



Accelerating effect of chemical modification of staple acrylic fibers on thermal stabilization

Kemal Şahin Tunçel^{1*}, Abdullah Gül²

¹Department of Traditional Crafts, Siirt University, 56100, Siirt, Türkiye

²Department of Materials and Energy, Hemp Research Institute, Yozgat Bozok University, 66200, Yozgat, Türkiye

Highlights:

- A new IR band was observed at 1580 wavenumber in modified samples
- The intensity of nitrile groups gradually decreased
- 75.6% carbon yield was obtained

Keywords:

- Staple acrylic
- Thermal stabilization
- Guanidine carbonate
- FTIR
- DSC
- TGA

Article Info:

Research Article

Received: 31.12.2024

Accepted: 17.06.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1610590

Acknowledgement:

This study was supported by Siirt University Scientific Research Projects Coordination Office with project number 2024-SIUSBYO-006

Correspondence:

Author: Kemal Şahin Tunçel
e-mail: kemalsahintuncel@gmail.com
phone: +90 507 270 14 28

Graphical/Tabular Abstract

To provide a clearer indication of the accelerating effect of GC modification on the thermal stabilization of yarns produced from staple acrylic fiber, reference samples (i.e. not contain any modification and were directly thermally stabilized) were used. The thermal stabilization process of modified staple acrylic yarns is shown in Figure A.

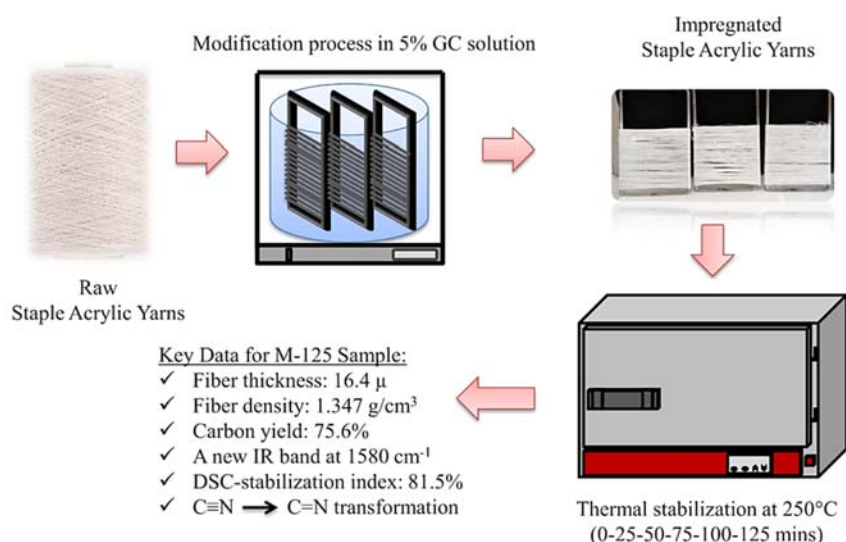


Figure A. Thermal stabilization process of modified staple acrylic yarns

Purpose: This study aims to investigate the accelerating effects of chemical modification with guanidine carbonate (GC) to accelerate the thermal stabilization processes of staple acrylic yarns.

Theory and Methods: The modification process of yarns produced from staple acrylic fiber was carried out by wrapping the yarns on stainless steel frames before the thermal stabilization stage and immersing them in a 5% guanidine carbonate aqueous solution at 90°C for 1 hour. The pH value of the prepared solution at room temperature was 11.2. After the modification process, the fibers were dried. Calculating the weight differences of the samples before and after modification showed that a chemical loading of 7.4% was achieved. Then, the modified fibers were thermally stabilized at six different holding times up to 125 minutes at 250°C. In the study, important techniques such as fiber thickness, linear density, fiber density, tensile strength, thermal analysis (DSC, TGA), and FT-IR spectroscopy were used for the specified purpose.

Results: With the increase in the stabilization time, a decrease in fiber thickness and linear density values and an increase in fiber density and carbon yield values were observed in both reference and modified samples. The high DSC-stabilization index values in modified samples prove that cyclization and crosslinking reactions occur more efficiently. TGA and FT-IR analyses provided important evidence showing the thermal stability and structural transformation of modified samples. In particular, the data obtained from FT-IR analyses emphasize the critical role of chemical modification in structural transformations occurring during thermal stabilization.

Conclusion: The findings revealed that the GC modification accelerated the thermal stabilization of yarns produced from staple acrylic fiber, creating stronger cross-linked structures, and thanks to these structures, the thermal stability of the fibers increased.



Kesikli akrilik liflerin kimyasal modifikasyonunun termal stabilizasyon üzerindeki hızlandırıcı etkisi

Kemal Şahin Tunçel^{1*}, Abdullah Gül²

¹Siirt Üniversitesi, Geleneksel El Sanatları Bölümü, 56100, Siirt, Türkiye

²Yozgat Bozok Üniversitesi, Kenevir Araştırmaları Enstitüsü, Malzeme ve Enerji Anabilim Dalı, 66200, Yozgat, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Modifiye numunelerde 1580 cm⁻¹ de yeni bir IR bandı gözlenmiştir
- Nitril gruplarının şiddeti giderek azalmıştır
- %75,6 karbon verimi elde edilmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 31.12.2024

Kabul: 17.06.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1610590

Anahtar Kelimeler:

Kesikli akrilik,
termal stabilizasyon,
guanidin karbonat,
FTIR,
DSC,
TGA

ÖZ

Bu çalışma, kesikli akrilik liften üretilmiş ipliklerin termal stabilizasyonunu hızlandırmak amacıyla guanidin karbonat (GK) ile yapılan kimyasal modifikasyonun etkilerini araştırmaktadır. Stabilizasyon öncesinde %5 (w/v) GK çözeltisiyle muamele edilen numuneler, daha sonra 250 °C'de farklı sürelerde termal olarak stabilize edilerek kimyasal ön işlem görmemiş referans numunelerle karşılaştırılmıştır. Lif kalınlığı, iplik numarası, yoğunluk, mukavemet, DSC, TGA ve FT-IR analizleriyle elde edilen sonuçlar, modifiye numunelerde daha belirgin bir inceltme, yoğunluk artışı (1,347 g/cm³'e kadar) ve karbon veriminde %75,6'ya varan yükseliş göstermiştir. Stabilizasyon süresinin artışıyla gerilme mukavemeti azalsa da modifiye numuneler referanslardan daha yüksek değerler sergilemiştir. DSC analizleri daha hızlı stabilizasyonu, FT-IR ise nitril gruplarının dönüşümü ve aromatik yapı oluşumunu doğrulamıştır. Bulgular, GK modifikasyonunun kesikli liflerden elde edilen akrilik ipliklerin termal stabilizasyonunu etkin biçimde hızlandığını ortaya koymaktadır.

Accelerating effect of chemical modification of staple acrylic fibers on thermal stabilization

H I G H L I G H T S

- A new IR band was observed at 1580 cm⁻¹ in modified samples
- The intensity of nitrile groups gradually decreased
- 75.6% carbon yield was obtained

Article Info

Research Article

Received: 31.12.2024

Accepted: 17.06.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1610590

Keywords:

Staple acrylic,
thermal stabilization,
guanidine carbonate,
FTIR,
DSC,
TGA

ABSTRACT

This study investigates the effects of chemical modification with guanidine carbonate (GC) to accelerate the thermal stabilization of yarns produced from staple acrylic fibers. Samples treated with a 5% (w/v) GC solution before stabilization were then thermally stabilized at 250 °C for different times and compared with untreated reference samples. Results obtained by fiber thickness, linear density, volume density, tensile strength, DSC, TGA, and FT-IR analyses revealed more significant thinning, increased density (up to 1.347 g/cm³), and an increase in carbon yield of up to 75.6% in the modified samples. Although tensile strength decreased with increasing stabilization time, the modified samples exhibited higher values than the references. DSC analysis confirmed faster stabilization, while FT-IR confirmed the conversion of nitrile groups and the formation of aromatic structures. The findings demonstrate that GC modification effectively accelerates the thermal stabilization of yarns produced from staple acrylic fibers.

1. Giriş (Introduction)

Yüksek performanslı karbon lif elde edebilmek için en uygun hammadde ısıt işlemler sırasında kütesinin büyük bir kısmını koruyarak yüksek karbon verimi sağlayabilen akrilik liflerdir. Akrilik esaslı karbon lif üretimi termal stabilizasyon ve karbonizasyon olmak üzere iki ana aşamadan meydana gelir. Termal stabilizasyon; genellikle oksijen içeren bir hava ortamında 300°C'ye kadarki sıcaklıklarda belirli sürelerle akrilik liflerin ısıt işlemlere maruz bırakıldığı bir aşamadır [1–3]. Bir diğer aşama olan karbonizasyon aşamasında ise, akrilik lifleri genellikle azot atmosferinde 1500°C gibi yüksek sıcaklık ortamlarında ısıt işlemler görmektedir [4]. Akrilik liflerinin karbonizasyon esnasındaki yüksek sıcaklık ortamlarına dayanarak yapısal bütünlüğünü koruyabilmesi için termal stabilizasyon sonrasında yeterli termal kararlılık seviyesine ulaşması beklenmektedir. Bu nedenle; termal stabilizasyon, karbon lif üretim süreçleri içerisindeki en kritik aşama olarak kabul edilir ve aynı zamanda da elde edilecek olan karbon liflerin nihai özelliklerinin belirlenmesinde de büyük oranda pay sahibidir [5].

Savunma sanayi, uzay ve havacılık, inşaat, denizcilik, biyomedikal ve spor gibi uygulama alanlarının yanı sıra uzun ömürlü süperkapasitörler [6] için de umut verici bir malzeme olan karbon liflerin tüketiminin verilen spesifik alanlarla sınırlı kalmasının en önemli nedeni yüksek maliyetlerdir. Karbon elyaf maliyetlerinin yüksek olmasının iki temel sebebi bulunmaktadır. Birincisi, yüksek hammadde maliyetleridir ki, akrilik liflerin hammadde olarak üretimi toplam maliyetin neredeyse yarısını oluşturmaktadır [7]. İkincisi, karbon lif üretim süreçleri boyunca yüksek sıcaklıklardaki ısıt işlemler nedeniyle ortaya çıkan yüksek enerji tüketim maliyetleridir [8]. Geleneksel olarak akrilik liflerinin termal açıdan kararlı bir yapıya dönüşmesi için gerekli olan zamanın çok fazla olması termal stabilizasyon aşamasının çok uzun sürmesine neden olmaktadır ve bu durumda da çok yüksek enerji sarfiyatları meydana gelmektedir. Sadece uygun hammaddenin doğrudan ısıt işlemlerine yönelik olarak gerçekleşen geleneksel termal stabilizasyon aşaması yerine alternatif stabilizasyon teknikleri kullanılarak termal stabilizasyon aşamasının hızlandırılması mümkün olabilmektedir ve böylece daha az enerji sarfiyatı sağlanabilmektedir [9].

Alternatif stabilizasyon teknikleri, elektron, gama ve ultraviyole ışınlama gibi radyasyona dayalı olan fiziksel yöntemlerden veya ısıt işlemler öncesindeki kimyasal ön işlemlere dayalı olan kimyasal yöntemlerden oluşmaktadır. Kimyasal yöntemlerin kullanıldığı alternatif stabilizasyon işlemlerinde, akrilik lifleri termal stabilizasyon öncesinde ilk olarak güç tutuşur özellikli kimyasal maddelerle modifiye edilir ve ardından modifiye edilmiş lifler ısıt işlemlere maruz bırakılır [9]. Bu durum, akrilik liflerinin termal açıdan kararlı bir yapıya dönüşmesi için gerekli olan süreyi kısaltarak stabilizasyon sürecini hızlandırmaktadır [10]. Bu amaç doğrultusunda kullanılan kimyasal maddelerin bazıları şunlardır: Amonyum bromür/fosforik asit/üre kombinasyonu [11], etilendiamin [12], guanidin karbonat [13], amonyum bromür [14], Amonyum persülfat [15], hidroksilamin hidroklorürün monoetanolin ile kombinasyonu [16], amonyum dihidrojen fosfat [17], potasyum permanganat [18], potasyum bromat [19], dopamin hidroklorür [20]. Akrilik esaslı

karbon lif üretiminde termal stabilizasyon aşaması sırasında, akrilik lifler ısıt işlemler neticesinde nitril grupları üzerinden karbon azot çift bağlarının bulunduğu halkalı bir yapıya dönüşür [21]. Ortaya çıkan bu halkalı yapı liflerin karbonizasyon sıcaklıklarına karşı dayanmasını sağlamaktadır [22].

Bu çalışmada, kesikli akrilik liften üretilen iplikler Şekil 1'de verilen deneysel işlem adımları doğrultusunda termal stabilizasyondan önce guanidin karbonat (GK) çözeltisi kullanılarak modifiye edildi. Kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin, GK modifikasyonunun termal stabilizasyon üzerindeki etkisi ve etkinliği önceki deneysel araştırmalarda kapsamlı bir şekilde araştırılmamıştır. Bu nedenle, kesikli akrilik liften üretilen iplikler mevcut çalışmada bir hammadde olarak değerlendirilmiş ve termal stabilizasyon için tek adımlı bir ısıt işlem stratejisi benimsenmiştir. Stabilizasyon süreci sırasında akrilik liflerin kimyasal yapısında önemli dönüşümler meydana gelmektedir. Bu süreçte, lif yapısındaki nitril ($-C\equiv N$) grupları halkalaşmaya uğrayarak moleküler düzeyde yapısal değişikliklere neden olmaktadır. Guanidin karbonat, bu reaksiyonları katalizleyerek özellikle dehidrojenasyon ve halkalaşma süreçlerini hızlandırır ve böylece termal stabilizasyonu kolaylaştırır [23]. Ayrıca, stabilizasyon aşamasında molekül içi ve moleküller arasındaki bağların güçlenmesi, çapraz bağ oluşumunu destekleyerek lifin termal dayanıklılığını artırır ve karbonizasyon aşamasına hazır hale gelmesini sağlar. Mevcut çalışmanın temel amacı, kimyasal modifikasyonun kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin termal stabilizasyonu üzerindeki hızlandırıcı etkisini araştırmaktır. GK modifikasyonunun etkinliğini değerlendirmek için lif kalınlığı, iplik numarası, lif yoğunluğu, çekme mukavemeti, termal analiz (DSC, TGA) ve FT-IR spektroskopisi gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanıldı.



Şekil 1. Deneysel işlem adımları (Experimental process steps)

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan kesikli akrilik liften üretilmiş olan iplikler Aksa Akrilik AŞ'den tedarik edilmiş olup ham numuneye ait ölçülen bazı fiziksel özellikler Tablo 1'de listelenmiştir. İpliklerin modifikasyonunda kullanılan guanidin karbonat %99 saflıkta olup Acros Organik firmasından temin edilmiştir.

Tablo 1. Ham akrilik ipliğe ait ölçülen fiziksel özellikler (Measured physical properties of raw acrylic yarn)

Numune	İplik numarası (tex)	Lif kalınlığı (µm)	Kopma uzama (%)	Gerilme mukavemeti (MPa)	Gerilme modülü (GPa)	Lif yoğunluğu (g/cm³)
Ham	25,7	18,6±0,5	12,83±0,84	175±23	6,74±0,91	1,177±0,002

2.2. Akrilik İpliklerin Modifikasyonu (Modification of Acrylic Yarns)

Kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin modifikasyon işlemi, termal stabilizasyon aşamasından önce literatürde yer alan veriler doğrultusunda gerçekleştirilen ön deneysel çalışmaların baz alınmasıyla, ipliklerin paslanmaz çelik çerçevelere sarılarak bir yağ banyosu içerisindeki cam beherde bulunan %5 (w/v) guanidin karbonat sulu çözeltisi içerisinde 90°C sıcaklıkta 1 saat süreyle daldırılması sonucunda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltinin oda sıcaklığındaki pH değeri 11,2'dir. Modifikasyon işleminin ardından iplikler kurutulmuştur. Numunelerin modifikasyon öncesi ve sonrası ağırlık farkları hesaplanarak %7,4'lük bir kimyasal yüklemeye gerçekleştirildiği görülmüştür.

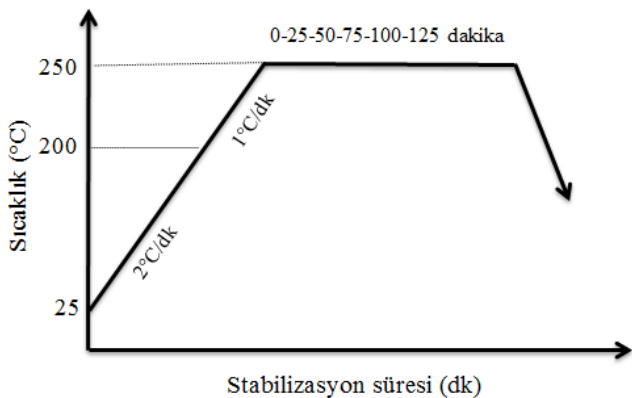
2.3. Akrilik İpliklerin Termal Stabilizasyonu (Thermal Stabilization of Acrylic Yarns)

Kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin termal stabilizasyon işlemi Şekil 2'de gösterildiği gibi tek adımlı ısı işlem tekniği kullanılarak 250°C'de 0'dan 125 dakikaya kadar 6 farklı sürede bekletmeyle stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Termal stabilizasyon sırasında ipliklere belirli bir gerilim uygulanmamıştır fakat moleküler yönelmeyi kaybetmemek için iplikler paslanmaz çelikten oluşan bir mekanizmaya gevşek olmayacak bir şekilde sarılarak ısı işleme tabii tutulmuştur. Numunelerin termal stabilizasyon işlemi kendi içerisinde iki farklı kategoride gerçekleştirilmiş ve elde edilen numune kodları Tablo 2'de listelenmiştir. Tüm numunelerin termal olarak stabilizasyon işlemi hava sirkülasyonu olan bir ısı işlem fırını içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Referans numuneler, herhangi bir kimyasal ön işleme tabii tutulmadan doğrudan 250°C'de 0-125 dakika arasında farklı bekletme sürelerine maruz bırakılan numuneleri ifade ederken; modifiye numuneler, önce %5'lik guanidin karbonat sulu çözeltisiyle 90°C sıcaklıkta 1 saat süreyle modifiye edilip, ardından 250°C'de 0-125 dakika arasında farklı bekletme sürelerine maruz bırakılan numuneleri tanımlamaktadır.

Tablo 2. Termal stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak numune kodları (Sample codes as a function of thermal stabilization time)

Stabilizasyon süresi	Referans numune	Modifiye numune
0	R-0	M-0
25	R-25	M-25
50	R-50	M-50
75	R-75	M-75
100	R-100	M-100
125	R-125	M-125



Şekil 2. Tek adımlı ısı işlem grafiği (Single-step heat treatment graph)

2.4. Verilerin Toplanması (Data Collection)

2.4.1. Lif Kalınlığı (Fiber Thickness)

Tüm deneysel numunelerin lif kalınlığı değerleri (TS EN ISO 137), standart atmosfer koşulları altında Olympus marka bir optik mikroskop ile iplik yüzeyinin farklı bölgelerinden rastgele seçilen 5 adet lifin her birinin lif uzunluğu boyunca 20 farklı noktadan ölçümler alınmış ve elde edilen sonuçlar ortalama olarak mikron cinsinden sunulmuştur.

2.4.2. İplik Numarası (Linear Density)

Tüm deneysel numunelerin iplik numarası değerleri (TS 244 EN ISO 2060), standart atmosfer koşulları altında tex numaralandırma sistemi (1000 metre uzunluğundaki ipliğin gram cinsinden ağırlığı) üzerinden hesaplanarak belirtilmiştir.

2.4.3. Yoğunluk (Density)

Yoğunluk ölçümleri (ASTM D1505), standart atmosfer koşulları altında, sırasıyla 0,78 g/cm³ ve 1,62 g/cm³ yoğunluğa sahip izopropil alkol ve perkloretilen sıvıları kullanılarak, 1,17-1,40 g/cm³ arasında değişen farklı yoğunluk değerlerine sahip çözümler yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesinde, tüm numuneler santrifüj edilerek içerdikleri havanın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen numunelerden beşer adet, yoğunluğu belli olan bu çözümler içerisine bırakılmış ve belirli bir süre bekletilmiştir. Ardından numunelerin denge konumuna geldikleri çözümler belirlenerek yoğunluk değerleri tespit edilmiştir.

2.4.4. İplik Mukavemeti (Yarn Tensile Strength)

Tüm deneysel numunelerin iplik mukavemet değerleri (TS EN ISO 2062), standart atmosfer koşulları altında bir ProWhite mukavemet cihazı kullanılarak 5 mm/dakika sabit çekme hızı ile 20 mm çene mesafesinde gerçekleştirilen ölçümler neticesinde elde edildi. Raporlanan sonuçlar, 20 koparmanın ortalaması alınarak verildi.

2.4.5. DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Ölçümler Seiko marka bir DSC cihazı yardımıyla 10°C/dakika ısıtma hızıyla 400°C'ye kadar ki sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Kullanılan numune ağırlığı 5 mg ve test sırasındaki azot gazı akış hızı 50 mL/dakika olarak belirlendi. DSC-stabilizasyon indeks değerleri, Eş. 1 kullanılarak elde edilmiştir. Verilen bu eşitliğe göre; ΔH₀, ham akrilik numunesinin entalpi değerini, ΔH ise termal olarak stabilize edilmiş numunelerin entalpi değerlerini göstermektedir.

$$\text{DSC - stabilizasyon indeksi (\%)} = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$

2.4.6. TGA (Thermogravimetric Analysis)

Ölçümler Perkin Elmer marka bir TGA cihazı kullanılarak 10°C/dakika ısıtma hızıyla 850°C'ye kadar ki sıcaklıklarda gerçekleştirildi. İnert bir atmosfer sağlamak için deneysel prosedür boyunca 200 ml/dakika oranında sürekli bir azot gazı akışı uygulandı. Sıcaklığın etkisiyle numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları üzerinden % karbon verimi değerleri elde edilmiştir.

2.4.7. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Ölçümler Perkin Elmer marka bir FT-IR cihazı kullanılarak 4000 cm⁻¹ ile 450 cm⁻¹ dalga sayısı tarama aralığında 2 cm⁻¹ çözünürlük ile gerçekleştirildi.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Fiziksel ve Mekanik Özellikler (Physical and Mechanical Properties)

Kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin tek adımlı termal stabilizasyon işleminde Şekil 2'de belirtildiği gibi ısıtma hızı 200°C'ye kadar 2°C/dakika ve 200°C ile 250°C arasındaki sıcaklıklarda ise 1°C/dakika olarak uygulanmıştır. Termal stabilizasyon sırasında birçok önemli faktör bulunmasına rağmen, en kritik etken sıcaklık ve süredir. Isıtma hızı, termal stabilizasyonun toplam süresini etkileyen önemli diğer bir parametredir. Numunelerin termal kararlılığa ulaşması, yüzeyden başlayarak çekirdeğe doğru gerçekleşir. Yüksek ısıtma hızları kullanıldığında stabilizasyon daha kısa sürede tamamlanabilir, ancak bu durumda yetersiz stabilizasyon oluşur ve numunelerin sonraki karbonizasyon sıcaklıklarına karşı dirençleri azalır. Diğer taraftan, düşük ısıtma hızları kullanıldığında aşırı stabilizasyon meydana gelir, bu da mekanik özelliklerin olumsuz etkilenmesine ve işlem süresinin gereksiz şekilde uzun olmasına yol açar; bu da ekonomik olarak verimsizdir. Bu nedenle, optimal bir denge sağlanması önemlidir ve genellikle 5°C/dakikadan yüksek ısıtma hızlarının kullanılması uygun olmaz [24]. Akrilik ipliklerin gereğinden fazla stabilize olması mekanik özellikleri olumsuz etkilerken, istenenden düşük seviyede stabilize olması ise numunelerin yetersiz termal kararlılığa sahip olmasına neden olacaktır. Bu durum aynı zamanda numunelerde kabuk-çekirdek farklılaşmasına da sebep olacaktır [25]. Akrilik esaslı karbon lif üretiminde termal stabilizasyon aşaması oksidasyon, dehidrojenasyon ve halkalaşma gibi çok önemli kimyasal süreçleri içermekte olup meydana gelen yapısal değişikliklerin çoğu, 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [26,27]. Özellikle, ekzotermik reaksiyonları içeren bu sıcaklıklarda sıcaklığın daha hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle deneysel işlem prosedüründe belirlenen 200°C ile 250°C arasındaki sıcaklık aralığında ısıtma hızı 1°C/dakikaya düşürülmüş ve böylece daha kontrollü bir sıcaklık artışı gerçekleştirilmiştir.

Akrilik liflerin tam olarak termal stabilizeye sahip olabilmesi için gereken sürenin uzun olması nedeniyle, stabilizasyon aşamasından önce kesikli akrilik iplikler %5'lik bir GK sulu çözeltisine daldırılarak modifiye edilmiş ve ardından termal stabilizasyona tabii tutulmuştur. GK-modifikasyonun akrilik ipliklerin termal stabilizasyonuna olan hızlandırıcı etkisini daha net ifade edebilmek için ayrıca referans yani herhangi bir modifikasyon içermeyip doğrudan termal olarak stabilize edilen numuneler kullanılmıştır. Hem modifiye hem de referans numunelerin termal stabilizasyonu sonrasında fiziksel özelliklerde bazı değişimler gözlenmiş olup bu değişimlere ait veriler Tablo 3'de listelenmiştir.

Ham akrilik numunenin lif kalınlığı değeri, 18,6 mikron olup GK-modifikasyonu sonrasında %6,5'lik bir artışla birlikte 19,8 mikron olmuştur. 250°C'de artan bekleme sürelerinde gerçekleşen termal stabilizasyon sonrasında hem referans hem de modifiye numunelerin lif kalınlık değerlerinde azalma gözlenmiştir. Lif kalınlık değerlerinde

meydana gelen bu azalmanın nedeni, termal stabilizasyon sırasında uygulanan ısı işlemlere bağlı olarak numunelerde oluşan ağırlık kayıplarıdır. R-0 numunesi için lif kalınlık değeri 17,6 mikron olurken, stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte R-125 numunesinde 16,1 mikron olmuştur. Benzer şekilde modifiye numuneler için, M-0 numunesinin lif kalınlık değeri 19,2 mikron olurken M-125 numunesinde 16,4 mikronluk bir değer elde edilmiştir. Lif kalınlık değerlerinde oluşan bu azalma aynı zamanda iplik numaralarının da azalmasına sebep olmuştur. Ham akrilik numunenin iplik numarası, 25,7 tex olup GK-modifikasyonu sonrasında %7,4'lük bir artışla birlikte 27,6 tex olmuştur. Sonrasında gerçekleşen ısı işlemleriyle birlikte R-125 numunesi için iplik numarası 23,8 tex olurken, M-125 numunesi için 22,9 tex olarak elde edilmiştir. Yoğunluk değerleri, termal stabilize olmuş numuneler hakkında önemli bilgiler vermektedir. Termal olarak stabilize olmuş numunelerin yoğunluk değerlerinin belirlenmesinde kullanılan yoğunluk çözeltileri Şekil 3'te gösterilmiştir. Başlangıçta, doğrusal bir yapıya sahip olan akrilik makromoleküllü stabilizasyon sırasında kızılötesi spektrumlarında da görüldüğü üzere nitril grupları üzerinden halkalaşır ve karbon azot üçlü bağların soğurma şiddeti azalırken diğer yandan 1580 cm⁻¹'de yeni çift bağlar (C=C/C=N) gözlenir. Bu durum akrilik liflerinin termal kararlılığını artırırken, diğer yandan polimer zincirlerinin birbirine daha fazla yaklaşmasını sağlayarak yoğunluk değerlerinin artmasına neden olur [28]. Diğer yandan, dehidrojenasyon reaksiyonları nedeniyle düşük atom ağırlığına sahip hidrojen gibi atomların yapıdan uzaklaştırılmış olmasının da yoğunluk artışına etkisi yadsınmaz. 250°C'de artan bekleme sürelerinde gerçekleşen termal stabilizasyon sonrasında hem referans hem de modifiye numunelerin yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. Referans numunelerde maksimum 1,275 g/cm³ olan yoğunluk değeri, modifiye numunelerde aynı stabilizasyon süresinde 1,347 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin termal stabilizasyonu sonrasında stabilizasyon sürelerindeki artışa paralel olarak numunelerin lif kalınlık ve iplik numarası değerleri azalırken yoğunluk değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum sürekli akrilik liften üretilen ipliklerin termal stabilizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalara benzerlik göstermektedir [11-15].

Tablo 4'te, numunelerin termal stabilizasyon sonrasında mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimlere ait veriler listelenmiştir. Buna göre, artan bekleme sürelerinde gerçekleşen termal stabilizasyon sonrasında hem referans hem de modifiye numunelerin % kopma uzama değerlerinde azalma olmuştur. Ham numune için %12,83 olan kopma uzaması, R-125 numunesinde %4,05'e, M-125 numunesinde ise %3,27'ye kadar düşmüştür. Numunelerin kopma uzama değerlerindeki bu azalma neticesinde numunelerin gevreklik özelliklerinde artış olmuştur. Buna bağlı olarak, gerilme modülü değerleri hem referans hem de modifiye numunelerde başlangıçta belirli bir azalma gösterse de stabilizasyon süresinin artmasına bağlı olarak daha sonra yükselme eğilimine geçmiştir. R-125 numunesinde gerilme modülü 10,11 GPa olurken, M-125 numunesinde 12,54 GPa olarak elde edilmiştir.

Tablo 3. Termal stabilizasyon sonrası bazı fiziksel özelliklerdeki değişim
(Changes in some physical properties after thermal stabilization)

Stabilizasyon süresi (dakika)	İplik numarası (tex)		Lif kalınlığı (µm)		Lif yoğunluğu (g/cm ³)	
	Referans numune	GK modifiye numune	Referans numune	GK modifiye numune	Referans numune	GK modifiye numune
0	25,6	26,3	17,6±0,4	19,2±0,6	1,194	1,226
25	25,4	25,1	17,4±0,3	19,1±0,4	1,212	1,242
50	24,9	24,4	17,3±0,4	18,1±0,4	1,238	1,278
75	24,5	23,9	16,9±0,4	17,9±0,3	1,254	1,296
100	24,2	23,5	16,2±0,6	17,2±0,2	1,266	1,325
125	23,8	22,9	16,1±0,4	16,4±0,2	1,275	1,347



Şekil 3. GK modifikasyonu sonrası termal olarak stabilize edilen numunelerin yoğunluk değerlerinin belirlenmesi için hazırlanan yoğunluk sıvıları (Density fluids prepared for determining the density values of thermally stabilized samples after GC modification)

Tablo 4. Termal stabilizasyon sonrası mekanik özelliklerdeki değişim (Changes in mechanical properties after thermal stabilization)

Stabilizasyon süresi (dakika)	Gerilme mukavemeti (MPa)		Kopma uzama (%)		Gerilme modülü (GPa)	
	Referans numune	GK modifiye numune	Referans numune	GK modifiye numune	Referans numune	GK modifiye numune
0	139±22	147±23	7,57±1,10	3,98±0,6	8,63±1,17	11,23±1,76
25	133±20	140±22	4,29±0,54	3,97±0,6	10,22±1,34	10,52±1,46
50	147±25	129±20	5,91±0,87	3,80±0,7	9,96±1,18	10,23±1,67
75	137±15	124±31	4,46±0,56	3,62±0,5	10,64±1,32	10,16±2,63
100	144±27	152±16	5,10±0,49	3,48±0,6	10,45±1,57	12,46±1,31
125	128±20	152±18	4,05±0,53	3,27±0,4	10,11±1,26	12,54±1,58

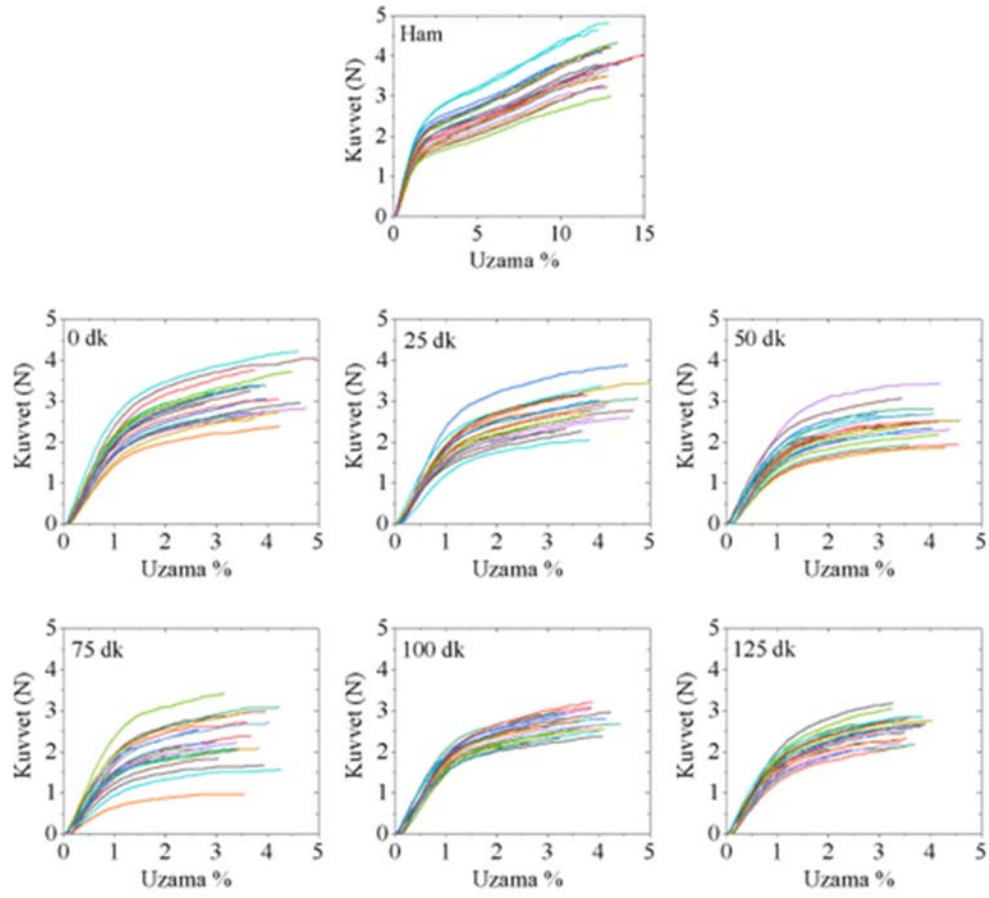
Gerilme mukavemeti değerleri dikkate alındığında; ham numune için 175 MPa olan bu değer gerçeğe yakın stabilizasyon işlemleri sonrasında her iki numune seti içinde azaldığı görüldüğü de modifiye numunelerin gerilme mukavemeti değerlerinin referans numune gerilme mukavemetlerinden daha iyi olduğu görülmüştür. R-125 numunesinde gerilme mukavemeti 128 MPa olurken, M-125 numunesinde 152 MPa olarak elde edilmiştir. Modifiye numunelerde gerilme mukavemeti stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte belirli bir noktaya kadar (75 dakikalık stabilizasyon süresine kadar) azalma eğiliminde olurken sonrasında artışa geçtiği görülmektedir. Isıl işlemler neticesinde numunelerde meydana gelen degradasyonlara bağlı olarak mukavemet kayıplarının oluşması beklenen bir durum olup ayrıca polimer zincirlerinin çapraz bağlanmaları nedeniyle de mekanik özelliklerde iyileşmeler de gözlenmiştir [29]. Aynı zamanda, GK ile modifiye edilip ardından farklı bekleme sürelerinde termal olarak stabilize edilen numunelerin kuvvet-uzama grafikleri de Şekil 4'te verilmiştir.

Termal stabilizasyon sırasında ipliklere uygulanan ek gerilimlerin mekanik özellikleri iyileştirdiği bildirilmektedir [30]. Yapılan bu deneysel çalışmada hem referans hem de modifiye numunelerin termal stabilizasyonu sırasında ipliklere belirli bir gerilim uygulanmamıştır fakat moleküler yönelmeyi kaybetmemek için iplikler paslanmaz çelikten oluşan bir mekanizmaya gevşek olmayacak bir şekilde sarılarak ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur.

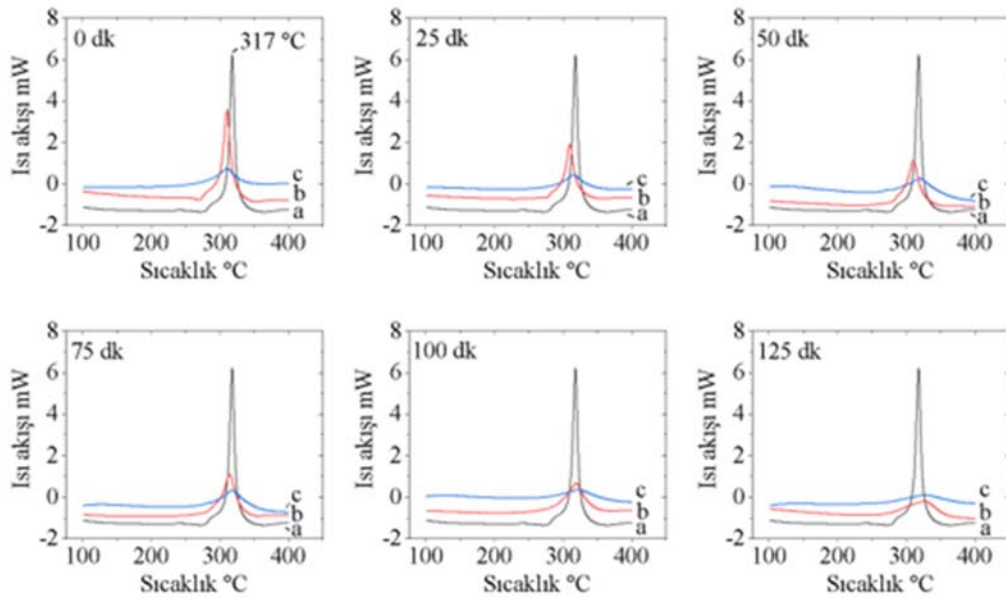
3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri (Analyses of Differential Scanning Calorimetry)

DSC termogramları termal olarak stabilize olmuş numunelerin termal karakterizasyonunda önemli bir rol oynar ve stabilizasyon sırasındaki moleküler düzeyde meydana gelen yapısal dönüşümlere ilişkin önemli katkılar sağlar. Şekil 5'te hem ham kesikli akrilik ipliğin hem de modifiye ve referans numunelerin DSC termogramları stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olacak şekilde ayrı ayrı sunulmuştur. Her bir stabilizasyon süresinden elde edilen termogramlar aynı skala üzerinde paylaşılmış olup böylece tüm

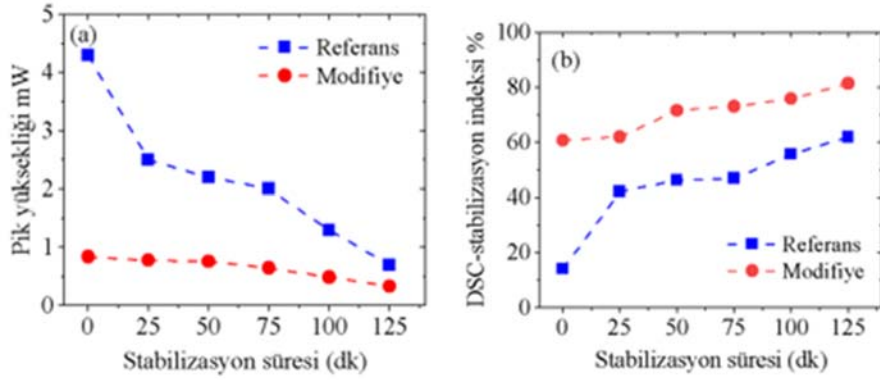
numunelerin birbirleriyle karşılaştırılması yapılmıştır. Bu sayede, GK modifikasyonunun kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin termal stabilizasyonuna olan hızlandırıcı etkisi daha kolay anlaşılmıştır. Ham kesikli akrilik numunesinin termogramı incelendiğinde; 114,4 J/g entalpi değerine sahip, 317°C'de çok güçlü ekzoterm bir tepe noktası verdiği görülmektedir. Termal stabilizasyon süresinin artmasına paralel olarak bu ekzoterm tepenin giderek yayvanlaştığı görülmektedir. Aynı zamanda, yine stabilizasyon süresindeki artışla birlikte bu tepe noktasının hem referans hem de modifiye numunelerde şiddetini büyük oranda kaybettiği anlaşılmıştır. Çapraz bağlı polimer yapısından kaynaklanan bu ekzotermik tepe alanındaki azalma halkalaşma reaksiyonlarının oluşumunun bir göstergesidir [31]. Halkalaşma reaksiyonları termal stabilizasyon sırasında meydana gelen reaksiyonlar arasında en yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir [32]. Özellikle termal stabilizasyonun başlangıcını (stabilizasyon süresinin 0 dakika olduğu) simgeleyen termogramda GK modifikasyonunun hızlandırıcı etkisinin maksimum seviyede olduğu görülmektedir. Ham kesikli akrilik için 317°C'deki tepe noktasının yüksekliği 7,5 mW olurken, R-0 numunesinde bu değer 4,3 mW değerine, M-0 numunesinde ise 0,8 mW değerine düştüğü görülmektedir. Stabilizasyon süresinin artmasına bağlı olarak referans numunelerde tepe yükseklikleri 4,3 ile 0,7 mW arasında değişirken, modifiye numunelerde tepe yükseklikleri 0,8 ile 0,3 mW değerleri arasında değişmektedir (Şekil 6a). Buna ek olarak; R-0 numunesinde ekzotermik entalpinin 114,4 J/g değerinden 98,2 J/g değerine, M-0 numunesinde ise yine 114,4 J/g değerinden 44,9 J/g değerine düştüğü görülmektedir. Ayrıca ekzotermik entalpi değerleri üzerinden belirlenen ve Eş. 1 kullanılarak elde edilen DSC-stabilizasyon indeks değerleri de GK modifikasyonunun kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin termal stabilizasyonu üzerindeki hızlandırıcı etkisini açıkça göstermektedir. Buna göre, referans numunelerin belirlenen stabilizasyon süreleri içerisindeki DSC-stabilizasyon indeks değerleri %14,2 ile %61,9 arasında değişirken, modifiye numuneler için bu değerler %60,8 ile %81,5 arasında değişmektedir (Şekil 6b). Elde edilen bu bulgular kimyasal ön işlemin numunelerin termal stabilizasyon süresini kısaltarak süreci hızlandırdığını kanıtlamaktadır.



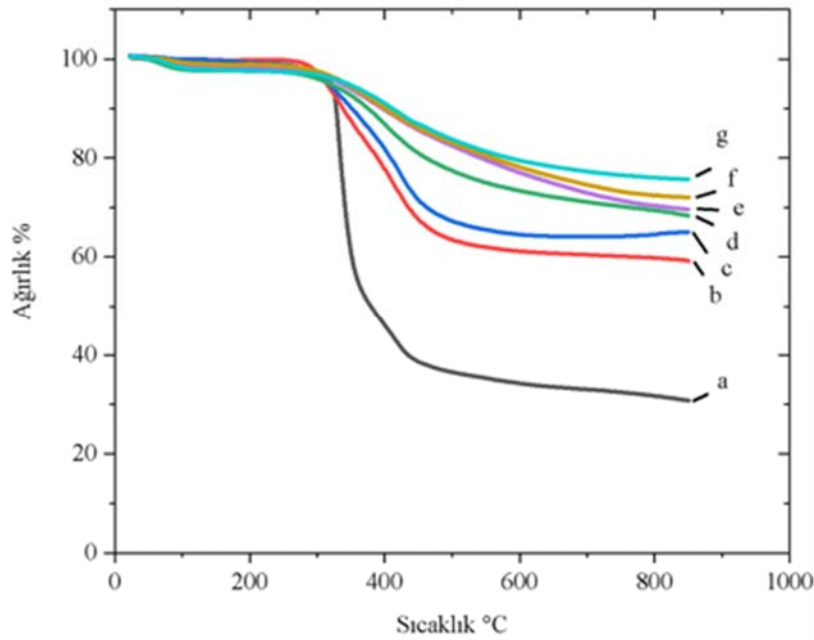
Şekil 4. GK modifikasyonu sonrası termal olarak stabilize edilen numunelerin kuvvet-uzama grafikleri
(Stress-strain graphs of thermally stabilized samples after GC modification)



Şekil 5. Altı farklı sürede termal olarak stabilize edilen numunelere ait DSC termogramları a) ham numune; b) referans; c) modifiye
(DSC thermograms of samples thermally stabilized at six different times a) raw sample; b) reference; c) modified)



Şekil 6. a) DSC termogramlarından elde edilen pik yükseklik değerleri; b) DSC-stabilizasyon indeksi değerleri
(a) Peak height values obtained from DSC thermograms; b) DSC-stabilization index values)



Şekil 7. GK ile modifiye edilip ardından termal olarak stabilize edilen numunelerin TGA termogramları a) ham numune; b) M-0; c) M-25; d) M-50; e) M-75; f) M-100; g) M-125
(TGA thermograms of samples modified with GC and then thermally stabilized a) raw sample; b) M-0; c) M-25; d) M-50; e) M-75; f) M-100; g) M-125)

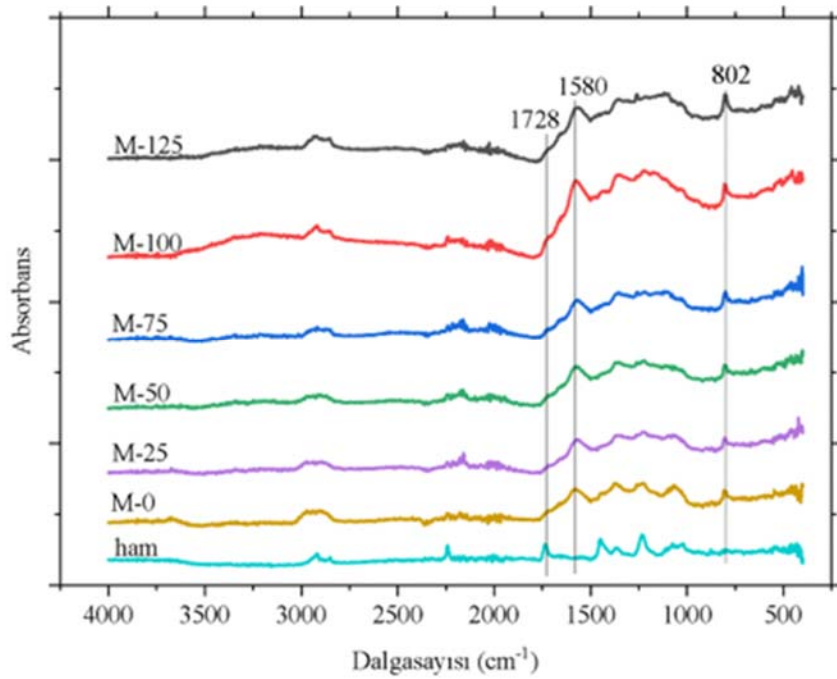
3.3. Termogravimetrik Analizler (TGA) (Thermogravimetric Analyses)

Termal stabilizasyon sırasında uygulanan ısı işlemler neticesinde akrilik polimer yapısından çeşitli organik yan ürünler uzaklaşmakta ve bunun sonucunda da numunelerde ağırlık kayıpları gözlenmektedir. Bu durum çalışmanın önceki kısımlarında lif kalınlığı ve iplik numarası değerlerinde ki azalmayla doğrulanmıştır. Bu nedenle TGA termogramlarıyla, akrilik numunelerinin termal stabilizasyonunu değerlendirmek için önemli bir parametre olan karbon verimi değerleri elde edilmiştir. Şekil 7’de ham akrilik ve modifiye edilip ardından termal olarak stabilize edilen numunelerin termogravimetrik analizlerinden elde edilen termogramlar verilmiştir. Bu termogramlar incelendiğinde; ham akrilik numunesine ait termogramın, GK modifikasyonu sonrasında termal olarak stabilize edilen numunelerin termogramına kıyasla daha küçük bir sıcaklık aralığında ağırlığını kaybettiği görülmektedir. Aksine, modifiye edilip ardından stabilize edilen numuneler ise, daha geniş bir sıcaklık aralığında ağırlıklarını kaybetmektedirler. Ham akrilik numunesinin 850°C’de elde edilen karbon verimi %30,7 olarak elde edilmiştir. GK

modifikasyonunun ardından stabilize edilen numunelerin karbon verim değerleri stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte artmıştır. Bunun sonucunda, M-0 numunesi için karbon verimi değeri %59,2 ve M-125 numunesi için karbon verimi değeri ise %75,6 olarak belirlenmiştir. Bu durum, modifikasyonun ve termal stabilizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve elde edilen stabilize numunelerin ağırlıklarını büyük oranda koruduklarını göstermektedir. TGA, termal olarak stabilize edilmiş akrilik ipliklerinin çapraz bağlama reaksiyonlarının meydana gelmesi nedeniyle gelişmiş bir termal stabilite sergilediğini göstermiştir. Bu analizden elde edilen bulgular, karbon verim değerlerinin daha uzun stabilizasyon süreleriyle arttığına dair kanıtlar sağlamıştır [33].

3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi Analizleri (Analyses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Kesikli akrilik liften üretilen ipliklerin GK ile modifikasyonunun ardından gerçekleştirilen termal stabilizasyon neticesinde numunelerin fonksiyonel gruplar üzerindeki yapısal değişiminin



Şekil 8. GK ile modifiye edilip ardından termal olarak stabilize edilen numunelerin IR spektrumları (IR spectra of samples modified with GC and then thermally stabilized)

karakterize edilmesinde kızılötesi spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Böylece, ham akrilik soğurma tepe noktalarıyla stabilize olmuş numunelerin soğurma tepe noktaları karşılaştırılmış ve numunelerdeki yapısal değişim daha net anlaşılmıştır. IR spektrumları özellikle 250°C'de 0'dan 125 dakikaya kadar ki stabilizasyon süreleri neticesinde elde edilen numunelerde önemli değişimlerin varlığını ortaya çıkarmıştır. Şekil 8'de ham ve GK ile modifiye edilip ardından termal olarak stabilize edilen numunelerin IR spektrumları gösterilmiştir. Ham akrilik numunesinin IR spektrumu, alifatik keton gerilmesiyle (C=O) ilişkilendirilen ve 1735 cm⁻¹'de konumlanan bir tepe noktası sergilemektedir. Bu tepe noktasının varlığı vinil asetat birimlerinin varlığına işaret olarak yorumlanabilir [34]. 1735 cm⁻¹'de konumlanan tepe noktasına ek olarak, 1363 cm⁻¹ ve 1230 cm⁻¹'de bulunan diğer absorbans pikleri de polimer yapısındaki vinil asetat varlığını doğrulamaktadır. Diğer yandan 1450 cm⁻¹ ve 1075 cm⁻¹'de konumlanan diğer absorbans pikleri de akrilonitril birimlerinin varlığıyla ilişkilidir. Fakat 1450 cm⁻¹'de ki pik şiddetine vinil asetat birimlerinin de katkısı vardır [35].

Stabilizasyon süresindeki artışla birlikte ham numune IR spektrumunda 2240 cm⁻¹'de konumlanan ve nitril gruplarıyla ilişkilendirilen tepe noktasının şiddetinin giderek azaldığı görülmektedir. Ayrıca, 1580 cm⁻¹'de karbon azot veya karbon karbon çift bağlarına atfedilen yeni bir konjuge band ortaya çıkmıştır. Bu durum, nitril (C≡N) gruplarının nitrilo (C=N) gruplarına dönüşümünü ifade etmektedir [21]. 802 cm⁻¹'de bulunan diğer bir yeni tepe noktasındaki C=C-H ile ilişkilendirilen konjuge bant da bu durumu desteklemektedir. Stabilizasyonun başlangıç seviyelerinde sınırlı sayıda C=C bağı elde edilir fakat stabilizasyon süresi ilerledikçe bant şiddetinin artması, konjuge hidrokarbon yapısının büyük oranda geliştiğini düşündürmektedir. Ayrıca vinil asetat varlığından kaynaklı olan 1735 cm⁻¹'de konumlanan tepe noktasının da şiddetini kaybettiği ve bir konjuge band olarak 1728 cm⁻¹ gibi daha düşük bir dalga sayısına doğru kaydığı görülmüştür [36].

Bunun yanı sıra, metilen gruplarıyla ilişkili olan gerilme bandlarının da şiddeti azalmış fakat tam olarak yok olmadığı görülmüştür. Bu

durum, dehidrojenasyon reaksiyonları nedeniyle yapıdan hidrojen atomlarının uzaklaştırıldığını gösterir ama reaksiyonların devam ettiğini işaret eder. Isıl işlem süresi arttıkça, 1450 cm⁻¹'deki CH₂ titreşiminin şiddeti ve 1230 cm⁻¹'deki C-O gerilmesi kademeli olarak azalır ve bu da dehidrojenasyon reaksiyonlarını ve C=C bağlarının oluşumunu gösterir. Oksijen içeren bir ortamda, dehidrojenasyon reaksiyonlarının oluşumunun kolaylaştığı ve aromatik yapıların oluşumunu desteklediği bilinmektedir [37]. Bu nedenle termal stabilizasyon aşamasının hava atmosferinde ya da oksijen içeren bir ortamda gerçekleştirilmesi önemlidir.

Kızılötesi spektroskopi analizlerine göre, GK modifikasyonundan sonra 250°C'de hiç bekleme yapılmadan (M-0 numunesi) dahi ham akrilik yapısının çapraz bağlı halkalı bir yapıya dönüşmeye başladığı gözlenmiştir. Akrilik liflerinin GK modifikasyonu, ham akrilik yapısının halkalı bir yapıya daha hızlı bir şekilde dönüşmesiyle sonuçlanmıştır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Son yıllarda, akrilik esaslı karbon lifler üzerine yapılan araştırmaların büyük bir kısmı termal stabilizasyon aşamasına odaklanmaktadır. Bu bağlamda, alternatif stabilizasyon teknikleri olarak bilinen kimyasal (güç tutuşur özellikli maddelerle aplikasyon) ve fiziksel (elektron, gama ve UV ışınlanması gibi radyasyona dayalı) yöntemler, sürece dahil edilerek akrilik esaslı liflerin termal kararlılığa ulaşması için gereken sürenin kısaltılması hedeflenmektedir. Bu çalışmada, kesikli akrilik liflerden üretilen ipliklerin termal stabilizasyon süreçlerini hızlandırmak amacıyla guanidin karbonat ile gerçekleştirilen kimyasal modifikasyonun etkileri kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Çeşitli karakterizasyon teknikleriyle elde edilen bulgular, literatürle uyumlu olarak, guanidin karbonat modifikasyonunun stabilizasyon sürecindeki hızlandırıcı etkilerini açıkça ortaya koymuştur. Stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte hem referans hem de modifiye numunelerde lif kalınlığı ve iplik numarası değerlerinde azalma, yoğunluk ve karbon verimi

değerlerinde ise artış gözlenmiştir. Modifiye numunelerde DSC'den elde edilen yüksek stabilizasyon indeksi, halkalaşma ve çapraz bağ reaksiyonlarının daha verimli gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. TGA ve FT-IR analizleri, modifiye numunelerin termal kararlılığı ve yapısal dönüşümlerini gösteren önemli kanıtlar sağlamıştır. Özellikle FT-IR analizlerinden elde edilen veriler, kimyasal modifikasyonun termal stabilizasyon sürecinde meydana gelen yapısal dönüşümlerdeki kritik rolünü vurgulamaktadır. Ham akrilik numunesinde nitril gruplarına ait 2240 cm^{-1} 'deki karakteristik tepe şiddetinin stabilizasyon sürecinin artmasıyla birlikte azaldığı ve konjuge çift bağlara ait yeni bantların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu dönüşüm, halkalaşma reaksiyonlarının ve çapraz bağlı aromatik yapıların oluşumunu açıkça ortaya koymaktadır. Modifiye numunelerde bu yapısal dönüşümlerin daha kısa sürede ve daha yoğun bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Guanidin karbonat ile modifiye edilen numunelerde, stabilizasyon sürecinin başlangıç aşamalarında dahi halkalaşma ve çapraz bağ yapısının daha kısa sürede oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular, guanidin karbonat modifikasyonunun kesikli akrilik liflerden üretilen ipliklerin termal stabilizasyon sürecini hızlandırarak daha güçlü çapraz bağlı yapılar oluşturduğunu ve bu yapılar sayesinde liflerin termal kararlılığının arttığını açıkça ortaya koymaktadır. Bu doğrultuda, elde edilen stabilize numunelerin karbonizasyon aşamasında yüksek sıcaklıklara dayanım göstermesi beklenmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2024-SIUSBYO-006 proje numarası ile desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A., A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (8), 1421–1432, 2007.
- Liu H., Luo Q., Zhang S., Shi L., Yang J., Liu R., Wang M., Zhu C., Xu J., New comonomer for polyacrylonitrile-based carbon fiber: Density functional theory study and experimental analysis, *Polymer*, 153, 369–377, 2018.
- Liu H., Zhang S., Yang J., Ji M., Yu J., Wang M., Chai X., Yang B., Zhu C., Xu J., Preparation, stabilization and carbonization of a novel polyacrylonitrile-based carbon fiber precursor, *Polymers*, 11 (7), 1150, 2019.
- Park S.-J., *Carbon Fibers*, Springer, Singapore, 2018.
- Sedghi A., Farsani R.E., Shokuhfar A., The effect of commercial polyacrylonitrile fibers characterizations on the produced carbon fibers properties, *Journal of Materials Processing Technology*, 198 (1-3), 60–67, 2008.
- Özada Ç., Ünal M., Yazıcı M., Supercapacitor: Fundamentals and materials, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39 (2), 1315–1331, 2024.
- Ribeiro R.F., Pardini L.C., Alves N., Junior C., Thermal stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion, *Polímeros*, 25 (6), 523–530, 2015.
- Maghe M., Creighton C., Henderson L.C., Huson M.G., Nunna S., Atkiss S., Byrne N., Fox B.L., Using ionic liquids to reduce energy consumption for carbon fibre production, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (42), 16619–16626, 2016.
- Tunçel K.Ş., Demirel T., Karacan I., Poliakrilonitril Esaslı Karbon Lif Özelliklerini Etkileyen Faktörler ve Alternatif Stabilizasyon Çalışmaları, *Mühendislik Alanında Araştırma ve Değerlendirmeler*, 1. Ed., Gece Kitaplığı, Ankara, 67–96, 2021.
- Ko T.-H., The influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers during carbonization, *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (3), 589–600, 1991.
- Hariri H., Tunçel K.Ş., Karacan I., Multi-step heating strategy during thermal stabilization of polyacrylonitrile multi-filament bundle before carbonization, *Polymer International*, 73 (10), 824–832, 2024.
- Tunçel K.Ş., Demirel T., Karacan I., Accelerated multistep thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers using an ethylenediamine pretreatment, *Journal of Materials Science*, 59, 14078–14093, 2024.
- Tunçel K.Ş., Rahman Md.M., Demirel T., Karacan I., The impact of guanidine carbonate incorporation on the molecular structure of polyacrylonitrile precursor fiber stabilized by a multistep heat treatment strategy, *Polymer Engineering & Science*, 62 (4), 1081–1095, 2022.
- Demirel T., Rahman Md.M., Tunçel K.Ş., Karacan I., A study on structural characterization of thermally stabilized PAN precursor fibers impregnated with ammonium bromide before carbonization stage, *Fibers and Polymers*, 23 (11), 3046–3057, 2022.
- Rahman Md.M., Demirel T., Tunçel K.Ş., Karacan I., The effect of the ammonium persulfate and a multi-step annealing approach during thermal stabilization of polyacrylonitrile multifilament prior to carbonization, *Journal of Materials Science*, 56, 14844–14865, 2021.
- Sun X., Song J., Zhang J., Liu J., Ke H., Wei Q., Cai Y., Effects of chemical pre-treatment on structure and property of polyacrylonitrile based pre-oxidized fibers, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 15, 1558925019898946, 2020.
- 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.
- Jie L., Wangxi Z., Structural changes during the thermal stabilization of modified and original polyacrylonitrile precursors, *Journal of Applied Polymer Science*, 97 (5), 2047–2053, 2005.
- Chen Y., He B., Chen Q., Malik H., Zhu H., Wang Y., He J., Ma B., Wang X., Zhang H., Liu Y., Effects of KBrO₃ on chemical, aggregation and morphological structure of polyacrylonitrile (PAN) precursor fibers, *Fibers and Polymers*, 24, 3007–3017, 2023.
- Guo M., Qian X., Zhong J., Li C., Gong H., Zhang Y., Modification of large tow textile grade polyacrylonitrile fiber by dopamine hydrochloride to prepare low-cost carbon fibers, *Polymer Degradation and Stability*, 211, 110332, 2023.
- Clarke A.J., Bailey J.E., Oxidation of acrylic fibres for carbon fibre formation, *Nature*, 243, 146–150, 1973.
- Damodaran S., Desai P., Abhiraman A.S., Chemical and physical aspects of the formation of carbon fibres from PAN-based precursors, *The Journal of The Textile Institute*, 81 (4), 384–420, 1990.
- McCabe M.V., Pretreatment of PAN fiber, US Patent 4,661,336, 1987.
- Hou Y., Sun T., Wang H., Wu D., Effect of heating rate on the chemical reaction during stabilization of polyacrylonitrile fibers, *Textile Research Journal*, 78 (9), 806–811, 2008.
- Nunna S., Naebe M., Hameed N., Fox B.L., Creighton C., Evolution of radial heterogeneity in polyacrylonitrile fibres during thermal stabilization: An overview, *Polymer Degradation and Stability*, 136, 20–30, 2017.
- Soulis S., Simitzis J., Thermomechanical behaviour of poly[acrylonitrile-co-(methyl acrylate)] fibres oxidatively treated at temperatures up to 180°C, *Polymer International*, 54 (11), 1474–1483, 2005.
- Meinl J., Schönfeld K., Kirsten M., Kittler K., Michaelis A., Cherif C., Optimization of the temperature program to scale up the stabilization of polyacrylonitrile fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 96, 37–45, 2017.
- Bajaj P., Roopanwal A.K., Thermal stabilization of acrylic precursors for the production of carbon fibers: An overview, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 37 (1), 97–147, 1997.
- Ge Y., Fu Z., Deng Y., Zhang M., Zhang H., The effects of chemical reaction on the microstructure and mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) precursor fibers, *Journal of Materials Science*, 54, 12592–12604, 2019.
- Salim N.V., Blight S., Creighton C., Nunna S., Atkiss S., Razal J.M., The role of tension and temperature for efficient carbonization of polyacrylonitrile fibers: toward low cost carbon fibers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (12), 4268–4276, 2018.
- Jain M.K., Balasubramanian M., Desai P., Abhiraman A.S., Conversion of acrylonitrile-based precursors to carbon fibres, *Journal of Materials Science*, 22, 301–312, 1987.
- Barua B., Saha M.C., Studies of reaction mechanisms during stabilization of electrospun polyacrylonitrile carbon nanofibers, *Polymer Engineering & Science*, 58 (8), 1315–1321, 2018.

33. 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.
34. Arisal Çetin E., Tiyek İ., Production of zinc borate koped P(AN-VAc) nonofiber textile surfaces by electrospinning method and their thermal characterization, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 1893–1908, 2021.
35. Yamadera R., Tadokoro H., Murahashi S., Normal vibrations of polyacrylonitrile and deuterated polyacrylonitriles, *The Journal of Chemical Physics*, 41 (5), 1233–1247, 1964.
36. Grassie N. McGuchan R., Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—VI. Acrylonitrile copolymers containing carboxylic acid and amide structures, *European Polymer Journal*, 8 (2), 257–269, 1972.
37. Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K., Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (8), 1415–1421, 2008.

