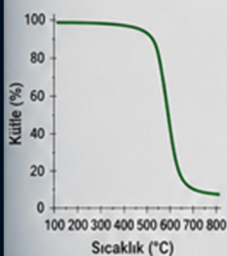


POLİMERİK MALZEMELERİN TERMAL ANALİZİ

TEMELLER, TEKNİKLER VE UYGULAMALAR

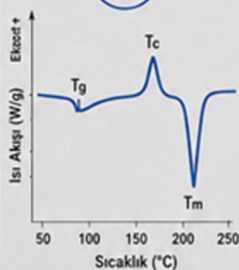
TGA

Termogravimetrik
Analiz



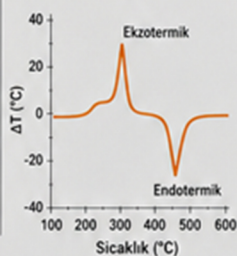
DSC

Diferansiyel Taramalı
Kalorimetri



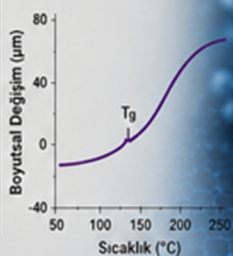
DTA

Diferansiyel
Termal Analiz



TMA

Termomekanik
Analiz



- ✓ Polimerler
- ✓ Termoplastik ve kauçuk sistemler
- ✓ Kompozit malzemeler
- ✓ Takviyeli sistemler
- ✓ Endüstriyel uygulamalar



OTOMOTİV



HAVACILIK



ELEKTRONİK



SAVUNMA



İNŞAAT

Dr. Şahin ÖZEL



**POLİMERİK MALZEMELERİN
TERMAL ANALİZİ
TEMELLER, TEKNİKLER VE UYGULAMALAR**

Dr. Şahin ÖZEL



Polimerik Malzemelerin Termal Analizi
Temeller, Teknikler Ve Uygulamalar
Dr. Şahin ÖZEL

Genel Yayın Yönetmeni: Berkan Balpetek

Kapak Tasarımı: Şahin ÖZEL

Sayfa Tasarımı: Duvar DESIGN

Basım Tarihi: Haziran 2026

Yayıncı Sertifika No: 49837

E-ISBN: 978-625-8756-81-4

© Duvar Yayınları

853 Sokak No:13 P.10 Kemeraltı-Konak/İzmir

Tel: 0 232 484 88 68

www.duvar yayinlari.com

duvarkitabevi@gmail.com

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	4
GİRİŞ	7
BÖLÜM 1: TERMAL ANALİZE GİRİŞ	9
BÖLÜM 2: TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)	13
2.1. Temel Prensipler.....	13
2.2. Cihaz ve Donanım.....	15
2.3. TG ve DTG Eğrilerinin Yorumlanması	17
BÖLÜM 3: DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA)	21
BÖLÜM 4:DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ (DSC)	27
4.1. Isı Akışı Ölçümü	27
4.2. DSC Ölçümlerinde Deneysel Faktörler.....	28
4.3. Cam Geçiş Sıcaklığı (Tg).....	29
4.4. Erime Sıcaklığı (Tm).....	29
4.5. Kristalleşme Davranışı	30
BÖLÜM 5: TERMOMEKANİK ANALİZ (TMA)	32
5.1. Genleşme ve Deformasyon	32
5.2. Deneysel Faktörler ve Numune Hazırlığı.....	34
5.3. Sıcaklığa Bağlı Mekanik Davranış.....	34
BÖLÜM 6: TERMAL ANALİZİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	37
6.1. Isıtma Hızı	37
6.2. Atmosfer (Gaz Ortamı)	38
6.3. Tanecik Boyutu	39
BÖLÜM 7: POLİMERİK MATERYALLERİN TERMAL ANALİZİ	41
7.1. Yapı–Özellik İlişkileri	41
7.2. Termoplastik ve Elastomerik Sistemler.....	43
7.3. Kompozit Malzemelerde Termal Kararlılık ve Takviyeli Sistemler.....	45
BÖLÜM 8: İLERİ TEKNİKLER VE GELECEK PERSPEKTİFLER	47
8.1. Eş Zamanlı Termal Analiz Sistemleri.....	47
8.2. Çıkan Gaz Analizleri (Evolved Gas Analysis, EGA)	48
8.3. Nano ve Hibrit Malzemelerde Termal Analiz	48
8.4. Veri Analizi ve Yapay Zekâ Yaklaşımları	49
8.5. Polimerik Yapıştırıcı ve Kompozit Sistemlerde Gelecek Perspektifler..	49
8.6. Genel Değerlendirme	51
SORULAR	52

ÖNSÖZ

Polimerik malzemeler, günümüzde sahip oldukları üstün mekanik özellikler, düşük yoğunlukları, kolay işlenebilirlikleri ve geniş uygulama alanları sayesinde modern malzeme biliminin en önemli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Özellikle yapıştırıcılar, kompozit sistemler, yüksek performanslı polimerler ve fonksiyonel malzemeler üzerine gerçekleştirilen araştırmalar, bu materyallerin yalnızca mekanik özelliklerinin değil aynı zamanda sıcaklık altında gösterdikleri davranışların da ayrıntılı biçimde incelenmesini gerekli kılmıştır. Malzemelerin kullanım ömrü, güvenilirliği ve performansı çoğu zaman sıcaklık etkisi altında gerçekleşen fiziksel ve kimyasal değişimlerle doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle termal analiz yöntemleri, malzemelerin karakterizasyonunda vazgeçilmez araçlar haline gelmiştir. Termal analiz teknikleri; bir malzemenin kontrollü sıcaklık programı altında gösterdiği kütle değişimlerini, enerji dönüşümlerini, boyutsal değişimleri ve sıcaklığa bağlı fiziksel–kimyasal olayları inceleyerek malzeme davranışlarının anlaşılmasına olanak sağlamaktadır. Özellikle Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Türevsel Termogravimetri (DTG) ve Termomekanik Analiz (TMA) yöntemleri; polimerik sistemlerin sıcaklık altındaki davranışlarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikler sayesinde cam geçiş sıcaklığı, erime davranışları, kristalleşme mekanizmaları, termal bozunma süreçleri, çapraz bağ yapıları ve kullanım sıcaklığı sınırları ayrıntılı biçimde belirlenebilmektedir.

Bu kitapta termal analiz yöntemleri yalnızca temel prensipleri açısından değil, aynı zamanda polimerik malzemeler, yapıştırıcı sistemler ve kompozit yapılar üzerindeki uygulamaları açısından da ele alınmıştır. Kitabın ilk bölümlerinde termal analiz tekniklerinin temel prensipleri, cihaz donanımları ve çalışma mekanizmaları ayrıntılı olarak açıklanmış; devam eden bölümlerde TGA, DTA, DSC ve TMA tekniklerinin yorumlanması, eğri analizleri ve uygulama örnekleri sunulmuştur. Ayrıca polimerik materyallerin termal davranışları, yapı–özellik

ilişkileri, termoplastik ve elastomerik sistemler ile kompozit malzemelerde kullanılan takviye sistemlerinin etkileri ayrıntılı biçimde değerlendirilmiştir. Son yıllarda özellikle nano-teknoloji destekli polimerik sistemler, yüksek performanslı yapıştırıcılar ve elektronik uygulamalarda kullanılan termal arayüz malzemeleri (TIM) üzerine gerçekleştirilen çalışmalar, termal karakterizasyon tekniklerinin önemini daha da artırmıştır. Gelişmiş TGA–FTIR, TGA–MS ve eş zamanlı analiz sistemleri sayesinde yalnızca kütle değişimleri değil, aynı zamanda bozunma ürünlerinin karakterizasyonu da mümkün hale gelmiştir. Bu gelişmeler, malzeme davranışlarının daha doğru yorumlanmasına ve yeni nesil mühendislik malzemelerinin geliştirilmesine önemli katkılar sağlamaktadır.

Bu kitabın temel amacı; lisans ve lisansüstü öğrencilerine, araştırmacılara ve malzeme bilimi alanında çalışan akademisyenlere termal analiz yöntemleri konusunda kapsamlı bir kaynak sunmaktır. Kitap boyunca teorik bilgiler uygulama örnekleri ve güncel yaklaşımlarla desteklenmiş, okuyucunun temel kavramlardan ileri düzey uygulamalara doğru sistematik bir ilerleme sağlaması amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın hazırlanması sürecinde bilgi ve deneyimleriyle bilimsel gelişimime katkı sağlayan tüm akademisyenlere, çalışma arkadaşlarıma ve araştırmacılara teşekkür ederim. Bu kitabın termal analiz alanında çalışan araştırmacılar için yararlı bir kaynak olması ve gelecekte gerçekleştirilecek çalışmalara katkı sağlaması en büyük temennimdir.

Dr. Şahin ÖZEL
Bursa, Türkiye

KISALTMALAR

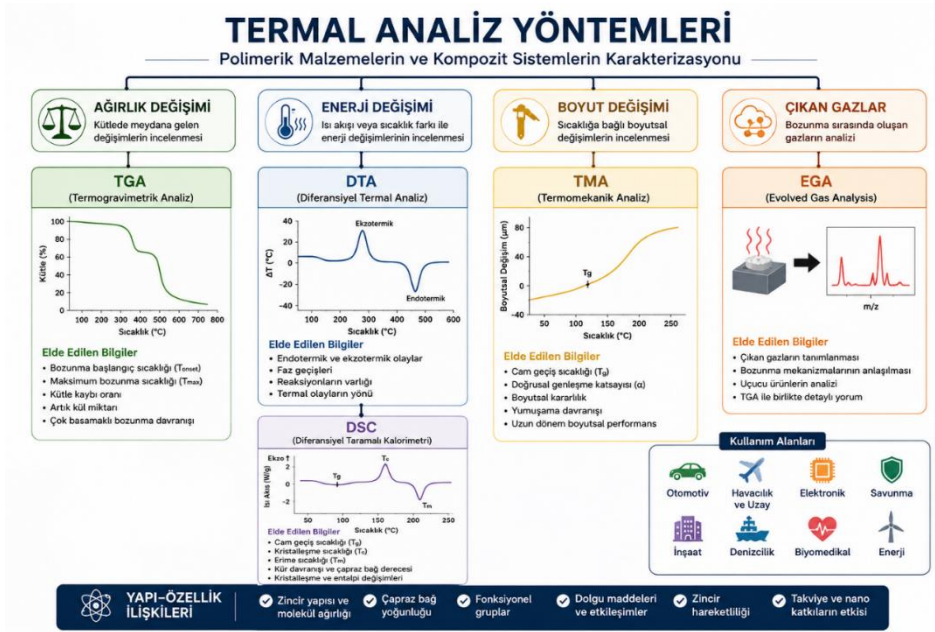
- DMA** → Dinamik Mekanik Analiz / Dinamik Mekanik Analizör
- DSC** → Diferansiyel Taramalı Kalorimetri / Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
- DSM/NC** → Diferansiyel Taramalı Mikro/Nanokalorimetri
- DTA** → Diferansiyel Termal Analiz / Diferansiyel Termal Analizör
- DTG** → Türev Termogravimetrik Eğriler
- DVS** → Dinamik Buhar Sorpsiyonu
- EGA** → Çıkan Gaz Analizi (Evolved Gas Analysis)
- FTIR** → Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre
- MS** → Kütle Spektrometresi
- T_g** → Cam Geçiş Sıcaklığı
- T_g*** → Maksimum donmuş-konsantre fazın cam geçiş sıcaklığı
- TEM** → Geçirimli Elektron Mikroskobu
- TGA** → Termogravimetrik Analiz / Termogravimetrik Analizör
- TG-FTIR** → Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre ile Birleştirilmiş Termogravimetrik Analizör
- TG-MS** → Kütle Spektrometresi ile Birleştirilmiş Termogravimetrik Analizör
- TG-GC-FTIR** → Gaz Kromatografisi Aşaması ve FTIR ile Birleştirilmiş TGA Sistemi (Çıkan Gaz Analizi için)
- TMA** → Termomekanik Analiz / Termomekanik Analizör

GİRİŞ

Termal analiz teknikleri, bir maddeye kontrollü bir sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya oluşan reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelendiği karakterizasyon yöntemleridir. Bu teknikler; polimerler, ilaçlar, killer ve mineraller, metallar, alaşımlar, seramikler ve biyomalzemeler gibi çok geniş bir malzeme grubunda hem kalite kontrol hem de araştırma–geliştirme çalışmalarında yaygın biçimde kullanılmaktadır. Malzemelerin termal davranışlarının belirlenmesi; üretim süreçlerinin optimize edilmesi, çalışma koşullarının belirlenmesi ve kullanım performanslarının değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Termogravimetrik analiz (TGA), termal analiz yöntemleri arasında en yaygın kullanılan tekniklerden biri olup, malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle değişimlerinin kontrollü atmosfer koşulları altında incelenmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sürekli kaydedilmekte ve elde edilen veriler TG eğrileri şeklinde sunulmaktadır. TGA yöntemi sayesinde bir malzemenin termal kararlılığı, bozunma mekanizması, nem miktarı, uçucu bileşen içeriği, oksidasyon davranışı ve çok basamaklı reaksiyon süreçleri ayrıntılı olarak belirlenebilmektedir (Sørensen & Rouquerol, 2003).

TGA; özellikle polimerler, kompozit malzemeler, seramikler, biyomalzemeler ve metalik sistemlerin termal özelliklerinin değerlendirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Polimer biliminde ise TGA'nın önemi daha belirgin hale gelmektedir. Yapısal yapıştırıcılar, epoksi bazlı sistemler, yüksek performanslı polimerler ve kompozit yapılar için çalışma sıcaklığı aralıklarının belirlenmesi, bozunma mekanizmalarının anlaşılması ve kullanım sınırlarının ortaya konulması açısından önemli bilgiler sağlamaktadır. Ayrıca farklı dolgu maddelerinin, çapraz bağlanma derecesinin ve kompozit takviyelerinin termal kararlılık üzerindeki etkileri de TGA yardımıyla değerlendirilebilmektedir. Son yıllarda gelişen ileri malzeme teknolojileri ile TGA yalnızca kütle değişimlerinin belirlenmesinde

değil, aynı zamanda kinetik parametrelerin hesaplanması, reaksiyon mekanizmalarının açıklanması ve diğer termal analiz yöntemleriyle birlikte çok yönlü karakterizasyon çalışmalarında da kullanılmaktadır. Özellikle TGA'nın, Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Türevsel Termogravimetri (DTG) teknikleri ile birlikte değerlendirilmesi, malzemelerde gerçekleşen termal olayların daha kapsamlı ve doğru biçimde yorumlanmasına olanak sağlamaktadır. Bu çoklu yaklaşım sayesinde kütle değişimleri, enerji dönüşümleri ve bozunma mekanizmaları eş zamanlı olarak analiz edilebilmektedir (Nazhat, 2008; Saikia, 2020). Termal analiz yöntemlerinin genel sınıflandırılması ve birbirleriyle ilişkisi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Termal analiz yöntemlerinin sınıflandırılması ve TGA, DTA, DSC, DTG, TMA teknikleri arasındaki ilişki.

BÖLÜM 1:

TERMAL ANALİZE GİRİŞ

Termal analiz, kontrollü bir sıcaklık programı altında bir malzemenin fiziksel veya kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelendiği analitik yöntemler bütünüdür. Bu teknikler, malzemelerin ısı etkisi altında gösterdikleri davranışların değerlendirilmesine olanak sağlayarak malzeme karakterizasyonunda önemli bir yer tutmaktadır. Isıtma, soğutma veya sabit sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen analizler sonucunda; kütle değişimi, entalpi değişimi, faz dönüşümleri, boyutsal değişimler ve mekanik özelliklerde meydana gelen değişimler ayrıntılı olarak belirlenebilmektedir. Termal analiz yöntemleri incelenen fiziksel özelliğe bağlı olarak farklı kategorilere ayrılmaktadır. En yaygın kullanılan yöntemler arasında Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termomekanik Analiz (TMA) yer almaktadır (Kasap et al., 2017; Wunderlich, 2012).

Bunun yanında gelişmiş sistemlerde açığa çıkan gaz ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla Evolved Gas Analysis (EGA) teknikleri de kullanılmaktadır. TGA yöntemi sıcaklıkla meydana gelen kütle değişimlerini inceleyerek termal bozunma mekanizmalarının belirlenmesini sağlarken, DTA yöntemi örnek ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farklarını ölçerek endotermik ve ekzotermik olayları ortaya koymaktadır. DSC tekniği malzemenin soğurduğu veya yaydığı ısı akışını belirleyerek faz dönüşümleri, cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristalleşme sıcaklığı (T_c) ve erime davranışları hakkında bilgi vermektedir.

TMA yöntemi ise sıcaklığa bağlı boyutsal değişimlerin belirlenmesinde kullanılmakta olup özellikle polimerik sistemlerde genleşme davranışlarının incelenmesinde önemli rol oynamaktadır (Materazzi & Vecchio, 2013; Mullens, 1998; Risoluti & Materazzi, 2019). Termal analiz yöntemlerinin birlikte

kullanılması malzemelerde gerçekleşen olayların daha doğru yorumlanmasına olanak sağlamaktadır. Örneğin bir polimerin bozunma sıcaklığı TGA ile belirlenirken, aynı malzemenin cam geçiş sıcaklığı DSC ile, boyutsal değişimleri ise TMA ile incelenebilmektedir. Bu nedenle çoklu karakterizasyon yaklaşımı özellikle gelişmiş polimerik ve kompozit sistemlerin değerlendirilmesinde yaygın biçimde tercih edilmektedir. Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü sıcaklık koşulları altında bir numunenin kütlesinin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sürekli ölçüldüğü deneysel bir tekniktir. TGA deneyleri genellikle sabit bir ısıtma hızında gerçekleştirilen dinamik ölçümler veya belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen izotermal ölçümler şeklinde uygulanmaktadır. Bunun yanında örnek kontrollü termogravimetrik analiz (Sample Controlled Thermogravimetric Analysis, SCTA) gibi doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir (Dobkowski, 2006).

Uygulanacak sıcaklık programı araştırılmak istenen malzeme özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. TGA deneylerinde deney atmosferi oldukça önemli bir parametredir. Kullanılan ortam inert (N_2 , Ar), oksitleyici (hava, O_2) veya reaktif gaz atmosferlerinden oluşabilmektedir. Ayrıca analiz sırasında atmosfer değişimi uygulanarak farklı reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi mümkün olmaktadır. TGA sonuçları genellikle numunenin kütlesi veya yüzde kütlesinin sıcaklık veya zamana karşı grafiğe aktarılmasıyla elde edilen termogravimetrik eğriler (TG eğrileri) şeklinde sunulmaktadır. Bunun yanında TG eğrisinin sıcaklık veya zamana göre birinci türevi alınarak Diferansiyel Termogravimetrik (DTG) eğrileri elde edilmektedir. DTG eğrileri kütle değişim hızını göstermekte olup çok basamaklı bozunma süreçlerinin daha hassas şekilde belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Numunelerde meydana gelen kütle değişimleri çeşitli fiziksel ve kimyasal olaylardan kaynaklanabilmektedir (El-Sayed & Mostafa, 2014; Zhang et al., 2022). Başlıca mekanizmalar aşağıda verilmiştir:

- Uçucu bileşenlerin buharlaşması
- Nem kaybı ve kuruma süreçleri
- Gaz adsorpsiyonu veya desorpsiyonu

- Kristal suyu kaybı (dehidrasyon)
- Oksidasyon reaksiyonları
- Organik bileşiklerin oksidatif bozunması
- İnert atmosfer altında termal bozunma (piroliz)
- Dekarboksilasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları
- Atmosferden reaktif madde alınmasıyla oluşan heterojen reaksiyonlar
- Nem kontrollü sistemlerde su kazanımı veya su kaybı

Bunlara ek olarak bazı ferromanyetik malzemelerde Curie geçiş sıcaklığı civarında manyetik özelliklerin değişmesi nedeniyle TGA sinyallerinde değişimler gözlemlenmektedir. Bu tür davranışlar özellikle sıcaklığa bağlı manyetik dönüşümlerin incelenmesinde kullanılabilir. Sonuç olarak termal analiz yöntemleri, malzemelerin sıcaklık altındaki davranışlarının anlaşılması ve kullanım sınırlarının belirlenmesi açısından güçlü karakterizasyon araçlarıdır. Özellikle polimerler, kompozitler, yapıştırıcı sistemler, seramikler ve ileri mühendislik malzemelerinde termal analiz yöntemleri, malzeme geliştirme süreçlerinin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Reddy et al., 2023).

Malzeme Biliminde Önemi

Termal analiz teknikleri günümüzde malzeme bilimi, polimer mühendisliği, biyomalzeme teknolojileri, ilaç sanayi, seramik sistemler, kompozit malzemeler ve metalurji gibi çok sayıda alanda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu yöntemler yalnızca araştırma amaçlı değil aynı zamanda kalite kontrol, proses optimizasyonu ve endüstriyel ürün geliştirme çalışmalarında da önemli görev üstlenmektedir. Özellikle polimerik malzemelerde çalışma sıcaklıklarının belirlenmesi, termal kararlılığın değerlendirilmesi ve kullanım koşullarının optimize edilmesi açısından termal analizler büyük önem taşımaktadır. Cam geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı gibi kritik parametreler malzemenin performansını doğrudan etkileyen özellikler arasında yer almaktadır. Yapıştırıcı sistemler ve kompozit malzemelerde ise dolgu maddelerinin, çapraz bağlanma yoğunluğunun ve takviye bileşenlerinin termal davranış üzerine

etkileri termal analiz yöntemleri ile ayrıntılı biçimde incelenebilmektedir. Özellikle yüksek performanslı yapısal yapıştırıcıların geliştirilmesinde termal kararlılık verileri kullanım alanlarının belirlenmesi açısından kritik önem taşımaktadır. Son yıllarda gelişen hibrit malzeme teknolojileri, nanokompozitler ve fonksiyonel polimer sistemler nedeniyle termal analiz tekniklerinin önemi daha da artmıştır. Bu teknikler yalnızca malzemenin mevcut özelliklerinin belirlenmesini değil aynı zamanda yeni nesil malzemelerin tasarımında da yol gösterici bilgiler sunmaktadır (Akash & Rehman, 2025b; Vyazovkin et al., 2018).

Termal metotların uygulama alanları nelerdir?

Termal analiz yöntemleri; bir maddenin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal değişimlerini incelemek amacıyla kullanılır. Başlıca uygulama alanları:

- Polimer ve kompozit malzemeler
- Yapıştırıcı sistemler
- İlaç endüstrisi
- Seramik ve cam teknolojisi
- Metal ve alaşımlar
- Kil ve mineral analizleri
- Gıda endüstrisi
- Nanomalzemeler
- Kalite kontrol çalışmaları
- Malzeme karakterizasyonu
- Termal kararlılık ve bozunma analizleri (Wunderlich, 2012)

BÖLÜM 2:

TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

2.1. Temel Prensipler

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü atmosfer koşulları altında bir örneğin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak meydana gelen kütle değişimlerinin sürekli ve kantitatif olarak ölçülmesine dayanan deneysel bir termal analiz yöntemidir. Bu teknik, malzemelerin termal kararlılıklarının, bozunma mekanizmalarının ve sıcaklığa bağlı davranışlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle polimerler, seramikler, kompozit malzemeler, biyomalzemeler ve inorganik sistemlerin karakterizasyonunda önemli bilgiler sağlamaktadır. TGA deneylerinde numune genellikle sabit bir ısıtma hızında gerçekleştirilen dinamik ölçümler altında analiz edilmektedir. Bunun yanında belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen izotermal ölçümler de uygulanabilmektedir. Gelişmiş sistemlerde örnek kontrollü termogravimetrik analiz (Sample Controlled Thermogravimetric Analysis, SCTA) gibi doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılmaktadır. Kullanılacak sıcaklık programı, incelenen malzemeden elde edilmek istenen bilgiye bağlı olarak seçilmektedir. TGA deneylerinde atmosfer koşulları analiz sonuçlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Deney ortamı inert (N_2 , Ar), oksitleyici (hava, O_2) veya reaktif gaz atmosferi şeklinde seçilebilmektedir. Ayrıca analiz süresince atmosfer değişimi uygulanarak farklı reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi mümkün olmaktadır. Kullanılan atmosfer, özellikle oksidasyon, bozunma ve gaz çıkışı süreçleri üzerinde belirleyici rol oynamaktadır (Bottom, 2008).

Analiz sırasında numune belirli bir sıcaklık programına tabi tutulurken meydana gelen kütle değişimleri yüksek hassasiyetli mikroteraziler aracılığıyla sürekli olarak ölçülmektedir. Numunede sıcaklığın etkisiyle gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olaylar, kütlede azalma veya artış şeklinde gözlenebilmektedir. Elde edilen sonuçlar çoğunlukla numune kütlesi veya yüzde kütleinin sıcaklık ya da

zamana karşı çizildiği termogravimetrik (TG) eğriler şeklinde sunulmaktadır (Saadatkhah et al., 2020). Bunun yanında TG eğrisinin sıcaklık veya zamana göre birinci türevi alınarak Diferansiyel Termogravimetrik (DTG) eğrileri elde edilmektedir. DTG eğrileri, kütle değişim hızını göstermekte olup çok basamaklı bozunma mekanizmalarının daha hassas biçimde belirlenmesine olanak sağlamaktadır. TG eğrilerinde gözlenen basamaklar, DTG eğrilerinde pikler şeklinde ortaya çıkmaktadır. Her bir pik çoğunlukla belirli bir reaksiyon veya bozunma basamağını temsil etmektedir.

Numunelerde meydana gelen kütle değişimleri çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçlerden kaynaklanmaktadır. Bu süreçler arasında:

- Uçucu bileşenlerin buharlaşması
- Kuruma ve nem uzaklaşması
- Gazların adsorpsiyonu veya desorpsiyonu
- Kristal suyu kaybı (dehidrasyon)
- Oksidasyon reaksiyonları
- Organik maddelerin oksidatif bozunması
- İnert atmosfer altında termal bozunma (piroliz veya karbonizasyon)
- Dekarboksilasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları
- İndirgenme gibi heterojen reaksiyonlar
- Nem kontrollü sistemlerde su alımı veya su kaybı yer almaktadır (Prime et al., 2009).

Kütlede meydana gelen azalmalar çoğunlukla uçucu ürünlerin sistemden uzaklaşması ile ilişkilidir. Bununla birlikte bazı reaksiyonlarda, özellikle oksidasyon süreçlerinde, atmosferden oksijen alınmasına bağlı olarak kütle artışı da gözlenebilmektedir. Bunlara ek olarak bazı ferromanyetik malzemelerde sıcaklığa bağlı manyetik özellik değişimleri de TGA sinyali oluşturabilmektedir. Özellikle Curie geçiş sıcaklığı civarında meydana gelen manyetik dönüşümler, homojen olmayan manyetik alan altında ölçüldüğünde termogravimetrik sinyallerde değişimlere neden olabilmektedir. Sonuç olarak TGA, malzemelerde

meydana gelen bozunma süreçlerinin, faz değişimlerinin ve sıcaklığa bağlı reaksiyon mekanizmalarının anlaşılmasında güçlü bir karakterizasyon yöntemi olup, diğer termal analiz teknikleri ile kullanıldığında daha kapsamlı bilgiler sunabilmektedir. (Ahluwalia, 2023). Şekil 2’de termogravimetrik analiz örneği olarak kalsiyum oksalat monohidratın basamaklı bozunmasına ait TGA ve DTG eğrileri verilmiştir.

2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, kontrollü atmosfer koşullarında bir numunenin kütesinin sıcaklığı (veya zamanın) fonksiyonu olarak ölçüldüğü termal analiz tekniğidir. Kütledeki değişimler; su kaybı, uçucuların uzaklaşması, bozunma, oksidasyon veya indirgenme gibi olaylardan kaynaklanır.

Örnek Uygulama

Kalsiyum oksalat monohidratın ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bozunması 30 K/dak ısıtma hızıyla, azot atmosferinde 1000 °C'ye kadar TGA ile incelenmiştir. Numune kütesi 19 mg'dir. Aşağıda TGA ve DTG eğrileri ve bozunma basamakları verilmektedir.

TGA Eğrisi (Kütle – Sıcaklık)

- Her basamak bir kütle kaybı basamağı gösterir.
- Eğri kütlece %100'e normalize edilmiştir.
- Toplam kütle kaybı teorik olarak %60.3'tür.

DTG Eğrisi (dKütle/dT – Sıcaklık)

- DTG eğrisindeki negatif pikler kütle kaybı hızının maksimum olduğu sıcaklıklara karşılık gelir.
- Pik alanları ilgili basamaklı kütle kaybı miktarıyla orantıdır.

Bozunma Mekanizması

1 25-200 °C : Kristal suyu kaybı (dehidrasyon)



Kütle kaybı ≈ %12.7
(Teorik %12.6)

2 350-550 °C : Kalsiyum karbonatın oluşumu ve CO oluşumu



Kütle kaybı ≈ %31.6
(Teorik %31.6)

3 650-850 °C : Kalsiyum oksit oluşumu ve CO₂ oluşumu



Kütle kaybı ≈ %16.0
(Teorik %16.0)

Teorik Kütle Kayıpları (Hesap)

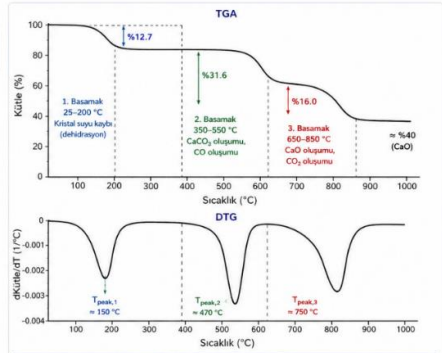
- Basamak 1: H₂O kaybı $\frac{18.02}{146.11} \times 100 = \%12.3$ (Teorik %12.6)
- Basamak 2: CO kaybı $\frac{28.01}{128.09} \times 100 = \%21.9$ (Teorik %21.9)
- Basamak 3: CO₂ kaybı $\frac{44.01}{100.09} \times 100 = \%43.9$ (Teorik %43.8)
- Toplam kütle kaybı $\%12.3 + \%21.9 + \%43.9$ (Teorik %60.3)

Deney Koşulları

- Numune kütesi: 19 mg
- Isıtma hızı: 30 K/dak
- Atmosfer: Azot (N₂)
- Sıcaklık aralığı: 25-1000 °C

Yorum

- İlk basamak su kaybına, ikinci basamak oksalatın ayrışarak karbonata ve CO oluşumuna, üçüncü basamak ise karbonatın bozunarak oksit ve CO₂ oluşumuna karşılık gelir.
- 850 °C sonrası kütle yalıtık %40 olup kalan faz CaO'dur.
- TGA ve DTG birlikte kullanıldığında bozunma basamakları daha net belirir.



Bozunma Basamakları ve Kütle Kayıpları						
Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	Olay	Reaksiyon	Kütle Kaybı (%)	Kalan Kütle (%)	
				Deneyel (%)	Teorik (%)	
1	25-200	Kristal suyu kaybı (dehidrasyon)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12.7	12.6	87.3
2	350-550	Kalsiyum karbonat oluşumu, CO oluşumu	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$	31.6	31.6	55.7
3	650-850	Kalsiyum oksit oluşumu, CO ₂ oluşumu	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	16.0	16.0	39.7
Toplam	-	-	-	60.3	60.3	39.7

Genel Değerlendirme

- Toplam teorik kütle kaybı %60.3 olup deneyel sonuçlarla uyumludur.
- 850 °C sonrası kalan faz CaO'dur.
- TGA eğrisi kütle değişimini, DTG eğrisi ise kütle değişim hızını göstererek bozunma mekanizmasının ayrıntılı anlaşılmasına sağlar.

Şekil 2. Şekil 2. Kalsiyum oksalat monohidratın azot atmosferinde basamaklı bozunmasına ait TGA ve DTG eğrileri. (Bottom, 2008).

2.2. Cihaz ve Donanım

Bir termogravimetrik analiz sistemi temel olarak aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

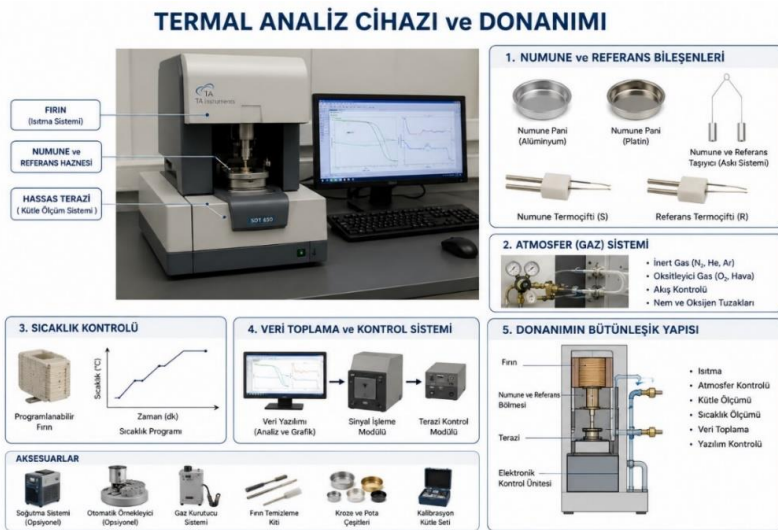
- Hassas mikroterazi
- Programlanabilir fırın sistemi
- Numune kabı (kroze)
- Atmosfer kontrol sistemi
- Gaz akış ünitesi

- Veri toplama ve bilgisayar sistemi (Lothenbach et al., 2016).

Mikroterazi, mikrogram seviyesindeki kütle değişimlerini algılayabilmektedir. Fırın sistemi kontrollü sıcaklık artışını sağlarken, gaz sistemi deney atmosferini düzenlemektedir. Analizler hava, azot, argon veya oksijen atmosferlerinde gerçekleştirilebilmektedir. TGA sonuçları çeşitli deneysel parametrelerden etkilenmektedir. Bu nedenle aşağıdaki değişkenlerin dikkatli şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir:

- Sıcaklık aralığı
- Isıtma hızı
- Gaz atmosferi
- Numune miktarı
- Kroze tipi
- Tanecik boyutu

Bu parametrelerde meydana gelen değişimler, bozunma sıcaklıklarını ve reaksiyon mekanizmalarını önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Wiedemann et al., 1988). Şekil 3'te termal analiz cihazı ve temel donanım bileşenleri verilmiştir.



Şekil 3. Termal analiz cihazı ve temel donanım bileşenlerinin şematik gösterimi.

2.3. TG ve DTG Eğrilerinin Yorumlanması

TGA analizinde elde edilen temel grafik TG (Termogravimetri) eğrisi olup sıcaklığa veya zamana bağlı kütle değişimini göstermektedir.

TG (Termogravimetri):

→ Kütle değişimi–sıcaklık ilişkisini verir. TG eğrileri numunede gerçekleşen termal olayların ve bozunma basamaklarının belirlenmesini sağlamaktadır. Ancak bazı durumlarda birden fazla olay aynı sıcaklık aralığında meydana geldiğinden bozunma basamakları üst üste binebilmekte ve yorumlama güçleşebilmektedir. Bu nedenle TG eğrisinin birinci türevi alınarak DTG (Diferansiyel Termogravimetri) eğrisi elde edilmektedir (Nowicki & Ledakowicz, 2014).

DTG (Diferansiyel Taramalı Gravimetri):

→ TG eğrisinin birinci türevidir.

→ Maksimum bozunma hızını verir.

→ Pik sayısı \approx reaksiyon basamak sayısını göstermektedir. DTG eğrileri, özellikle karmaşık bozunma mekanizmalarının yorumlanmasında önemli avantajlar sağlamaktadır.

Her bir pik belirli bir termal dönüşüm veya bozunma basamağını temsil etmekte, böylece örtüşen reaksiyonlar daha net biçimde ayırt edilebilmektedir. TGA ve DTG eğrilerine ek olarak yorumlamada yardımcı olan diğer analiz yöntemleri de bulunmaktadır:

- DTA eğrileri (endotermik ve ekzotermik olayların belirlenmesi)
- EGA (Evolved Gas Analysis)
- FTIR ve MS ile çevrim içi çıkan gaz analizi
- Deney sonrasında numune kalıntısının mikroskopik incelenmesi (Yang et al., 2001).

Özellikle deney sonrasında kalan kalıntının rengi, yapısı ve fiziksel görünümü (kül benzeri, camsı, karbonize veya kristal yapı gibi) bozunma mekanizmasının anlaşılmasına katkı sağlayabilmektedir. Kimyasal reaksiyonların TGA eğrilerindeki kütle kayıpları çoğu zaman yaklaşık 100 K sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Reaksiyon başlangıcında TG eğrisi genellikle yataya yakın seyretmekte, daha sonra kütle kaybı hızlanmaktadır. Eğrinin eğim değişiminin maksimum olduğu nokta inflection point (büküm noktası) olarak adlandırılmakta ve yaklaşık %60 dönüşüme karşılık geldiği bildirilmektedir. Bazı sistemlerde reaksiyon mekanizmaları farklı davranışlar gösterebilmektedir:

Oksidasyon reaksiyonları:

Metal oksidasyonu gibi olaylarda ortamdan oksijen alınması nedeniyle kütle artışı gözlenebilir.

Difüzyon kontrollü reaksiyonlar:

Eğri yaklaşık sabit eğim göstermektedir.

Çok basamaklı bozunmalar: Bozunma birkaç farklı reaksiyon adımıyla ilerleyebilir.

Kuruma ve desorpsiyon:

Genellikle sıcaklık programının başlangıcında gözlenmektedir.

Süblimasyon:

Bazı küçük moleküllü organik bileşiklerde katı fazdan doğrudan gaz fazına geçiş görülebilmektedir.

Ferromanyetik malzemelerde ise Curie sıcaklığı üzerinde manyetik özelliklerin değişmesi nedeniyle gerçek kütle değişimi olmaksızın görünür bir gravimetrik sinyal oluşabilmektedir. TGA eğrilerinin yorumlanmasında dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri de deneysel artefaktlardır. Ölçüm sisteminden kaynaklanan bazı etkiler yanlış yorumlara neden olabilmektedir:

- Gaz yoğunluğuna bağlı kaldırma kuvveti (buoyancy) etkileri
- Gaz akış hızındaki dalgalanmalar
- Numunenin sıçraması veya köpürmesi
- Numunenin fırın yüzeyine temas etmesi

Bu tür hatalar tekrar deneyleri ve boş (blank) ölçümler ile belirlenebilmektedir. TGA eğrilerinin yorumlanmasında belirsizlik oluşması durumunda diğer karakterizasyon tekniklerinden yararlanılmaktadır. Özellikle:

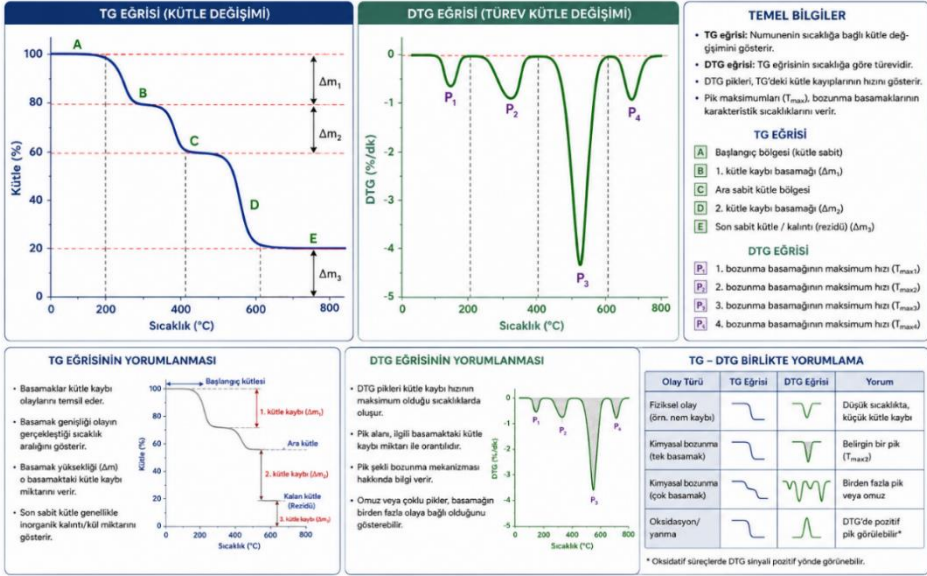
- Çıkan gaz analizi (EGA)
- DSC analizleri
- Sıcak tabla mikroskobu (hot-stage microscopy)

gibi yöntemler ek bilgi sağlayarak daha doğru yorum yapılmasına olanak vermektedir. Bakır sülfat pentahidratın ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) termal bozunması çok basamaklı reaksiyonlara örnek olarak verilebilir:

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Bu süreçte su molekülleri farklı sıcaklıklarda sistemden uzaklaşmaktadır. TG eğrisinde üç basamaklı kütle kaybı gözlenirken, DTG eğrisinde üç ayrı pik oluşmaktadır. Böylece reaksiyon mekanizması ve bozunma basamakları açık biçimde ayırt edilebilmektedir (Lothenbach et al., 2016). Şekil 4'te TG ve DTG eğrilerinin yorumlanması verilmiştir.

TG ve DTG EĞRİLERİNİN YORUMLANMASI



Şekil 4. TG ve DTG eğrilerinin şematik yorumlanması ve bozunma basamaklarının gösterimi.

BÖLÜM 3:

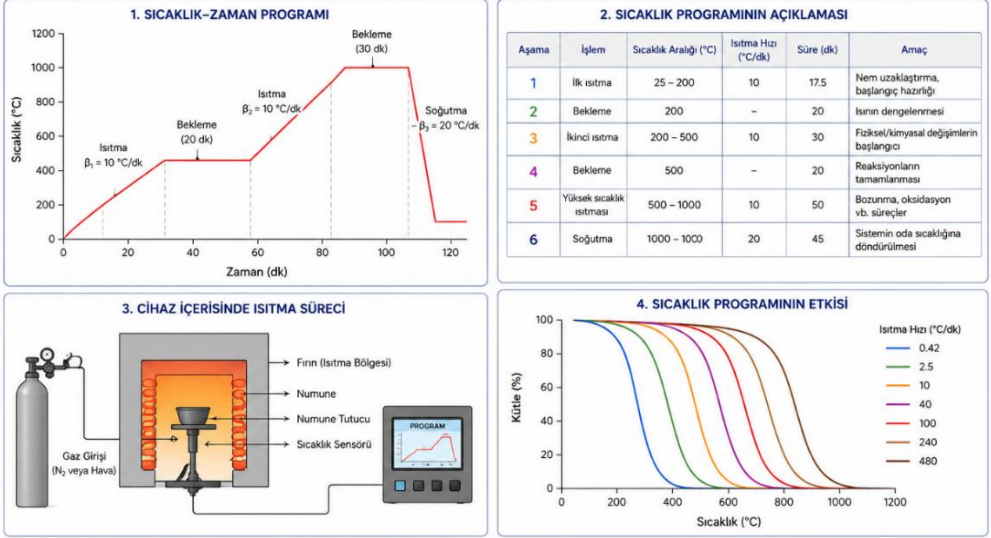
DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), bir numune ile termal olarak inert özellik gösteren referans bir malzemenin aynı sıcaklık programı altında ısıtılması veya soğutulması sırasında aralarındaki sıcaklık farkının (ΔT) sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan bir termal analiz yöntemidir. Bu teknikte temel amaç, numunede meydana gelen fiziksel veya kimyasal olaylar sonucu oluşan enerji değişimlerinin belirlenmesidir. DTA yöntemi özellikle camlar, seramikler, mineraller, inorganik bileşikler ve polimerik sistemlerde meydana gelen faz dönüşümlerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. DTA analizinde numune ve referans malzemesine aynı anda aynı sıcaklık programı uygulanmaktadır. Referans madde, analiz süresince herhangi bir termal olay göstermeyen ve incelenen sıcaklık aralığında kararlı kalan inert bir malden seçilmektedir. Numune ve referans içerisine yerleştirilen diferansiyel termociftler aracılığıyla sıcaklık değişimleri ölçülmektedir. Her iki sistemin sıcaklığı eşit olduğunda elde edilen net elektriksel sinyal sıfırdır. Numunede endotermik veya ekzotermik bir olay gerçekleştiğinde ise örnek ile referans arasında sıcaklık farkı oluşmakta ve bu fark elektriksel sinyal şeklinde kaydedilmektedir. Elde edilen grafik DTA termogramı olarak adlandırılmaktadır. Termogramlarda ordinatta sıcaklık farkı (ΔT), apsiste ise sıcaklık veya zaman yer almaktadır (Akash & Rehman, 2025a). Şekil 5'te kontrollü sıcaklık programı altında gerçekleştirilen termal analiz uygulamaları verilmiştir.

DTA (Diferansiyel Termal Analiz)

- Fiziksel ve kimyasal dönüşümleri gösterir
- Endotermik olaylar (+)
- Ekzotermik olaylar (-)

SICAKLIK PROGRAMI ALTINDA ISITMA (TERMAL ANALİZ UYGULAMALARI)



Isıtma hızı arttıkça ısı olaylar daha yüksek sıcaklıklara kayar ve pikler genişler. Düşük ısıtma hızları daha iyi ayırım sağlar.

Şekil 5. Kontrollü sıcaklık programı altında termal analiz uygulamalarının şematik gösterimi.

DTA çalışma prensibi, ısı akışı esasına dayalı Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemine benzemektedir. Ancak iki teknik arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır. DSC sistemlerinde sıcaklık farkı doğrudan ısı akışına dönüştürülerek ölçülürken, DTA sistemlerinde sinyal mikrovolt seviyesinde sıcaklık farkı olarak kaydedilmektedir.

Bu nedenle DTA, entalpi değişimlerinin kantitatif ölçümünde DSC kadar hassas değildir. Bununla birlikte DTA sistemleri yaklaşık 1500°C'ye kadar çalışabilmekte, DSC cihazları ise çoğunlukla 730°C civarında sıcaklık sınırına sahiptir. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamalarında DTA daha avantajlı hale gelmektedir (Sestak, 2021). DTA ve DSC yöntemleri kardeş teknikler olarak kabul edilmekte olup aşağıdaki termal olayların belirlenmesinde yaygın biçimde kullanılmaktadır:

- Cam geçiş sıcaklığı (T_g)
- Kristalleşme sıcaklığı (T_c)
- Erime sıcaklığı (T_m)
- Faz dönüşümleri
- Devitrifikasyon süreçleri

DTA eğrilerinde maksimum sıcaklık farkı gösteren noktalara pik sıcaklığı adı verilmektedir. Piklerin:

- konumu
- şekli
- büyüklüğü
- alanı

yalnızca reaksiyon entalpiyiyle ilişkili olmayıp aşığıdaki deneysel parametrelerden de etkilenmektedir:

- Isıtma hızı
- Numune miktarı
- Termoçift özellikleri
- Atmosfer koşulları
- Numune kabı yapısı
- Cihaz geometrisi
- Referans malzeme özellikleri

Bu nedenle deneysel koşulların standartlaştırılması güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar açısından önem taşımaktadır (Holba et al., 2012).

Endotermik ve Ekzotermik Süreçler

DTA analizlerinde gözlenen termal olaylar genel olarak endotermik ve ekzotermik süreçler olmak üzere iki grupta değerlendirilmektedir.

Endotermik süreçler, sistemin çevreden enerji aldığı olaylardır. Bu olaylar sırasında numune enerji tükettiğinden referans malzemeye göre daha düşük

sıcaklık göstermekte ve termogramda karakteristik pikler oluşmaktadır. Endotermik süreçlere örnek olarak:

- Erime olayları
- Dehidrasyon reaksiyonları
- Kristal yapı suyunun uzaklaşması
- Gaz çıkışı ile gerçekleşen bozunmalar
- Süblimleşme olayları

verilebilir. Örneğin hidratlı bakır sülfatın termal bozunması sırasında:

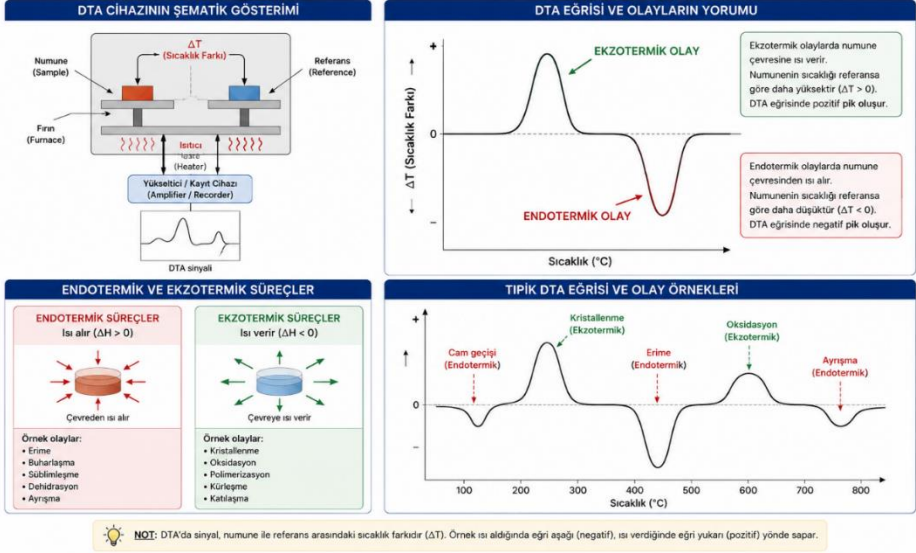
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

reaksiyonları ile su moleküllerinin sistemden ayrılması endotermik karakter göstermektedir. Ekzotermik süreçler ise sistemin çevreye enerji verdiği olaylardır. Bu durumda numune sıcaklığı referans malzemedен daha yüksek olmakta ve DTA eğrilerinde ters yönlü pikler oluşmaktadır. Şekil 6'da DTA analizinde gözlenen endotermik ve egzotermik süreçler verilmiştir.

Ekzotermik olaylara:

- Kristalizasyon reaksiyonları
- Polimerizasyon reaksiyonları
- Oksidasyon reaksiyonları
- Katalitik reaksiyonlar
- Yanma süreçleri

DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZDE (DTA) ENDOTERMİK VE EKZOTERMİK SÜREÇLER



Şekil 6. DTA analizinde endotermik ve ekzotermik olaylara ait karakteristik piklerin şematik gösterimi.

Özellikle polimerik malzemelerde kristalleşme olayları belirgin ekzotermik pikler oluşturmaktadır. Benzer şekilde oksijen atmosferinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları yüksek miktarda enerji açığa çıkardığından ekzotermik davranış göstermektedir. Geleneksel DTA gösteriminde endotermik olaylar aşağı yönlü, ekzotermik olaylar ise yukarı yönlü pikler şeklinde gözlenmektedir. Bununla birlikte pik yönü cihaz tasarımına bağlı olarak değişebilmektedir. Cam sistemleri örnek alındığında, Tg sıcaklığının altında DTA baz çizgisi genellikle düz seyretmekte ve belirgin bir termal olay gözlenmemektedir. Cam geçiş sıcaklığında (Tg) yapı kristalimsi özellikten aşırı soğutulmuş sıvı yapıya geçmekte ve baz çizgisinde endotermik bir kayma oluşmaktadır. Tg sonrasında kristalleşme meydana gelebilmekte ve açığa çıkan enerji ekzotermik pikler şeklinde gözlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda erime olayları gerçekleşmekte ve bunlar endotermik pikler olarak ortaya çıkmaktadır (Kaushik & Shukla, 2022). DTA analizleri yeni geliştirilen cam ve seramik sistemlerde

uygun ergitme, tavlama ve şekillendirme sıcaklıklarının belirlenmesinde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Özellikle T_g-T_c sıcaklık aralığı, malzemenin kristalleşmeye karşı kararlılığını gösteren önemli bir parametre olup Hruby parametresi olarak tanımlanmaktadır. DTA yöntemi tek başına kullanılabilirlikle birlikte çoğunlukla Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) teknikleriyle birlikte uygulanmaktadır. Böylece yalnızca enerji değişimleri değil aynı zamanda kütle değişimleri ve entalpi değişimleri de eş zamanlı olarak değerlendirilebilmektedir. Bu çoklu yaklaşım özellikle polimerler, kompozitler, kil mineralleri ve yüksek performanslı malzemelerin karakterizasyonunda daha güvenilir ve kapsamlı sonuçlar sağlamaktadır (Lothenbach et al., 2016).

BÖLÜM 4:

DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ (DSC)

4.1. Isı Akışı Ölçümü

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC), kontrollü sıcaklık programı altında bir numune ile referans madde arasındaki ısı akışı farkının sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan termal analiz yöntemidir. DSC, malzemelerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal dönüşümler sırasında oluşan enerji değişimlerini belirlemeye olanak sağlayan en yaygın termal karakterizasyon tekniklerinden biridir. Özellikle polimerler, camlar, seramikler, kompozitler ve biyomalzemelerin incelenmesinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Gerçek DSC sistemlerinde temel prensip, numune ile inert referans malzeme arasındaki sıcaklık farkını sıfırda tutabilmek için gerekli elektriksel enerjinin ölçülmesine dayanmaktadır. Numune ve referans aynı sıcaklık programına tabi tutulurken sistem sürekli olarak enerji dengesi sağlamaya çalışmaktadır. Numune içerisinde endotermik veya ekzotermik bir olay meydana geldiğinde ilave enerji gereksinimi ortaya çıkmakta ve bu fark cihaz tarafından ölçülmektedir (Menczel et al., 2009).

DSC analizleri:

- Sabit hızda ısıtma
- Sabit hızda soğutma
- İzotermal koşullar

altında gerçekleştirilebilmektedir. DSC yöntemi özellikle iletim mekanizmasının baskın olduğu sıcaklık aralıklarında yüksek hassasiyet göstermektedir. Bu nedenle yaklaşık 1000 K altındaki sistemler için oldukça uygundur. DSC sisteminde temel enerji ilişkisi şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\Delta H = H_{\text{örnek}} - H_{\text{referans}}$$

Burada; $\Delta H \rightarrow$ entalpi değişimi, $H_{\text{örnek}} \rightarrow$ numune entalpisi, $H_{\text{referans}} \rightarrow$ referans entalpisi

DSC eğrilerinde ordinatta genellikle ısı akışı (mW veya W/g), apsiste ise sıcaklık veya zaman yer almaktadır. Eğri üzerinde gözlenen pik alanları doğrudan reaksiyon sırasında alınan veya verilen enerji miktarı ile ilişkilidir. Bu nedenle DSC, yalnızca nitel değil aynı zamanda kantitatif analizlerde de kullanılabilir. DSC ile belirlenebilen temel olaylar şunlardır:

- Cam geçiş sıcaklığı (T_g)
- Kristalleşme sıcaklığı (T_c)
- Erime sıcaklığı (T_m)
- Faz dönüşümleri
- Isı kapasitesi değişimleri
- Polimerizasyon reaksiyonları
- Oksidasyon süreçleri
- Termal bozunma davranışı

DSC tekniği, DTA yöntemine göre daha gelişmiş ve daha kantitatif sonuçlar sağlayabilmektedir. DTA'da sıcaklık farkı doğrudan mikrovolt sinyali olarak kaydedilirken DSC'de bu sinyal doğrudan enerji eşdeğerine dönüştürülmektedir. Bu nedenle faz dönüşüm entalpileri ve özgül ısı kapasitesi değişimleri DSC ile daha hassas biçimde ölçülebilmektedir (Riga & Collins, 2000; Schick et al., 2012).

4.2. DSC Ölçümlerinde Deneysel Faktörler

DSC ölçümlerinde deneysel koşulların doğru belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Yüksek hassasiyet nedeniyle genellikle birkaç miligramlık küçük numune miktarları kullanılmaktadır. Referans olarak çoğu zaman boş ve eş kütleli bir kroze tercih edilmektedir. Bu yaklaşım:

- numune entalpisinin daha doğru belirlenmesini,
- termal gecikmenin azaltılmasını,
- ölçüm hassasiyetinin artırılmasını

sağlamaktadır. Modern DSC cihazlarında cihaz kaynaklı sapmaların azaltılması amacıyla analiz öncesinde boş kroze–boş kroze ölçümü alınarak baz çizgisi düzeltilmesi yapılmaktadır. Yeni nesil cihazlar bu düzeltmeleri otomatik gerçekleştirebilmektedir (Spink, 2008).

4.3. Cam Geçiş Sıcaklığı (T_g)

Cam geçiş sıcaklığı (Glass Transition Temperature, T_g), amorf veya yarı kristalin polimerlerin sert ve camsı yapıdan daha hareketli, elastik ve kauçuksu yapıya geçtiği sıcaklık bölgesini ifade etmektedir. T_g gerçek bir faz dönüşümü olmayıp ikinci dereceden bir geçiştir.

DSC eğrilerinde T_g belirgin bir pik şeklinde görülmez; baz çizgisinde oluşan bir basamak veya kırılma olarak gözlenmektedir. Bu değişim özgül ısı kapasitesindeki değişimden kaynaklanmaktadır. T_g aşağıdaki parametrelerden etkilenmektedir:

- Molekül ağırlığı
- Zincir esnekliği
- Çapraz bağ yoğunluğu
- Yan grup yapısı
- Kopolimer oranı
- Dolgu maddeleri

Çapraz bağlanma arttıkça zincir hareketliliği azalmakta ve T_g yükselmektedir. Plastikleştirici katkıları ise T_g değerini düşürebilmektedir (Schick, 2009).

4.4. Erime Sıcaklığı (T_m)

Erime sıcaklığı (T_m), kristalin bölgelerin düzenli yapısını kaybederek sıvı hale geçtiği sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Erime olayı endotermik karakter

göstermektedir. DSC eğrilerinde erime davranışı belirgin endotermik pikler şeklinde gözlenmektedir. Tm aşağıdaki faktörlerden etkilenmektedir:

- Kristallik derecesi
- Molekül ağırlığı
- Zincir düzeni
- Kristal boyutu
- Kopolimer yapısı
- Çapraz bağ yoğunluğu

Örneğin:

- LDPE → 110–120°C
- HDPE → 130–140°C
- PP → 160–170°C
- PTFE → 320–330°C

4.5. Kristalleşme Davranışı

Kristalleşme, polimer zincirlerinin düzensiz yapıdan düzenli kristal bölgelere dönüşme sürecidir. Bu süreçte enerji açığa çıktığından ekzotermik davranış göstermektedir.

Kristalleşme davranışı:

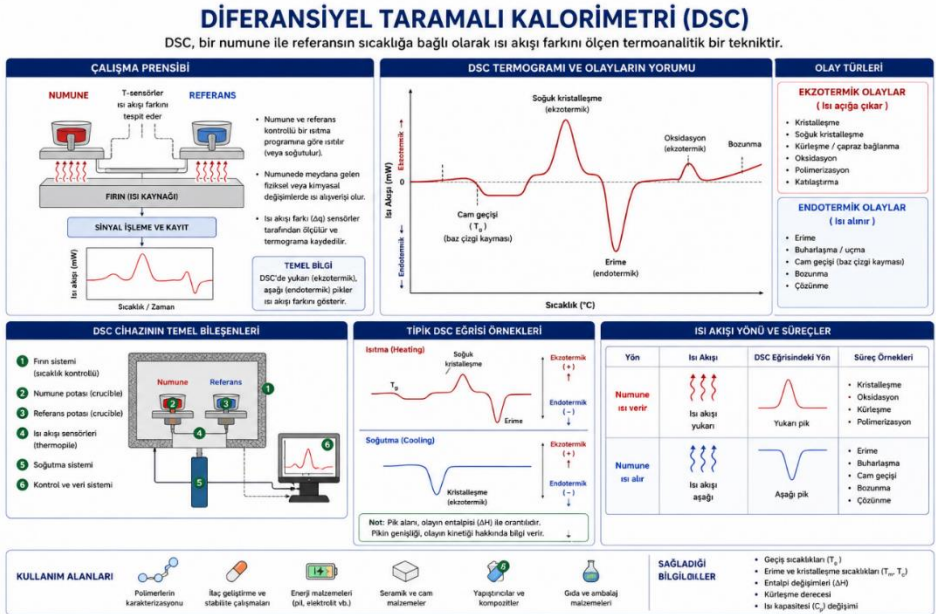
- Soğutma hızı
- Moleküler yapı
- Zincir hareketliliği
- Nükleasyon merkezleri
- Dolgu maddeleri
- Çapraz bağ yoğunluğu

gibi parametrelerden etkilenmektedir. Tipik bir polimer DSC eğrisinde sırasıyla:

- $T_g \rightarrow T_c \rightarrow T_m$

geçişleri gözlenmektedir. Kristalleşme ve erime olayları sırasında açığa çıkan veya absorplanan toplam entalpi değerleri teorik olarak birbirine yakın olmalıdır.

Erime sırasında alınan enerji kristalleşme sırasında açığa çıkan enerjiden belirgin biçimde yüksekse, malzemenin başlangıçta kısmen kristalin yapıda olduğu düşünülebilmektedir. Bu nedenle DSC tekniği; polimerler, yapısal yapıştırıcılar, kompozit sistemler ve yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesinde kritik bilgiler sağlayan en önemli termal karakterizasyon yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Drzeżdżon et al., 2019). Şekil 7’de DSC cihazı, çalışma prensibi ve termogram yorumu verilmiştir.



Şekil 7. DSC cihazı, çalışma prensibi ve tipik DSC termogramının şematik gösterimi.

BÖLÜM 5:

TERMOMEKANİK ANALİZ (TMA)

5.1. Genleşme ve Deformasyon

Termomekanik Analiz (Thermomechanical Analysis, TMA), kontrollü sıcaklık programı altında bir malzemenin uygulanan sabit veya değişken yük altında meydana gelen boyutsal değişimlerinin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelendiği bir termal analiz yöntemidir. TMA tekniği, sıcaklığın etkisi altında malzemelerde meydana gelen genleşme, büzülme, yumuşama, penetrasyon ve deformasyon davranışlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer termal analiz yöntemlerinden farklı olarak TMA yalnızca enerji veya kütle değişimlerini değil, malzemenin fiziksel boyutlarında meydana gelen değişimleri doğrudan ölçmektedir. Bu nedenle özellikle polimerik sistemler, kompozit malzemeler, seramikler, ince filmler ve yapısal yapıştırıcıların karakterizasyonunda önemli bir yere sahiptir (Bair et al., 2009; James, 2017). TMA analizlerinde numune belirli bir sıcaklık programı altında:

- Isıtılabilir
- Soğutulabilir
- İzotermal koşullarda tutulabilir

ve aynı zamanda kontrollü bir kuvvet uygulanmaktadır. Numunede meydana gelen boyutsal değişimler yüksek hassasiyetli problar yardımıyla sürekli kaydedilmektedir. Modern TMA sistemleri birkaç milimetrelik numunelerde 0.1 μm 'den daha yüksek çözünürlükte boyut değişimlerini ölçebilmektedir. TMA analizinde ölçülen temel büyüklük:

- $\Delta L = L - L_0$

Burada;

- $L_0 \rightarrow$ başlangıç uzunluğu
- $L \rightarrow$ sıcaklığa bağlı uzunluk
- $\Delta L \rightarrow$ boyut değişimi

olarak ifade edilmektedir. Malzemelerde sıcaklık artışıyla meydana gelen doğrusal genişleme aşağıdaki eşitlikle açıklanabilmektedir:

- $\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$

Burada:

- α → doğrusal genişleme katsayısı
- L_0 → başlangıç uzunluğu
- ΔT → sıcaklık değişimi

Doğrusal genişleme katsayısı malzemenin sıcaklık değişimlerine karşı boyutsal duyarlılığını ifade etmektedir. α değerinin büyük olması malzemenin sıcaklık değişimlerinden daha fazla etkilendiğini göstermektedir. Genleşme davranışı malzemenin bağ kuvvetlerine ve yapısal özelliklerine bağlıdır:

- Seramikler → düşük genişleme
- Metaller → orta düzey genişleme
- Polimerler → yüksek genişleme

Güçlü atomik bağlara sahip malzemeler daha düşük genişleme katsayısı gösterirken, daha zayıf bağ yapısına sahip malzemelerde genişleme katsayısı daha yüksek olabilmektedir. TMA analizlerinde farklı çalışma modları kullanılabilir:

- Penetrasyon modu
- Çekme modu
- Basma modu
- Eğilme modu
- Torsiyon modu

Özellikle penetrasyon modu polimerlerin yumuşama sıcaklığının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

TMA, doğrusal termal genişleme katsayısı yanında dilatometrik yumuşama noktası, sıcaklığa bağlı viskozite davranışı ve termomekanik kararlılık gibi önemli özelliklerin belirlenmesine de olanak sağlamaktadır. Bu özellikler

özellikle cam ve yüksek performanslı malzemelerin şekillendirme, tavlama ve birleştirme koşullarının belirlenmesinde kritik rol oynamaktadır (Duncan, 2008).

5.2. Deneysel Faktörler ve Numune Hazırlığı

TMA analizlerinde uygulanabilecek sıcaklık ve kuvvet değerleri cihaz tasarımına bağlı olarak değişmektedir. Numune tutucular metalik, yarı iletken, seramik veya silika esaslı malzemelerden üretilmektedir. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında düşük termal genişleme göstermesi nedeniyle silika esaslı numune tutucular tercih edilmektedir. Numune boyutları TMA analizleri açısından önemlidir (Wetton, 1998). Genellikle: çap <10 mm, yükseklik <15 mm olacak şekilde hazırlanmaktadır. Numune uçlarının düz ve paralel olması ölçüm doğruluğunu artırmaktadır. DTA ve DSC analizlerine göre TMA'da daha büyük numune kullanıldığından sıcaklık gecikmesi oluşabilmektedir. Numune içi sıcaklık farklarını azaltmak amacıyla sıcaklık artış hızları genellikle düşük tutulmaktadır. Tipik sıcaklık artış hızı: 2–3°C/dk olarak önerilmektedir. Bazı durumlarda yüksek termal iletkenliğe sahip helyum gazı kullanılarak sıcaklık dağılımı iyileştirilebilmektedir. Analiz öncesinde cihaz cevabını düzeltmek amacıyla boş ölçüm (baseline) alınması önerilmektedir. Aynı sıcaklık programı ve kuvvet altında numunesiz gerçekleştirilen bu ölçüm cihaz kaynaklı etkilerin elimine edilmesini sağlamaktadır (AKINAY et al., 2009).

5.3. Sıcaklığa Bağlı Mekanik Davranış

Malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenmektedir. Sıcaklık artışı moleküler hareketliliği artırmakta ve bunun sonucunda:

- elastik modül
- sertlik
- mekanik dayanım
- boyutsal kararlılık

gibi özelliklerde değişimler meydana gelmektedir. Özellikle polimerik sistemlerde sıcaklığa bağlı mekanik davranış belirgin geçiş bölgeleri göstermektedir.

Başlıca bölgeler:

Camsı bölge:

Düşük sıcaklıklarda zincir hareketleri oldukça sınırlıdır. Malzeme sert ve kırılğan davranış göstermektedir.

Cam geçiş bölgesi (T_g):

Zincir segment hareketleri başlamaktadır. Mekanik özelliklerde ani değişimler gözlenmektedir.

Kauçuksu bölge:

Polimer zincirleri daha hareketli hale gelir. Esneklik artarken elastik modül düşmektedir.

Akış bölgesi:

Yüksek sıcaklıklarda zincir hareketliliği maksimum düzeye ulaşır ve malzeme akış davranışını göstermektedir. TMA eğrilerinde bu geçişler:

- eğim değişimleri
- ani deformasyonlar
- farklı genleşme bölgeleri

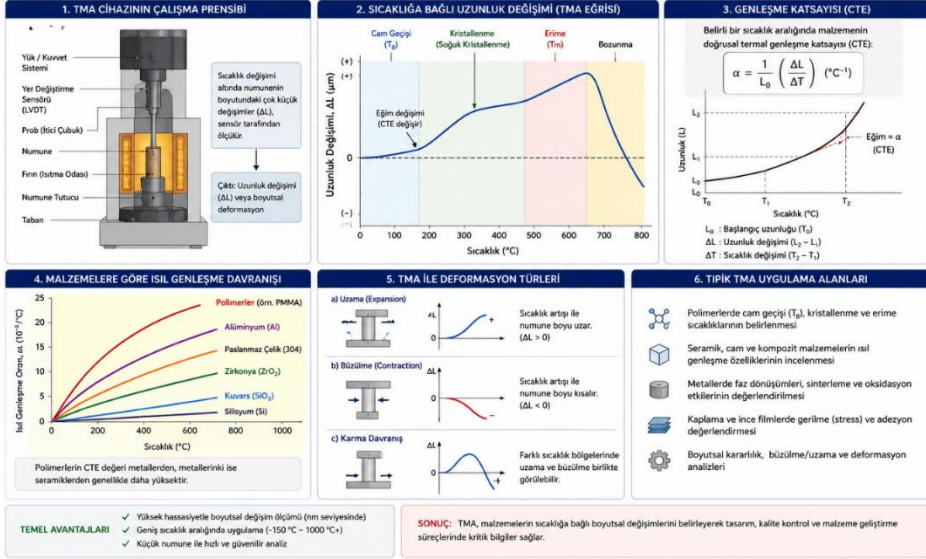
şeklinde gözlenebilmektedir. Yarı kristalin polimerlerde sıcaklığa bağlı mekanik davranış yalnızca cam geçiş sıcaklığı ile değil, aynı zamanda kristalin bölgelerin erimesiyle de ilişkilidir. Kristalin yapıların çözünmesi mekanik dayanımın ani biçimde azalmasına neden olabilmektedir. Kompozit sistemlerde kullanılan dolgu maddeleri ve takviye elemanları da termomekanik davranışını önemli ölçüde değiştirebilmektedir. İnorganik katkıları genellikle boyutsal kararlılığı artırmakta ve termal genleşmeyi azaltmaktadır. Yapısal yapıştırıcıları açısından değerlendirildiğinde TMA büyük önem taşımaktadır.

Özellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılacak sistemlerde boyutsal kararlılık, yumuşama davranışını ve termomekanik dayanım TMA ile belirlenebilmektedir. Bu nedenle TMA; polimerik malzemeler, kompozit yapıları ve ileri yapıştırıcı

sistemlerin performans değerlendirilmesinde tamamlayıcı ve güçlü bir karakterizasyon yöntemi olarak kabul edilmektedir (Reading & Haines, 1995). Şekil 8’de TMA cihazının şematik gösterimi ve genişleme–deformasyon eğrisi verilmiştir.

TERMOMEKANİK ANALİZ (TMA) İLE GENLEŞME VE DEFORMASYON

TMA, kontrollü sıcaklık programı altında bir numunenin boyut/uzunluk değişimini (deformasyonunu) hassas olarak ölçer.



Şekil 8. TMA cihazı ve sıcaklığa bağlı genişleme–deformasyon davranışının şematik gösterimi.

BÖLÜM 6:

TERMAL ANALİZİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Termal analiz sonuçlarının doğru yorumlanabilmesi yalnızca kullanılan cihazın hassasiyetine değil, aynı zamanda deneysel koşulların uygun şekilde kontrol edilmesine de bağlıdır. Analiz sırasında kullanılan parametreler; eğri şekli, reaksiyon sıcaklığı, pik konumu, bozunma mekanizması ve elde edilen kinetik veriler üzerinde doğrudan etki göstermektedir. Özellikle termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemlerinde deneysel koşulların dikkatli seçilmesi büyük önem taşımaktadır. Termal analiz sonuçlarını etkileyen başlıca faktörler arasında ısıtma hızı, atmosfer koşulları ve tanecik boyutu yer almaktadır (Seebauer et al., 1997).

6.1. Isıtma Hızı

Isıtma hızı, sıcaklığın birim zamandaki artış miktarını ifade etmekte olup genellikle °C/dakika şeklinde belirtilmektedir. Termal analiz çalışmalarında yaygın olarak 1–20 °C/dakika aralığında ısıtma hızları kullanılmaktadır. Isıtma hızının artırılması analiz sonuçlarını önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Yüksek ısıtma hızlarında numune ile çevre arasında termal denge tam olarak sağlanamadığından, sistem gecikmeli yanıt vermekte ve termal olaylar daha yüksek sıcaklıklarda gözlenebilmektedir. Isıtma hızının artmasıyla birlikte:

- Pikler daha yüksek sıcaklıklara kayar
- TG basamakları genişleyebilir
- DTA ve DSC pikleri yayvanlaşabilir
- Reaksiyonlar üst üste binebilir
- Bozunma sıcaklıkları olduğundan yüksek görünebilir

Buna karşılık düşük ısıtma hızlarında sistemin termal dengeye ulaşması daha kolay olmaktadır. Düşük ısıtma hızlarında:

- Basamaklar daha belirgin gözlenir
- Pik ayrımı kolaylaşır
- Reaksiyon mekanizmaları daha net yorumlanır
- Daha güvenilir kinetik veriler elde edilir

Örneğin hidratlı tuzların bozunması yüksek ısıtma hızlarında tek basamaklı görünürken, düşük hızlarda çok basamaklı davranış gösterebilmektedir.

6.2. Atmosfer (Gaz Ortamı)

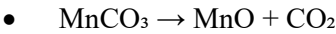
Termal analizlerde kullanılan atmosfer, numunenin termal davranışı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Analiz sırasında oluşan reaksiyonların yönü, mekanizması ve sıcaklık aralığı kullanılan gaz ortamına bağlı olarak değişebilmektedir. En yaygın kullanılan atmosferler şunlardır:

- Azot (N₂)
- Helyum (He)
- Argon (Ar)
- Oksijen (O₂)
- Kuru hava

İnert atmosferler (N₂, Ar, He) genellikle yalnızca termal bozunmanın incelenmesinde kullanılmaktadır. Bu atmosferlerde numunenin oksijenle reaksiyona girmesi engellenmektedir. Oksitleyici atmosferlerde ise:

- Yanma reaksiyonları
- Oksidasyon olayları
- Yükseltgenme mekanizmaları daha belirgin biçimde gözlenebilmektedir.

Gaz atmosferinin etkisi aşağıdaki reaksiyon ile açıklanabilmektedir:



Bu reaksiyon sırasında oluşan CO₂ gazının ortamda birikmesi sistem dengesini etkileyebilmektedir. Statik atmosfer koşullarında ürün gazı uzaklaşmadığından reaksiyon gecikebilmekte ve bozunma daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Dinamik atmosfer koşullarında ise gaz akışı

ürünleri ortamdaki uzaklaştırmakta ve bozunma daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle gaz akış hızı ve atmosfer türü deney tasarımında dikkat edilmesi gereken önemli parametreler arasında yer almaktadır.

6.3. Tanecik Boyutu

Numunenin tanecik boyutu, ısı transferi ve reaksiyon kinetiği üzerinde etkili olduğundan termal analiz sonuçlarını doğrudan değiştirebilmektedir.

Küçük tanecik boyutuna sahip numunelerde:

- Yüzey alanı artmaktadır
- Isı transferi hızlanmaktadır
- Reaksiyon hızı artmaktadır
- Daha homojen ısınma sağlanmaktadır

Bu nedenle ince taneli numunelerde bozunma süreçleri daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Büyük kristaller veya iri parçacıklar ise:

- Daha yavaş ısınmaktadır
- Sıcaklık gradyenti oluşturmaktadır
- Reaksiyon gecikmeleri oluşturabilmektedir

Örneğin ince toz halindeki bir malzeme çok basamaklı bir bozunma davranışı gösterebilirken, büyük kristaller daha yüksek sıcaklıklarda tek basamaklı davranış sergileyebilmektedir. Polimerik sistemlerde dolgu maddelerinin boyutu da termal davranışı etkileyebilmektedir. Nano boyuttaki katkılar geniş yüzey alanı nedeniyle polimer matris ile daha güçlü etkileşim oluşturmakta ve termal kararlılığın artmasına katkı sağlayabilmektedir. Bu nedenle termal analiz çalışmalarında numune hazırlama aşamasında tanecik boyutunun standardize edilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak; ısıtma hızı, atmosfer koşulları ve tanecik boyutu termal analiz eğrilerinin şeklini ve yorumlanmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Güvenilir sonuçların elde edilebilmesi için bu parametrelerin deney boyunca dikkatle kontrol edilmesi gerekmektedir (Bridgeman et al., 2007; Mani et al., 2010; Mehrabian et al., 2012). Şekil 9'da termal analizi etkileyen temel faktörler verilmiştir.

TERMAL ANALİZİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER



Termal analiz yöntemlerinde (TGA, DTA, DSC, TMA vb.) elde edilen sonuçlar, birçok deneysel faktörden etkilenir. Doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar için bu faktörlerin kontrol edilmesi gerekir.

1. NUMUNE ÖZELLİKLERİ	2. NUMUNE MİKTARI	3. ISITMA HIZI (β)	4. ATMOSFER VE GAZ AKIŞI	5. NUMUNE TUTUCU (POTANIN) TÜRÜ	6. CİHAZ KALİBRASYONU VE PERFORMANSI
<ul style="list-style-type: none"> Kimyasal yapı Saflık Parçacık boyutu Şekli ve morfoloji Kristallinlik / amorflik Nem içeriği Doğru / katki miktarı <p>Nümunne yapısı, bozuma sıcaklığı, geçişler ve pik şekilleri konusunda doğrudan etkilidir.</p>	<p>Düşük → Yüksek</p> <ul style="list-style-type: none"> Çok fazla nümunne: ısı transferi yavaşlar, pikler genişler ve kayar. Çok az nümunne: sinyal zayıflar, duyarlılık azalar. <p>Optimum nümunne miktarı, teknik ve nümunne tipine göre belirlenmelidir.</p>	<p>Sinyal</p> <p>Sıcaklık (°C)</p> <ul style="list-style-type: none"> Isıtma hızı arttıkça pikler daha yüksek sıcaklıklara kayar. Pik şekli, genişliği ve yüksekliği değişir. <p>Kinetik çalışmalar ve mekanizma analizleri için kritik parametredir.</p>	<p>Sızıntı</p> <ul style="list-style-type: none"> Inert (N₂, Ar): oksidasyonu önler. Oksidatif (Havası, O₂): bozunmayı hızlandırır, farklı ürünler oluşur. Gas akış hızı: uçuş ürünlerin taşınmasını ve ısı transferini etkiler. <p>Yanlış atmosfer seçimi, yanlış yorumlara neden olabilir.</p>	<p>Alümina Platin Alüminyum Kapaklı / Kapaksız</p> <ul style="list-style-type: none"> Potansiyel malzemesi kimyasal etkilerine girebilir. Kapak kullanımı uçuşu kayıpları azaltır, ancak gaz çıkışı sınırlayabilir. Potansiyel sızdırmazlığı sonucu etkiler. <p>Uygun potansiyel seçimi sinyal kalitesi ve doğruluk için önemlidir.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Sıcaklık kalibrasyonu Kütle / sıcaklık / ısı akışı kalibrasyonu Sensör hassasiyeti Cihazın baz çizgisi (baseline) kararlılığı <p>Düzenli kalibrasyon doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar sağlar.</p>
7. ISITMA PROGRAMI	8. NUMUNENİN YERLEŞTİRİLMESİ VE TEMASI	9. BASINÇ	10. SOĞUTMA HIZI	11. NUMUNE GEÇMİŞİ (TERMAL GEÇMİŞ)	12. DİĞER FAKTÖRLER
<p>Sıcaklık (°C)</p> <p>Zaman</p> <ul style="list-style-type: none"> İzotermal bekleme/reaksiyonları tanımlanmasını sağlar. Programın doğru seçilmesi piklerin ayırtılmasına yardımcı olur. <p>Isıtma, bekleme ve soğutma adımlarının sonuçları önemli ölçüde etkiler.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Pota ile nümunne arasında iyi temas, homojen ısı transferi sağlar. Geçiş yerleştirme veya dengersiz konum sinyal sapmalarına yol açar. <p>Doğru yerleşim tekrarlanabilirlik için kritiktir.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Yüksek vakum uçuşu bileşenlerin erken ayrılmasına neden olabilir. Yüksek basınç kaynama noktasını ve bozunma davranışını değiştirir. <p>Standart TGA/DSC ölçümleri genellikle atmosfer basıncında yapılır.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Kristalleşme davranışı ve cam geçiş özellikleri etkilenir. Hızlı soğutma daha amorf yapı oluşumuna neden olabilir. <p>Özellikle DSC ve TMA'da kritik bir parametredir.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Önceden maruz kalınan sıcaklıklar, nem veya radyasyon, ölçüm sonucunu etkileyebilir. Kristallinlik, su içeriği gibi özellikler değişir. <p>Nümunne geçmişi kontrolü olmalı ve raporlanmalıdır.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Cihazın yaşı ve bakımı Yazılım ve veri işleme yöntemleri Çevresel koşullar (sıcaklık, nem, titreşim) Operator hataları <p>Tüm deneysel koşulların standartlaştırılması, güvenilir veri elde etmek için gereklidir.</p>
<p>ÖZET</p> <p>Nümunne özellikleri, deney koşulları ve cihaz ayarları birlikte değerlendirildiğinde doğru yorum yapılabilir. Standartlara uygun yöntem kullanımı ve iyi bir deney tasarımı, güvenilir termal analiz sonuçlarının temelidir.</p>	<p>İLİMLİ TEKNİKLER</p> <ul style="list-style-type: none"> TGA (Termogravimetrik Analiz) DSC (Diferansiyel Termal Kalorimetri) 	<ul style="list-style-type: none"> DTA (Diferansiyel Termal Analiz) TMA (Termomekanik Analiz) 			

Şekil 9. Termal analiz sonuçlarını etkileyen başlıca parametrelerin şematik gösterimi.

BÖLÜM 7:

POLİMERİK MATERYALLERİN TERMAL ANALİZİ

Polimerik yapıştırıcılar ve kompozit malzemeler; otomotiv, havacılık, savunma, elektronik, inşaat ve biyomedikal alanlar başta olmak üzere geniş kullanım alanına sahip ileri mühendislik malzemeleridir. Bu sistemlerin performansı yalnızca mekanik özelliklerine bağlı olmayıp, sıcaklık altında gösterdikleri davranışlarla da doğrudan ilişkilidir (Özel, 2026). Özellikle yüksek sıcaklık koşullarında çalışan sistemlerde termal kararlılık, cam geçiş sıcaklığı (T_g), bozunma sıcaklığı ve boyutsal kararlılık kritik önem taşımaktadır. Bu nedenle termal analiz yöntemleri, malzemelerin kullanım sınırlarının belirlenmesinde ve yeni nesil yüksek performanslı sistemlerin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termomekanik Analiz (TMA) teknikleri; malzemelerin sıcaklığa bağlı davranışlarını değerlendirmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle termal bozunma mekanizmaları, faz geçişleri, cam geçiş davranışları, çapraz bağ yapıları ve çalışma sıcaklık aralıkları belirlenebilmektedir (Simões, 2024).

7.1. Yapı–Özellik İlişkileri

Polimerik sistemlerin termal davranışı büyük ölçüde moleküler yapılarıyla ilişkilidir. Zincir yapısı, molekül ağırlığı, çapraz bağ yoğunluğu, fonksiyonel grup miktarı, zincir hareketliliği ve katkı maddeleri malzemenin sıcaklığa bağlı davranışını etkileyen temel parametrelerdir. Başlıca etkili parametreler:

- Polimer zincir yapısı
- Molekül ağırlığı
- Çapraz bağ yoğunluğu
- Fonksiyonel grup miktarı
- İnorganik dolgu maddeleri
- Polimer–dolgu etkileşimleri

- Zincir hareketliliği

Epoksi, hidroksil, amin ve sülfür içeren fonksiyonel yapılar zincirler arası etkileşimleri güçlendirerek termal dayanımı artırabilmektedir. Özellikle epoksi bazlı yapıştırıcılar yüksek mekanik dayanımları ve güçlü ara yüzey etkileşimleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Parsimehr & Pazokifard, 2022). Saf polimerik sistemlerin termal özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli inorganik katkılar kullanılmaktadır:

- Titanyum dioksit (TiO_2)
- Bor oksit (B_2O_3)
- Silika (SiO_2)
- Kil mineralleri
- Uleksit
- Alümina (Al_2O_3)

Bu katkılar;

- termal kararlılığı artırabilmekte,
- bozunma sıcaklığını yükseltebilmekte,
- zincir hareketlerini sınırlandırabilmekte,
- mekanik dayanımı geliştirebilmektedir.

Nano boyutlu katkılar yüksek yüzey alanları nedeniyle daha etkin davranış gösterebilmektedir. TGA analizleriyle;

- bozunma başlangıç sıcaklığı (Tonset)
- maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax)
- artık kül miktarı

belirlenirken, DSC analizleriyle;

- cam geçiş sıcaklığı (Tg)
- kür davranışı
- kristalleşme
- çapraz bağ derecesi

İncelenebilmektedir (Nielsen, 1969).

7.2. Termoplastik ve Elastomerik Sistemler

Polimerik sistemler genel olarak termoset, termoplastik ve elastomerik yapılar şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Termoplastik Sistemler

Termoplastikler ısıtıldıklarında yumuşayan ve soğutulduklarında yeniden sertleşebilen yapılardır. Bu nedenle belirgin termal geçişler göstermektedirler:

- Cam geçiş sıcaklığı (T_g)
- Kristalleşme sıcaklığı (T_c)
- Erime sıcaklığı (T_m)
- Bozunma sıcaklığı (T_d)

DSC eğrilerinde:

- T_g → baz çizgisi kayması
- T_c → ekzotermik pik
- T_m → endotermik pik

şeklinde gözlenmektedir. Yarı kristalin termoplastiklerde çoğunlukla:

- T_g → T_c → T_m

geçiş sıralaması görülmektedir. Kristalin yapı miktarının artması;

- mekanik dayanımı artırmakta
- zincir hareketlerini azaltmakta
- termal kararlılığı yükseltmekte
- erime sıcaklığını artırmaktadır

Örneğin HDPE, LDPE'ye göre daha yüksek kristallik derecesine sahip olduğundan daha yüksek T_m göstermektedir.

Elastomerik Sistemler

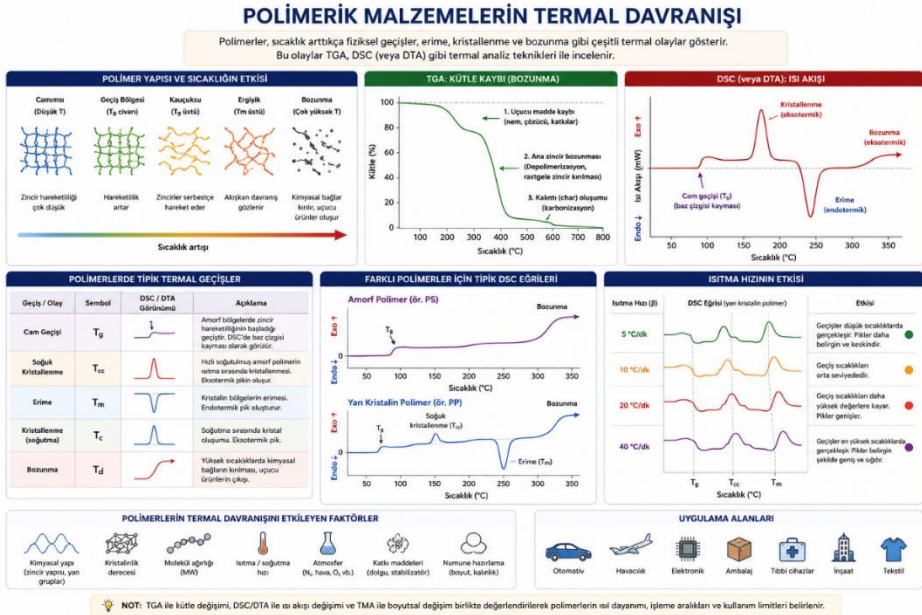
Kauçuk esaslı sistemler yüksek elastikiyet ve enerji sönümlenme özellikleri nedeniyle özellikle otomotiv ve titreşim önleyici uygulamalarda kullanılmaktadır. T_g altında:

- sert
- kırılğan
- camsı yapı

Tg üzerinde:

- esnek
- elastik
- kauçuksu davranış

gözenmektedir. Bu nedenle DSC analizleri elastomerlerin kullanım sıcaklığı aralıklarının belirlenmesinde önemli bilgiler sağlamaktadır (Joshi, 2025). Şekil 10'da polimerik malzemelerin sıcaklığa bağlı termal davranışları verilmiştir.



Şekil 10. Polimerik malzemelerin sıcaklığa bağlı termal davranışlarının şematik gösterimi.

7.3. Kompozit Malzemelerde Termal Kararlılık ve Takviyeli Sistemler

Kompozit malzemeler bir matris fazı ile takviye fazının birleşmesiyle oluşturulan ve bileşenlerinin tek başına sahip olmadığı üstün özellikler gösteren mühendislik malzemeleridir. Kompozit sistemlerde termal bozunma çoğunlukla polimer matris içerisinde başlamaktadır. Takviye elemanları ise daha yüksek termal dayanım sağlayarak sistem performansını geliştirmektedir. TGA yardımıyla:

- bozunma başlangıç sıcaklığı (Tonset)
- maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax)
- kütle kaybı
- artık kül miktarı
- çok basamaklı bozunma davranışları

belirlenebilmektedir (Harris, 1999). Takviyeler genel olarak:

Lif takviyeleri

- Cam lifleri
- Karbon lifleri
- Aramid lifleri
- Bazalt lifleri

Mikro/nano katkıları

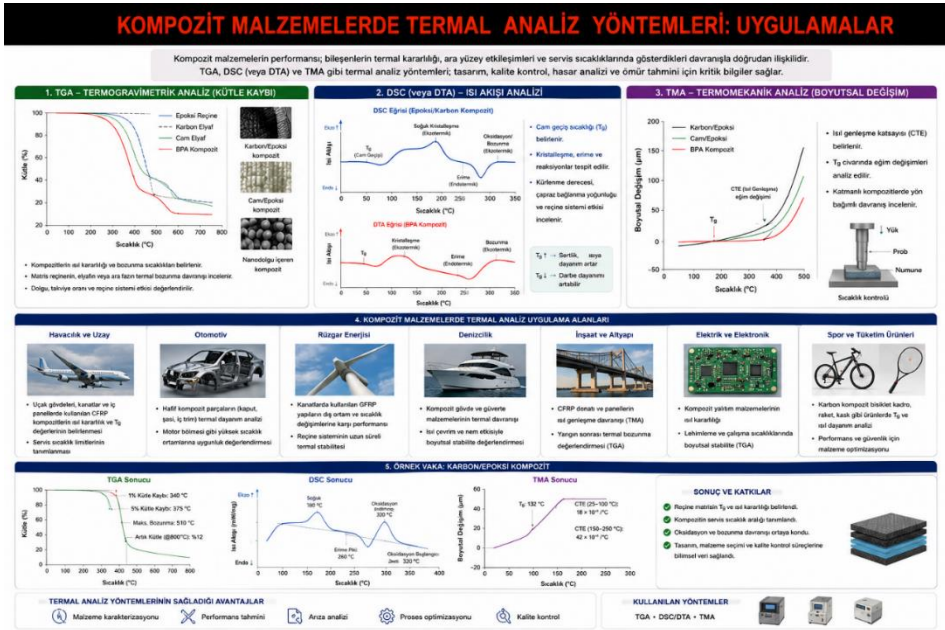
- SiO₂
- TiO₂
- Al₂O₃
- Kil mineralleri
- Grafen
- Karbon nanotüpler
- Bor bileşikleri

olarak sınıflandırılabilir. Nano katkıları:

- termal bozunmayı geciktirebilmekte
- boyutsal kararlılığı artırabilmekte

- ısı transferini iyileştirebilmekte
- mekanik dayanımı yükseltebilmektedir

Ancak yüksek katkı miktarları aglomerasyon oluşturarak performans düşüşüne neden olabilmektedir. Sonuç olarak TGA, DSC, DTA ve TMA tekniklerinin birlikte değerlendirilmesi; kullanım sıcaklığı sınırlarının belirlenmesi, uzun dönem performans tahmini ve yeni nesil yüksek performanslı polimerik-kompozit sistemlerin geliştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle termal analiz yöntemleri modern malzeme teknolojilerinin vazgeçilmez karakterizasyon araçları arasında yer almaktadır (Chawla, 2012). Şekil 11’de kompozit malzemelerde kullanılan termal analiz yöntemleri ve uygulama alanları verilmiştir.



Şekil 11. Kompozit malzemelerde termal analiz yöntemleri ve uygulamalarının şematik gösterimi.

BÖLÜM 8:

İLERİ TEKNİKLER VE GELECEK PERSPEKTİFLER

Termal analiz yöntemleri uzun yıllardır malzemelerin karakterizasyonunda temel araçlar arasında yer almakla birlikte, gelişen cihaz teknolojileri ve çoklu analiz sistemlerinin ortaya çıkmasıyla birlikte daha kapsamlı ve yüksek hassasiyetli hale gelmiştir. Geleneksel teknikler; Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termomekanik Analiz (TMA) yöntemlerinden oluşurken, günümüzde bu yöntemler farklı karakterizasyon teknikleri ile birleştirilerek çok daha ayrıntılı bilgi elde edilebilmektedir. Özellikle ileri malzeme teknolojilerinde tek bir yöntem çoğu zaman yeterli bilgi sağlayamamaktadır. Sıcaklık etkisi altında gerçekleşen olayların yalnızca kütle değişimiyle değil, aynı zamanda oluşan gaz türleri, enerji değişimleri, yapısal dönüşümler ve moleküler etkileşimlerle birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle eş zamanlı ve hibrit analiz sistemleri giderek daha fazla önem kazanmaktadır (Tian et al., 2023).

8.1. Eş Zamanlı Termal Analiz Sistemleri

Modern cihaz sistemlerinde farklı termal analiz yöntemleri tek bir cihazda eş zamanlı uygulanabilmektedir. Bu sistemler Simultaneous Thermal Analysis (STA) olarak adlandırılmaktadır. STA sistemlerinde en yaygın kombinasyonlar:

- TGA–DTA
- TGA–DSC
- TGA–DSC–MS
- TGA–FTIR
- TGA–GC/MS

şeklinde dir. Bu sistemler sayesinde aynı numunede aynı deney koşulları altında birden fazla veri eş zamanlı elde edilebilmektedir. Örneğin TGA–DSC sisteminde:

- TGA → kütle değişimini

- DSC → enerji değişimini

aynı anda vermektedir. Bu yaklaşım özellikle karmaşık bozunma mekanizmalarının yorumlanmasında önemli avantajlar sağlamaktadır (Leszczynska & Pielichowski, 2008).

8.2. Çıkan Gaz Analizleri (Evolved Gas Analysis, EGA)

Termal analizlerde sıcaklık artışıyla oluşan gaz ürünlerinin belirlenmesi önemli araştırma alanlarından biridir. Bu amaçla geliştirilen teknikler genel olarak Çıkan Gaz Analizi (EGA) olarak adlandırılmaktadır. EGA yöntemlerinde TGA sistemi aşağıdaki tekniklerle birleştirilmektedir:

- FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
- Kütle Spektrometresi (MS)
- Gaz Kromatografisi (GC)

Bu sistemler yardımıyla bozunma sırasında oluşan ürünlerin kimyasal türleri belirlenebilmektedir. Örneğin bir polimerik sistemin bozunması sırasında;

- CO₂
- H₂O
- NH₃
- hidrokarbon türevleri

gibi gazların oluşumu doğrudan belirlenebilmektedir. TGA–FTIR kombinasyonu özellikle polimer bozunma mekanizmalarının açıklanmasında yaygın biçimde kullanılmaktadır (Akash & Rehman, 2025b).

8.3. Nano ve Hibrit Malzemelerde Termal Analiz

Son yıllarda nanoteknoloji alanındaki gelişmeler termal analiz uygulamalarını önemli ölçüde genişletmiştir. Nano boyuttaki katkı maddeleri yüksek yüzey alanları nedeniyle klasik sistemlerden farklı termal davranışlar gösterebilmektedir. Özellikle:

- Grafen katkılı sistemler
- Karbon nanotüp kompozitleri

- Nano kil takviyeleri
- Manyetik nanopartikül sistemleri
- Hibrit organik–inorganik yapılar

termal analiz çalışmalarında yoğun şekilde incelenmektedir. Nano katkıları çoğu zaman:

- zincir hareketliliğini sınırlandırmakta
- bariyer etkisi oluşturmaktadır
- termal bozunmayı geciktirmektedir
- termal iletkenliği artırabilmektedir

Bu nedenle TGA ve DSC analizleri gelişmiş kompozitlerin tasarımında önemli araçlar haline gelmiştir (Ebeid & Zakaria, 2021).

8.4. Veri Analizi ve Yapay Zekâ Yaklaşımları

Son yıllarda malzeme biliminde büyük veri ve yapay zekâ tabanlı yöntemlerin gelişmesiyle birlikte termal analiz verilerinin değerlendirilmesinde yeni yaklaşımlar ortaya çıkmıştır. Makine öğrenmesi algoritmaları:

- termogram sınıflandırma
- pik ayrıştırma
- kinetik modelleme
- bozunma tahmini
- malzeme davranışı öngörüsü

gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle karmaşık çok basamaklı bozunma mekanizmalarında yapay zekâ destekli analiz yöntemleri önemli avantajlar sağlamaktadır. Geleneksel yöntemlerle uzun süren veri yorumlama süreçleri, yapay zekâ algoritmaları ile daha hızlı gerçekleştirilebilmektedir (Dargaville et al., 2026; Gkika et al., 2023).

8.5. Polimerik Yapıştırıcı ve Kompozit Sistemlerde Gelecek Perspektifler

Yüksek performanslı polimerik yapıştırıcılar ve kompozit sistemler üzerine yapılan araştırmalar, termal analiz tekniklerinin önemini daha da artırmaktadır.

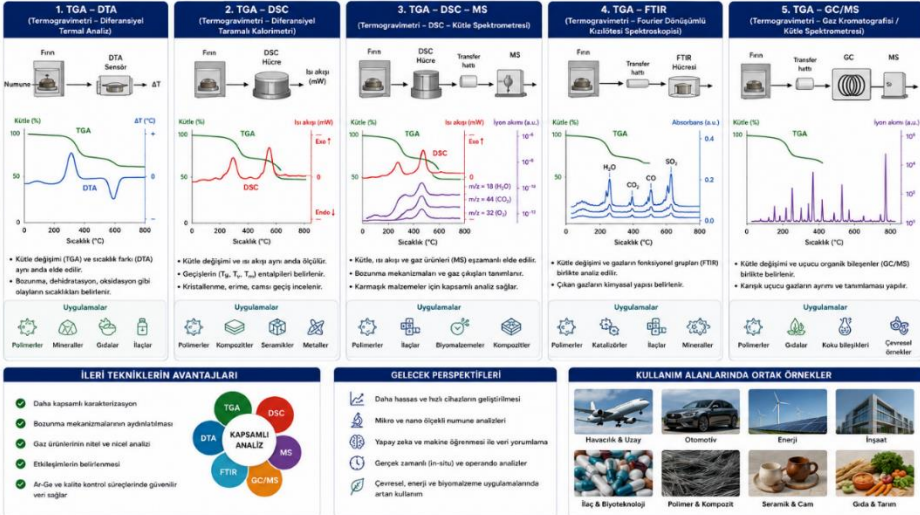
Özellikle yüksek sıcaklık dayanımına sahip yapııştırıcıların geliştirilmesinde termal karakterizasyon kritik rol üstlenmektedir. Gelecekte aşağıdaki alanlarda önemli gelişmeler beklenmektedir:

- Akıllı yapııştırıcı sistemler
- Kendini onaran polimerler
- Biyobazlı polimerik sistemler
- Yüksek termal iletkenlikli kompozitler
- Nano takviyeli hibrit yapılar
- Çok fonksiyonlu yapııştırıcı sistemler

Özellikle elektronik ve enerji uygulamalarında kullanılan termal arayüz malzemeleri (TIM), yeni araştırma alanları oluşturmaktadır. Yüksek dolgu oranlı, elektriksel olarak yalıtık ve termal iletkenliği yüksek sistemlerin geliştirilmesi gelecekte önemli çalışma alanları arasında yer almaktadır (Gedde et al., 2021). Şekil 12’de termal analiz yöntemleri ile ileri teknikler ve gelecek perspektifler verilmiştir.

TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ İLE İLERİ TEKNİKLER VE GELECEK PERSPEKTİFLER

Termal analiz yöntemlerinin birlikte kullanıldığı ileri teknikler, malzemelerin ısı davranışları hakkında daha kapsamlı ve doğru bilgi sağlar. Bozuma mekanizmalarının anlaşılması, çıkan gazların tanımlanması ve etkilerinin belirlenmesi için çok güçlü araçlardır.



NOT: Bu tekniklerin birlikte kullanımı, malzemelerin termal davranışlarını daha iyi anlamamıza yardımcı olur ve yeni malzeme geliştirme çalışmalarında kritik rol oynar.

Şekil 12. Termal analiz yöntemleri, ileri karakterizasyon teknikleri ve gelecekteki uygulama alanlarının şematik gösterimi.

8.6. Genel Değerlendirme

Termal analiz yöntemleri yalnızca mevcut malzeme davranışlarının belirlenmesinde değil, aynı zamanda yeni nesil malzeme tasarımlarında da temel araçlar arasında yer almaktadır. Gelişen cihaz teknolojileri, eş zamanlı analiz sistemleri ve yapay zekâ destekli veri işleme yöntemleri sayesinde termal analiz uygulamaları daha kapsamlı hale gelmektedir. Özellikle polimerik malzemeler, yapıştırıcı sistemler ve kompozit yapılar açısından değerlendirildiğinde, gelecekte termal analiz tekniklerinin yalnızca karakterizasyon amacıyla değil, aynı zamanda malzeme tasarımı ve performans tahmini amacıyla da daha yaygın kullanılacağı öngörülmektedir. Bu gelişmelerin ileri mühendislik uygulamaları ve yüksek performanslı malzeme sistemlerinin geliştirilmesine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

SORULAR

1) Termal analiz tekniklerinin **temel amacı** aşağıdakilerden hangisidir?

- A) Moleköl ağırlığını belirlemek
- B) Elektrik iletkenliğini ölçmek
- C) Sıcaklığa bağı fiziksel ve kimyasal değişimleri incelemek
- D) Kristal yapıyı çözmek
- E) Çözünürlük tayini yapmak

Doğru Cevap: C

Açıklama: Termal analiz yöntemleri sıcaklık değişimine bağı kütle, enerji, boyut ve faz değişimlerini incelemek amacıyla kullanılmaktadır.

2) Aşağıdakilerden hangisi termal analiz yöntemi **değildir**?

- A) TGA
- B) DSC
- C) DTA
- D) HPLC
- E) TMA

Doğru Cevap: D

Açıklama: HPLC kromatografik bir ayırma yöntemidir. TGA, DSC, DTA ve TMA ise termal analiz teknikleridir.

3) Termal analizlerde kullanılan numune miktarı genellikle **hangi aralıktadır**?

- A) 50–100 mg
- B) 1–2 mg
- C) 5–10 mg
- D) 20–30 mg
- E) 100–200 mg

Doğru Cevap: C

Açıklama: Küçük numune miktarları daha hızlı ısı transferi sağlar ve termal gecikmeyi azaltır.

4) TGA aşağıdakilerden hangisini **ölçmektedir**?

- A) Isı akışı
- B) Sıcaklık farkı
- C) Kütle değişimi
- D) Elektrik direnci
- E) Viskozite

Doğru Cevap: C

Açıklama: TGA yöntemi sıcaklığın fonksiyonu olarak numune kütleindeki değişimleri ölçmektedir.

5) TG eğrisi neyi göstermektedir?

- A) Entalpi değişimi
- B) Kütle–sıcaklık ilişkisi
- C) Basınç değişimi
- D) Yoğunluk
- E) Molekül ağırlığı

Doğru Cevap: B

Açıklama: TG eğrileri sıcaklığa bağlı kütle değişimini göstererek bozunma basamaklarını belirlemeye yardımcı olur.

6) DTG eğrisi aşağıdakilerden **hangisidir**?

- A) TG eğrisinin integrali
- B) TG eğrisinin ikinci türevi
- C) TG eğrisinin birinci türevi
- D) DSC eğrisi
- E) DTA eğrisi

Doğru Cevap: C

Açıklama: DTG eğrileri TG eğrisinin türevi alınarak elde edilir ve kütle değişim hızını göstermektedir.

7) DTG eğrisindeki **pik sayısı** yaklaşık olarak neyi göstermektedir?

- A) Numune miktarını
- B) Gaz akış hızını
- C) Reaksiyon basamak sayısını
- D) Atmosfer tipini
- E) Cihaz hassasiyetini

Doğru Cevap: C

Açıklama: DTG eğrisinde her pik genellikle ayrı bir reaksiyon veya bozunma basamağını temsil etmektedir.

8) Gaz akış sisteminin temel amacı aşağıdakilerden **hangisidir?**

- A) Numuneyi soğutmak
- B) Renk değiştirmek
- C) Bozunma ürünlerini uzaklaştırmak
- D) Basıncı artırmak
- E) Yoğunluğu artırmak

Doğru Cevap: C

Açıklama: Gaz akışı ortamı kontrol eder ve bozunma sonucu oluşan uçucu ürünleri uzaklaştırır.

9) Numune aşağıdaki özelliklerden hangisine **sahip** olmalıdır?

- A) Büyük parçalı
- B) Homojen ve küçük taneli
- C) Çok sert
- D) Çok büyük
- E) Rastgele boyutta

Doğru Cevap:

Açıklama: Homojen ve küçük parçacıklar daha düzgün ısı transferi sağlayarak güvenilir sonuç verir.

10) Yavaş ısıtmanın en önemli avantajı aşağıdakilerden hangisidir?

- A) Daha az veri elde edilmesi
- B) Daha net pikler elde edilmesi
- C) Daha düşük enerji tüketimi
- D) Daha kısa deney süresi
- E) Basıncın azalması

Doğru Cevap: B

Açıklama: Düşük ısıtma hızlarında üst üste gelen olaylar ayrılabilir ve pik çözünürlüğü artar.

11) TGA deneylerinde azot atmosferi kullanım amacı nedir?

- A) Numuneyi oksitlemek
- B) Reaksiyonu hızlandırmak
- C) İnert ortam sağlamak
- D) Basıncı artırmak
- E) Numuneyi soğutmak

Doğru Cevap: C

Açıklama: Azot gazı oksidasyonu önleyerek gerçek termal bozunmanın incelenmesini sağlar.

12) Aşağıdakilerden hangisi TGA' da **kütle artışına** neden olabilir?

- A) Nem kaybı
- B) Uçucu bileşen kaybı
- C) Oksidasyon
- D) Süblimleşme
- E) Dehidrasyon

Doğru Cevap: C

Açıklama: Oksidasyon sırasında numune ortamdaki oksijene alabilir ve kütle artışı gözlemlenebilir.

13) Organik maddelerin **inert ortamda** bozunmasına ne ad verilmektedir?

- A) Hidroliz
- B) Kristalleşme
- C) Piroliz
- D) Polimerizasyon
- E) Oksidasyon

Doğru Cevap: C

Açıklama: İnert atmosfer altında yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bozunma piroliz olarak adlandırılır.

14) DTA aşağıdakilerden hangisini ölçmektedir?

- A) Yoğunluk
- B) Basınç
- C) Numune–referans sıcaklık farkını
- D) Kütle
- E) Viskoziteyi

Doğru Cevap: C

Açıklama: DTA yöntemi numune ile referans arasındaki sıcaklık farkını (ΔT) ölçmektedir.

15) DTA analizinde referans madde nasıl olmalıdır?

- A) Reaktif
- B) Uçucu
- C) İnert ve kararlı
- D) Manyetik
- E) Kristal yapıda

Doğru Cevap: C

Açıklama: Referans madde analiz süresince reaksiyon göstermemelidir.

16) Numune ve referans sıcaklıkları eşit olduğunda DTA sinyali ne olur?

- A) Maksimum olur
- B) Negatif olur
- C) Sıfır olur
- D) Sürekli artar
- E) Sonsuz olur

Doğru Cevap: C

Açıklama: Numune ve referans arasında sıcaklık farkı oluşmadığında diferansiyel sinyal sıfır olmaktadır.

17) DTA eğrilerinde pik yönü neyi göstermektedir?

- A) Kütle değişimini
- B) Basıncı
- C) Endotermik–ekzotermik olayları
- D) Yoğunluğu
- E) Hacmi

Doğru Cevap: C

Açıklama: DTA pik yönleri sistemin enerji alıp vermesine bağlıdır. Endotermik ve ekzotermik süreçler farklı yönlerde pik verir.

18) Aşağıdakilerden hangisi endotermik bir olaya örnektir?

- A) Yanma
- B) Kristalleşme
- C) Oksidasyon
- D) Erime
- E) Polimerizasyon

Doğru Cevap: D

Açıklama: Erime sırasında sistem çevreden enerji almaktadır. Bu nedenle endotermik bir olaydır.

19) Aşağıdakilerden hangisi ekzotermik bir olaya örnektir?

- A) Süblimleşme
- B) Erime
- C) Kaynama
- D) Kristalleşme
- E) Dehidrasyon

Doğru Cevap: D

Açıklama: Kristalleşme sırasında enerji açığa çıkmaktadır ve ekzotermik davranış gözlenmektedir.

20) TG sabit iken DTA'da **endotermik pik** görülmesi aşağıdakilerden hangisini düşündürmektedir?

- A) Yanma
- B) Bozunma
- C) Faz geçişi
- D) Oksidasyon
- E) Redüksiyon

Doğru Cevap: C

Açıklama: Kütle değişmeden enerji değişimi varsa erime veya faz dönüşümü gibi bir olay gerçekleşmiş olabilir.

21) DSC aşağıdakilerden hangisini ölçmektedir?

- A) Kütle değişimi
- B) Boyutsal değişim
- C) Isı akışı
- D) Yoğunluk
- E) Basınç

Doğru Cevap: C

Açıklama: DSC numune ile referans arasındaki enerji veya ısı akışı farkını ölçmektedir.

22) DSC' nin DTA' ya göre temel avantajı nedir?

- A) Büyük numune kullanması
- B) Nicel enerji ölçebilmesi
- C) Atmosfersiz çalışması
- D) Kütle ölçmesi
- E) Daha az veri üretmesi

Doğru Cevap: B

Açıklama: DSC yalnızca olayın varlığını değil, gerçekleşen enerji miktarını da ölçebilmektedir.

23) DSC' de Tg nasıl gözlenmektedir?

- A) Keskin pik
- B) Kütle kaybı
- C) Baz çizgisi kırılması
- D) Basınç değişimi
- E) Düz çizgi

Doğru Cevap: C

Açıklama: Cam geçiş sıcaklığı genellikle baz çizgisinde basamak veya kırılma şeklinde görülmektedir.

24) Tg aşağıdakilerden hangisini ifade etmektedir?

- A) Erime sıcaklığı
- B) Kristallenme sıcaklığı
- C) Cam geçiş sıcaklığı
- D) Kaynama sıcaklığı
- E) Bozunma sıcaklığı

Doğru Cevap: C

Açıklama: Tg polimerin camsı yapıdan kauçuksu yapıya geçtiği sıcaklık bölgesidir.

25) Kristalleşme sıcaklığı hangi sembolle gösterilmektedir?

- A) Tm
- B) Tg
- C) Tc
- D) Td
- E) Ts

Doğru Cevap: C

Açıklama: Tc kristalleşme sıcaklığını ifade etmektedir.

26) Erime sıcaklığı hangi **sembolle** gösterilmektedir?

- A) Tm
- B) Tg
- C) Tc
- D) Td
- E) Ts

Doğru Cevap: A

Açıklama: Tm kristalin yapıların erime sıcaklığını göstermektedir.

27) Yarı kristalin polimerlerde tipik geçiş sırası aşağıdakilerden hangisidir?

- A) $T_c-T_m-T_g$
- B) $T_g-T_c-T_m$
- C) $T_m-T_c-T_g$
- D) $T_g-T_m-T_c$
- E) $T_c-T_g-T_m$

Doğru Cevap: B

Açıklama: Yarı kristalin polimerlerde tipik olarak önce T_g , sonra T_c ve ardından T_m görülmektedir.

28) TMA aşağıdakilerden hangisini ölçmektedir?

- A) Isı akışı
- B) Kütle kaybı
- C) Boyutsal değişim
- D) Kimyasal bileşim
- E) Elektrik direnci

Doğru Cevap: C

Açıklama: TMA sıcaklığa bağlı boyutsal değişimleri ölçmektedir.

29) Doğrusal genleşme katsayısı hangi sembole gösterilmektedir?

- A) β
- B) λ
- C) α
- D) γ
- E) δ

Doğru Cevap: C

Açıklama: α doğrusal genleşme katsayısını göstermektedir.

30) Aşağıdaki malzemelerden hangisi en düşük **termal genleşme katsayısına** sahiptir?

- A) Polimerler
- B) Metaller
- C) Seramikler
- D) Kauçuklar
- E) Termoplastikler

Doğru Cevap: C

Açıklama: Seramikler güçlü bağ yapıları nedeniyle düşük termal genleşme göstermektedir.

31) Polimerlerde **zincir hareketlerinin** oldukça sınırlı olduğu bölge aşağıdakilerden hangisidir?

- A) Kauçuksu bölge
- B) Akış bölgesi
- C) Kristallenme bölgesi
- D) Camsı bölge
- E) Erime bölgesi

Doğru Cevap: D

Açıklama: Camsı bölgede polimer zincirlerinin hareketliliği oldukça sınırlıdır ve malzeme sert–kırılgan davranış göstermektedir.

32) Polimerlerde zincir hareketliliğinin **maksimum** olduğu bölge aşağıdakilerden hangisidir?

- A) Camsı bölge
- B) Elastik bölge
- C) Akış bölgesi
- D) Tg bölgesi
- E) Kristal bölge

Doğru Cevap: C

Açıklama: Akış bölgesinde polimer zincirleri maksimum hareket kabiliyetine ulaşmakta ve akış davranışı göstermektedir.

33) TMA analizlerinde polimer **yumuşama** davranışının belirlenmesinde yaygın kullanılan mod hangisidir?

- A) Eğilme modu
- B) Çekme modu
- C) Penetrasyon modu
- D) Torsiyon modu
- E) Basma modu

Doğru Cevap: C

Açıklama: Penetrasyon modu polimerlerin yumuşama sıcaklığının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

34) Aşağıdakilerden hangisi TGA eğrilerini etkileyen parametrelerden biri değildir?

- A) Numune miktarı
- B) Gaz atmosferi
- C) Isıtma hızı
- D) Gaz akış hızı
- E) Numunenin rengi

Doğru Cevap: E

Açıklama: Numunenin rengi TGA sonuçlarını doğrudan etkileyen bir parametre değildir.

35) Oksijen atmosferi kullanıldığında aşağıdaki olaylardan hangisi artış gösterebilir?

- A) İnert davranış
- B) Oksidasyon
- C) Basınç düşüşü
- D) Kristal yapı oluşumu
- E) Cam geçişi

Doğru Cevap: B

Açıklama: Oksijenli atmosferler organik maddelerde oksidatif bozunmayı hızlandırabilmektedir.

36) DTG eğrileri özellikle hangi çalışmalar için önemlidir?

- A) Akustik analizler
- B) Optik çalışmalar
- C) Kinetik hesaplamalar
- D) Renk analizleri
- E) Elektriksel analizler

Doğru Cevap: C

Açıklama: DTG eğrileri reaksiyon hızını gösterdiğinden kinetik çalışmalarda önemli bilgiler sağlamaktadır.

37) **Statik atmosfer** koşullarında bozunmanın gecikmesinin nedeni aşağıdakilerden hangisidir?

- A) Sıcaklık düşmesi
- B) Gaz birikmesi
- C) Numune azalması
- D) Basınç düşmesi
- E) Enerji kaybı

Doğru Cevap: B

Açıklama: Bozunma sonucu oluşan ürünler ortamda birikerek reaksiyonu yavaşlatabilmektedir.

38) **Ferromanyetik** malzemelerde TGA sinyali oluşturabilen geçiş aşağıdakilerden hangisidir?

- A) Erime noktası
- B) Cam geçişi
- C) Curie geçişi
- D) Kristalleşme
- E) Dehidrasyon

Doğru Cevap: C

Açıklama: Curie sıcaklığında malzemenin manyetik özellikleri değişebilmektedir.

39) TGA' da "**artefakt**" terimi neyi ifade etmektedir?

- A) Reaksiyon ürünü
- B) Numune bozunması
- C) Ölçümden kaynaklanan yapay etki
- D) Entalpi değişimi
- E) Kristal yapı

Doğru Cevap: C

Açıklama: Artefaktlar numuneden değil cihaz veya deney koşullarından kaynaklanan etkilerdir.

40) Buoyancy etkisi aşağıdakilerden hangisiyle ilişkilidir?

- A) Gaz yoğunluğu değişimi
- B) Kristalleşme
- C) Oksidasyon
- D) Cam geçişi
- E) Viskozite

Doğru Cevap: A

Açıklama: Gaz yoğunluğunun sıcaklıkla değişmesi görünür kütlede değişiklik oluşturabilmektedir.

41) DSC analizlerinde **küçük numune** kullanılmasının temel nedeni aşağıdakilerden hangisidir?

- A) Daha fazla kütle kaybı sağlamak
- B) Termal gecikmeyi azaltmak
- C) Basıncı artırmak
- D) Oksidasyonu artırmak
- E) Enerjiyi azaltmak

Doğru Cevap: B

Açıklama: Küçük numuneler daha homojen ısınır ve daha doğru sonuç verir.

42) DSC eğrilerinde **pik alanı** hangi özelliğin hesaplanmasında kullanılmaktadır?

- A) Basınç
- B) Yoğunluk
- C) Entalpi değişimi
- D) Viskozite
- E) İletkenlik

Doğru Cevap: C

Açıklama: Pik alanı enerji değişimine karşılık geldiğinden entalpi hesabında kullanılmaktadır.

43) Kristalleşme olayları DSC eğrilerinde genellikle nasıl gözlenmektedir?

- A) Endotermik pik
- B) Kütle kaybı
- C) Ekzotermik pik
- D) Düz çizgi
- E) Basınç değişimi

Doğru Cevap: C

Açıklama: Kristalleşme sırasında enerji açığa çıkmaktadır.

44) Erime olayları termal analizde nasıl sınıflandırılır?

- A) Ekzotermik
- B) Endotermik
- C) İzotermal
- D) Katalitik
- E) Oksidatif

Doğru Cevap: B

Açıklama: Erime sırasında sistem çevreden enerji almaktadır.

45) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ termal bozunmasında sistemden **uzaklaşan** temel bileşen aşağıdakilerden hangisidir?

- A) NH_3
- B) CO_2
- C) H_2O
- D) O_2
- E) H_2

Doğru Cevap: C

Açıklama: Bakır sülfat pentahidrat kademeli olarak kristal suyunu kaybetmektedir.

46) Çok basamaklı bozunmaların yorumlanmasında aşağıdakilerden hangisi daha avantajlıdır?

- A) TG
- B) DSC
- C) DTA
- D) DTG
- E) TMA

Doğru Cevap: D

Açıklama: DTG pikleri reaksiyon basamaklarını daha net ayırmaktadır.

47) TGA–FTIR sistemlerinin temel kullanım amacı nedir?

- A) Numune rengini belirlemek
- B) Kristal yapıyı incelemek
- C) Oluşan gaz ürünlerini tanımlamak
- D) Viskozite ölçmek
- E) Elektriksel iletkenlik belirlemek

Doğru Cevap: C

Açıklama: FTIR ile bozunma sırasında çıkan gazların yapısı analiz edilebilmektedir.

48) EGA (Evolved Gas Analysis) aşağıdakilerden hangisini ifade etmektedir?

- A) Elektriksel analiz
- B) Boyutsal analiz
- C) ıkan gaz analizi
- D) Basınç analizi
- E) Manyetik analiz

Doğru Cevap: C

Açıklama: EGA, termal bozunma sırasında oluşan gazların analizidir.

49) Yapıştırıcılarda TGA analizinin temel amacı aşağıdakilerden hangisidir?

- A) Renk değişimini incelemek
- B) Termal bozunma sıcaklığını belirlemek
- C) Koku analizi yapmak
- D) Basıncı lmek
- E) Yoğunluğu belirlemek

Doğru Cevap: B

Açıklama: Yapıştırıcıların sıcaklık dayanımları ve bozunma sınırları TGA ile belirlenebilmektedir.

50) Termal analiz yöntemlerinin birlikte kullanılmasının temel nedeni nedir?

- A) Maliyeti artırmak
- B) Numune miktarını artırmak
- C) Daha kapsamlı karakterizasyon sağlamak
- D) Basıncı düşürmek
- E) Kristalleşmeyi artırmak

Doğru Cevap: C

Açıklama: TGA, DSC, DTA ve TMA birlikte kullanıldığında malzemenin davranışı çok daha kapsamlı şekilde değerlendirilebilmektedir.

TERİMLER SÖZLÜĞÜ

Yaşlandırma (Ageing) Bir numunenin belirli süre bekletilerek özelliklerindeki değişimlerin incelenmesidir. Kontrollü deneylerde yüksek sıcaklık, UV ışığı veya özel koşullar uygulanabilir. Cam geçiş bölgesinde entalpi gevşeme görülebilir.

Amorf Yapı (Amorphous) Düzenli kristal yapıya sahip olmayan malzemelerdir. Uzun menzilli düzen içermezler. Cam geçişi gösterirler ancak belirli bir erime noktaları yoktur.

Tavlama (Annealing) Belirli sıcaklıkta sistemin dengeye ulaşması için bekletilmesidir. Donmuş çözeltilerde denge konsantrasyonuna yaklaşmak amacıyla uygulanabilir.

Hacim Modülü (Bulk Modulus, K) Hidrostatik yük altında hacimsel deformasyona karşı direnci ifade eder.

Soğuk Kristalleşme (Cold Crystallisation) Amorf malzemenin cam geçiş sıcaklığı üzerine ısıtılmasıyla kristalleşmesidir.

Kompleks Modül (Complex Modulus) Viskoelastik davranış gösteren malzemelerde elastik ve viskoz bileşenleri birlikte ifade eden modüldür.

Kompozit Malzeme (Composite) Birden fazla malzemenin birleşmesiyle oluşan, üstün özellikler sergileyen mühendislik malzemeleridir.

Sürünme (Creep) Sabit yük altında zamanla oluşan sürekli deformasyondur.

Curie Noktası (Curie Point) Bir malzemenin ferromanyetik özelliğini kaybettiği sıcaklıktır.

Sönümlenme Faktörü (Damping Factor) Malzemenin enerji sönümlenme kapasitesini gösterir ($\tan\delta$).

Devitrifikasyon (Devitrification) Cam yapının kristalleşmesidir.

Elastik Davranış (Elastic Behaviour) Yük kaldırıldığında malzemenin eski şekline döndüğü davranıştır.

Elastomerler (Elastomers) Oda sıcaklığında kauçuksu davranış gösteren polimerlerdir.

Entalpik Gevşeme (Enthalpic Relaxation) Cam geçiş bölgesinde amorf malzemelerin denge enerji seviyesine yaklaşmasıdır.

Serbest Hacim (Free Volume) Polimer zincirlerinin düzensiz yerleşiminden kaynaklanan boş hacimdir.

Cam (Glass) Kristal yapıya sahip olmayan rijit amorf malzemedir.

Cam Geçiş Sıcaklığı (Glass Transition Temperature, T_g) Malzemenin camsı yapıdan kauçuksu yapıya geçtiği sıcaklıktır.

Isı Akışı (Heat Flow) DSC cihazlarında ölçülen, numuneye giren veya çıkan enerji akışıdır.

Doğrusal Deformasyon (Linear Deformation) Numuneye doğrusal kuvvet uygulanmasıyla oluşan deformasyondur.

Modül (Modulus) Gerilmenin birim şekil değişimine oranıdır.

Poisson Oranı (Poisson's Ratio) Enine deformasyonun boyuna deformasyona oranıdır.

Polimerler (Polymers) Uzun zincirli moleküllerden oluşan, amorf veya kristalin davranış gösterebilen yapılardır.

Gevşeme Süresi (Relaxation Time) Moleküler hareketin karakteristik zamanıdır.

Kauçuklar (Rubbers) Düşük modüllü, yüksek elastik deformasyon gösterebilen malzemelerdir.

Yarı Kristalin Yapı (Semi-crystalline) Hem kristalin hem amorf bölgeler içeren polimer yapısıdır.

Kayma Modülü (Shear Modulus, G) Kayma gerilmesine karşı direnci ifade eder.

Sertlik (Stiffness) Kuvvete karşı gösterilen dirençtir.

Depolama Modülü (Storage Modulus, E') Viskoelastik malzemenin elastik enerji depolama kapasitesidir.

Gerilim Gevşemesi (Stress Relaxation) Sabit deformasyonda gerilmenin zamanla azalmasıdır.

Termal Geçmiş (Thermal History) Numunenin analiz öncesi maruz kaldığı sıcaklık geçmişidir.

Termoplastik (Thermoplastic) Isıtıldığında yumuşayan ve tekrar şekillendirilebilen polimerlerdir.

Termoset (Thermoset) apraz bağlı yapı nedeniyle tekrar şekillendirilemeyen polimerlerdir.

Viskoelastik Davranış (Viscoelastic Behaviour) Hem elastik hem viskoz özelliklerin birlikte gözlendiği davranıştır.

Young Modülü (Young's Modulus, E) Malzemenin ekme veya basma yüküne karşı rijitliğini ifade eder.

KAYNAKLAR

- Ahluwalia, V. K. (2023). Thermogravimetric analysis. In *Instrumental Methods of Chemical Analysis* (pp. 81–89). Springer.
- Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2025a). Comprehensive Insights into Differential Thermal Analysis. In *Essentials of Pharmaceutical Analysis* (pp. 859–898). Springer.
- Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2025b). Comprehensive Insights into Thermal Analysis. In *Essentials of Pharmaceutical Analysis* (pp. 797–824). Springer.
- AKINAY, A., MENCZEL, J. D., PRIME, R. B., & JAFFE, M. (2009). THERMOMECHANICAL ANALYSIS. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 319.
- Bair, H. E., Akinay, A. E., Menczel, J. D., Prime, R. B., & Jaffe, M. (2009). Thermomechanical analysis (TMA) and thermodilatometry (TD). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 319–385.
- Bottom, R. (2008). Thermogravimetric analysis. *Principles and Applications of Thermal Analysis*, 87–118.
- Bridgeman, T. G., Darvell, L. I., Jones, J. M., Williams, P. T., Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Barraclough, T., Shield, I., Yates, N., & Thain, S. C. (2007). Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel*, 86(1–2), 60–72.
- Chawla, K. K. (2012). *Composite materials: science and engineering*. Springer Science & Business Media.
- Dargaville, B. L., Ayyachi, T., & Hutmacher, D. W. (2026). Advancing analysis of differential scanning calorimetry data—Converging DSC and AI. *Materials Today*.
- Dobkowski, Z. (2006). Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 488–493.
- Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A., & Chmurzyński, L. (2019). Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110, 51–56.

- Duncan, J. (2008). Principles and applications of mechanical thermal analysis. *Principles and Applications of Thermal Analysis*, 2, 119–163.
- Ebeid, E.-Z. M., & Zakaria, M. B. (2021). State of the art and definitions of various thermal analysis techniques. *Thermal Analysis. Elsevier*, 1–39.
- El-Sayed, S. A., & Mostafa, M. E. (2014). Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy Conversion and Management*, 85, 165–172.
- Gedde, U. W., Hedenqvist, M. S., Hakkarainen, M., Nilsson, F., & Das, O. (2021). Thermal analysis of polymers. In *Applied Polymer Science* (pp. 1–60). Springer.
- Gkika, D. A., Vordos, N., Mitropoulos, A. C., Lambropoulou, D. A., & Kyzas, G. Z. (2023). Nanomaterials and Their Properties: Thermal analysis, physical, mechanical and chemical properties. In *Advanced and Innovative Approaches of Environmental Biotechnology in Industrial Wastewater Treatment* (pp. 301–331). Springer.
- Harris, B. (1999). *Engineering composite materials*.
- Holba, P., Šesták, J., & Sedmidubský, D. (2012). Heat transfer and phase transition in DTA experiments. In *Thermal analysis of micro, nano-and non-crystalline materials: transformation, crystallization, kinetics and thermodynamics* (pp. 99–133). Springer.
- James, J. (2017). Thermomechanical analysis and its applications. In *Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization* (pp. 159–171). Elsevier.
- Joshi, A. M. (2025). Rubbers and elastomers in specialty applications. In *Specialty Polymers and Materials* (pp. 293–314). Apple Academic Press.
- Kasap, S., Málek, J., & Svoboda, R. (2017). Thermal properties and thermal analysis: fundamentals, experimental techniques and applications. In *Springer handbook of electronic and photonic materials* (p. 1). Springer.

- Kaushik, N. K., & Shukla, S. K. (2022). *Thermal analysis techniques and applications*. IK International Pvt Ltd.
- Leszczynska, A., & Pielichowski, K. (2008). Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(3), 677–687.
- Lothenbach, B., Durdzinski, P., & De Weerd, K. (2016). Thermogravimetric analysis. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, 1*, 177–211.
- Mani, T., Murugan, P., Abedi, J., & Mahinpey, N. (2010). Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(8), 952–958.
- Materazzi, S., & Vecchio, S. (2013). Recent applications of evolved gas analysis by infrared spectroscopy (IR-EGA). *Applied Spectroscopy Reviews*, 48(8), 654–689.
- Mehrabian, R., Scharler, R., & Obernberger, I. (2012). Effects of pyrolysis conditions on the heating rate in biomass particles and applicability of TGA kinetic parameters in particle thermal conversion modelling. *Fuel*, 93, 567–575.
- Menczel, J. D., Judovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., & Swier, S. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 7–239.
- Mullens, J. (1998). EGA-evolved gas analysis. In *Handbook of thermal analysis and calorimetry* (Vol. 1, pp. 509–546). Elsevier.
- Nazhat, S. N. (2008). Thermal analysis of biomaterials. *Principles and Applications of Thermal Analysis*, 256–285.
- Nielsen, L. E. (1969). Cross-linking–effect on physical properties of polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 3(1), 69–103.

- Nowicki, L., & Ledakowicz, S. (2014). Comprehensive characterization of thermal decomposition of sewage sludge by TG–MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 220–228.
- Özel, Ş. (2026). *POLİMERİK YAPIŞTIRICILAR VE KOMPOZİT MATERYALLER*.
- Parsimehr, H., & Pazokifard, S. (2022). Ambient temperature cross-linkable acrylic latexes: effect of cross-link density, glass transition temperature and application temperature difference on mechanical properties. *Polymer Bulletin*, 79(3), 1347–1366.
- Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 241–317.
- Reading, M., & Haines, P. J. (1995). Thermomechanical, dynamic mechanical and associated methods. In *Thermal methods of analysis: Principles, applications and problems* (pp. 123–160). Springer.
- Reddy, J. A., Lakshya, A. K., Raj, R., Kumar, L., & Chowdhury, A. (2023). Characterizing Curie and Néel Point Phase Transitions via Thermal Techniques. *Physica Status Solidi (b)*, 260(9), 2300008.
- Riga, A., & Collins, R. (2000). Differential scanning calorimetry and differential thermal analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 13147–13179). John Wiley, Chichester, UK.
- Risoluti, R., & Materazzi, S. (2019). Mass spectrometry for evolved gas analysis: An update. *Applied Spectroscopy Reviews*, 54(2), 87–116.
- Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G. S., & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34–43.
- Saikia, P. (2020). Physical and thermal analysis of polymer. In *Polymer science and innovative applications* (pp. 153–205). Elsevier.

- Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(6), 1589–1611.
- Schick, C., Lexa, D., Leibowitz, L., Schick, C., Lexa, D., & Leibowitz, L. (2012). Differential scanning calorimetry and differential thermal analysis. *Characterization of Materials*. John Wiley & Sons Inc, New York, 483–495.
- Seebauer, V., Petek, J., & Staudinger, G. (1997). Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 76(13), 1277–1282.
- Sestak, J. (2021). *Thermal analysis and thermodynamic properties of solids*. Elsevier.
- Simões, S. (2024). High-performance advanced composites in multifunctional material design: State of the art, challenges, and future directions. *Materials*, 17(23), 5997.
- Sørensen, O. T., & Rouquerol, J. (2003). *Sample controlled thermal analysis: origin, goals, multiple forms, applications and future* (Vol. 3). Springer Science & Business Media.
- Spink, C. H. (2008). Differential scanning calorimetry. *Methods in Cell Biology*, 84, 115–141.
- Tian, Z.-Y., Mbayachi, V. B., Dai, W.-K., Khalil, M., & Ayejoto, D. A. (2023). Thermal analysis methods. In *Advanced diagnostics in combustion science* (pp. 71–109). Springer.
- Vyazovkin, S., Koga, N., & Schick, C. (2018). *Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications*.
- Wetton, R. E. (1998). Thermomechanical methods. In *Handbook of thermal analysis and calorimetry* (Vol. 1, pp. 363–399). Elsevier.
- Wiedemann, H. G., Riesen, R., Boller, A., & Bayer, G. (1988). Thermogravimetric Analysis. *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, 997, 227.
- Wunderlich, B. (2012). *Thermal analysis*. Elsevier.

Yang, J., Miranda, R., & Roy, C. (2001). Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 73(3), 455–461.

Zhang, Y., Zhang, Y., Li, Y., Shi, X., & Che, B. (2022). Determination of ignition temperature and kinetics and thermodynamics analysis of high-volatile coal based on differential derivative thermogravimetry. *Energy*, 240, 122493.