibers. *Textile Research Journal*, *66*(2), 115–121. https://doi.org/10.1177/004051759606600209

Zeng, F., Pan, D., & Pan, N. (2005). Choosing the Impregnants by Thermogravimetric Analysis for Preparing Rayon-Based Carbon Fibers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, *15*(2), 261–267. https://doi.org/10.1007/s10904-005-5543-3

Zhang, M., Geng, Z., & Yu, Y. (2011). Density Functional Theory (DFT) Study on the Dehydration of Cellulose. *Energy & Fuels*, *25*(6), 2664–2670. https://doi.org/10.1021/ef101619e