



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Karbonizasyon öncesi fosforik asit ve borik asit emdirilmiş kenevir liflerinin termal stabilizasyondaki bekletme sürelerinin yapısal değişimleri üzerine etkisi

Hakan Ateş^a, Abdullah Gül^{b,*}^aYozgat Bozok Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji ABD, Yozgat, 66100, Türkiye.^bYozgat Bozok Üniversitesi, Kenevir Araştırmaları Enstitüsü, Malzeme ve Enerji ABD, Yozgat, 66100, Türkiye.

MAKELE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 3 Mart 2025

Düzeltilme 5 Mayıs 2025

Kabul 28 Haziran 2025

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Karbon lif

Kenevir

Termal stabilizasyon

TGA

DSC

ÖZET

Bu çalışma kapsamında; sürdürülebilir, doğal ve çevreci yapısı ile gün geçtikçe adından çokça bahsetmeye başlanılan endüstriyel kenevir lifinin endüstri için son derece stratejik bir ürün olan karbon lif olarak üretilmesine yönelik bir dizi çalışmaları konu almaktadır. Endüstriyel kenevir liflerinin termal stabilizasyonunu sağlamak oksijen zengin bir ortamda 250 °C'de 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika bekletme sürelerini içeren 6 farklı bekletme sürelerindeki ısı işlemler gerçekleştirilmiştir. Kimyasal emdirme sonrası ısı işlem esnasındaki bekletme sürelerinin sonucunda elde edilen numunelerin yapısındaki fiziksel ve kimyasal değişimler; iplik numarası, lif kalınlığı, çakmak ile alev testi, DSC, TGA, FT-IR, X-RD ve SEM ölçümleri ile ortaya konuldu. DSC çalışması, fosforik asit ve borik asit emdirilmiş kenevir liflerinin termal stabilizasyonu bekletme sürelerinin artması ile artırdığı ve selüloz yapısındaki hidroksil gruplarını bloke ederek uçuşu ürünlerin oluşumunu önlediğini gösterdi. TGA termogramları artan bekletme sürelerinde karbon veriminde artış olduğunu gösterdi. XRD sonuçları, bekletme süresinin artmasıyla selüloz II kristal yapısının kaybolduğunu ve amorf bir yapının ortaya çıktığını gösterdi. FT-IR spektrumları, hidroksil gruplarının eş zamanlı uzaklaştırılması ve su uzaklaştırma reaksiyonları nedeniyle molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarındaki kısmi kaybın devam ettiğini göstermektedir. 180 dk stabilizasyon bekletme süresinde TGA'dan elde edilen 900 °C'deki karbon verimi yaklaşık %40'tır. Fiziksel ve kimyasal yapıdaki değişimler; iplik numarası ve lif çapı ölçümlerinin yansıra, çakmak ile yakma ve renk değişimi analizi yöntemleri ile de desteklendi.

Effect of holding times during thermal stabilization on structural changes of hemp fibers impregnated with phosphoric acid and boric acid before carbonization

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2025

Received in revised form 5 May 2025

Accepted 28 June 2025

Available online

Keywords:

Carbon fiber

Hemp,

Thermal stabilization

TGA

DSC

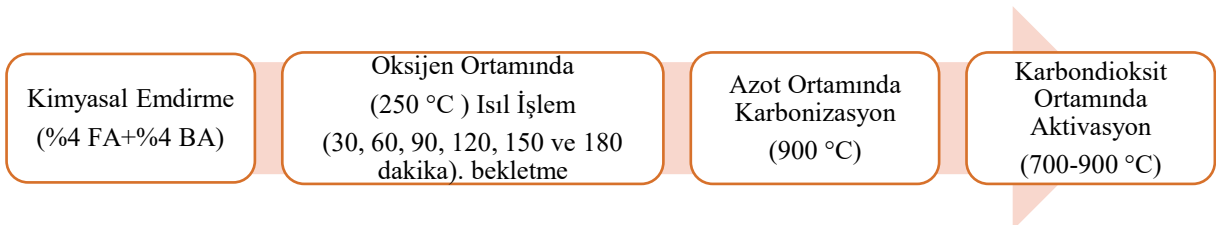
ABSTRACT

This study covers a series of studies on the production of industrial hemp fiber, which is increasingly being talked about with its sustainable, natural and environmentally friendly structure, as a highly strategic product for the industry, as carbon fiber. In order to provide thermal stabilization of industrial hemp fibers, heat treatments were carried out in 6 different holding times including 30, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes at 250 °C in an oxygen-rich environment. Physical and chemical changes in the structure of the samples obtained as a result of the holding times during the heat treatment after chemical impregnation were revealed by yarn count, fiber thickness, flame test with lighter, DSC, TGA, FT-IR, X-RD and SEM measurements. DSC study showed that thermal stabilization of hemp fibers impregnated with phosphoric acid and boric acid increased with increasing holding time and prevented the formation of volatile products by blocking hydroxyl groups in the cellulose structure. TGA thermograms showed that carbon yield increased with increasing holding time. XRD results showed that cellulose II crystal structure disappeared and an amorphous structure emerged with increasing holding time. FT-IR spectra show that partial loss of intramolecular and intermolecular hydrogen bonds continued due to simultaneous removal of hydroxyl groups and water removal reactions. Carbon yield at 900 °C obtained from TGA at 180 min. stabilization holding time was approximately 40%. Changes in physical and chemical structure were supported by yarn count and fiber diameter measurements as well as by burning with a lighter and color change analysis methods.

I. GİRİŞ

Biyobazlı malzemeler son zamanlarda birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir. Çünkü bunlar, petrol esaslı sentetik malzemelerin kullanımından kaynaklanan emisyon değerlerin azaltılmasına doğrudan hizmet etmektedir. Bu biyobazlı malzemeler genellikle odun, tarımsal atık ve doğal bitki lifleri gibi yenilenebilir tarım ve ormancılık hammaddelerinden üretilmektedir [1]. Ucuz ve sürdürülebilir karbon liflerin geliştirilmesine yönelik alternatif hammaddelere ihtiyaç vardır. Biyobazlı malzemeler bu kapsamda düşük maliyetleri, yenilenebilirlikleri ve sürekli bulunabilirlikleri nedeniyle alternatif seçeneklerden biri olarak uygulama bulmasına yönelik birçok araştırma mevcuttur [2]. Viskon rayon [3-5], sisal [6], kenevir [7, 8], bambu [9] ve keten [10] dahil olmak üzere bazı doğal malzemelerin aktif karbon lif üzerine yapılmış çalışmalarıdır. Ancak, aktif karbon hariç aktif karbon lif üretiminde kenevir kullanımına dair sınırlı sayıda çalışma fark edilmiştir.

Selüloz esaslı aktif karbon üretiminde iki farklı yaklaşım benimsenmektedir. Bunlardan birincisi, selülozik lifin çok düşük ısıtma hızlarında piroliz edilmesidir ki bu durum uzun stabilizasyon süreleri nedeniyle çok iktisadi değildir. İkinci ise; termal stabilizasyon öncesinde uygun güç tutuşur özellikli malzemelerin life aplikasyonudur [11]. Bu yöntem dehidratasyon mekanizmasını iyileştirir ve ağırlık kaybını azaltarak daha yüksek kömürleşme verimi sağlamaktadır [12]. Bu nedenle günümüzde en yaygın kullanılan yöntemdir. Yenilenebilir bir biyopolimer olan selülozdan elde edilen kenevir liflerin karbonizasyonu dönüşümü; 300°C'den daha düşük bir sıcaklıkta oksijen içeren bir ortamda termal olarak stabilizasyonu (oksidasyon), ardından inert bir ortamdaki genellikle azot ortamında 900 °C civarında bir karbonizasyonu ve karbonize edilen liflerin karbondioksit ortamında 700 °C ile 900 °C arasındaki bir sıcaklıkta aktivasyonunu içermektedir [13]. Elde edilen karbon liflerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra mikro yapısı da termal stabilizasyon aşamasından oldukça fazla etkilenmektedir. Bu kritik aşama selüloz esaslı liflerinin bir sonraki süreçlerde karşılaşılabileceği yüksek sıcaklıklara hazırlamak için gerekli bir aşama olup genellikle 200 °C ile 300 °C arasındaki bir sıcaklıkta oksijen içeren bir ortamda gerçekleşmektedir [14]. Fakat bu aşamadan önce, selüloz esaslı lifleri çeşitli güç tutuşur özellikli kimyasal maddelerle modifiye edilebilmektedir. Bu kimyevi maddeler selülozun hidroksil grupları üzerinden yapıya bağlanarak termal stabilizasyon sürecini kısaltırlar, kömürleşme verimini artırır, daha az yanıcı gaz ve katran oluşumu sağlayarak bir nevi selülozun ayrışma mekanizmasını değiştirirler [15]. Kimyasal modifikasyonun uygulandığı işlemlerde selüloz esaslı 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. Selüloz esaslı liflerden karbon lif üretim adımları

Aktif karbonlar, dünyada en çok incelenen ve uygulanan adsorban malzemelerdir. Bu malzemeler esas olarak karbon elementinden oluşur. İyi gelişmiş yüzey alanı ve yüzey fonksiyonel grupları sunar [16]. Aktif karbon lifleri

ise, lifli şekildeki nispeten daha düzenli bir karbonlu malzeme biçimidir ve diğer karbon malzemelerle karşılaştırıldığında bazı avantajlar sunar. Yüksek yüzey alanı ve çeşitli adsorbatlar için adsorpsiyon kapasitesi değerlerine sahiptirler. Ayrıca hızlı adsorpsiyon kinetiği gösterirler [17, 18]. Ek olarak, iyi gelişmiş mikro gözenekli yapıları, adsorbantların makro gözeneklerin neden olduğu ek difüzyon direnci olmadan aktif yüzeyleriyle etkileşime girmesine izin verir [19].

Son yıllarda, kenevir lifleri kolay bulunabilmesi ve düşük maliyeti nedeniyle aktif karbon üretimi için potansiyel bir öncül olarak büyük ilgi görmektedir. Kenevir lifleri, bast doğal lif ailesinin en güçlü üyelerinden biri olarak kabul edildiğinden, esas olarak lifleri için endüstriyel olarak yetiştirilir. Lifler bitkinin sapından elde edilir. Kenevir lifleri üç ana fraksiyondan oluşur: selüloz, hemiselüloz ve lignin [20]. Lif verimi, diğer lignoselülozik liflere kıyasla oldukça yüksektir [21]. Bu liflerin kristalinitesi de diğer yaygın lignoselülozik liflere göre %15-20 daha yüksektir. Yüksek kristalinite nedeniyle, kenevir lifleri yüksek çekme mukavemetine ve başlangıç modülüne sahiptir [22]. Endüstriyel kenevir lifinin ana bileşenlerinin büyük bir oranına sahip olan selüloz, karbon bazlı lifler elde etmek için umut verici bir işlenmemiş malzeme olarak görülmektedir. Selüloz erimeden termal ayrışmaya uğrar. Ek olarak, son derece iyi paketlenmiş bir kristal forma sahiptir. Selülozda bulunan hidroksil yapıları termal stabilizasyon sırasında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturur. Bu bağlar hızla kristal yapılar oluşturabilir [11].

Alev geciktiriciler, yanıcı gazların ve katranların oluşumunu en aza indirerek ve buna karşılık gelen kömürleşme verimi miktarını artırarak selülozun ayrışma sürecini değiştirir. Selüloz esaslı lifler için en çok kullanılan alev geciktiricilerden biri, fosfor bazlı emdirme maddeleri ki özellikle de fosfor ve nitrojenin varlığının sinerjik bir etki yarattığı diamonyum hidrojen fosfattır. Fosfat bazlı alev geciktiricilerin kullanılmasının avantajı, oksidatif stabilizasyon, karbonizasyon ve aktivasyon adımlarını takiben, mikro gözenekler (gözenek genişliği <2 nm) ve mezo gözenekler (gözenek genişliği 2–50 nm) ile geniş ve kontrol edilebilir bir gözeneklilik aralığının gelişmesidir [23]. Alev geciktiricilerin etkinliğini artırmanın ve bunların kullanımıyla ilişkili maliyetleri düşürmenin bir yolu, yanıcılığı azaltmada sinerjik etkiye sahip iki alev geciktiriciyi dahil etmektir. Birkaç çalışma, bor içeren alev geciktiricilerin, malzemelerin alev geciktiriciliğini iyileştirmede fosfor ve nitrojen atomları içeren alev geciktiricilerle sinerjik bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir [24]. Verimli bariyer özellikleriyle kömürleşmeyi iyileştirirler ve yoğunlaştırılmış fazda fosfor içeriğinin artmasını desteklerler [25, 26]

Bu çalışmada, karbonizasyon ve aktivasyondan önce fosforik asit (FA) ve borik asit (BA) emdirilmiş rejenere selüloz kenevir liflerinin 250 °C'deki termal stabilizasyon sıcaklığında farklı belletme sürelerinde meydana gelen yapısal değişimler analiz edilmesi amaçlanmıştır. %4 FA+%4 BA, termal stabilizasyon sürecini hızlandırmak için kenevir lifi numunelerine emdirilmiştir. Bu bağlamda 250°C sıcaklıkta 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika olmak üzere 6 farklı bekletme sürelerinde termal stabilizasyonun etkisi araştırılmıştır. Yapısal karakterizasyon için, kimyasal ve fiziksel dönüşümleri izlemek ve takip etmek amacıyla değişen termal stabilizasyon sürelerine bağlı olarak lif kalınlığı, iplik numarası, çakmak ile yanma, DSC, TGA, FT-IR, X-RD ve SEM ölçümlerinin bir kombinasyonu kullanılmıştır.

II. DENEYSEL METOT

2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri

Ticari olarak kenevir lifleri (semi-wet spin) FILOFIBRA Pazarlama A.Ş. (İstanbul)' dan temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan kenevir liflerinin iplik numarası 66,6 Tex ve lif kalınlığı $19,1 \pm 0,2$ μm olarak ölçülmüştür. Liflere kimyasal emdirme öncesi yıkama amaçlı kullanılan etanol (CAS No: 64-17-5, %95 konsantre) laboratuvar kalitesinde TEKKİM Kimya Sanayi'den temin edilmiştir. Borik asit (CAS No : 10043-35-3, %99,5 konsantre) AFG Bioscience (ABD) ve fosforik asit (Cas No 7664-38-2, %85 konsantre) ZAG Kimya (İstanbul)'dan temin edilmiştir. Çalışmada su olarak damıtma tekniği ile elde edilmiş saf su kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında, kenevir ipliği öncelikle Şekil 2'de gösterildiği şekilde bir numune tutucu üzerine düzenli ve gergin şekilde sarıldı. Daha sonra üzerindeki kir ve toz gibi safsızlıkları gidermek için 60 °C'de ağırlıkça %5 oranında etanol-su çözeltisine bir saat bekletildi. Sonrasında 30 dakika boyunca taşmalı su altında iyice yıkandı. Ön yıkama işlemi gören numuneler 50 °C'de 24 saat etüvde kurumaya bırakıldı.



Şekil 2. Ham %100 kenevir ipliği ve paslanmaz çelik numune tutucudaki sarım görseli

Numune tutucu üzerine gerginlikte sarılmış kenevir lifleri ısı işlem öncesi kimyasal emdirme yapılması için ağırlıkça %4 FA-%4 BA olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlandı (Şekil 3). Hazırlanan çözeltiye ait pH değeri 1.31, sıcaklık 24,7°C ve yoğunluk değeri ise 1.6 gr/cm³ olarak ölçüldü.



Şekil 3. %4 FA-%4 BA sulu çözeltisi görseli

Ön yıkama işlemi görmüş ve kurutulmuş numuneler kimyasal emdirme işlemi için oda sıcaklığında 30 dakika FA-BA çözeltisine daldırılarak işleme alınmıştır. Daldırma işlemi sonrası kuru bir bez yardımı ile iplikler üzerindeki

fazla çözelti alınarak oda sıcaklığında bekletme sonrası 50 °C'de 24 saat etüvde kurumaya bırakıldı. Bu işlemten sonra, numunelere ortalama %10,7 kimyasal yükleme yapıldığı tespit edildi.

Kimyasal emdirme sonrası etüvde kurutulan numuneler termal stabilizasyon işlemi için hava ortamında ısıtma adımları olan fırınlarda ısıtma işlemi alındı. Bu işlem 250 °C'lik sıcaklıklarda sırası ile 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika bekletme sürelerini içeren 6 farklı bekletme sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Kenevir ipliklerine uygulanan deneysel işlem basamakları

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

2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu

2.2.1. Lif kalınlığı ve iplik numara ölçümü

Isıl işlem görmüş ve ham numunelerin lif kalınlığı değerlerindeki değişimler kalibre edilmiş ışık mikroskobu (SOIF B₂O₃, ABD) yardımıyla yorumlandı. Kalınlık ölçümleri her bir numune için, 5 farklı örnek lif üzerinde lif uzunluğu boyunca her biri 20 farklı nokta olacak şekilde için gerçekleştirildi. Tüm numunelerin lif inceliğini belirlemek için doğrusal yoğunluk yöntemi kullanıldı. Mevcut araştırmalarda, 1000 metre lifin gram cinsinden ağırlık değeri iplik numarası (Tex) olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak, oksidasyon verimliliği, termal olarak stabilize edilmiş numunenin doğrusal yoğunluğunun, stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak ham numunenin doğrusal yoğunluğuna bölünmesiyle elde edilir.

2.2.2. Yanma davranışı testi

Isıl işleme uğramış kenevir iplik numuneleri, alev karşısındaki davranışlarını değerlendirmek için çakmak ile alev maruz bırakılarak termal stabilizasyon açısından ön bir teste tabi tutuldu. Elde edilen veriler, numunelerin alev karşısında yanmasına bağlı olarak alevlendi veya alevlenmedi şeklinde not edildi.

2.2.3. Renk değişim görsel analizi

Isıl işlem sonrası 250 °C sıcaklıktaki farklı bekletme sürelerinin de etkisiyle ham kenevir iplik görüntüsünde renk değişimleri ortaya çıkması muhtemeldir. Başlangıçta beyaz renk olan işlem görmemiş kenevir ipliklerinin ön kimyasal işlem ve ardından uygulanan ısıtma işlemi neticesinde kömürleşme veriminin de artması ile siyah renklerine dönmesi beklenmektedir. Elde edilen bu renk değişimleri gözlemsel olarak paylaşılmıştır.

2.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri

DSC çalışması altyapıdaki mevcut Shimadzu markasından destek alınarak analiz edildi. Her numune toz formunda yaklaşık 5-6 mg ağırlığa sahip olacak şekilde ayarlandı. İşlem ısıtma hızı 10 °C/dakikaya ayarlandı ve son hedef sıcaklık 450 °C'ye ayarlandı. Isıtma akışı kalibrasyon işlemleri için indiyum (mp 156,4 °C ve ΔH=28,44 J/g) tercih

edildi. Sıcaklığı kalibre etmek için çinko ve indiyum (mp 419,51 °C) standardizasyonu tercih edildi. Analiz sırasında, azot akış hızı tüm numuneler için 50 mL/dakikaya ayarlandı.

2.2.5. Termogravimetrik (TGA) analizler

TGA çalışması SII 7200 TG/DTA cihazı üzerinde çalışıldı. Her numune toz halinde yaklaşık 5-6 mg ağırlığa sahip olacak şekilde ayarlandı. İşlem ısıtma hızı 10 °C/dakikaya ayarlandı ve son hedef sıcaklık 700 °C'ye ayarlandı. Ağırlık standardizasyonunun kalibrasyonu için, oda sıcaklığı ayarında 20 mg standart gerçekleştirildi. Analiz sırasında, azot akış hızı tüm numuneler için 200 mL/dakikaya ayarlandı. TGA'dan elde edilen veriler, ham ve termal olarak oksitlenmiş numuneler için artan sıcaklıkla ağırlık kaybını, kömürleşme verimliliğini ve karbonizasyon verimini hesaplamak için incelendi.

2.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizleri

Geçirgenlik modunu kullanarak kızılötesi ölçümler için bir Shimadzu® Spectrum FT-IR spektrometresi kullanıldı. Tarama aralığı 3600 ila 500 cm⁻¹ arası kullanıldı. Dalga sayısı çözünürlüğü 2 cm⁻¹ ayarlandı. Tüm spektrumlar Origin pro 2024 yazılımının desteğiyle yeniden çizilerek yorumlandı.

2.2.7. X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri

Bruker® AXS-D8-Advance difraktometresi kullanılarak Nikel-Cu K α radyasyonu ($\lambda = 0,154057$ nm), 40 kV voltaj ve 40 mA akım değerleri kullanılarak XRD çalışması gerçekleştirildi. X-ışını kırınımı ölçümleri, 2 θ açısı 5° ile 40° arasında gözlemlenerek yapıldı. Görünür bölgedeki X-ışını kristallliği, çözümlenmiş pik alanları altındaki integral yoğunluğunun, temel grafik altındaki tüm grafiksel saçılımın integral yoğunluk değerine bölünmesiyle hesaplanabilir. Bu ifade aşağıdaki paylaşılan Denklem (1) yardımıyla daha iyi ifade edilebilir [3, 7]:

$$X_C = \frac{\int_0^\infty I_{cr}(2\theta)d(2\theta)}{\int_0^\infty I_{tot}(2\theta)d(2\theta)} \quad (1)$$

2.2.8. İplik kopma mukavemet testi

Ham ve ısıtma işlem görmüş kenevir iplik numunelerinin kopma dayanım özellikleri oda sıcaklığında bir Shimadzu çekme test cihazı kullanılarak elde edildi. Isıtma işlemde stabilizasyona uğramış numunelerin mukavemet testi 25 mm'lik bir ölçüm uzunluğu ve 1 mm/dakika çekme hızı kullanılarak gerçekleştirildi. Kopma mukavemeti özellikleri N/Tex cinsinden elde edildi. Kopma modülü kopma eğrisinin başlangıç eğiminden elde edildi. Kopma anındaki uzama ve çekme mukavemeti kopma pozisyonunda belirlendi. Bildirilen ortalama 15 testin ortalamaları olarak paylaşılmıştır.

2.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Ham ve ısıtma işlem görmüş kenevir iplik numunelerinin morfolojisi ve yüzey yapısı incelenmiştir. Bu çalışma için öncelikle iplik numunelerine Cressington 108auto altın kaplama cihazı kullanılarak altın film kaplama uygulanmış

ve ardından yüzey ZEISS marka EVO/LS10 model SEM cihazı kullanılarak görüntülenmiştir. Ham ve ısıt işlem görmüş kenevir iplikler için x10000 büyütme oranlarında yüzey ve kesit şekil görüntüleri incelenmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fiziksel Karakterizasyon

FA-BA ile kimyasal işlem gören numunelerin 250 °C stabilizasyon sıcaklıklarında 6 farklı bekletme sürelerinde gerçekleştirilen proses sonrası Tex cinsinden iplik numara değerlerindeki değişim Tablo 2’de paylaşılmıştır. Isıl işlem bekletme sürelerinin artmasına bağlı olarak iplik numaralarında meydana gelen bir azalış açıkça görülmektedir. Özellikle 30 dk bekletme süresindeki azalış ham numuneye göre karşılaştırıldığında yaklaşık %35 iken bu oran 180 dk bekletme süresinde %43 olarak hesaplanmıştır. Termal stabilizasyon bekletme süre değerinin artması ile oluşan bu azalış, gerçekleşen reaksiyonlara bağlı olarak meydana gelen CO, CO₂ ve su buharı gibi uçucu gazların yapıdan ayrılmasından kaynaklı dehidratasyon reaksiyonundan olduğu söylenilebilir [3,27].

İplik numarasına bağlı olarak gerçekleşen oksidasyon verimi de ayrıca hesaplanmış ve tabloda paylaşılmıştır. Isıl işlem bekletme sürelerinin artmasına bağlı olarak oksidasyon verim yüzdesinin de azaldığı görülmektedir [28].

Tablo 2. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin fiziksel özellikleri

Stabilizasyon süresi (Dakika)	Renk Değişimi	Çakmak ile yakma	İplik Numarası (Tex)	İplik numara kaybı (Tex)	Stabilizasyon verimi (%)
Ham	Beyaz	Alevlendi	66.0	0.0	0.0
30	Siyah	Alevlenmedi	42.8	23.2	35
60	Siyah	Alevlenmedi	42.0	24.0	36
90	Siyah	Alevlenmedi	41.3	24.7	37
120	Siyah	Alevlenmedi	40.8	25.2	38
150	Siyah	Alevlenmedi	38.5	27.5	42
180	Siyah	Alevlenmedi	37.7	28.3	43

Ağırlıkça %10,7 FA-BA yüklenmiş kenevir iplikleri, farklı bekletme sürelerinde 250 °C termal stabilizasyon işlemine alınarak bekletme sürelerinin fiziksel olarak değişimi de bu bölümde analiz edilmiştir. Isıl işlem görmemiş kenevir iplik numunesinin rengi beyaz iken 250 °C sıcaklıktaki tüm numunelerde karbon siyah görünümünde bir renk değişimi olduğu açıkça görülmektedir. Ancak bekletme süreleri arasında önemli bir renk değişimi olmadığı da belirgindir (Şekil 4). Gözlemlenen bu renk değişimi, termal stabilizasyonun doğrudan kanıtı olarak görülebilir. Bu aynı zamanda oksidasyon ve dehidratasyon prosesi sonucunda yoğun çapraz bağlı ve aromatzize gruplara sahip numunelerin elde edilmesiyle de belirlenir [3, 7].

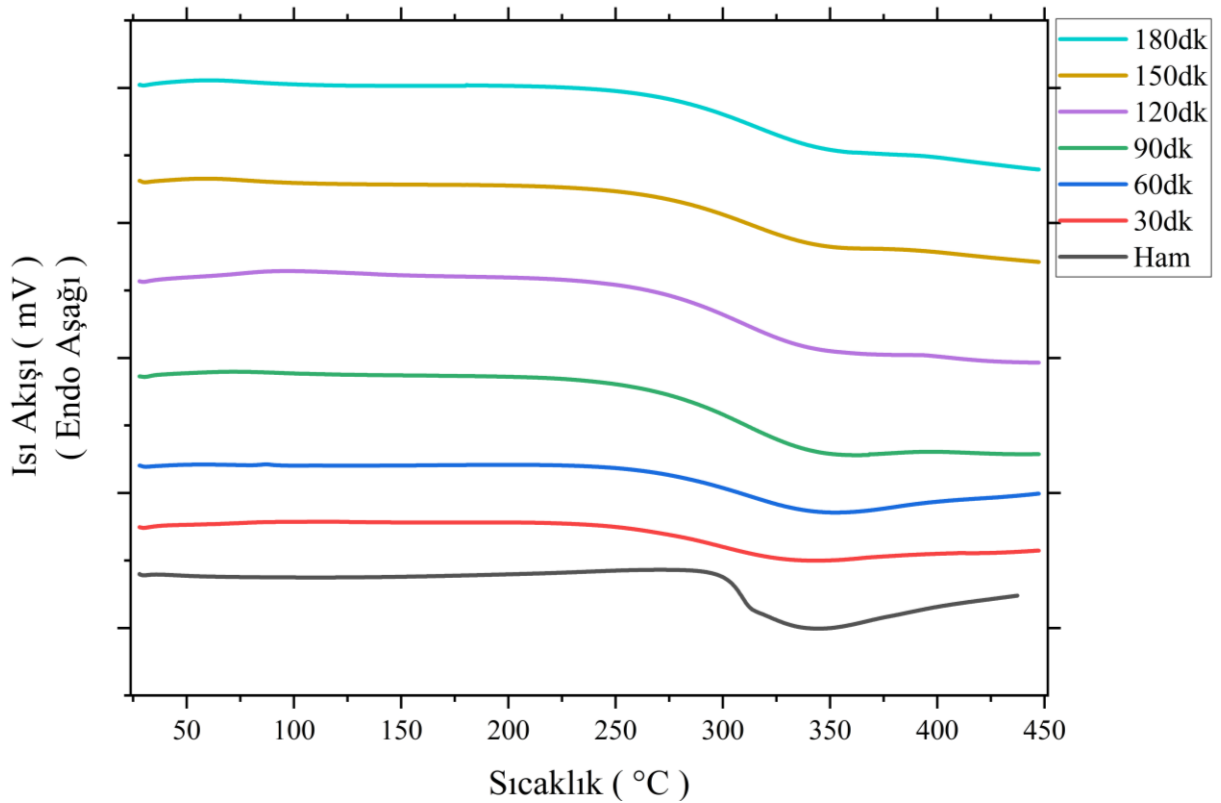
Ham ve ısıt işlem görmüş kenevir lifleri geleneksel olarak çakmak yardımı ile önden yanma testlerine tabi tutuldu. FA-BA ile ön işleme tabi tutulan numuneler alevlenmediği görülürken ham kenevir lifi alevlenerek yandığı tespit edildi (Tablo 2). Bu durum numunelerin oksijen ortamında yapılan ısıt işlemi ile termal olarak stabilize edildiğini, erimediğini ve aktivasyon veya karbonizasyon adımları için uygun olduğunu gösterdi [23].



Şekil 4. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin renk değişimi

3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

DSC analizi, polimerik malzemelerdeki termal özellikleri karakterize etmek için kullanılan temel bir analiz yöntemidir. Deneysel örneklerden elde edilen DSC termogramları, örneklerin termal analizlerinin yorumlanmasında önemli bir rol oynamakta ve moleküler düzeyde yapısal dönüşümlere ilişkin değerli çıkarımlar sağlamaktadır. Bu çalışmada, DSC analizleri, Şekil 5'te sunulan ham ve ısıtılma işlem görmüş kenevir liflerinin termal davranışlarını araştırılması için yorumlanmıştır.



Şekil 5. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin DSC termogramları

Ham kenevir lifinin DSC termogramı 320 °C'den başlayıp 400 °C'ye kadar devam eden 344 °C pik sıcaklığı ile yaygın bir pik görülmektedir. 250 °C'de 30-180 dk bekletme süreleri arasında stabilizasyona uğramış FA-BA ile kimyasal işlem görmüş kenevir liflerinin DSC termogramlarındaki bu pik, bekletme süresinin artmasına bağlı olarak azalarak ortadan kaybolmaktadır. Bu pikin ortadan kaybolması, bozunma işlemi boyunca gerçekleşen selüloz zincirlerinin çapraz bağların oluşumu sırasında görülen reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu pik, özellikle 180 dk numunede ciddi oranda gözden kaybolmaktadır. Bu aşamada tüm selüloz yapısı oldukça yüksek oranda aromatik ve çapraz bağlı yapıya dönüşürken termal olarak stabilize edilmiş numunelerin varlığını ortaya koymaktadır. DSC termogramlarından elde edilen bu durum, FA-BA emdirilmiş kenevir liflerinin modifikasyonunun ve ardından gerçekleştirilen ısı işlemi önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Selüloz yapısındaki kenevir lifinin FA-BA kimyasal modifikasyonu, ham numune termogramlarında 340 °C olan endotermik tepe noktasının 250 °C'de ısı işlemdeki bekletme süresinin artması ile bir kayma ortaya çıkardığını da göstermiştir. Meydana gelen bu kayma, X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen yorumlarla desteklenerek özellikle selüloz yapısındaki kristaliniteye azalmadan kaynaklanabileceği ifade edilmektedir [3].

Isıl işlem sıcaklıklarındaki artışla birlikte bu pik noktası altında kalan alan da giderek azalmıştır. Bu alanın azalması ve sonunda ortadan kaybolması, FA-BA ile 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 [7].

3.3. Termogravimetrik (TGA) Analizler

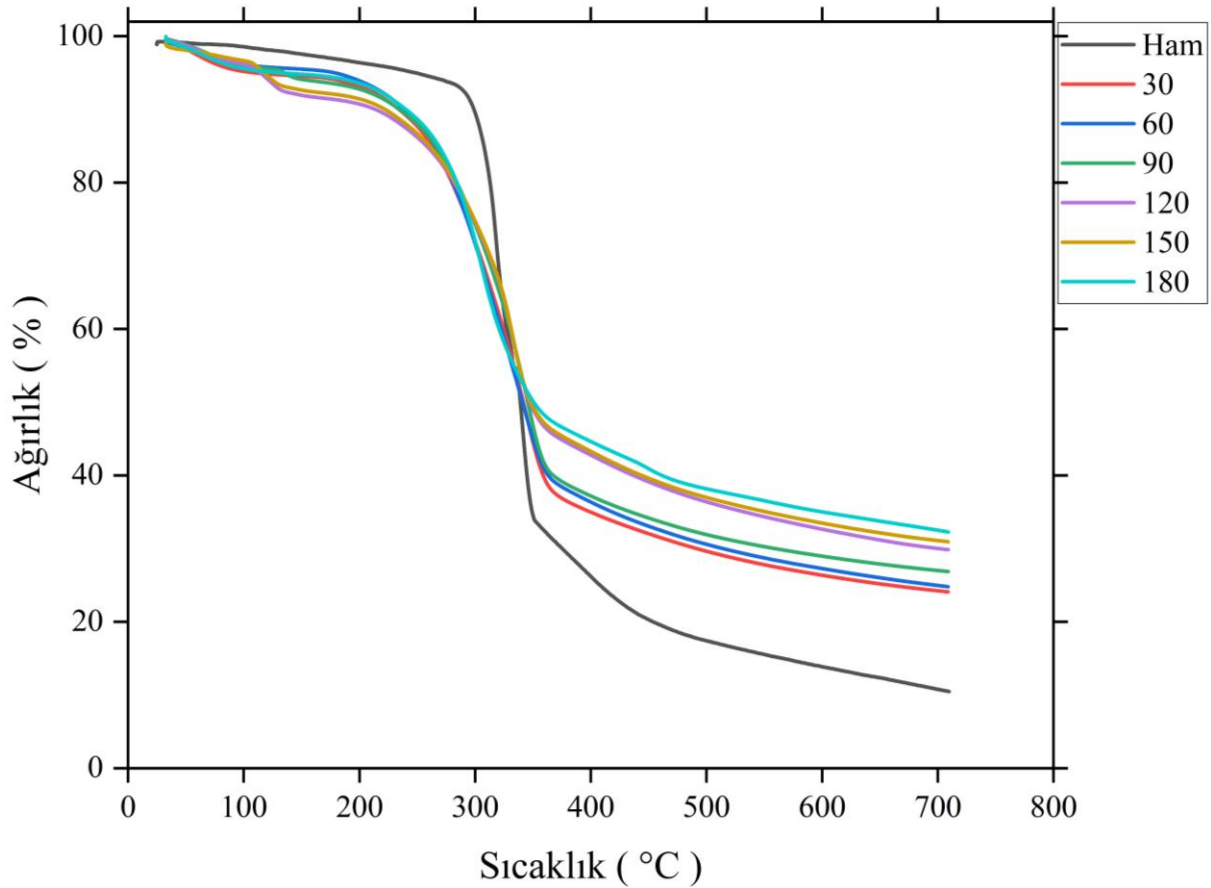
Isıl işlem sırasında çeşitli organik yan ürünler moleküler yapıdan çıkarıldığında, stabilize kenevir liflerinde ağırlık kaybının gözlemlenmesi muhtemeldir. Bu çalışmada TGA grafiklerinden elde edilen bulguların analizi özellikle oksijen ortamında gerçekleştirilen ısı işlem stabilizasyonunun yorumlanmasında etkili bir faktör olan karbon veriminin hesaplanmasını amaçlamaktadır. Şekil 6'de, ham ve FA-BA emdirildikten sonra ısı işlem görmüş farklı bekletme süresi boyunca kenevir liflerinin TGA çalışmasından elde edilen grafikler gösterilmektedir.

Tablo 3. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin TGA analizi sonuçları

Stabilizasyon Süresi (Dakika)	Yarılma Sıcaklığı (°C)	Kalıntı (%)
Ham	328	11
30	334	24
60	336	25
90	337	27
120	341	31
150	343	32
180	348	34

Şekil 6'de verilen TGA analizi sonuçları incelendiğinde, ham kenevir numunesine göre modifiye numunelerin bozunma başlangıç sıcaklıkları arasında çok büyük bir fark olmamakla birlikte genel olarak artan bekletme sürelerinin termal bozunma başlangıç sıcaklığını kısmen artırdığı gözlenmiştir. Tablo 3 incelendiğinde ise yarılma sıcaklığındaki değerlerde artan bekletme sürelerinin numunelerin daha yüksek sıcaklık değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum bekletme süresinin termal dayanımı arttırdığını göstermekte olup literatür ile de uyumludur [9]. Stabilize kenevir numunelerinin, ham kenevir numunesine kıyasla daha geniş bir sıcaklık aralığında ağırlık kaybettiği görülmektedir. Genel olarak, daha dar sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık

kayıpları daha düşük karbon verimi ile sonuçlanırken, daha geniş sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık kayıpları daha yüksek karbon verimi ile sonuçlanmaktadır. Stabilize edilmemiş kenevir numunesi yaklaşık 80-100 °C yüzey su ağırlığını kaybettikten sonra 285 °C'ye kadar stabil kalmakta ve ağırlık kaybı gözlenmemektedir. Daha sonra 310 °C'ye kadar daha yavaş bir bozunma hızı meydana gelmekte, ardından 310 ile 450 °C arasında daha hızlı bir bozunma gerçekleşmektedir. Son olarak, ham kenevir numunesi için 700 °C'de karbon verimi yaklaşık %11 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin TGA termogramları

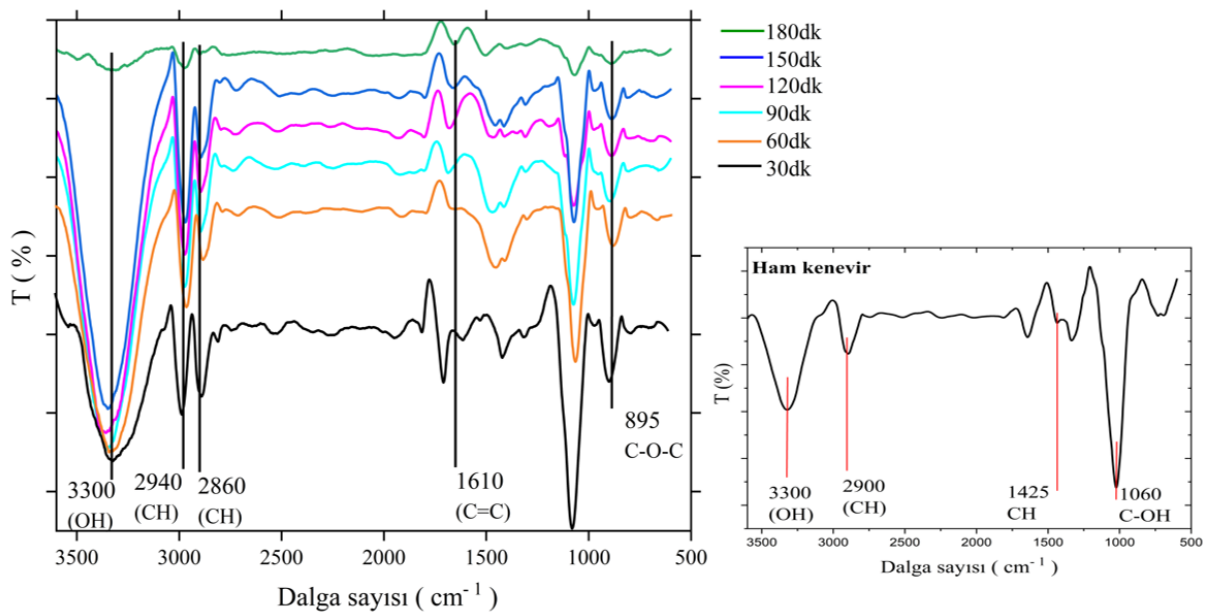
Genellikle 200-600 °C ve üzeri sıcaklıklarda uygulanan ısı işlem sırasında, orijinal polimer yapısından karbon olmayan elementler uzaklaştırılır. Hidrojenin su buharı olarak salınmasını içeren dehidrojenasyon reaksiyonu aynı zamanda başta nitrojen gazı, oksijen gazı, karbon monoksit, hidrojen siyanür ve karbon dioksit olmak üzere diğer ürünlerin moleküler yapıdan uzaklaştırılmasını da içerir. Elde edilen grafikler incelendiğinde 60-100 °C civarında meydana gelen ağırlık düşüşlerinin yüzey suyu adı verilen buharlaşmayı temsil ettiği görüldü [29]. Ham kenevirin TGA termogramı, 280 ila 500 °C arasındaki sıcaklıklarda önemli derecede ağırlık kaybı gösterdi. Azot ortamında yapılan bu teste önemli ayrışma reaksiyonunun bu sıcaklık aralıklarında gerçekleştiği, en yüksek ağırlık kaybının ise 354 °C'de gerçekleştiği görülmektedir. Herhangi bir işlem yapılmadığında ham kenevir lifi, 700 °C sıcaklıkta yaklaşık %11'lik bir kömürleşme verimi ortaya koymaktadır. Buna karşılık, FA-BA emdirilmiş ve ısı işlem görmüş kenevir liflerinin termogramları, oksidasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte ağırlık kaybında bir azalma olduğunu göstermiştir. Bu durum, kenevirin yapısında bulunan selüloz-hemiselüloz ve ligninin zincirler arası çapraz bağlanma ve aromatisasyon reaksiyonları nedeniyle kömürleşme veriminin arttığını ortaya çıkarmıştır.

Ham kenevir 700 °C'deki kömürleşme verimi %11 iken, 180dk numunede bu oran %34'ye yükselmiştir. Bu, FA-BA sinerjik etkisinden kaynaklı etkili bir katalizör olarak ayrışmayı kontrol ederek katran oluşumunu engellediğini ve kömürleşme verimliliğini artırdığını göstermektedir.

3.4. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FT-IR) Analizleri

FA-BA emdirilmiş kenevir liflerinin farklı bekletme sürelerindeki ısıtma sonrası termal stabilizasyon reaksiyonları sırasında meydana gelen yapısal form değişikliklerini araştırmak ve yorumlamak için 3600 ile 500 cm^{-1} dalga sayıları arasında FT-IR analizinden yararlanılmıştır (Şekil 7).

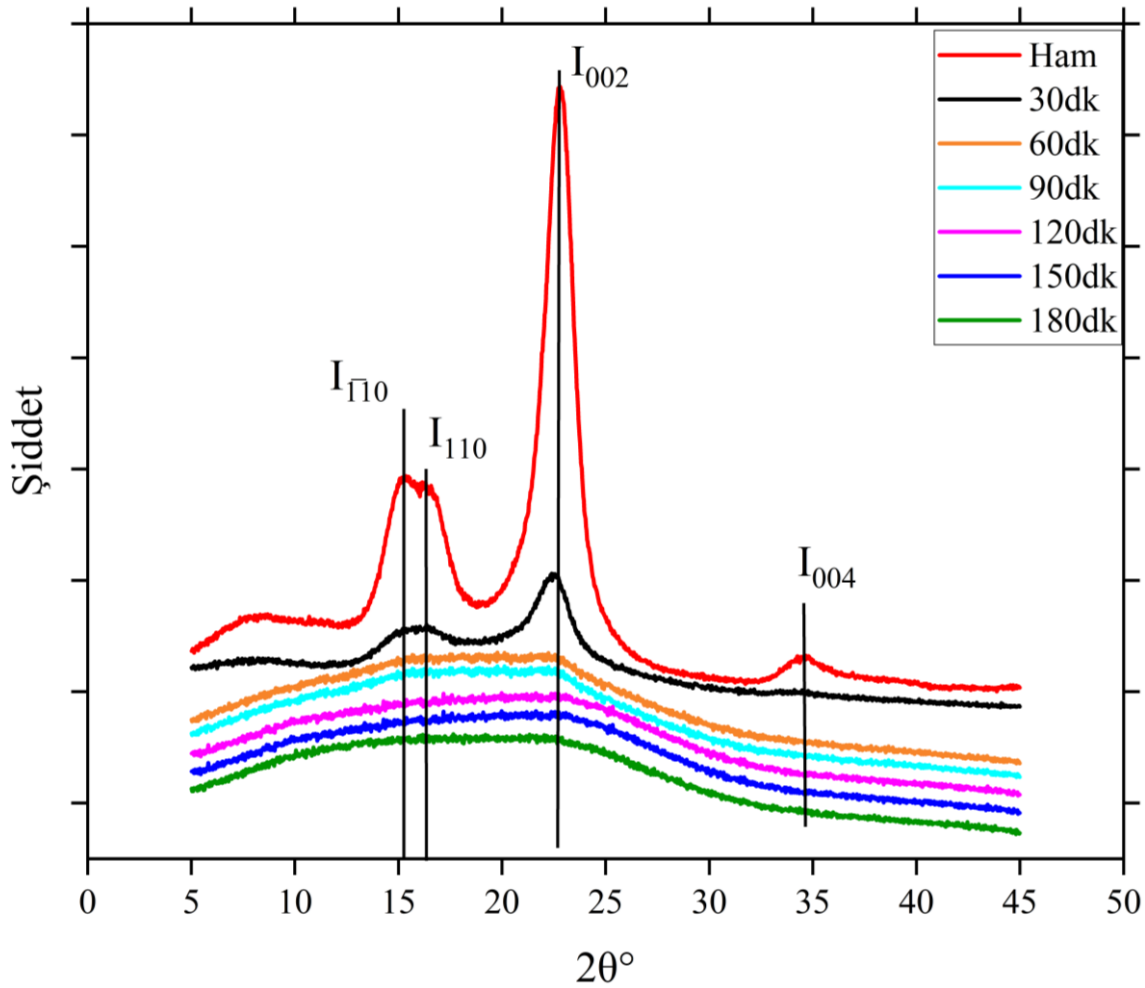
FT-IR analizinden elde edilen sonuçlar, bor fosfat içeren borat ve fosfat (BO_4 ve PO_4) gruplarının oluşumunun çapraz bağlanma ve dehidrasyon reaksiyonlarını artırdığı söylenebilir. 3600 ila 3100 cm^{-1} arasındaki band aralığının, kenevir lifine ait selüloz yapısındaki moleküller arası ve molekül içi H-bağlı OH bantlarından kaynaklandığı bilinmektedir [30]. Metil (-CH) grupları 2850-3000 cm^{-1} arasındaki bölgede görülebilmektedir. Isıl işlem görmüş ve ham kenevir liflerinin 1425, 1377, 1332, 1317, 1247, 1227, 1110 ve 910 cm^{-1} 'deki piklerinin selüloz II kafes tipine ve kristalliliğine ait olduğunu söyleyebiliriz [31]. Isıl işlem süresi arttıkça 3000 ile 2780 cm^{-1} arasındaki bölgedeki metil (-CH) piklerinin yoğunluğu giderek zayıfladığı ancak tamamen kaybolmadığı görülmektedir. Bu durum kenevir yapısında selüloz molekül zincirindeki moleküller arası hidrojen bağı yapılarının bozulduğunu göstermektedir. Termal stabilizasyondaki ısıtma süresinin artmasıyla amorf fazın artması, stabilizasyon sırasında moleküller arası hidrojen bağlarının yanı sıra kristalliliğin kademeli olarak azalmasından kaynaklanmaktadır [30]. 1703 cm^{-1} 'deki karbonil (C=O) gerilme titreşimine ait olan şiddetin, termal stabilizasyon bekletme süresinin artması ile birlikte yeni bir bandın ortaya çıkmasına zemin hazırladığı görülmüyor. Özellikle C=C çift bağı yapısına ait 1610 cm^{-1} 'deki piklerin şiddeti de açıkça görülmektedir. Bu pik şiddeti 250°C'de stabilize edilen numunelerde C=C gerilmesinin ortaya çıkarırken stabilizasyon bekletme süresinin artması ile birlikte daha da belirgin olmaya başladığı görülmektedir. Bu pik yapısı, termal stabilizasyona uğramış kenevir lifinin yapısındaki selülozun yerine aromatikleşmenin meydana geldiğini doğrulamaktadır.



Şekil 7. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin FT-IR grafikleri

3.5. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı tekniği, FA-BA ile modifikasyonu sonrasında termal olarak stabilize edilen kenevir liflerinin kristal yapısındaki değişiklikleri izlemek için kullanıldı. Kenevir lifleri doğal işlenmemiş bir malzeme olarak genel olarak selülozik esaslı lif grubunda yer alır ve kristal formuna selüloz II adı verilir [32]. Kenevir liflerinin kristallliği diğer yaygın lignoselülozik liflerden %15-20 daha yüksektir. Ham ve ısıtılmış kenevir liflerinin termal stabilizasyon bekletme sürelerine bağlı olarak ekvatorial X-ışını kırınım grafikleri Şekil 8'da paylaşılmaktadır.



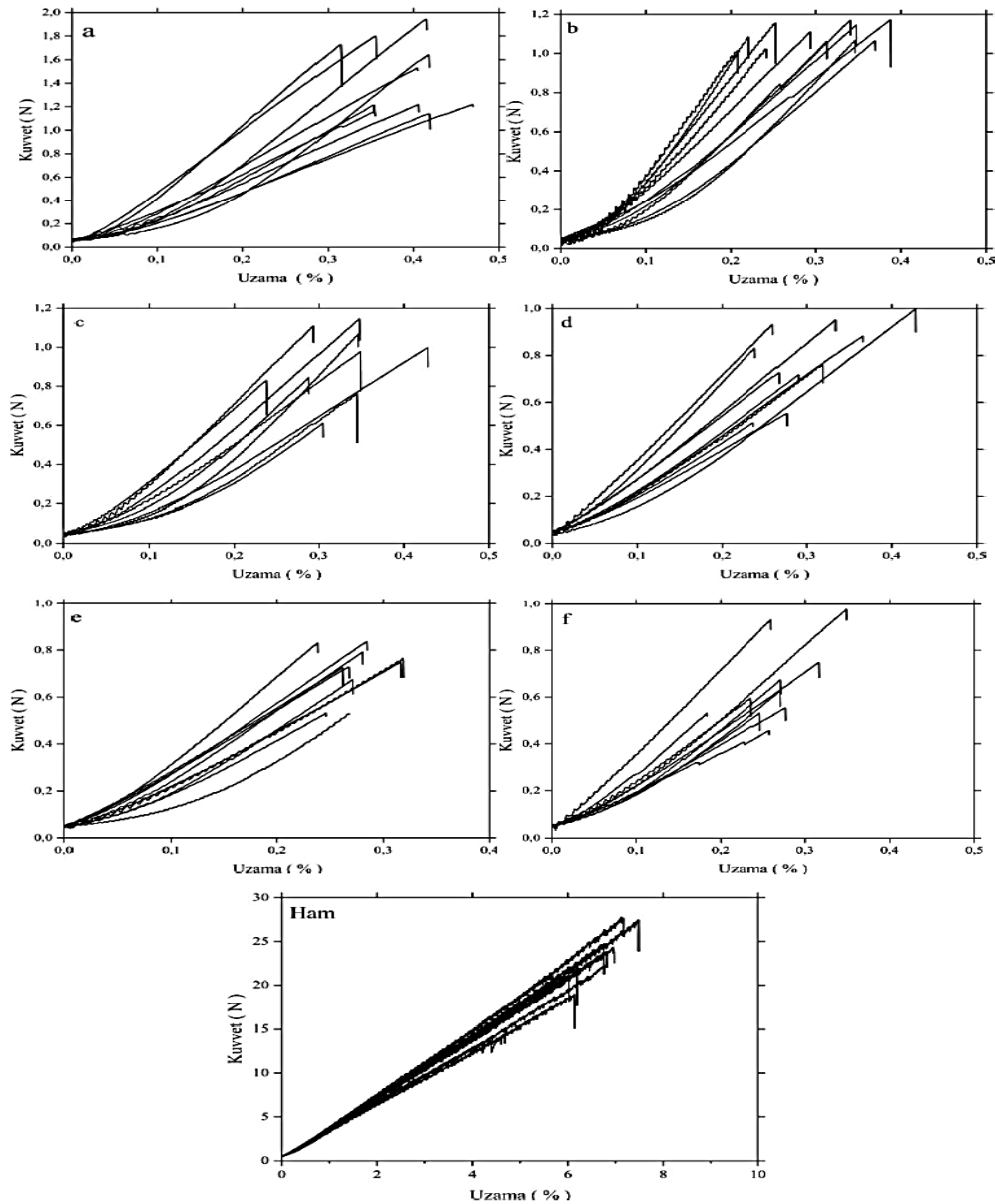
Şekil 8. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin XRD grafikleri

Grafiğin niteliksel değerlendirmesinde kristal yansıma sergileyen ve baskın özellik olarak tanımlanan dört iyi pik görülmektedir. Görünür kristallik derecesinin hesaplanmasında X-ışını kırınım grafiklerinde kullanılan curve fitting yöntemi de kullanıldı. Kenevir lifi için tanımlanan ($\bar{1}10$), (110), (020) ve (004) kristal düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri sırasıyla $15,2^\circ$, $16,6^\circ$, $22,8^\circ$ ve $34,7^\circ$ 2θ açılarında tespit edildi. Bu kırınım pikleri, selüloz II'nin tipik kristalografik desenine ait olduğunu bilinmektedir. [33,34]. (002) ve (110) pikleri arasındaki minimum yoğunluk (I_{am}) $2\theta = 18,8^\circ$ olarak ölçülmüştür. Kenevir liflerinin Denklem (1) kullanılarak X-ışını kristallik değeri %55,9 olarak hesaplanmıştır. Şekil 8'te paylaşılan ekvatorial XRD grafiklerinin gözlemsel olarak değerlendirmesinde, termal stabilizasyon bekletme sıcaklığının artmasıyla birlikte selüloz kristal yapısının giderek azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum, termal stabilizasyon sıcaklığı arttıkça tipik bir dekrizalizasyon yani amorfizasyon sürecinin olduğunu göstermektedir. 180 dakikalık numunede yapılan termal stabilizasyon işlemi

sonrasında kristal fazın %55,9'den %4'e düştüğü, amorf kısmın ise %44,1'ten %96'a çıktığı hesaplandı. Bu sonuçlar, FA-BA emdirme işleminin ardından termal stabilizasyonun bekletme süresinin artması ile kristal yapının kaybolmasına neden olduğunu ortaya çıkardı [4].

3.6. İplik Mukavemet Çalışmaları

Ham ve FA-BA ile kimyasal işlem görmüş kenevir liflerinin artan termal stabilizasyon bekletme sürelerinde elde edilen numunelere iplik mukavemet testleri uygulanmıştır. Uygulanan testlerde, çekme kuvveti (N), kopma uzaması (%) ve elastik modül (N/tex) değerleri ölçülmüştür. Termal stabilizasyon bekletme sürelerinin artmasıyla birlikte numunelerdeki çekme kuvveti düşerken, 180 dakika numunede 0,58 N ölçülmüştür (Tablo 4, Şekil 9). Aynı şekilde kopma uzama ve elastik modül değerlerinde azalışlar devam etmiştir. Meydana gelen bu azalışlar termal stabilizasyon prosesindeki ısı işlem bekletme sürelerinin artması ile amorflaşmanın devam ettiğini ortaya koymaktadır [3, 7].



Şekil 9. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin kuvvet-uzama grafikleri; 30 dk; (a), 60 dk; (b), 90 dk; (c), 120 dk; (d), 150 dk; (e), 180 dk; (f).

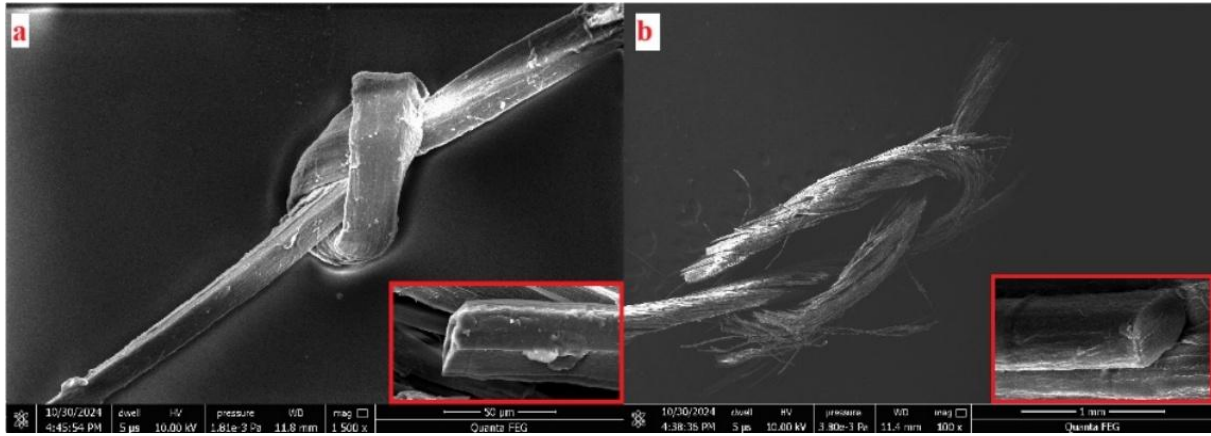
Tablo 4. Ham kenevir ve FA-BA emdirilmiş stabilizasyon numunelerinin mekanik özellikleri

Stabilizasyon Bekletme Süreleri (Dakika)	Çekme Mukavemeti (N)	Kopma Uzama (%)	Elastik Modül (N/tex)
Ham	20.86±1.1	5,97±0.61	0.313±0.091
30 dk	1.39±0.21	0.39±0.09	0.032±0.01
60 dk	1.05±0.14	0.35±0.09	0.025±0.01
90 dk	0.93±0.11	0.34±0.04	0.022±0.02
120 dk	0.81±0.17	0.33±0.07	0.019±0.02
150 dk	0.65±0.15	0.28±0.03	0.016±0.02
180 dk	0.58±0.14	0.26±0.02	0.015±0.01

Termal stabilizasyon bekletme sürelerinin artmasıyla birlikte numunelerde kristal yapı kaybı ve amorf yapı oluşumunun artması nedeniyle selüloz yapısı giderek bozulmaktadır. 250 °C'de stabilizasyon sıcaklığında bekletme süresinin artması, selüloz halkalarının oluşturduğu polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının (veya köprülerinin) kopmasına neden olur. Selüloz zincirleri arasında kaybolan hidrojen köprüleri mukavemet kaybına neden olur [3, 7].

3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Ham ve 250 °C'de farklı bekletme sürelerinde FA-BA ile işlem görmüş numunelerin morfolojik yapısı arasındaki farkları gözlemlemek için SEM analiz yöntemi kullanıldı. Ham kenevir lifinin (a) ve FA-BA ile modifiye edilmiş 180 dk stabilizasyon numunelerinin (b) düğüm ve yüzey SEM görüntüleri Şekil 10'da gösterilmektedir. Her iki örneğin kesit görüntüleri kırmızı çerçeve içerisinde paylaşılmaktadır.

**Şekil 10.** Ham kenevir (a) ve 180dk'lık stabilizasyon numunesine (b) ait SEM görüntüleri

Paylaşılan SEM(a) görüntülerden de anlaşıldığı gibi işlem görmemiş ham kenevir düğüm görüntüsünde pile yapısına benzer kıvrımlar görülmektedir. Bununla birlikte sahip olduğu elastiklik yapı sorunsuz bir düğüm kıvrımı oluşturmaktadır. Bu düğüm yapabilme kabiliyetini gösterirken içi boşluklu yapısı ile birlikte lif yapısını koruduğu anlaşılmaktadır. Buna karşılık SEM(b) 250 °C'de 180 dk bekletme süresinde işlem görmüş stabilizasyon numunesinde yüzey kıvrımların ortadan kalktığı bununla birlikte daha rijit bir görüntüye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu numune çalışmasında düğüm işlemi tam olarak yapılamazken yer yer kırık görüntülerinin yer alması elastikiyet yapısından uzak olduğu anlaşılmaktadır [7]. Bununla birlikte kesit görüntüsüne bakıldığında ise içi boşluklu yapının ortadan kalktığı anlaşılmaktadır. Ancak FA-BA kimyasal emdirme ile birlikte yapılan ısıtma işlemi neticesinde lif formunu koruması da önemli bir ayrıntı olarak not edilmiştir [35].

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kenevir liflerinin FA-BA ile kimyasal modifikasyonu sonrası termal stabilizasyon bekletme süreçlerinin etkisi incelenmiş ve fiziksel, yapısal ve morfolojik olarak değişiklikler detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Kimyasal modifikasyon, liflerin termal stabilizasyon performansını artırarak karbonizasyon gibi ileri süreçlere hazırlanmasını sağlamıştır. 250 °C sıcaklıktaki termal stabilizasyon sırasında farklı bekletme sürelerinde (30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk, 150 dk ve 180 dk) gözlemlenen reaksiyonlar ve yapısal değişiklikleri, liflerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine önemli katkılar sağladığı anlaşılmıştır.

Termal stabilizasyon bekletme süresinin artması ile iplik numarasında Tex cinsinden azalmalar olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte 250 °C sıcaklıktaki tüm bekletme sürelerinde numunelerin çakmak ile yakma testinde alevlenmediği analiz edilmiştir. Buna ek olarak renk değişimi ham numuneye göre bariz karbon siyahına sahip renk değişimi gözlenmiştir. FT-IR analizleri, FA-BA emdirmenin kenevir yapısındaki selülozun hidroksil gruplarına bağlanarak dehidrasyon reaksiyonlarını hızlandırdığını ve aromatik yapıların oluşumunu desteklediğini göstermiştir. XRD sonuçları, selüloz-II kristal yapısının artan stabilizasyon bekletme sürelerinde amorf faza dönüştüğünü, özellikle 180 dk numunede büyük oranda kaybolarak %96 amorf bir yapıya ulaştığı hesaplanmıştır. TGA analizleri, özellikle FA-BA emdirmenin kenevir liflerine termal bozunmayı düzenlediğini ve kömürleşme verimini artırdığı sonucunu göstermiştir. Ham kenevir 700 °C'deki kömürleşme verimi %11 iken, 180 dk numunede bu oran %34'ye yükselmiştir. Bu, FA-BA sinerjik etkisinden kaynaklı etkili bir katalizör olarak ayrışmayı kontrol ederek katran oluşumunu engellediğini ve kömürleşme verimliliğini artırdığını göstermektedir. Çalışmanın bulguları, kenevir lifine FA-BA emdirmenin liflerin 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, çevre dostu ve ekonomik özellikleriyle sürdürülebilir aktif karbon üretimi için FA-BA ile kimyasal işlem gören kenevir lifleri, potansiyel bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Bu çalışma, kenevir 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.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 223M375 numaralı proje ile desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca bu çalışma, 9. Uluslararası Hasankeyf Bilimsel Araştırmalar ve İnovasyon Kongresi'nde kısmen sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Mohanty AK et al (2005) Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor&Francis Group, LLC.
2. Dizbay-Onat M, Vaidya UK, Balanay JAG, Lungu CT (2018) Preparation and characterization of flax, hemp and sisal fiber-derived mesoporous activated carbon adsorbents. Adsorption Science & Technology 36(1-2):441-457. <https://doi.org/10.1177/0263617417700635>

3. Gül A (2025) Fosforik asit emdirilmiş viskoz rayon liflerinin karbonizasyon öncesi termal stabilizasyon aşamasında meydana gelen yapısal dönüşümlerin incelenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi 40(2):749-760. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1357056>
4. Karacan I, Gül A (2014) Carbonization behavior of oxidized viscose rayon fibers in the presence of boric acid-phosphoric acid impregnation. Journal of Materials Science 49:7462-7475. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8451-5>
5. Karacan İ, Soy T (2013) Investigation of structural transformations taking place during oxidative stabilization of viscose rayon precursor fibers prior to carbonization and activation. Journal of Molecular Structure 1041:29-38. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.02.040>
6. Fu R, L Liu, W Huang, P Sun (2003) Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid. Journal of Applied Polymer Science 87(14):2253-61. <https://doi.org/10.1002/app.11607>
7. Gül A (2025) Study on Structural Changes During the Thermal Stabilization Stage of Hemp Fibers Impregnated with Phosphoric Acid Before Carbonization and Activation. Fibers Polym 26(2):91-112. <https://doi.org/10.1007/s12221-024-00835-7>
8. Rosas JM, J Bedia, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero (2009) HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. Fuel 88(1):19-26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.004>
9. Rahman MM, Karacan I (2022) Structural and thermal characterization of chemically pretreated and thermally oxidized bamboo fiber in activated carbon fiber manufacturing. Journal of Natural Fibers 19(16):15085-15099. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2070324>
10. Williams PT, AR Reed (2004) 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):971-86. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.007>
11. Dumanlı AG, Windle AH (2012) Carbon fibres from cellulosic precursors: a review. Journal of Materials Science 47:4236-4250. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6081-8>
12. 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>
13. Huang JM, Wang IJ, Wang CH (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>
14. 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](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00426-8)
15. Kandola BK, Horrocks AR, Price D, Coleman GV (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>
16. El Gamal M, Mousa HA, El-Naas MH, Zacharia R, Judd S (2018) Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. Separation and Purification Technology 197:345-359. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>
17. Jiménez V, Sánchez P, Romero A (2017) Materials for activated carbon fiber synthesis. In Activated carbon fiber and textiles (pp. 21-38). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00002-X>
18. Zhao Y, Fang F, Xiao HM, Feng QP, Xiong LY, Fu SY (2015) Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage. Chemical Engineering Journal 270:528-534. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.054>
19. Suzuki M (1994) Activated carbon fiber: fundamentals and applications. Carbon 32(4):577-586. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90075-2)
20. Wang H, Xu Z, Kohandehghan A, Li Z, Cui K, Tan X, Mitlin D (2013) Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy. ACS nano 7(6):5131-5141. <https://doi.org/10.1021/nn400731g>
21. Sen T, Reddy HNJ (2011) Various industrial applications of hemp, kinaif, flax and ramie natural fibres. International Journal of Innovation, Management and Technology 2(3):192.
22. Stelea L, Filip I, Lisa G, Ichim M, Droboță M, Sava C, Mureșan A (2022) Characterisation of hemp fibres reinforced composites using thermoplastic polymers as matrices. Polymers 14(3):481. <https://doi.org/10.3390/polym14030481>
23. Karacan I, Soy T (2013) Structure and properties of oxidatively stabilized viscose rayon fibers impregnated with boric acid and phosphoric acid prior to carbonization and activation steps. J Mater Sci 48:2009-2021. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6970-5>
24. Dogan M, Dogan SD, Savas LA, Ozcelik G, Tayfun U (2021) Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. Compos. Part B Eng 222:109088. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109088>

25. Chen Y, Duan H, Ji S, Ma H (2021) Novel phosphorus/nitrogen/boron-containing carboxylic acid as co-curing agent for fire safety of epoxy resin with enhanced mechanical properties. *J Hazard Mater* 402:123769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123769>
26. Yang S, Zhang Q, Hu Y (2016) Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in flame-retardant epoxy resin. *Polym Degrad Stab* 133:358–366. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.023>
27. Tunçel KŞ (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>
28. Shindo A, Nakanishi Y, Soma I (1969) Carbon fibers from cellulose fibers. *Appl. Polym. Symp.* 9:271–284
29. Karacan I, Soy T (2013) Enhancement of oxidative stabilization of viscose rayon fibers impregnated with ammonium sulfate prior to carbonization and activation steps. *Journal of applied polymer science*, 128(2): 1239-1249. <https://doi.org/10.1002/app.38496>
30. Oh SY, Yoo D I, Shin Y, Kim HC, Kim HY, Chung YS, Youk JH (2005) 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. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>
31. Sawpan MA, Pickering KL, Fernyhough A (2011) Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres. *Composites Part A: App Sci Manufac* 42(8):888-895. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.008>
32. Le Troedec M, Sedan D, Peyratout C, Bonnet JP, Smith A, Guinebretiere R, Krausz P (2008) Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39(3):514-522. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.12.001>
33. Sengupta S, Bhowmick M, Basak S, Samanta KK, Avijit Das LM, Shakyawar DB (2024) Characterization of Indian hemp (*Canabinius sativa* L.) fiber and investigation of its potential in textile application. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06009-1>
34. Barbash VA, Yashchenko OV, Yakymenko OS, Zakharko RM, Myshak VD (2022) Preparation of hemp nanocellulose and its use to improve the properties of paper for food packaging. *Cellulose* 29:8305–8317. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04773-6>
35. Hamciuc C, Vlad-Bubulac T, Serbezeanu D, Macsim AM, Lisa G, Anghel I, Şofran IE (2022) Effects of phosphorus and boron compounds on thermal stability and flame retardancy properties of epoxy composites. *Polymers*, 14(19):4005. <https://doi.org/10.3390/polym14194005>