

**T. C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ADLİ TIP ENSTİTÜSÜ
FEN BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. SALİH CENGİZ**

**BELGE ÜZERİNDEKİ ŞÜPHELİ MÜREKKEPLERİN REÇİNELERİNİN TERMAL
DESORPSİYON VE GAZ KROMATOĞRAFİSİ-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ
(TD-GC/MS) İLE KARAKTERİZASYONU**

FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZLEM ŞİMŞEK

İSTANBUL, 2017

İstanbul, 25 Ekim 2017

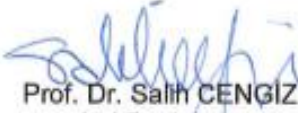
**İ.Ü.ADLİ TIP ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA**

Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin 36.maddesi uyarınca Enstitünüz Fen Bilimleri Anabilim Dalı'nın yüksek lisans öğrencisi Özlem ŞİMŞEK'in,

"Belge Üzerindeki Şüpheli Mürekkeplerin Reçinelerinin Termal Desorber-Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (TD-GC/MS) İle Karakterizasyonu"

Adlı tezi jürimizce tetkik edilmiş ve kendisine tez savunması yaptırılmıştır.

Yukarıda adı geçen tezin ve tez savunmasının kabul edilmesine oy birliğiyle karar verilmiştir.


Prof. Dr. Salih CENGİZ
Jüri Başkanı
Danışmanı


Prof. Dr. Süleyman AKMAN
Üye


Prof. Dr. Esmâ TÜTEM
Üye


Prof. Dr. H. Bülent ÜNER
Üye


Doç. Dr. Hüseyin ÇAKAN
Üye



Bu tez projesi İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 51895 nolu proje ile desteklenmiştir. Tez çalışması için kullanılan ekipmanlar BAP birimi tarafından sağlanmıştır. Tüm bu imkanlar için İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve projenin yürütücüsü ve çalışanlarına teşekkür ederim.

TEŞEKKÜR

Her daim yenilikçi görüşleriyle insanları cesaretlendiren ve bilime katkı yapmalarını sağlayan, Mürekkep olgusunu Amerika'dan Türkiye'ye getiren, var olan karşıt düşüncelere rağmen cevabı bilimsel gerçeklerle veren, öğrencisinin hocasından çok arkadaşı olan, "Bilginin en büyük hazine olduğuna ve paylaştıkça çoğalacak" olacağına inandığından kimseden bilgisini esirgemeyen herkesin vatana hizmet etmesi gerektiğini çalışmalarıyla ve kişiliğiyle anlatan çok ama çok değerli hocam Prof. Dr. Salih CENGİZ' e,

Tezin oluşum sürecinde sergilemiş olduğu yol göstericilik, akabinde tez çalışmalarım sırasında sabırla beni yönlendiren ve cesaretlendiren, bilime olan yatkınlığını ve üretici kişiliğini her daim sergileyebilen, hiçbir zaman paylaşım ruhunu kaybetmeyen çok kıymetli tatlı hocam Araştırma Görevlisi Dr. Dilek Salkım İŞLEK' e

Var olduğumdan beri hayatımın her aşamasında bulunan, aralarda uzak mesafeler olsa da her daim başımın ucunda hissettiğim, hayattaki en büyük destekçim ve teşvik edenim, moral kaynağım, sevgili annem Nazmiye ÇAKMAK' a, babam Mehmet ÇAKMAK' a

Tezimin ön aşamalarında aynı ilde olmadığımndan evrak işleriyle uğraşarak, dikkatimin dağılmasını önleyerek çalışmalarımı düzenli sürdürmeme yardımcı olan, laboratuvar aşamasında da oğluma bakarak bu süreci başarıyla tamamlamamı sağlayan kıvırcık kardeşim Burcu ÇAKMAK' a

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, yaptığı eleştirilerle en iyisini yapmam konusunda beni yönlendiren, sevgili yol arkadaşım eşim Mustafa ŞİMŞEK' e ve dünyaya gelişiyle hayattaki en küçük arkadaşım olan oğlum Mustafa Talha ŞİMŞEK' e

Çok Teşekkürler

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Belgenin Öğeleri.....	3
2.2. Belge Türleri.....	3
2.2.1. Genel Olarak Belgeler.....	3
2.2.1.1. Resmi-Özel Belge Ayrımı.....	4
2.2.2. Resmi Belge Niteliğinde Görülen Belgeler	4
2.2.3. Özel Belgeler	4
2.3. Resmi Belgede Sahtecilik Suçunda Bazı Özel Durumlar.....	5
2.4. İmza	6
2.4.1. İmzanın Kanuni Öğeleri.....	6
2.4.2. İmzada Sahtecilik Çeşitleri	7
2.5. Belgeyi Kimyasal Açıdan Oluşturan Öğeler	7
2.5.1. Kağıt.....	7
2.5.1.1. Kâğıt Çeşitleri	8
2.5.1.2. Kağıt Yapımı.....	9
2.5.2. Modern Yazı Yazma Araçları	10
2.5.2.1. Tükenmez Kalem ve Tarihçesi	10
2.6. Mürekkep.....	11
2.6.1. Mürekkep Tarihi ve Yapısı	11
2.6.2. Mürekkep Bileşenleri.....	12
2.6.2.1. Boyar Maddeler	12
2.6.2.2. Çözücüler	13
2.6.2.3. Reçineler ve Bağlayıcılar	15
2.6.2.3.1. Homopolimer ve Kopolimer	16
2.7. Polimer Morfolojisi	19

2.8. Tükenmez Kalem Reçineleri	22
2.8.1. Alkid Reçineler	22
2.8.2. Polyesterler	24
2.8.3. Fenol-Formaldehit Reçineleri	25
2.8.4. Ketonik Reçineler	26
2.8.5. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi.....	27
2.8.6. Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesi	28
2.8.7. Kolofon Reçineler	28
2.9. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışları ve Termal Bozunmaları	30
2.10. Polimerler İçin Termal Analiz Yöntemleri.....	34
2.10.1. TGA (Termogravimetrik Analiz).....	35
2.10.2. TMA (Termomekanik Analiz).....	35
2.10.3. DSC (Diferansiyel Kalorimetre Taraması)	36
2.10.4. DMA (Dinamik Mekanik Analiz).....	36
2.11. Mürekkep Reçine Analizinde Kullanılan Sistemler	36
2.11.1. Termal Desorber/ Gaz Kromatografi–Kütle Spektrometrisi (TD-GC/MS).....	36
2.11.2. Piroliz-Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi (Py-GC/MS)	39
2.11.3. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	39
2.12. Mürekkep Yaş Tayini	40
2.12.1. Mürekkebin Kağıda Geçişini Etkileyen Parametreler	41
3. GEREÇ VE YÖNTEM	43
3.1. Kalem ve Kağıt Numuneleri.....	43
3.1.1. Arşiv Oluşturma Ve Numunelerin Hazırlanması.....	43
3.2. Reçine Analizine Ait Örneklerin Hazırlanması	43
3.3. Cihazlar.....	44
4. BULGULAR	45
5. TARTIŞMA-SONUÇ.....	66
ÖZET	68
ABSTRACT	69
KAYNAKÇA	70
ÖZGEÇMİŞ	74

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Tarihsel Süreç (10).....	11
Tablo 2. Ticari Polimerlerin Gelişim Kronolojisi (33)	20
Tablo 3. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması ve Genel Kullanım Alanları (36).....	23
Tablo 4. Bazı Polimerlerin Özellikleri Ve Önemli Kullanım Yerleri (33)	29
Tablo 5. Kolon Tipi ve Özellikleri (52)	39
Tablo 6. Mürekkep Yaş Tespitinde Kullanılan Metotların Kronolojisi (10)	40
Tablo 7. Kullanılan Kalemlere Ait Marka-Model-Renk	43
Tablo 8. Kullanılan Cihaz ve Markaları	44
Tablo 9. GC’de Kullanılan Fırın Programı	44
Tablo 10. Kullanılan Karakteristik Fragment İyonları ve Tespit Süreleri (27) (54)	46
Tablo 11. Tespit Edilen Fragment İyonlar ve Tespit Süreleri	46
Tablo 12. N14-11-2016'ya Ait Reçineler ve Tespit Edilme Süreleri	50
Tablo 13. N2-11-2016'ya Ait Reçineler ve Tespit Edilme Süreleri	51
Tablo 14. N7-11-2016'ya Ait Reçineler ve Tespit Edilme Süreleri	52
Tablo 15. N10-11-2016'ya Ait Reçineler ve Tespit Edilme Süreleri	53
Tablo 16. Numunelere Ait Reçine (Siklohekzanon-Formaldehit) Alanları	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1: Basit Şekilde Atılan İmzalar (16)	6
Şekil 2: Papirüs Antiquorum Bitkisi (18), Papirüs Kağıdı (18) ve Mısır'lı Bir Çalışan (20).....	8
Şekil 3: Kağıt Üretim Süreci (18)	9
Şekil 4: Selüloz ve Eldesi (18).....	10
Şekil 5: Tükenmez Kalem ve Parçaları (24)	10
Şekil 6: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde Kullanılan Boyar Maddeler (10)	12
Şekil 7: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde Kullanılan Boyar Maddeler (10)	13
Şekil 8: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde Yaygın Olarak Kullanılan Çözücüler (27) (28) ..	14
Şekil 9: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yayılım Biçimi (9)	14
Şekil 10: Kağıt Üzerinde Eş Zamanlı Olarak Gerçekleşen Mürekkebin Kuruma Süreci (9) ..	14
Şekil 11: Uçucu Çözücülerin Uçucu Olmayan Çözücülerden Buharlaşmasının Zamana Göre Değişim Denklemi (8)	15
Şekil 13: Polimer Zincirlerinin (moleküllerinin) Basit Gösterimleri (33)	16
Şekil 14: Karbon Atomlarının Kovalent Bağ Dizimi (33).....	16
Şekil 15: Reaksiyon Mekanizması (34)	17
Şekil 16: Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi (34)	18
Şekil 17: Polimer ve Sınıflandırması (33)	18
Şekil 18: Polimerlerin Türlerine Göre Isıtma Soğutma Şekilleri (34)	20
Şekil 19: Bazı Poliyoller ve Dibazik Asitler (36)	22
Şekil 20: Monomerler (35)	23
Şekil 21: Alkid Reçinesi (35).....	23
Şekil 22: Polyester Oluşumu (33).....	24
Şekil 23: Novalak Reçinesi (33)	25
Şekil 24: Resol Oluşumu (33).....	25
Şekil 25: Genel Olarak Fenol-Formaldehit Reçinesi (35)	26
Şekil 26: Kondenzasyon Reçine Tepkimesi (38).....	27
Şekil 27: Reçine Dönüşümünde Kullanılan Bileşikler (38).....	27
Şekil 28: Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesinin Yapısı (38)	28
Şekil 29: Abietik Asit (40).....	28
Şekil 30: Kristal Polimerlerde Camsı Geçiş Sıcaklığı (42)	30
Şekil 31: Kristal Polimerlerde Erime Sıcaklığı (42)	31
Şekil 32: Polimerlerin Termal Geçişler Sırasında Görülen Davranış Değişiklikleri (44)	31
Şekil 33: Polimer Bozunma Mekanizması (46)	32
Şekil 34: Poliüretanın Termal Bozunması (47)	33
Şekil 35: Poli(vinil asetat) Bozunma Reaksiyonu (33).....	34
Şekil 36: Termal Analiz Cihazı Blok Grafiği (50)	35
Şekil 37: Bir Gaz Kromatografisi Cihazının Temel Bölümleri (9)	37
Şekil 38: 5mm'lik Punch ve Tenax Tup (9)	44
Şekil 39: Punch İle Numune Alınmış Belge	45
Şekil 40: Kağıdın Boş Bölgesinden Alınan Numunenin İyon Kromatogramları	47
Şekil 41: N14-11-2016'ya Ait 94-138.1 Fragment İyon Kromatogramı	48

Şekil 42: N1'e 94-138.1 Fragment İyon Kromatogramı	48
Şekil 43: N2'ye ait 94-138.1 Fragment İyon Kromatogramı	49
Şekil 44: N14-11-2016'ya Ait 98-110-111-122 Fragment İyon Kromatogramı.....	50
Şekil 45: N2-11-2016'ya Ait 98-110-111-122 Fragment İyon Kromatogramı.....	51
Şekil 46: N7-11-2016'ya Ait 98-110-111-122 Fragment İyon Kromatogramı.....	52
Şekil 47: N10-11-2016'ya Ait 98-110-111-122 Fragment İyon Kromatogramı.....	53
Şekil 48: N14-11-2016'ya Ait 104-107 Fragment İyon Kromatogramı	54
Şekil 49: N14-11-2016'ya Ait 200-107-94 Fragment İyon Kromatogramı	55
Şekil 50: N7-11-2016'ya Ait 200-107-94 Fragment İyon Kromatogramı	55
Şekil 51: N7-11-2016'ya Ait 148-239 Fragment İyon Kromatogramı	56
Şekil 52: N1-5-2016'ya Ait 148-239 Fragment İyon Kromatogramı	56
Şekil 53: N1'e ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	57
Şekil 54: N2'ye ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	57
Şekil 55: N7'ye ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	57
Şekil 56: N10'a ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	58
Şekil 57: N14'e ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	58
Şekil 58: N10'a ait 4-2015 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	58
Şekil 59: N14'e ait 4-2017 ve 4-2015 Çakıştırılmış Kromatogram	59
Şekil 60: N1'e ait 4-2017 ve 5-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	59
Şekil 61: N2'ye ait 4-2017 ve 5-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	59
Şekil 62: N10'a ait 4-2017 ve 5-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	59
Şekil 63: N7'ye ait 4-2016 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	60
Şekil 64: N1'e ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	60
Şekil 65: N2'ye ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	60
Şekil 66: N7'ye ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	61
Şekil 67: N10'a ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	61
Şekil 68: N14'e ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	61
Şekil 69: N1'e ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	62
Şekil 70: N2'ye ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	62
Şekil 71: N7'ye ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	62
Şekil 72: N7'ye ait 5-2016 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	63
Şekil 73: N10'a ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	63
Şekil 74: N14'e ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram	63
Şekil 75: N7'ye ait 4-2016 ve 5-2016 Çakıştırılmış Kromatogramlar	64
Şekil 76: Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi- N14, N1 ve N7 Kalemleri	64
Şekil 77: Reçinenin Polimerleşme Alanı- Zaman Grafiği	65

KISALTMALAR

atm	: Atmosfer
FE(PE)	: Fenoksietanol
TD	: Termal Desorber
CV	: Kristal Viyole
MV	: Metil Viyole
TPR	: Tetrametil Para Rosanilin
VB	: Viktorya Mavisi
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
GC-MS	: Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometrisi
HMK	: Hukuk Muhakemeleri Kanunu
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
m²	: Metrekare
M	: Molar
m	: Kütle
µL	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
M.Ö.	: Milattan Önce (İsa'dan Önce-BC; Before Christ)
M.S.	: Milattan Sonra (İsa'dan Sonra-AD; After Death-Anno Domini)
MS	: Kütle Spektrometrisi
nm	: Nanometre
pH	: Hidrojen Gücü
Py-GC/MS	: Piroliz-Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometrisi
TCK	: Türk Ceza Kanunu
TD-GC/MS	: Termal Desorber-Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometrisi
Tg	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TPR	: Tetrametil Pararozanilin
UV	: Ultraviyole
VB	: Viktorya Mavisi
W	: Watt
yy	: Yüzyıl
Z	: Yük



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Belgede sahtecilik suçunun fiziksel ögesi ‘belge’ olarak öngörülmüştür. Belgeye ilişkin bir takım düzenlemeler karşımıza Türk Ceza Kanunu'nda çıkmaktadır. Belgede Sahtecilik suçları; 765 sayılı eski TCK'nin 339-357 maddelerinde düzenlenmiş iken, 01.06.2005 tarihli 5237 sayılı TCK'nin 204-212'nci maddeleri arasında düzenlenmişlerdir. Bununla birlikte TCK'da belgenin tanımına rastlanılmamaktadır. Kanunda belgenin tanımına yer verilmemiş olmasının doğal bir sonucu olarak, belgenin tanımı yapılırken doktrin ve yargı kararları dikkate alınmaktadır. Belgenin tanımı ve ögeleri konusunda bazı farklı görüşler bulunmaktadır (1) (2) (3).

Belge kelimesinin dilimizdeki karşılığı varaka olsa da belge özelliği taşıyabilmesi için sahip olması gereken bazı zorunlu ögeleri bulundurmalıdır. Hukuk sistemimizde, belgenin yazılı olması gerektiği ancak yazılı olan her şeyin belge olarak kabul görmeyeceği belirtilmektedir. Hukuki değer taşıması ve delil özelliği göstermesi de belge olarak kabul edilmesini sağlamaktadır. Bunlara ek olarak belgenin düzenleyicisinin de belli olması gerekir (2).

Ceza hukukunda belgenin; belirli bir düşünce, hukuki ilişki veya vakayı yansıtmaya olarak tanımlanmasının yanında (başka deyişle hukuki sonuç doğurmaya elverişli bir irade beyanını içeren ve düzenleyicisinin kim olduğunu da gösteren yazılı evrak). Doktrinde de benzeri tanımlar yapılmıştır (2). Bu bağlamda anonim nitelik taşıyan, düzenleyicisinin tespit edilemediği yazılı notların belge niteliği taşımayacağı söylenebilir.

Toroslu; belgeyi; olayları nakleden veya irade beyanlarını içeren ve bir kimse tarafından oluşturulan her türlü yazılı nesne olarak tanımlamaktadır (4). Yargıtay kararlarında ise belgenin tanımına; içeriği olan, hak doğurucu-kaldırıcı ve ispat aracı olan yazı ve hukuki bir hükmü ifade eden, bir olayın kanıtlanmasına yarayan yazıların bulunduğu nesne olarak rastlanılmaktadır. Adli bilimlerde ise; bir olguyu ya da savın doğruluğunu gösteren yazılı veya basılı kanıttır (5).

Belgenin yazarı ve belgedeki şüpheli yazıların oluşturulma zamanlarının tespiti ile ilgili olarak adli kimyacıların bilgisine başvurulmakta; belgedeki yazıların mürekkepleri ileri analitik yöntemlerle incelenerek mürekkebin oluşturulma zamanı ile ilgili yorum adli yargı sistemine sunulmaktadır.

Yıllık 70 milyardan fazla çek yazılan ve bunun her gün yaklaşık 27 milyon dolarlık kısmı yasadışı(sahte) (6) olarak düzenlenen Amerika'da mürekkep yaş tayini ilgili çalışmaların temeli Mitchell tarafından 1920'lerde atılmıştır. Bu çalışmada dolma kalem mürekkebinin yaş tayini yapılmıştır. Avrupa ve Amerika'da polis ve özel adli bilimler laboratuvarlarında uygulanan rutin bir analiz yöntemi olduğundan romanlara bile konu olmaktadır. Örneğin; Tess Gerritsen'in "Sessiz Kız" polisiye gerilim romanında "Kalemin mürekkebi de Bic marka tükenmez kaleme ait..." ibaresi mürekkep yaş tayinin temellerinden biri olan statik yaklaşıma atıf yapmaktadır (7). Türkiye'de bu alandaki ilk çalışma her ne kadar mürekkebin yaş ile bağlantısına değinmemiş olsa da 2000 yılında Atakan Avcı ve arkadaşları tarafından yayınlanan

"Mürekkebin Çözücüsünün Buharlaştırmasının Termodinamiği" (8) adlı çalışmadır. Bu çalışmada elde edilen fenoksietanolün buharlaşma denkleminin yaş tayinindeki eğriyle uyumlu olduğu 2012'de Antonio Cantu ve arkadaşlarının yayınladıkları makalede belirtilmiştir.

Ülkemizde ise mürekkep yaş tayini ile ilgili bir boşluk olmasından dolayı bu alandaki çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Yapılan literatür taramasında; geliştirilen metotlar ile arşiv çalışmaları yapılarak yaşa gidilen ilk çalışma 2015 yılında yayınlanan "Belgeden Mavi Renkli Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapı ve Yaş Tayini" adlı doktora tezidir (9). 2015 yılında yayınlanan bu tezde mürekkebin boyar maddeleri ve çözücülerini incelenerek yapı ve yaş tayini verileri elde edilmiştir (9). Çalışma yapılacak olan bu tezde ise mürekkebin diğer bileşeni olan reçinenin yapısının ve zaman içindeki polimerleşmesinin incelenmesi ve bunun zamanla ilişkisinin tespiti amaçlanmıştır. Bu incelemelerin ilkine Aginsky tarafından 1993 yılında yapılan çalışmalarda rastlanmıştır. Aginsky çalışmasında tükenmez kalem mürekkeplerindeki reçinelerin, diğer uçucu olmayan bileşiklerin ve diğer renksiz bileşenlerin yaş ile ilgisini belirlemek amacı ile İnce Tabaka Kromatografisini kullanmıştır. İnce tabak kromatografisinde bu bileşenlerdeki değişimler UV ışığı altında ve tarama yoğunluğu kullanılarak değerlendirilmiştir (10). Aginsky çalıştığı bu yöntemle Rus yapımı Soyuz mürekkebinde bulunan Fenol-Formaldehid reçinesinin zamanla kromatogram değerlerinin arttığını (polimerleştiğini) ve bu sürecin bir buçuk yıl sürdüğünü tespit etmiştir (10). Reçinelerin yaş tayini ile ilgili çalışmalara ise 2005-2006 yıllarında Kirsch, Weyermann, Koehler, Spengler tarafından da rastlanılmaktadır (10), (11). Bu dönemde incelenen bilimsel yayınlarda çok az sayıda reçinenin zaman ile ilgisine değinilmişse de reçineler hakkında yapılan en son araştırmalar polimerizasyon ile ilgilidir (10). Ancak Kirsch ve arkadaşları MALDI veya ESI-MS yöntemini kullanarak moleküler bileşenleri ve yaşlanma ürünlerini tespit etmiştir (10). Termal ve fotokimyasal yaşlanma süreçleriyle ayrışma ürünlerinin tespitinin yanı sıra MALDI, belirli grupları ve üretim tarihlerini belirlemede daha başarılı olduğu belirtilmiştir (10). Bir diğer metot ise 2009 yılında Y.Keheyan ve arkadaşlarının geliştirdiği metottur. Y. Keheyan ve arkadaşlarının Py-GC/MS cihazı ile geliştirdikleri metot çözünmeyen maddeler ve eser miktarlardaki polimerik malzeme analizleri için ön işlem gerektirmeyen bir sistem olduğundan reçine analizi için oldukça elverişlidir. Hem kağıttan hem de mürekkepten gelen bileşenleri analizlemişlerdir (12). Daha önceki çalışmalarda mürekkebin yapısında bulunan çözücü fenoksietanol ve boyar maddeler kristal viyole, metil viyole ve viktorya mavisinin tespitine imkân veren iki metot geliştirilmesine rağmen mürekkebin reçinesinin tayini ile ilgili herhangi bir çalışma olmadığı tespit edilmiştir.

Yaş tayininde reçinenin polimerleşmesinin tespitinin kısa erimli belgelere uygulandığı literatürde mevcuttur (10) (11) (12). Bu nedenle bu tez çalışmasında tükenmez kalemlerde kullanılan asetofenon-formaldehit polimer, sikloheksanon-formaldehit polimer, alkid polimer-modifiye polyester, doğal reçineler, fenol-formaldehit reçineleri TD-GC/MS de tespit eden metot geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada piyasadan farklı model ve markaya ait 20 adet tükenmez kalem alınarak arşiv oluşturuldu. Belge üzerindeki mürekkep reçinesinin zaman içerisindeki polimerizasyonu tespit edilerek yaşla bağlantısının açıklanması amaçlandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Belgenin Öğeleri

a. Yazılı Olması

Belgenin temel özelliklerinin başında yazılı olması gelmektedir. Yazının irade beyanını yansıtmalarının yanında okunabilir ve içeriğinin anlaşılır olması yeterli olmakla birlikte; kullanılan dil, alfabe ya da aracın herhangi bir önemi bulunmamaktadır (1).

b. Anlaşılabilir Bir İçeriğe Sahip Olması

Her belge bir yazı olmasına rağmen her yazının belge kabul edilip edilmemesi "hukuken korunmaya değer ve anlaşılabilir bir içeriğe sahip olmasına" bağlıdır. Bu durum TCK'nin 204. maddesinin gerekçesinde "Kâğıt üzerindeki yazının, anlaşılabilir bir içeriğe sahip olması ve ayrıca, bir irade beyanını ihtiva etmesi gerekir (5)." şeklinde ifade edilmiştir.

c. Düzenleyenin Belli Olması

Belgenin taşınması gereken öğelerden birisi de düzenleyicisinin belirli olmasıdır. Bu hususa ait gerekçe, TCK'nin 204. maddesinde "Yazının belli bir kişiye veya kişilere izafe edilebilir olması gerekir. Ancak, bu kişilerin gerçekten mevcut kişiler olması gerekmez (1)." şeklinde yer almaktadır.

d. Taşınabilir Olması

"Kanun, bir belgeyi hem içeriği hem de maddi varlığı itibarıyla koruması altına almıştır (13)." Belgenin özgün varlığının olması için, yazının belge üzerine yazılmasına, elden ele taşınmasına, devredilmesine ve müsait bir şey üzerine kaydedilmesi gerekir (13).

2.2. Belge Türleri

2.2.1. Genel Olarak Belgeler

Çeşitli açılardan ele alınmıştır. Fikir veya hareket noktası bakımından; maksatlı ve rastlantısal belgeler olarak ikiye ayrılır. Maksatlı belgeler; düzenlenme amacıyla maddi veya hukuki bir olayı kanıtlama durumu vardır. Örneğin; duruşma tutanağı, suç tutanağı, sertifika gibi belgeler. Rastlantısal olarak düzenlenen belgeler ise farklı bir amaçla düzenlenmesine karşın, gerekli olduğunda kanıt aracı olarak kullanılabilir; mektuplar gibi (3).

Asıl belge – suret belge ayrımı: Belgenin aslında suçun gerçekleşmesi gerekir. Suret belge asıl belgenin onaylı nüshası olduğundan suret belgede üzerindeki sahteciliğin de suç teşkil edip etmediği tartışma konusudur (3).

Belgede diğer bir ayrım düzenleme yer ve amacı bakımından resmi belgeler ile özel belgeler olarak ikiye ayrılır. "Kanunda suçların farklı işleniş biçimlerinde de bu ayrımdan yararlanılmıştır (3)."

2.2.1.1. Resmi-Özel Belge Ayrımı

Resmi belge tanımına Ceza Kanununun metin ve gerekçe bölümlerinde rastlanılmamakta birlikte bu kavram için tanım ve açıklanma doktrin ve mahkeme içtihatlarına bırakılmıştır. TCK'nin 204. maddesinin gerekçesinde "Resmi belge, bir kamu görevlisi tarafından görevi gereği olarak düzenlenen yazıdır." (1) ifadesi yer almaktadır. Resmi ve özel belge ayrımına dayandırılan sahtecilik suçlarında; 204-206, 210/1. maddeler resmi belgeleri suç sayarken; özel belgeler ise 207, 208. 'inci maddelerde suç sayılmıştır. "Bu ayrım, resmi belgelerin kanıt gücünün yüksek bulunmasından ve kamu idaresinin işleyiş düzeninin ihlal edilmesinden hareketle, eylem daha yüksek bir yaptırımla karşılanmıştır." (3). Yukarıda verilen bilgilere dayanarak, resmi bir belgede bulunması gereken özellikler şu şekildedir;

- Kamu Görevlisi Tarafından Düzenlenmesi,
- Görev Gereği Düzenlenmesi,
- Kanundaki Usul ve Esaslara Uygun Olarak Düzenlenmesi gerekir (14).

2.2.2. Resmi Belge Niteliğinde Görülen Belgeler

Sahip olduğu öğelerden dolayı resmi belge sayılmayan bazı özel belge türleri yasa tarafından resmi belge gibi korunmaktadır. Bu belgelerin kanunda belirtilen şartları bulundurmaları zorunludur. TCK'nin 210/1. maddesinde gösterilen bu belgelerden birkaçı hisse senedi, vasiyetnamedir (2).

2.2.3. Özel Belgeler

Resmi belgede bulunan öğeleri taşıması gerekmeyen belgeler özel belgelerdir. Ancak resmi belge sayılan ve öğe eksikliği yaşayan bundan dolayı niteliğini kaybeden resmi belgeler de özel belge olarak sayılmaktadır. Görev ile ilgisi olmayan belgeler kamu görevlisi tarafından düzenlenmiş olsa bile özel belge sayılır. "Özel belgenin suça konu olması için, doğrudan hukuki sonuç doğurması gerektiği kabul edilmektedir (3)."

"Sahtecilik suçları, 5237 sayılı Türk Ceza Kanunu'nun "Topluma Karşı Suçlar" başlıklı üçüncü kısmının "Kamu Güvenliğine Karşı Suçlar" bölümünde, 197-212' inci maddeler arasında düzenlenmiştir (3)."

TCK'de bu hükümler;

- Parada Sahtecilik (md.197),
- Kıymetli Damgada Sahtecilik (md.199)
- Mühürde Sahtecilik (md.202),
- Resmi Belgede Sahtecilik (md.204-206),
- Özel Belgede Sahtecilik (md.207-208),
- Açığa İmzanın Kötüye Kullanılması (md.209) şeklinde yer almaktadır (13).

2.3. Resmi Belgede Sahtecilik Suçunda Bazı Özel Durumlar

A. Suret Belgede Sahtecilik, Suret belgelerde bulunan yazı veya imzanın kime ait olduğunun tespitinde bazı tanı öğelerinin kaybolması göze alındığında belgenin aslının temin edilmesi ve incelemenin onun üstünde yapılması gerekir (1).

B. Özet Belgede Sahtecilik, "Resmi bir belgenin özeti olarak düzenlenen ve onaylanan belgeler de resmi belge niteliğindedir (1)." Özet belgeler, hangi belgenin özetiyseler o belgede bulunan tüm bilgileri vermeyen, onların gerekli özetini gösteren belgelerdir. Resmi belgeler kadar kullanım alanına sahip değildirler sadece belirli yer ve durumlarda kullanılabilir.

C. Fotokopi Üzerinde Sahtecilik, bir belgenin fotokopisi çekirildikten sonra ortaya çıkan fotokopi belgenin resmi belge gibi işlem görmesi için yetkili kişiler tarafından onaylanması gerekir. Bir diğer ifadeyle "Onaylanan resmi belge fotokopisi resmi belgeye özgü bir delil değeri taşır ve suret belge sayılır (1)."

D. Yabancı Resmi Belgede Sahtecilik, 765 Sayılı TCK' da ve 5237 sayılı kanunda yabancı bir ülkede düzenlenmiş resmi belgenin ülkemizde resmi belge hükmünde kabul edilip edilmeyeceği hususundan bahsedilmemiştir. Sahtecilik suçu bakımından yabancı devletlerde düzenlenen resmi belgeler ile ülkemizde düzenlenen milli belgeler arasında herhangi bir fark yoktur (1).

E. Gereksiz/Faydasız Sahtecilik, bu sahtecilik çeşidinde gerçekte bir sahtecilik fiili işlenmekte olsa da gerçekleşen eylemin ceza yaptırımıyla karşılaşmamasının sebebi hukuki bir sonuç doğurmamasıdır (1).

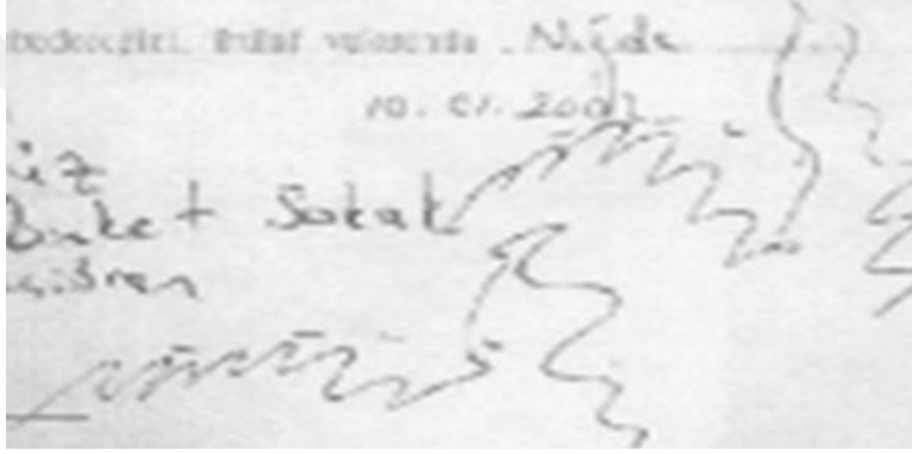
F. Hukuken Sakat Belgelerde Sahtecilik, bir belgenin hukuk düzeninin koruması altında bulunmaması veya hukuki değerinin tartışılabilir olduğu durumlarda sahtecilik ile ilgili olarak üç farklı durum karşımıza çıkabilir. Birincisi, sahte bir belge üzerinden ya da kendisi üzerinde gerçekleştirilen sahtecilik; ikincisi, butlana tabi ya da iptal edilebilirlik kriterlerini taşıyan belgelerde sahtecilik; üçüncüsü, ise ahlaka uygun olmayan belgelerde gerçekleştirilen sahteciliktir (1).

G. Elektronik Belgede Sahtecilik (8), teknolojik gelişmelerin hayatımıza yansımalarının bir sonucu olarak, belgelerin düzenlenmesi ve geçerlilik koşullarının sağlanması adına da bir takım olumlu gelişmeler yaşanmıştır. Belgelerin geçerlilik koşulu olarak düzenleyicisini temsil eden imza, artık elektronik ortamın yardımıyla güvenli bir şekilde atılabilmektedir. Bu teknolojinin katkısı sonucu kişiler mekandan bağımsız olarak iradelerini yansıtabilecekleri belgeleri düzenleyebilmektedirler. Ülkemizde elektronik imza ve uygulamaları hakkında 5070 sayılı Elektronik İmza Kanunu yasalaştırılarak yürürlüğe konulmuştur.

2.4. İmza

İmza, belgenin düzenleyicisinin veya çıktığı kurumda yetkili ve sorumlu kişinin tespit edilebilmesini, yani belgenin anonim kalmasını engelleyici bir öğedir. Adli belge incelemelerinde gövdeyi el yazıları ve el yazısının özel bir çeşidi olan imzalar oluşturmaktadır (15).

İmza, sahibini kuşkuya yer bırakmayacak bir biçimde belirleyen ve bir belgeyi onaylama iradesini kesin olarak belirten ayırt edici ve kişisel el yazması her tür işarete denir. İmzalar, üstündeki yazılanların bilindiği, kabul edildiği ve onaylandığı sonucunu doğuran ve sahibini alacak, borç ya da taahhüt altına sokan kişisel bir izdir. 2525 sayılı ve 1934 tarihli “Soyadı Kanunu”nun 2. maddesinde “*Söyleyişte, yazışta, imzada öz ad önde, soyadı sonda kullanılır*” denilmektedir. Kanunda imzanın nasıl atılacağı belirtilmesine rağmen, günümüzde atılan imzalar kanuni düzenlemeden farklı şekillerde olabilmektedir (13).



Şekil 1: Basit Şekilde Atılan İmzalar (16)

2.4.1. İmzanın Kanuni Öğeleri

İmzanın geçerli ve yeterli bir nitelik taşıyabilmesi adına bazı şartları sağlaması gerektiği söylenmelidir. Bu noktada üç temel öğeden bahsedilmelidir. Bunlar; imzanın ad ve soy ad içermesi, el yazısı ile atılmış olması ve standart olmasıdır (16).

a. İmza ad ve soy ad içermelidir: İmza hakkında daha önceden belirtildiği üzere 2525 sayılı kanunda tanımlanan kişinin ad ve soyadının bulunması gerekmektedir.

b. İmza el yazısı ile atılmalıdır: İmza incelemelerinin sağlıklı sonuçlar doğurması için imzanın, kişinin el yazısı ile atılması gerekmektedir. Bununla birlikte kişinin el yazısı yazarken kullandığı standart yazı formunun imzaya yansıtılması incelemelerin daha güvenli sonuç vermesini sağlayacaktır.

c. İmza standart olmalıdır: İmza, kişinin belgeye yansıyan iradesinin onaylanması sonucunu doğurur. Kişinin iradesinin sonucu olmayan bir belgeden bahsedildiğinde varsa el yazısı ve akabinde imzaya bakılmaktadır. Sürekli değişkenlik gösteren imza sahibi kişinin,

kendi düzenlediği belgeleri tespit etmesi bile mümkün olmayabilmektedir. Bu nedenle gerek kişi tarafından ilk bakışta tespit edilebilmek, gerekse adli bilimcilerin daha sağlıklı karşılaştırma yapabilmeleri adına imzanın standart bir hal almış olması gerekmektedir. Duygusal değişimlere göre imza yeni şekiller almamalıdır.

2.4.2. İmzada Sahtecilik Çeşitleri

- Serbest taklit yöntemi,
- Bakarak taklit yöntemi,
- Üsten kopya yöntemi,
- Karbon kağıdı kullanılarak kopya yöntemi,
- Fulaj (kalem baskı) izi yöntemiyle kopya,
- Pul transferi yöntemi,
- Belgeye transfer (fotokopi, tarayıcı, dijital fotoğraflama),
- Uydurma suretiyle,
- İnkâr kastıyla atılan imzalar (17)

2.5. Belgeyi Kimyasal Açıdan Oluşturan Öğeler

- Kağıt (Selüloz, kağıt sanayi bileşenleri ve bilerek katılan işaretler),
- Mürekkep (Boya ve Pigmentleri),
- Çözücüler,
- Reçine ve Bağlayıcılar) ibaret olduğu görülür. Bunlar teker teker ele alındığında (14)

2.5.1. Kağıt

Nerede ve kim tarafından bulunduğu tam olarak bilinmese de, bitki liflerinin kullanılarak yapıldığı kağıt, M.S. 105 yılında Çin'de yaşayan bir memur olan Tsai Lun tarafından icat edilmiştir ki bu da günümüzde kullanılan kağıt ile yakın özelliktedir (9) (14) (18) (19) "Tsai Lun dut ağacı kabuğu, kenevir, paçavra ve eski balık ağlarını döverek hazırladığı sulu bir çözeltiyi bir eleğe dökmüş, suyun akıp gitmesiyle kalan lifli ince tabayı kurutarak kağıdı elde etmiştir (19)". Sayılan bu maddeleri 11. yüzyılda bambu, 14. yüzyılda ise pirinç sapı izlemiş ve ham madde olarak üretime katılmıştır. 1978 yılında Çin'de yapılan arkeolojik kazılarda rastlanılan kağıt parçalarının tarihinin M.Ö. 73-49 yıllarına kadar gittiği belirtilmekte ve bundan dolayı kağıdın icadının Batı Hun Hanedanına ait olduğu kabul edilmektedir. Kağıdın Asya'daki yayılımı 600 yılında Kore'de, 610 yılında Japonya'da olurken, Semerkand'taki yayılımı 751 yılında başlamış ve Semerkand'da ilk kağıt değirmeninin kurulmasıyla Batıya doğru yayılma göstermiştir (19) (18). Avrupa'da ise ilk kağıt değirmeni 1144 yılında İspanya'nın Xativa şehrinde kurulurken Türkiye'de 1744 yılında kurulmuştur.

Kağıt kelimesi, Nil deltası boyunca yetişen bitki olan papirüs antiquorumdan gelmektedir ve M.Ö. 3500 den beri insanoğlunun ilk organik yazma aracı olarak bilinmektedir. Papirüs, dokunarak hasır haline getirilmiş saz kamışlarının dövülerek sert ve ince bir sayfa haline getirilir ancak birbirine yapışan şeritlerden tabakalar, birbirine eklenen tabakalardan ise rulolar oluşturulur. M.Ö.356–323 yıllarında Büyük İskender Mısır'ı fethedince Yunanlılar Papirüsü öğrenmişler ve daha sonra kullanımı İtalya'ya ve Akdeniz'e yayılmıştır (19) (18).

İngilizcede kullanılan "paper" kelimesi de papirüs'den günümüze kadar gelmiş bir kelimedir.



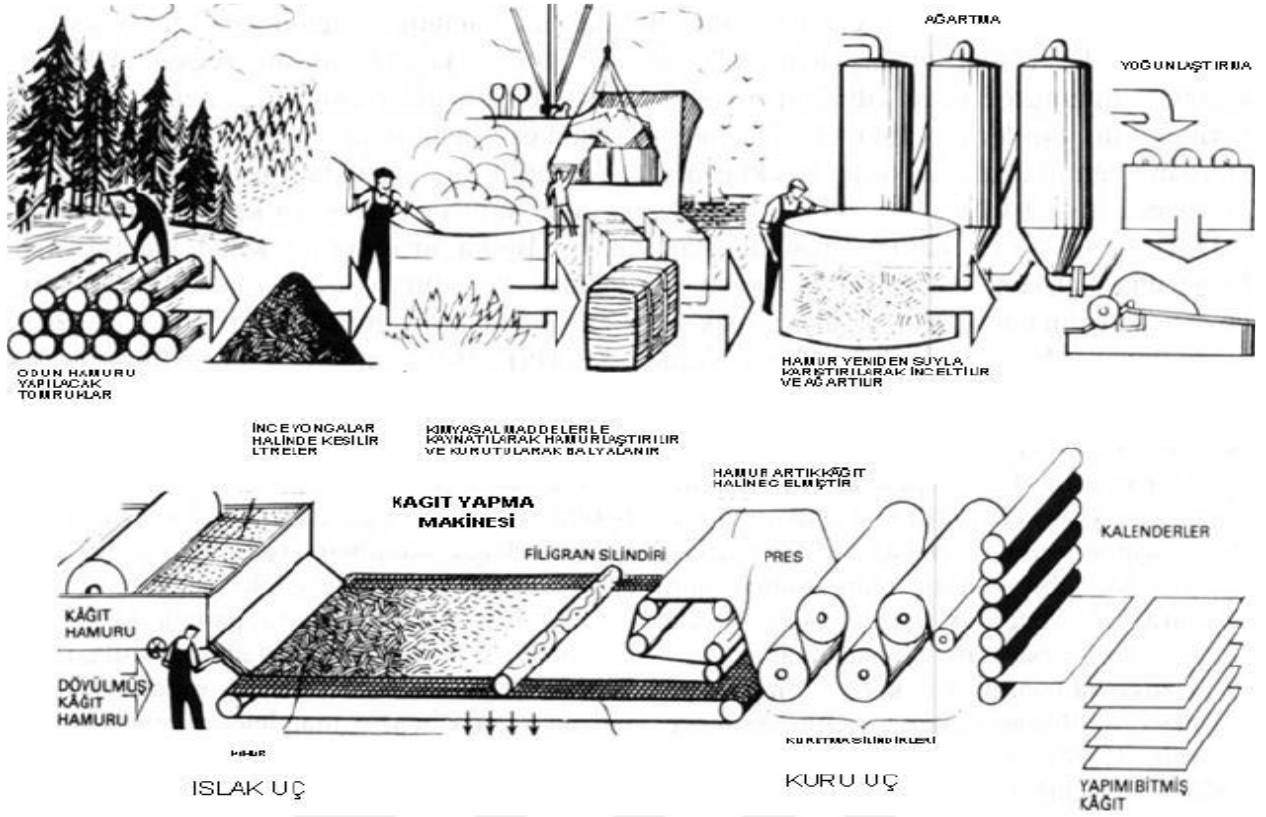
Şekil 2: Papirüs Antiquorum Bitkisi (18), Papirüs Kağıdı (18) ve Mısır'lı Bir Çalışan (20)

2.5.1.1. Kâğıt Çeşitleri

İcat edildiği günden bu yana günlük hayatta önemli bir yer tutan, çeşitli amaçlarla kullanılan kâğıt, ağırlığına, kullanılan hamur cinsine, yırtılma ve patlama mukavemetine ve birçok buna benzer diğer özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılır. Fakat genelde;

- Yazı tabı kâğıtları (1, 2 ve 3. hamur kâğıtlar, ofset kâğıdı, aydinger kâğıdı vb.),
- Sargılık kâğıtlar,
- Kraft torba veya çimento torba kâğıdı,
- Temizlik kâğıtları ve sıhhî kâğıtlar, tuvalet kâğıdı,
- İnce özel kâğıtlar (sigara kâğıdı vb.),
- Oluklu mukavva kâğıtları (Kraft kâğıdı, yüzey kâğıdı, atık kâğıt yüzey kâğıdı, oluklu katı kâğıdı),
- Kartonlar olarak karşımıza çıkar.

18. yüzyılda eşek arılarının yuvalarını inceleyen Rene de Reaumur yuvaların bitki artıklarından oluştuğunu ve kâğıdın yapısıyla benzediğini fark etmiştir. 1719 yılında bundan esinlenerek kâğıdın yapımında kendir ve paçavra yerine odunun kullanılabileceğini belirtmiştir. Friedrich G. Keller ise bu gelişmelerden etkilenecek kâğıt yapımında odun lifi kullanan makine yapmış ve patentini almıştır (18).



Şekil 3: Kağıt Üretim Süreci (18)

2.5.1.2. Kağıt Yapımı

Günümüzde kurulan kâğıt fabrikaları, bünyesinde hem kâğıt hem de hamur üretimi yapan entegre tesisleri barındırmaktadır. Hamur üretim bölümünde kullanılan hammaddeler ile çeşitli metotlarla kâğıt hamuru üretilir. Üretilen hamur da ya sulu halde uygun karışımlar ile doğrudan kâğıt makinesine verilir ya da suyu alınarak yoğunlaştırılmış halde satışa sunulur (18).

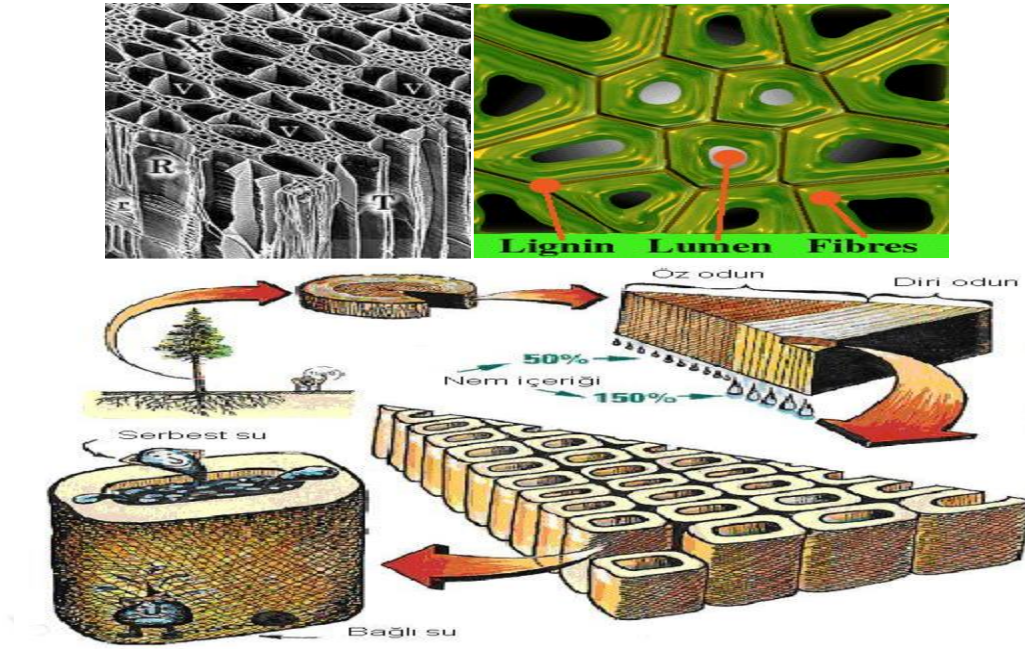
Rafinör mekanik hamuru; kimyasal madde kullanılmayan bu yöntemde, ağaç yongalarının rafinör yardımı ile liflerine ayrılması sonucu hamur üretimi yapılmaktadır.

Termomekanik hamur; rafinör mekanik hamur yönteminden farklı olarak rafinör aşamasından önce odun liflerinin buharla ön işlem uygulanarak yumuşatılması gerekir. Bu yöntemde lifler daha az hasar gördüğünden daha iyi nitelikte bir hamur elde edilebilir.

Kimyasal hamur (selüloz); birçok kimyasal hamur üretim yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan sülfat (Kraft) yöntemi olmakla birlikte Soda prosesi ve sülfat prosesi de kullanılan yöntemlerdendir.

Mekanik selüloz hamur; ağaçlar 1-1,5 m boylarda kesilerek, yumuşatıldıktan sonra taşlı liflendirici denilen makinede liflerine ayrılarak lif-su karışımı elde edilir. Elde edilen karışım elekten geçirilerek, kâğıt makinesine gönderilir.

Piştirme; odunda bulunan hemiselüloz ve ligninin mümkün mertebe çözeltiye geçmesi amaçlanırken bu esnada selülozun da mümkün olduğunca değişikliğe uğramaması gerekir (18).



Şekil 4: Selüloz ve Eldesi (18)

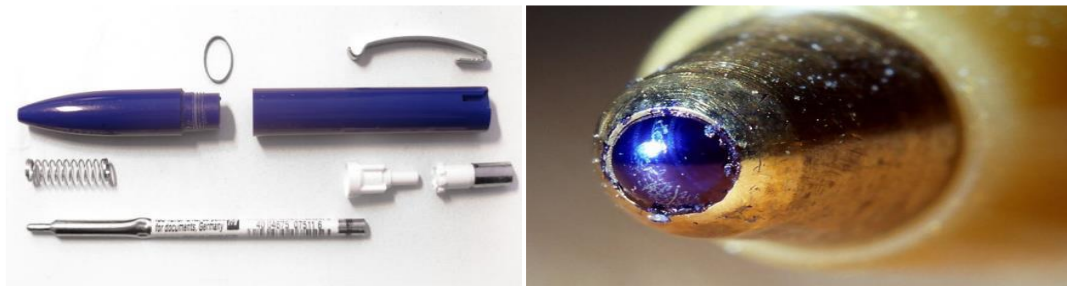
2.5.2. Modern Yazı Yazma Araçları

Tükenmez Kalem; glikol bazlı boyar maddeler ve pigmentler içerir. Tükenmez kalem olmayan kalemler; Su bazlı boyar madde ve pigment içerirler. Dolma kalem, roller kalem, jel kalemler vb. şeklinde örneklendirilebilirler.

Belge üzerinde bulunan mürekkepler ise yaygın olarak köklü yöntemlerle tanımlanan kendi profillerine sahip karakterize kimyasallardır. Genel ve basit bir şekilde, manuel yazma araçlarının mürekkeplerinin bir veya birden fazla çözücü, bir ya da daha fazla reçine, bir renklendirici madde veya renklendirici karışımı ile bir taşıyıcı ya da vasıttan oluştuğunu söylemek mümkündür (21).

2.5.2.1. Tükenmez Kalem ve Tarihçesi

Tükenmez kalem, ucunda bilye ile donatılmış küçük silindirik borudan oluşmaktadır. Kağıda basınç uygulandığında içindeki bilye sayesinde mürekkebin akmasını sağlar[14]. Tükenmez kalem denmesinin sebebi kesintisiz olarak yaklaşık 2-3 kilometre uzunluğunda çizgi çizebilmesidir. Boyutları 2 mm(iç), 3mm (dış), ve 120 mm (uzunluk) dur. Günlük yaşamda yaygın bir kullanıma sahiptir. En yaygın renkleri mavi, siyah, kırmızı olmakla birlikte diğer renkler de mevcuttur (22), (23), (9).



Şekil 5: Tükenmez Kalem ve Parçaları (24)

Geçmişe bakıldığında Tükenmez Kalem üretme fikrinin yıllar boyunca var olduğu ve üç farklı mucidinin olduğu görülmektedir. Bu modern yazı aracını geliştirmek ortalama 60 yıl sürmüştür. Tükenmez Kalem ilk mucidi olan John Loud; 1888 yılında tükenmez Kalem bulmuş ve adlandırmış olmasına rağmen ülke şartlarının olumsuzluğu nedeni ile patentini 1905 tarihinde almıştır. 1945 yılında II. Dünya savaşı sırasında Amerika'da perakende satışa sunulmuş olsa da ilk olarak 1935 yılının başlarında Avrupa'da satılmış ve 1939 sonunda satış sayısı 25 bin e ulaşmıştır. Diğer iki mucit ise Gazete editörü olan Macar Ladislao Biro ve erkek kardeşi Georg'dur. İki kardeş 1943 yılında Arjantin'de fabrika kurmuş, ürettikleri kalemleri sınırlı sayıda Güney Amerika'da satışa sunmuştur. Ürettikleri kalemler her ne kadar sızdırsa da bunlar ticari açıdan önemli ilk tükenmez kalemlerdir ve 1944 yılında dünya çapında popüler hale gelmişlerdir. Chicago'lu Milton Reynolds 1945 sonbaharında yurtiçindeki tükenmez kalem üretimine ve satışına başlamış ve milyonlara ulaşmıştır (22) (25). II. Dünya Savaşı sırasında Amerikan Hava Kuvvetlerinin, uçuş personeli için tükenmez kalem tercih etmesinin sebebi 3 bin metre yüksekteki basınçta diğer kalemlerin mürekkebi akıyor olmasıdır (23). Tükenmez kalemlerde meydana gelen tarihsel gelişim Tablo 1.'de gösterilmiştir (10).

Tablo 1. Tarihsel Süreç (10)

YIL	GELİŞME
1945	Tükenmez Kalem
1950	Glikol Bazlı Mürekkep
1955	Yeni Boya Olarak Bakır Ftalosiyanın
1963	Keçeli Kalem
1967	Roller Tip Kalemler
1970	Fosforlu Kalemler
1984	Jel Mürekkepli Kalemler

2.6. Mürekkep

2.6.1. Mürekkep Tarihi

Mürekkep, "terkip (bileşim'den) oluşan" anlamını taşır. Bu terkip renklendirici boya, reçine ve bunları çözebil bir çözücü veya çözücü sisteminden oluşur. Yazı mürekkebi Mısırdaki papirüslere yazmak için kullanılmıştır. İlk mürekkepler kalamardan elde edilen karbonlu baz bileşiklerinden ya da Çin'de kullanılan yöntem olan karbonlu organik maddelerden oluşuyordu. Demir-gallotonat mürekkepler (meşe palamudu ve tanin) 12. yy'den beri yaygın olarak kullanılmıştır ve demir tuzu eklendiğinde rengi mavi olur. Günümüzde kullanılan mürekkepler genellikle su bazlıdır dolma kalem, fiber kalem, inkjet yazıcılar ya da glikol bazlıdır (tükenmez

kalem) (14). 1950 öncesinde yağ bazlı olarak üretilmiş daha sonra sudan daha ağır olan glikol ile üretilmeye başlanmıştır (10).

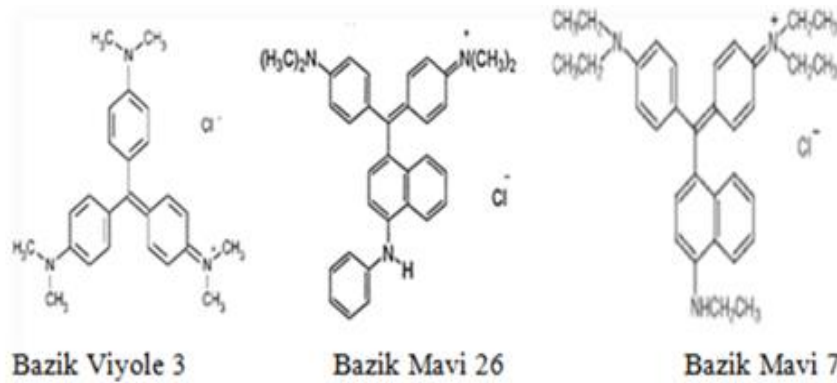
Yapısında reçineler, yağlar, oleik asit ve diğer yağ asitleri, korozyon kontrol malzemeleri, vb. gibi yarı uçucu bileşenler bulunmaktadır. Bir başka deyişle mürekkebin yapısını temel olarak boyar maddeler(%25), organik çözücüler (%50) ve reçineler (%25) oluşturmaktadır (14).

2.6.2. Mürekkep Bileşenleri

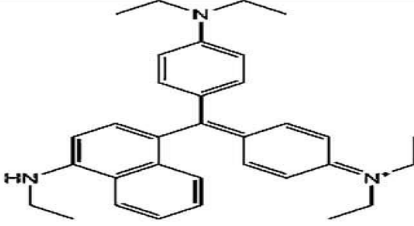
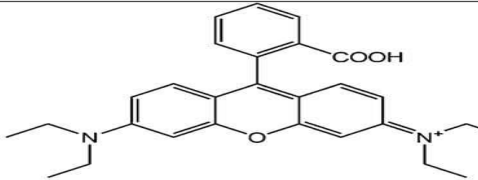
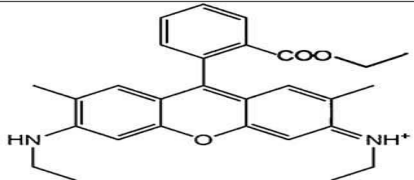
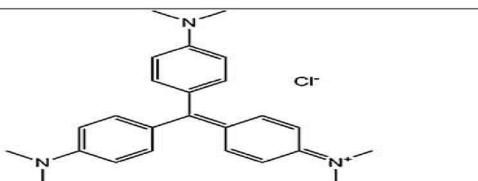
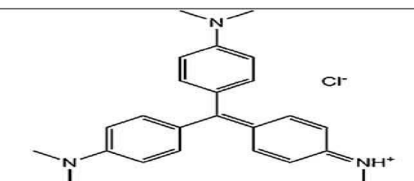
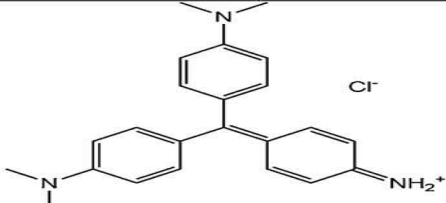
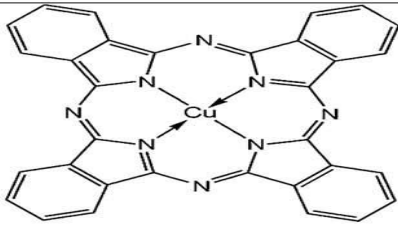
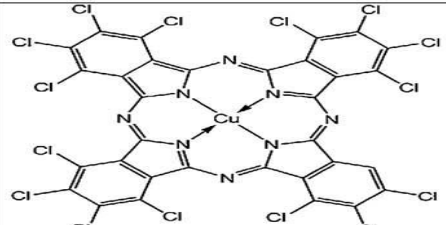
2.6.2.1. Boyar Maddeler

Doğal boyalar inorganik (mineral) veya organik (biyolojik) kaynaklı olabilir. İnorganik olanlar çok kararlı kristallerden dolayı atomik geçişlerinden dolayı renkleri kararlı ve ışığa karşı tamamen dayanıklıdır. Ancak maalesef mürekkep olarak kullanımları çok sınırlıdır. Bu nedenlerle, organik (biyolojik ve sentetik) boyalar normalde renksiz materyallere renk vermede kullanılır. (ör.mürekkep ve kumaş) (14). Anilin ve diğer sentetik boyaların keşfi ile 20. yüzyıldan itibaren daha çok sentetik boyalar mürekkeplerde kullanılmaya başlanmıştır. Sentetik boyalar yapılarındaki kristallerdeki atomik geçişler nedeniyle ışığa karşı kararlıyken, organik yapıdaki boyar maddeler ışığa karşı kararlı değildir (26), (9).

Tükenmez kalem mürekkebi renklendiricileri katyonik (bazik) boyalardır. Molekül iyonize olduğunda boya bulunan kısım pozitif yükle yüklenir. Tercih edilmelerinin sebebi ise maliyetlerinin düşük olması buna karşın sağlam ve kalıcı renge sahip olmalıdır. Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan boyar maddeler; Kristal Viyole (heksametil metil viyole), Metil viyole (pentametil metil viyole), Bazik Mavi 26 (viktorya mavi B), Bazik Mavi 7 (Viktorya mavi BO), ve bakır ftalosiyanın türevleridir (9) (10).



Şekil 6: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde Kullanılan Boyar Maddeler (10)

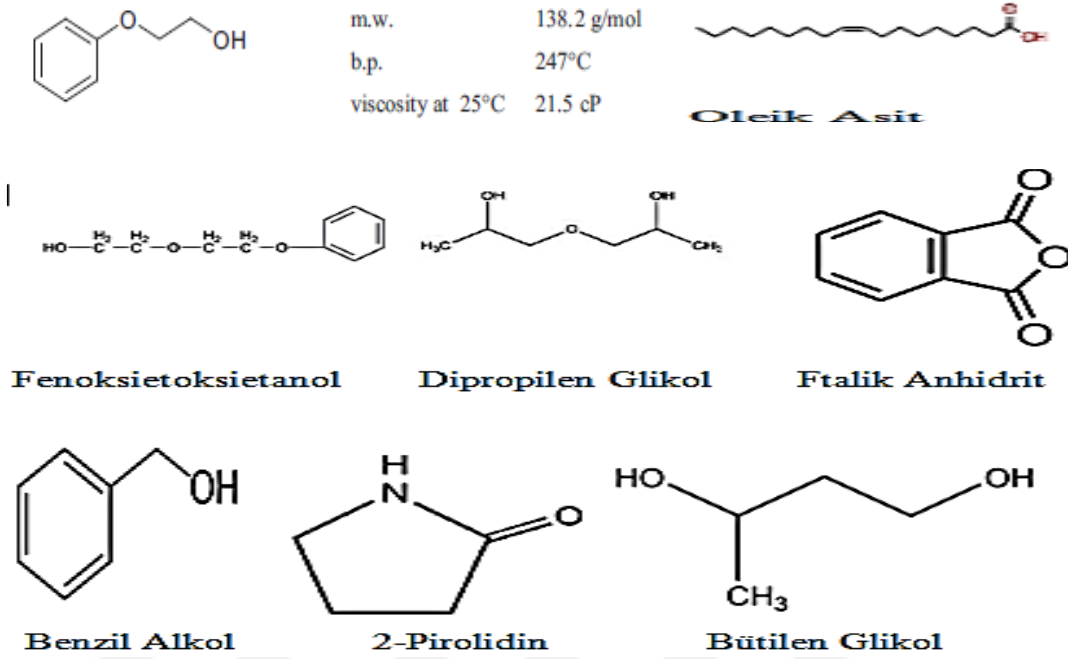
Victoria Blue		
Rhodamines	 Rhodamine B	 Rhodamine 6G
Pararosanilines	 Crystal Violet or Methyl Violet 10B	 Methyl Violet 6B
	 Methyl Violet 2B-tetramethylpararosaniline	
Copper Phthalocyanines CPC:	 Phthalocyanine Blue	 Copper Phthalocyanine Green

Şekil 7: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde Kullanılan Boyar Maddeler (10)

2.6.2.2. Çözücüler

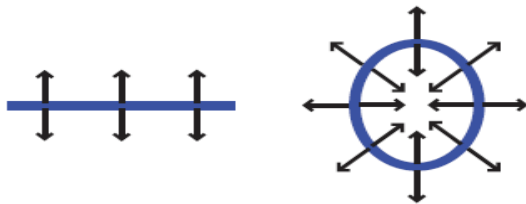
Çözücülerin asıl işlevi mürekkepte bulunan diğer bileşenleri çözmek ve böylece oluşan homojen dağılım sayesinde renklendiricileri ve reçineyi kalemin haznesinden kağıda taşımaktır (10).

Başlangıçlarda tükenmez kalemelerde kullanılan çözücüler oleine, hint yağı ve mineral yağı iken 1950 yıllarında glikol çözücü olarak kullanılmaya başlandı. Günümüzde ise tükenmez kalem mürekkeplerinde en sık kullanılan çözücüler Fenoksietanol, fenoksietoksietanol, Dipropilen glikol, benzil alkol, bütilen glikol, ftalik anhidrit, oleik asit, 2-pirolidindir (10). Bu çözücülere ait formüller Şekil 8'de gösterilmiştir.

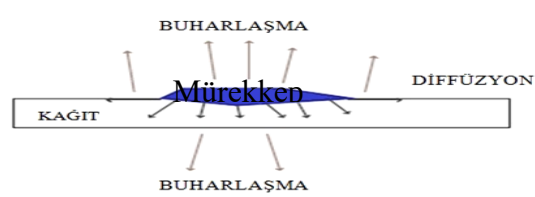


Şekil 8: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde Yaygın Olarak Kullanılan Çözücüler (27) (28)

Çözücü analizi; mürekkebin kağıda değdiği andan itibaren farklı zamanlardaki alınan örneklerin ölçümlmelerine dayanır. Mürekkep kağıtta her yöne doğru diffüzlenerak yayılımını sağlar. Aynı zamanda da buharlaşır. Tükenmez Kalem mürekkeplerindeki Çözücülerin analizi Mürekkep yaş tayininin belirlenmesinde kullanışlı bir analitik parametre olabilir. Mürekkebin kağıda geçtiği andan itibaren uçucu çözücülerin kaybolmasına dayanarak yapılan analizlerin doğruluğu 5 yıla kadar incelenen belgelerde tespit edilmiştir. Mavi ve Siyah tükenmez kalemelerin mürekkep yapısındaki oranı %50 ve daha fazla olan çözücülerin %80 inde (PE) 2-fenoksietanol kullanılmaktadır (29) (28).



Şekil 9: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yayılım Biçimi (9)



Şekil 10: Kağıt Üzerinde Eş Zamanlı Olarak Gerçekleşen Mürekkebin Kuruma Süreci (9)

İlk yapılan adli çalışmalarda sıcaklık, nem, komşu materyaller gibi saklanma koşullarının; gözenek büyüklüğü, pH, kaplama gibi kağıt özelliklerinin; çözücüler, boyalar, reçineler ve katkıları gibi mürekkep bileşimini oluşturan maddelerin yaşlanma üzerine etkisi olmadığı düşünülmüştür. Daha sonra yapılan araştırmalarda birçok değişkenin hesaba katılması gerektiği dile getirilmiştir (29), (9).

Prof. Dr. Atakan Avcı "Mürekkebin Çözücüsünün Buharlaşmasının Termodinamiği" adlı çalışmasında uçucu olmayan çözücülerden uçucu olan çözücülerin buharlaşmasının zamana bağlı değişimini gösteren bir denklem yayınlamıştır (8). Bir başka deyişle Belge Kimyası bakımından “Kağıt”; uçucu olmayan Hidroksilli Çözücü olarak ele alınmıştır.

$$y(t) = m_o + m_f e^{-(t/t_f)^{1/2}} + m_s e^{-(t/t_s)^{1/2}}$$

Şekil 11: Uçucu Çözücülerin Uçucu Olmayan Çözücülerden Buharlaşmasının Zamana Göre Değişim Denklemi (8)

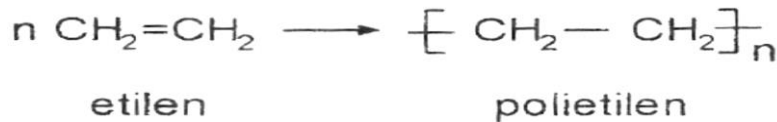
Bu eşitlikte (Y) çözücünün zamanla azalma miktarı (yaşlanma), (M_0) bir sabit (değişmez), (M_f) Hızlı buharlaşan kısmın kütlesi, (M_s) Yavaş buharlaşan kısmın kütlesi, (t) ise ilgili zamanlardır (8).

2.6.2.3. Reçineler ve Bağlayıcılar

Reçineler bir polimer maddedir. Bundan dolayı önce polimeri tanımlarsak; çok sayıda küçük molekülün *kovalent bağlarla* birbirlerine bağlandığı, *basamaklı* veya *zincir reaksiyonu*yla elde edildiği, *doğrusal* ve/veya *dallanmış* uzun zincirlerdir (30).

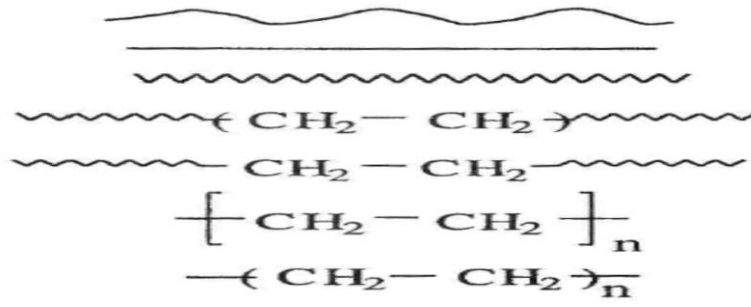
Polimerizasyon derecesi $P=M/(M_m)$ eşitliğine göre hesaplanır. M; polimerin molekül kütlesi, M_m ise monomer molekül kütlesidir. ($\leq 1000 - P$) değeri polimerizasyonu oligomerden ayıran sınırdır ve polimer değeri ise $> 1000 - P$ olmalıdır (31). Oligomerin molekül ağırlığı 500-600 aralığındadır. Şekil 12’de gösterilen “n” monomer sayısını ifade etmekle birlikte aynı zamanda polimerizasyon derecesidir (32).

Etilenin, polimerleşerek polietilene dönüşümü basitçe, Şekil 12’de verilen tepkime ile gösterilir (33).



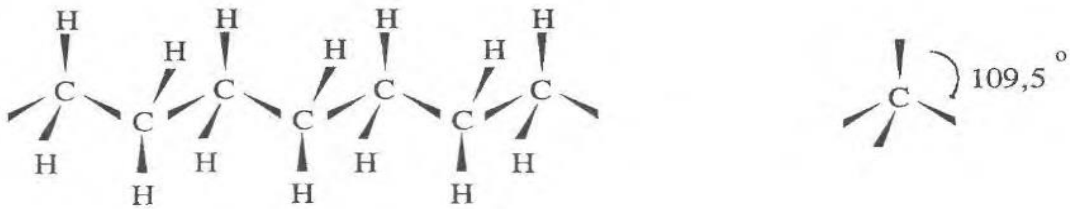
Şekil 12: Etilenin Polimerleşerek Polietilene Dönüşmesi (33)

Yukarıda gösterilen polietilen örneğinde çok sayıda küçük molekülün art arda kimyasal bağlarla bağlanmasıyla zincire benzer bir yapının ortaya çıktığı görülmektedir. Bu nedenle polimer molekülü, polimer zinciri ve makro molekül kavramaları sıklıkla birbirleri yerine kullanılır. Polietilen’e ait molekül zincirleri (molekülü) basitçe Şekil 13’de verilen biçimlerden birisiyle gösterilebilir.



Şekil 13: Polimer Zincirlerinin (moleküllerinin) Basit Gösterimleri (33)

Bu gösterim şekillerinden, polimer zinciri içerisinde yer alan karbon atomlarının -C-C-C-C- gibi bir doğru boyunca dizildikleri düşünülmemelidir. Karbon atomları birbirleriyle kovalent bağlarla bağlanmışlardır ve zincir boyunca sp^3 hibritleşmesine bağlı olarak düzgün dörtyüzlü (aşağıda gösterilmiştir) geometrisine uyararak dizilirler. Tipik bir polietilen örneğinde yer alan makro moleküllerden birisi ortalama 50.000 kadar atom içerebilir ve bu durumda zincir uzunluğu $25\,000\text{ Å}$ gibi bir değer alır (33).



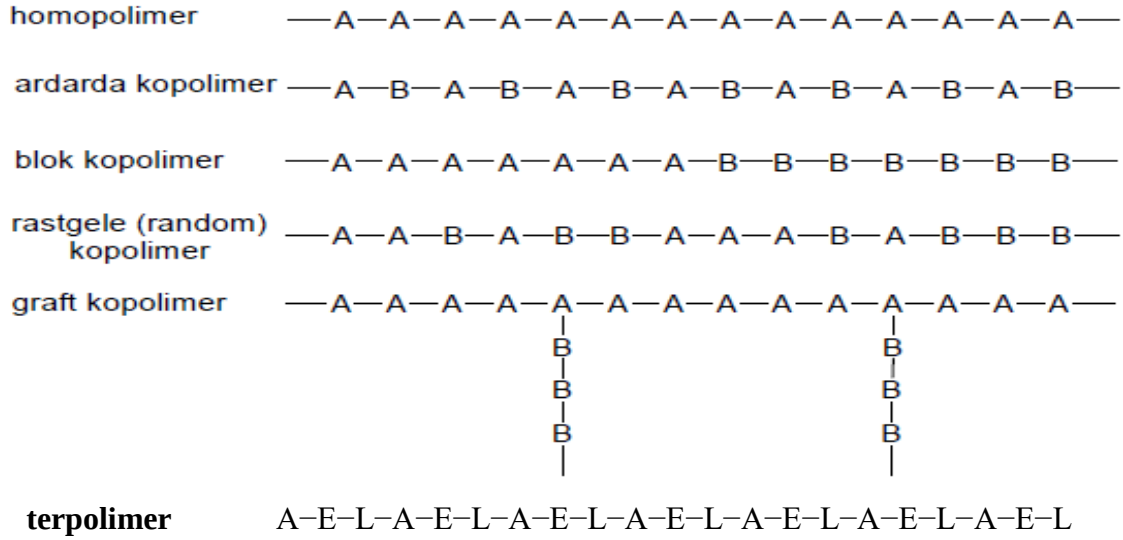
Şekil 14: Karbon Atomlarının Kovalent Bağ Dizimi (33)

İhtiyaç duyulduğunda, iki veya daha fazla polimerin karıştırılmasıyla *kristalin*, *yarı-kristalin* ve *amorf* özellik gösteren çeşitli polimerler elde edilebilir. Üretim aşamasında polimerde meydana gelen tüm fiziksel veya yapısal özellikler polimerin *işlenebilirlik* ve *mekanik özelliklerini* belirler.

Polimerler monomer şekillerine göre homopolimer ve kopolimer olarak sınıflandırılır.

2.6.2.3.1. Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimer tek bir tür monomerle (A) üretilirken, kopolimer iki veya daha fazla türde monomerlerle (A, B gibi) üretilir. Kopolimerler tekrar birimlerinin polimer zincirindeki düzenlenmesine göre, Şekil 15'teki şemada görüldüğü gibi değişik adlar alırlar. Kopolimer zincirinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunması durumunda bunlara terpolimer denir (34).



Şekil 15: Reaksiyon Mekanizması (34)

Polimerler, elde edilmiş reaksiyonlarının mekanizmalarına göre iki ana gruba ayrılır;

- Basamaklı reaksiyon polimerleri
- Zincir reaksiyonu polimerleri

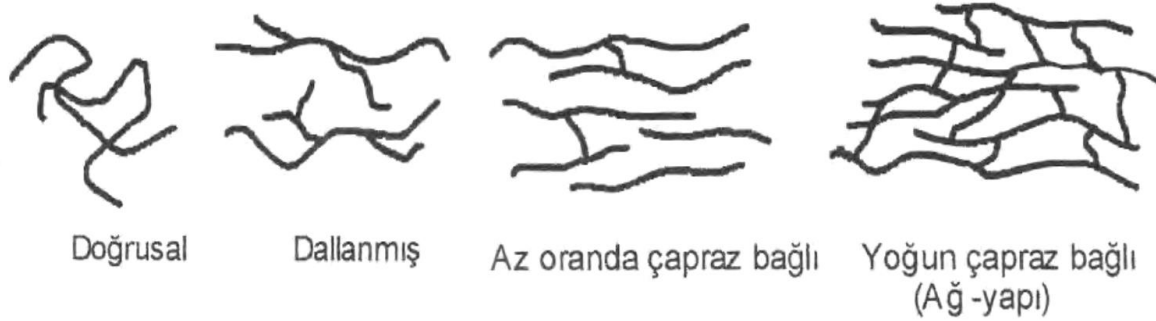
Basamaklı reaksiyon polimerlerinden olan naylonlar, asetaller ve polyesterlerde olduğu gibi; aynı veya farklı tipteki monomerlerin (genellikle bifonksiyonel gruplu) birleşmesiyle meydana gelen polimer zincirlerde oluşum esnasında reaksiyonun her aşamasında küçük bir molekül (su, NH₃, CH₃OH, HCl, CO₂, v.s.) ayrılır. Bu tür reaksiyonlar genellikle kondensasyon reaksiyonu üzerinden yürür. Oluşan moleküllerin uzunluğu, aktif zincir uçlarının sayısına bağlıdır; bu uçlar, ortamdaki monomer, dimer, oligomer, v.s. gibi diğer moleküllerdeki aktif uçlarla reaksiyona girerek zincirin büyümesini sağlar (34).

Polietilen, polistiren, akrilik ve polivinilklorür gibi bazı polimerler zincir reaksiyonu polimerizasyonu ile elde edilir; reaksiyon aktif bir başlatıcının monomerdeki çift bağa etki ederek monomeri aktif hale geçirmesiyle başlar. Oluşan aktif grup diğer bir monomerle birleşerek yeni ve daha büyük bir aktif merkeze dönüşür ve peş peşe devam eden monomer katılmalarıyla uzun zincirler oluşur. Reaksiyonlar aktif merkezlerin sonlanmasıyla sona erer (34).

Genellikle, basamaklı reaksiyon polimerizasyonu kondensasyon reaksiyonu üzerinden, zincir reaksiyonu polimerizasyonu ise katılma reaksiyonu üzerinden yürür. Ancak basamaklı reaksiyon olup katılma yoluyla, zincir reaksiyonu olup kondensasyon yoluyla ilerleyen reaksiyonlar da vardır. Örneğin, alkollerin diizosiyanatlara ‘katılarak’ poliüretanları oluşturması basamaklı polimerizasyon reaksiyon mekanizması üzerinden yürür (34).

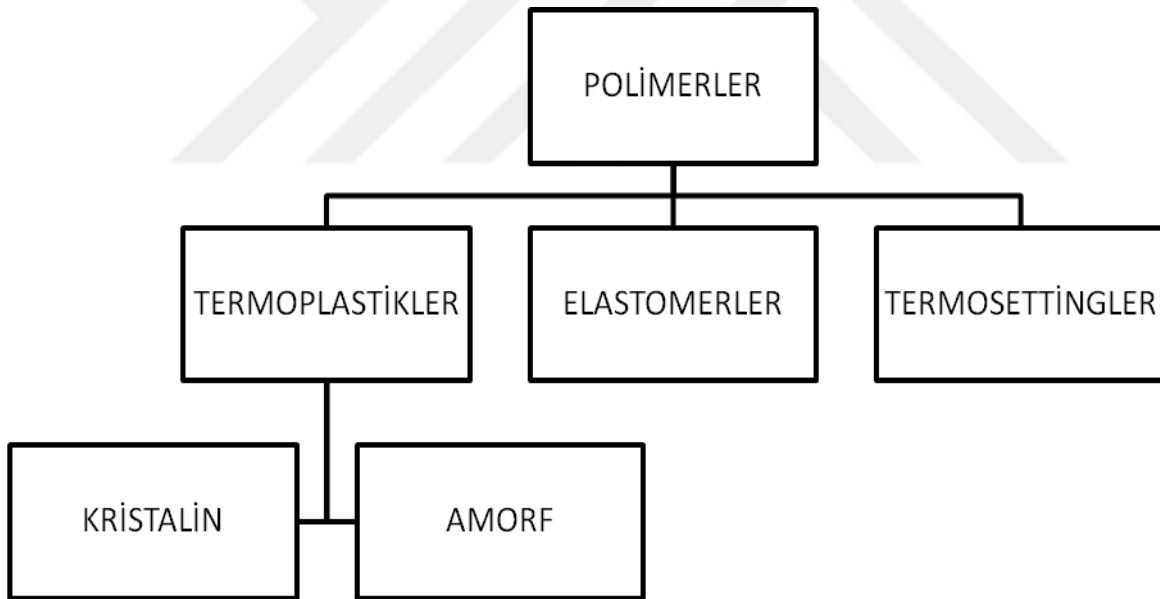
Zincir Şekli

Polimerizasyonda kullanılan monomerlere ve reaksiyon koşullarına göre polimer zincirleri farklı şekiller alırlar; bunlar Şekil 16'da gösterilmiştir (34).



Şekil 16: Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi (34)

Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip bir polimer eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ yapılı bir polimerin eritilmesi ya da çözünmesi olası değildir. Bu gibi zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içlerinde ayrıca termoplastikler, elastomerler ve termosettingler olmak üzere üç ana grup altında ayrıca toplanabilir (33).



Şekil 17: Polimer ve Sınıflandırması (33)

a. Termoplastikler

Termoplastikler, yüksek sıcaklıklarda esnek yapıya sahip olan polimerik malzemelere denir. Plastik kelimesini tam olarak karşılayan bu grup günlük hayatta en sık kullanılan polimerik üründür. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler, ısı etkisi ile yumuşayıp eridiklerinden ve soğutulunca tekrar sertleşmelerinden dolayı bu olay tekrar edilebilir, yeniden şekillendirilebilir bir özelliktir. Kolayca uygun çözücülerde çözünürler (33) (34).

b. Elastomerler

Elastomerler (kauçuklar), esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığında ise hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu durum polimer zincirleri arasında az oranda çapraz bağa sahip olmalarından dolayı kaynaklanır. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına geri dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin erimesi söz konusu değildir (33).

c. Termosettingler

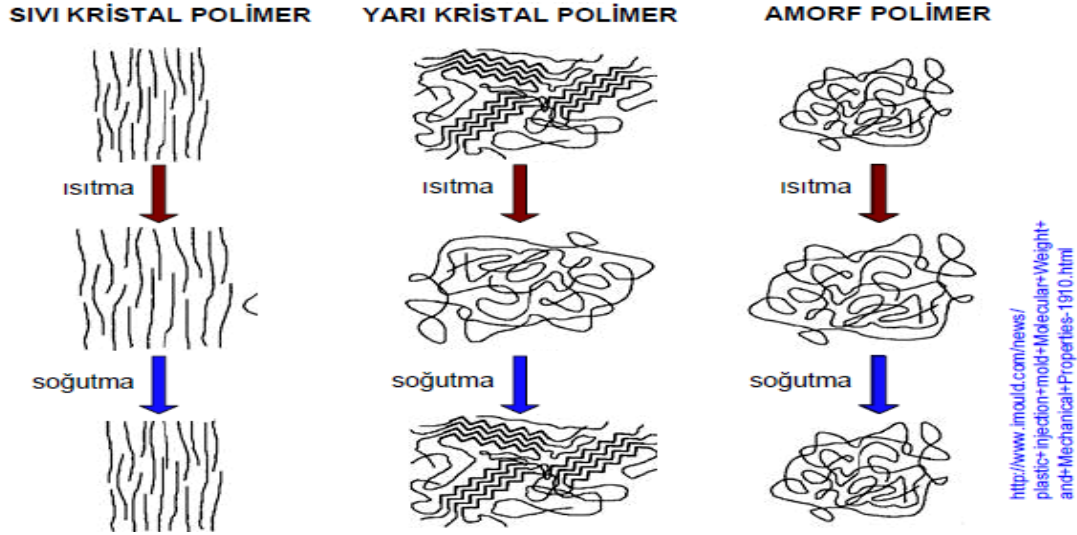
Termosettingler yoğun çapraz bağlara sahip (ağ-yapı) üç boyutlu sert polimerlerdir. Termoplastiklerin aksine ısı ile eritilemezler ve yeniden şekillendirilemezler bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar.

Termosetting polimerler şekillendirilmeden önce viskoz sıvı halindedir. Önpolimer ile çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içeren ve kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termosetting malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvı, reçine olarak bilinir. Bu nedenle termosetting polimerler yerine termosetting reçineler tanımlaması daha sık kullanılır. Önpolimer ise kısmen polimerize edilmiş, akma özelliğini koruyan sistemlerdir. Önpolimerle birlikte çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içeren reçine ısı, ışın gibi etkiler sonucu çapraz bağlı yapı ya dönüştürülerek termosetting ürün elde edilir. Telefon kutuları, TV kabinleri, melamin tabaklar termosetting polimerlere örneklerdir (33).

2.7. Polimer Morfolojisi

Doğrusal yapılı polimer zincirleri eğilip bükülerek katlanmaya ve sıkışık bir düzen içine girmeye eğilimlidir; bu tür yapılarda ‘kristalin’ düzende (sıkı ve düzenlenmiş, veya paketlenmiş) bölgeler meydana gelir. Kristalinite seviyesi %0-90 arasında değişebilir. Düzgün paketlerin fazlalığı yüksek kristaliniteyi gösterir; bu tür ürünlere bazen ‘kristal’ polimer denir. %100 kristal yapılı polimer yoktur. Yarı kristalin polimerler opak veya yarı şeffaftır, büzülme özelliği yüksektir, kimyasal maddelere ve aşınmaya dayanıklıdır; polietilen, polipropilen, asetaller, naylonlar ve termoset poliesterlerin çoğu bu grupta yer alabilen polimerler arasındadır (34).

Tipik yarı kristalin polimerler arasında Polietilenler (LDPE, HDPE, v.s.), polipropilen, asetal, polibütlen tereftalat, poliamidler, polimetilpenten, polifenilen sülfür, polietereterketon sayılabilir (34).



Şekil 18: Polimerlerin Türlerine Göre Isıtma Soğutma Şekilleri (34)

Uzun dallanmalar veya fonksiyonel gruplar içeren polimer zincirleri serttir, hacimli yan gruplar eğilip bükülmeye veya katlanarak yeterli derecelerde sıkı bir düzene girmeye olanak vermez. Bu tür maddeler ‘amorf’ polimerler olarak tanımlanır. Amorf polimerlerin düzgün bir içyapıları yoktur (spagettiye benzer), moleküler düzenlenme rastgeledir, dolaşık ip veya sarım şeklindedir; büzülme özelliği zayıf-tır, kimyasal maddelere ve aşınmaya dayanıklılıkları orta derecelerdedir (34).

Tipik amorf polimerlere örnek olarak polistiren, polimetilmetakrilat, akrilonitril bütadien-stiren, stiren akrilonitril, polikarbonat, polivinilklorür, polisülfon, polieter sülfon, polieterimid gösterilebilir (33), (34).

Tablo 2. Ticari Polimerlerin Gelişim Kronolojisi (33)

TARİH	GELİŞME
1800'den Önce	Pamuk, yün, keten, kenevir gibi lifler; deri ve selüloz tabakalar (kağıt); doğal kauçuk
1839	Kauçuğun vulkanizasyonu (Charles Goodyear)
1846	Selülozun nitrolanması (Schönbein)
1851	Ebonite (sert kauçuk, Nelson Goodyear)
1868	Celluloid (plastikleştirilmiş selüloz nitrat, Hyatt)
1889	Rejenere selülozik lifler (Chardonnet)
1892	Viskoz rayon lifler (Cross, Bevan, Beadle)
1907	Fenol-formaldehit reçineleri (Bakelite, Bacleand)

1912	Rejenere selüloz tabaka ve levhalar (Cellophane)
1924	Selüloz asetat lifler
1926	Alkit polyester (Kienle)
1927	Poli (vinil klorür)
1929	Üre-formaldehit reçineler
1931	Poli (metil metakrilat)
1936	Poli (vinil asetat); poli (vinil butiral); emniyet camları
1937	Polistiren; stiren-bütadien (Buna-S) ve stiren-akrilonitril (Buna-N) kopolimerleri (elastomer)
1938	Naylon 6-6 lifleri (Carothers)
1939	Melamin-formaldehit reçineleri
1941	Düşük yoğunluklu polietilen
1942	Doymamış polyesterler
1943	Florokarbon reçineleri (teflon, Plunkett); silikonlar; poliüretanlar (Baeyer)
1947	Epoksi reçineleri
1948	Akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri (ABS elastomeri)
1950	Polyester lifler
1957	Yüksek yoğunluklu polietilen; polipropilen; polkarbonat
1959	Cis-polibütadien ve poliizopren elastomerleri
1962	Poliimit reçineleri
1964	Poli(fenilen oksit)
1965	Polisülfon
1965	Stiren-bütadien blok kopolimeri
1970	Poli(bütilen tereftalat)

2.8. Tükenmez Kalem Reçineleri

Reçineler yüksek molekül ağırlığına sahip, doğal ve sentetik olmakla birlikte başlangıçta sıvıdırlar ve zamanla kururlar ve polimerleşirler (10). Tükenmez kalem mürekkeplerinde viskozite ayarlamak, film dayanırlığını ve mürekkebin bilyeden kağıda aktarılırken yağlama kalitesini arttırmak, mürekkebin kağıt üzerindeki kuruma aşamasında polimerleşerek mürekkep ile kağıt arasında bir bağ oluşturmak için kullanılan reçineler suda çözünmezler ancak mürekkep formülünde bulunan organik çözücülerde çözünürler. Başlangıçta sıvı olan reçineler daha sonra yavaş yavaş sertleşirler. Reçinelerin yaş tayini ile ilgili çalışılan metot Dieter Kirsch tarafından ortaya konmuştur (11).

Tükenmez kalemlerde yaygın olarak alkid reçineler, fenolik reçineler, ketonik reçineler, (27) kolofon reçineler kullanılırken daha sonra Weyermann tarafından klorür ve polivinil asetat, oleylamin, etoksilat, ftalik asit esteri, hidrojenlenmiş asetofenon ve kondense formaldehit reçinelerinin de kullanıldığı tespit edilmiştir (10).

2.8.1. Alkid Reçineler

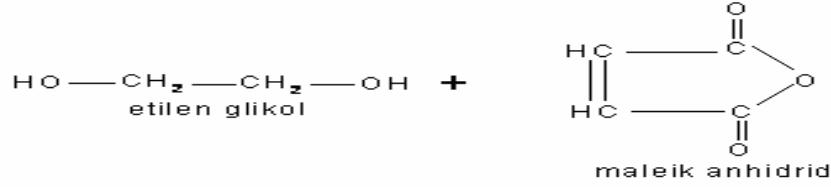
Genellikle kuruyan bitkisel veya hayvansal yağlardan elde edilir (30). Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir polyester, (35) bir alkol ve bir asitin (veya asit anhidrit) reaksiyonuyla elde edilirler. Alkid reçinelerin hazırlanmasındaki temel maddeler polihidrik alkoller (poliyoller) ve dibazik asitler (veya bunların anhidritleri) ile düzenleyici yağdır (veya bu yağların asitleri). Bu polimerler bir solvent içinde çözülmüş olarak satılır; oksijen veya amino bazlı bir çapraz bağlayıcı reçinelerle reaksiyona girdiğinde dayanıklı ve kalıcı filmler oluştururlar. Şekil-13'te bazı polioller ve dibazik asit bileşiklerine örnekler verilmiştir.

Polioller		
Gliserin 	Pentaeritrol 	Sorbitol
Dibazik Asitler		
Maleik asit 	Adipik Asit 	Tereftalik asit

Şekil 19: Bazı Polioller ve Dibazik Asitler (36)

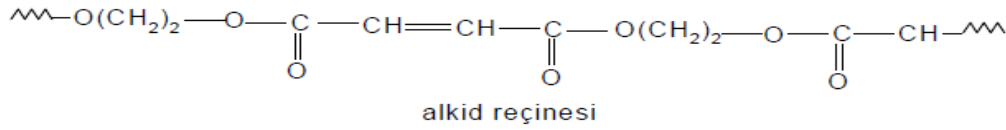
Alkidler, ester bazlı polimerlerdir. Alkid reçineler kuruyabilen bir yağın (petrol esaslı veya fatty asit) bulunduğu bir ortamda, bir dibazik asitle bir poliyolün reaksiyonuyla üretilir; Bu yağ ‘düzenleyici (modifiye edici) yağ olarak tanımlanır. Üretilen 100 g. Reçinede kullanılan yağın gramına alkid reçinenin ‘yağ uzunluğu’ denir. Reçinenin yağ uzunluğu arttıkça viskozitesi düşer, uygulandığı yüzeydeki filmin sertliği azalır, esnekliği artar ve suya karşı direnci düşer. Alkid reçinelerin özellikleri düzenleyici yağın yapısına ve miktarına bağlıdır. Kuruma özelliğine göre alkid reçineler üç sınıf altında toplanır; kuruyan yağlı reçineler

(çoğunluğu doymamış yağ), kısmen kuruyan yağlı reçineler (reçine-karışım) ve kurumayan yağlı reçineler (çoğunluğu doymuş yağ) (36). Monomerler Şekil 20'de verilmiştir.



Şekil 20: Monomerler (35)

Polimerin genel görünümü Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21: Alkid Reçinesi (35)

Özellikleri; Çapraz bağ oranı yüksek, $T_g = 175\text{-}200^\circ\text{C}$, kimyasal direnç, üstün elektriksel ve ısı özellik, geniş esneklik-sertlik aralığına sahip (35). Alkid reçinelerin sınıflandırılması ve genel kullanım alanları Tablo 3.'te gösterilmiştir (36).

Tablo 3. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması ve Genel Kullanım Alanları (36)

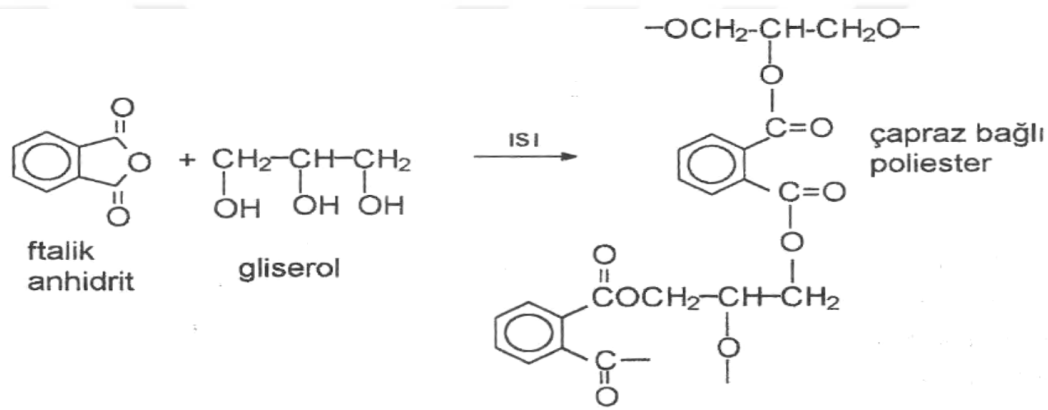
Yağ Miktarına Göre Sınıflama	Özellikleri ve Kullanım Alanları
Kısa yağlı reçineler; yağ içeriği <%50	Aromatik solventlerde çözünür. Yüksek sıcaklıklarda kürlenir. Çok sert, parlak ürün verir. Tabela yazımı ve oyuncak sanayinde kullanılır.
Orta yağlı reçineler; yağ içeriği %50-%70	Alifatik-aromatik karışımı solventlerde çözünür. Havayla veya ısıtılarak kurur. Dayanıklı, parlak ürün verir.Çiftlik araçları, madeni eşya ve metal mobilya sanayinde kullanılır.
Uzun yağlı reçineler; yağ içeriği >%70	Alifatik solventlerde(nafta gibi) çözünür. Havayla kurur. Kalıcı, parlak, fırçalanmaya karşı dirençli ürün verir. Ev boyalarında kullanılır.
Yağ uzunluğuna göre sınıflama yapılmaz; reçine-karışım	Zamanla(yaşlanma) sararmaya dayanıklı filmler. Özellikle çok parlak kaplama gerektiren uygulamalarda kullanılır.
Kısa yağlı reçineler; çoğunluğu doymuş yağ	Aromatik solventlerde çözünür. Genellikle amino reçinelerle bir arada kullanılarak çok iyi yapışma ve esneklik özelliği olan ürün verir. Örneğin, soba borularını boyamada kullanılır.
Orta yağlı reçineler; çoğunluğu doymuş yağ	Aromatik solventlerde çözünür. Genellikle mobilya sanayinde kullanılan selüloz nitratta plastifiyan olarak kullanılır.

2.8.2. Polyesterler

Polyesterler ana zincirlerde ester fonksiyonel grupları içeren polimerleridir (36). Polyesterler ilk kez 1901 de gliserol ve ftalik anhidritin birlikte ısıtılmasıyla sentezlenmiştir. Gliseroldeki sekonder hidroksil grupları, uç hidroksil gruplarına göre daha az aktif olduğu için ilk aşamada doğrusal polimer elde edilir. İleri ısıtma ise çapraz bağlara neden olarak termosetting polimer oluşumuna yol açar (33).

En önemli ticari polyester polietilen tereftalat (PET); etilen glikol ile tereftalik asidin (TPA) (veya dimetil tereftalatın (DMT) kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilir. (36).

Polietilen tereftalat (PET): Etilen glikol + Dimetil tereftalat (veya Tereftalik asit) polimeri; Polibütilen tereftalat (PBT): 1,4-Bütilen glikol + Dimetil tereftalat (veya Tereftalik asit) polimeri (35), (36).



Şekil 22: Polyester Oluşumu (33)

Polyester matrislerin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir;

Avantajları:

- Takviyelerin neminin kolayca dışarı atılabilmesine izin veren düşük viskozite.
- Düşük maliyet.
- Çeşitli uygulamalar için geniş bir sınır içinde kolay imal edilebilirlik.
- İyi çevresel dayanım.

Dezavantajları:

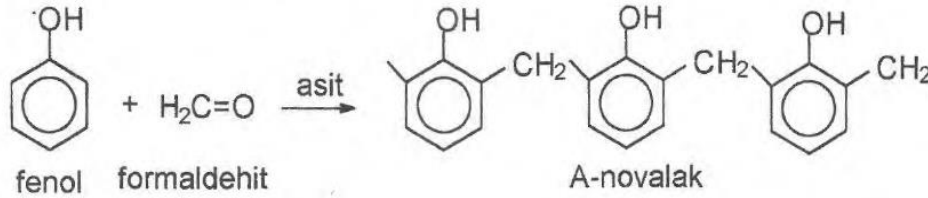
- Kür sırasındaki yüksek ekzotermik reaksiyon zayıf elyaf/matris bağı mukavemetine neden olur.
- Çok seyreltik alkalilere bile zayıf kimyasal direnç gösterir (37).

2.8.3. Fenol-Formaldehit Reçineleri

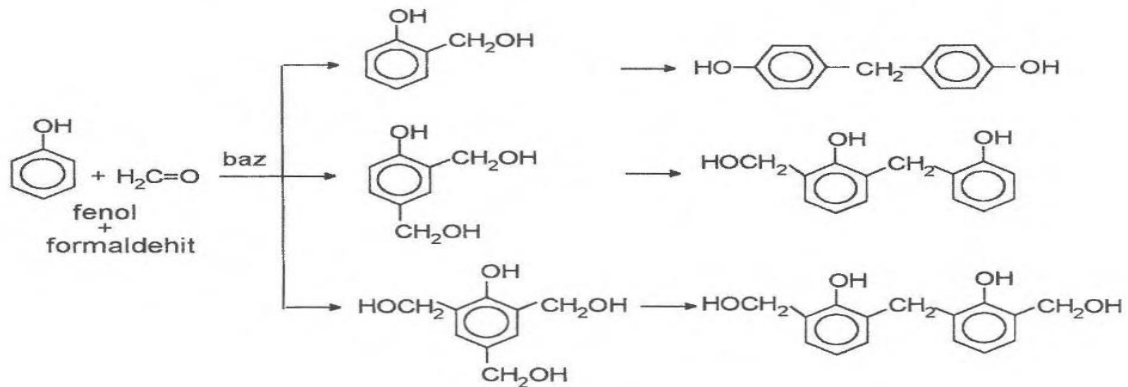
Fenol formaldehit reçinesi bilinen en eski yapay polimer malzemesidir. İlk kez 1900'lü yıllarda sentezlenmiş ve halen kullanılan bir malzemedir. Isıya dayanıklı olması nedeniyle birçok yerde kullanım alanı bulmuştur. Bazik ve asidik ortamda olmak üzere iki farklı şekilde elde edilebilir (30).

Fenol – Formaldehit Reçineleri Fenolik Reçineler kapsamında yer alır (30). Fenolikler termoset reçineler olup, fenolün bir aldehit (genellikle formaldehit) katalizör yardımıyla reaksiyonu sonucu üretilirler. Fenolün aldehitle reaksiyonunda kullanılan katalizatör ve kullanılan formaldehit fenolün oranı üretilen reçinenin türünü belirler (37). Üretilen fenolik reçine, asit katalizatörle üretilmişse ve formaldehit/fenol molar oranı 1 den küçükse novolak (Şekil 23) reçine oluşur. İkinci aşamada ısı ve katalizör etkisiyle çapraz bağlı termosete dönüşür. Novolakların sentezinde oksalik ve sülfürik asit kullanılır. Eğer yapılan sentezlemede formaldehit/fenol oranı 1,1 den büyük ise; molekül basamak basamak büyüyerek Resit(resol) (Şekil 24) oluşumuna kadar gelir. Resit, işlenebilen ve belirli bir çözünürlüğü olan oligomer özelliğinde bir üründür. Bir sonraki basamakta ise ısı ve katalizörlere bağlı olarak üç boyutlu ağ formu alarak termosete dönüşür (30). Novolakların ve resitlerin ikisi için de suda %37-52 formaldehit çözeltisi (metilen glikol), $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ kullanılır (37).

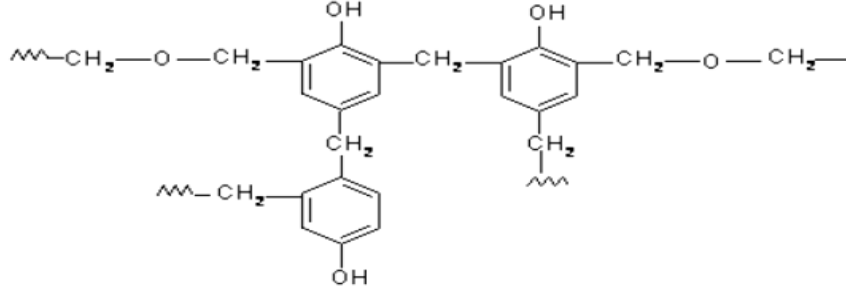
Birimler arası bağlantı $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ şeklindedir.



Şekil 23: Novolak Reçinesi (33)



Şekil 24: Resol Oluşumu (33)



Şekil 25: Genel Olarak Fenol-Formaldehit Reçinesi (35)

Fenolik reçineler sert, esnemeyen, kırılğan ve ısıya dayanıklı polimerlerdir. Bazı özelliklerinin geliştirilmesi için genellikle dolgu maddeleri ilave edilir. İzolasyon özellikleri çok iyidir ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Kimyasal maddelere ve zayıf asitlere dayanıklıdır, nem absorpsiyonu çok düşüktür. Sıvı halde yüzey kaplama uygulamalarında; ağaç kaplamaların, kumaş dokumaların ve kağıdın yüzey kaplamasında; Katı halde çeşitli malzemeler; araç parçaları, çamaşır makinesi parçaları, telefon, mutfak gereçleri, çatı panelleri sayılabilir. Sıkıştırma ile kalıplanarak elektrik düğmesi, radyo ve televizyon kasaları, tost makinesi malzemeleri v.s. yapımında kullanılır (36). Bakalit türünden kalıplanmış eşya yapımında, cila, lake, yapıştırıcılar, elektrik aletleri parçaları, levha ve plakalar, fren ve balatasında kullanılır (35). Fenolik reçineli kompozitler, ateşe karşı yüksek direnç, uzun süreli kullanım dayanıklılığı, yüksek sıcaklık ortamında mükemmel dayanım ve hidrokarbon ve klorlu çözücülere karşı direnç özellikleri gösterirler (37).

Genel olarak; Çapraz bağ oranı yüksek, sert, $T_g=150-170^{\circ}\text{C}$, boyutsal kararlılık, su absorpsiyonu düşük, 160°C 'ye kadar dayanıklı olup kimyasal korozyona karşı yüksek dirençli, düşük nem geçirgenliğine sahip ve kolay işlenebilir (35).

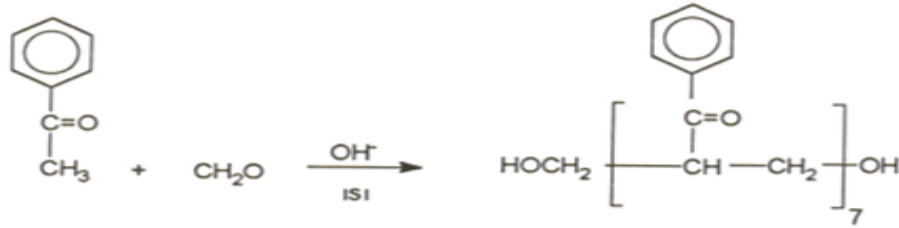
2.8.4. Ketonik Reçineler

α -hidrojeni içeren ketonlar, formaldehit ile alkol kondenzasyonu için gerekli şartlardan daha kuvvetli şartlarda reaksiyona sokulursa keton-formaldehit reçineleri oluşur. Keton reçineleri 1920 başlarından beri ticari olarak vardır. Bugüne kadar aseton, metil etil keton, sikloheksanon ve asetofenon gibi ketonların formaldehit ile kondenzasyon ürünü pratik önem kazanmıştır. Küçük molekülü ketonların formaldehit ile kondenzasyonunda reçineleşme tercihen iki kademe yürütülür. Reaksiyonun birinci basamağı, ekseriya suda çözünen katılma ürünlerinin elde edilmesidir ve en iyi pH=9-10'da sağlanır. Baz olarak NaOH katıldığında kolayca çözünmeyen karışık yapılı ve ekseriya renkli ürünler ele geçer. Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir. Zira yan reaksiyon olan Cannizzaro reaksiyonuyla formaldehit sürekli alkali kaybeder. Birinci basamakta oluşan katılma ürünlerini takip eden kondenzasyon, çoğu kez zayıf alkali çözeltide sıcakta yapılır. Yapay reçineler termoplastik ve termoset reçineleri olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler. Termoplastik reçineler ısı ile yumuşar, kolay şekil alır ve yapışır. Isı ile sertleşen reçinelerin çoğu polikondenzasyonla elde edilir. Termoset reçineler tekrar ısıtılmayla

yumuşamazlar. Ketonik reçineler ise düşük molekül ağırlıklı, kolay ufalanabilir termoplastik katkılardır. Termoplastik keton reçineler, kaplama endüstrisinde, yapışkan hazırlamada katkı maddesi olarak kullanılırlar, tek başlarına kullanılmazlar. Boya, vernik, mürekkep sanayinde, yüzey kaplamada parlaklık kazandırılması ve bağlayıcı olarak kullanılırlar. Ketonik reçineler üzerinde en çok çalışan grup Japon Kokai Tokyo Koho ve HÜLS-Almanya grubudur ve bugüne kadar yaptıkları her çalışma patentlidir (38).

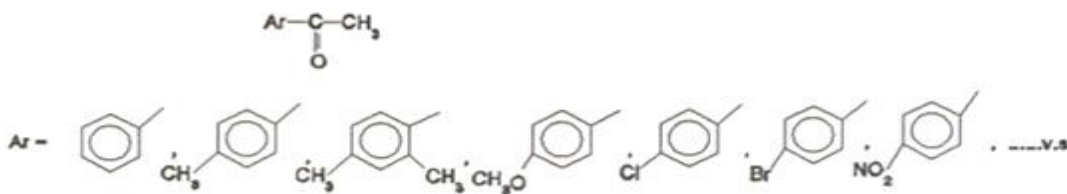
2.8.5. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi

Yüksek molekülü ketonlarla özellikle bir metilen veya metil grubu taşıyan asetofenon gibi ketonlarla ışık haslığına sahip lak reçineleri elde edilebilir. Bu reçineler bezir yağı gibi kuruyan yağlarda, oldukça az formaldehit kullanılması halinde (metilen köprüleri yerine metilol grupları) doğrudan doğruya çözünebilirler. Özellikle sonradan hidrojene ederek açık renkli ürünler elde edilir. Böylece kuruyan yağlardaki çözünürlükleri daha iyi olur. Asetofenon-formaldehit reçinesi, piyasada sentetik resin AP olarak bilinmektedir. Sentetik resin SK ise modifiye asetofenon formaldehit reçinesidir. Bu reçine nitroselüloz laklarının yapımı için kullanılabilir. Kağıt laklarında kullanıldığı zaman parlaklığı, ışığı geçirmesi ve sabunlaşması avantajıdır. Bu tür reçinelerde, daima zincir uçlarında ve zincir üzerinde %1-2 oranında hidroksil grupları bulunur. Genel olarak molekül ağırlıkları pek yüksek değildir. Ayrıca asetofenonun türevleriyle formaldehitin 1:1,5 keton:formaldehit mol oranında 0,5 N KOH kullanılarak 60°C'de düşük molekül ağırlıklı kondenzasyon reçineleri elde edilmiştir (38).



Şekil 26: Kondenzasyon Reçine Tepkimesi (38)

Bu reçineler lak cila imalatında ve başka tür reçine dönüşüm onların özelliklerini iyileştirmede kullanılabilir. Kullanılan bileşikler şunlardır;

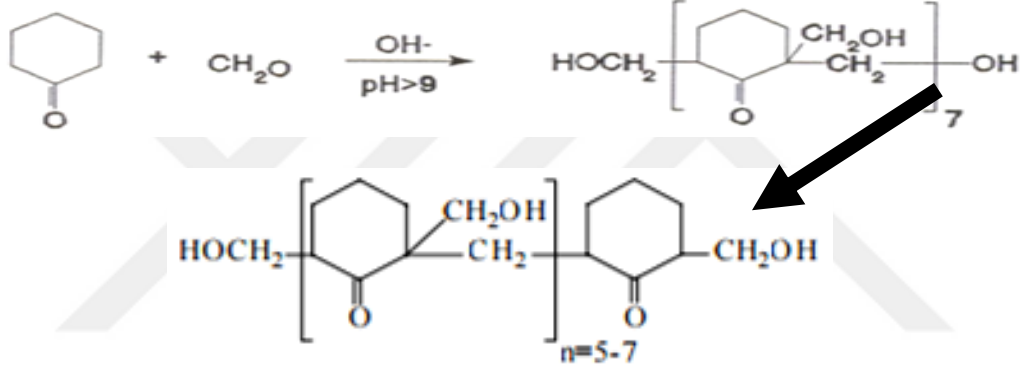


Şekil 27: Reçine Dönüşümünde Kullanılan Bileşikler (38)

Aromatik halkaya metil grupları bağlandığında yumuşama noktalarının ve molekül ağırlıklarının düştüğü belirlenmiştir (38).

2.8.6. Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesi

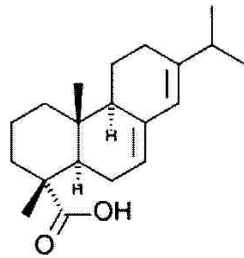
Ketonik reçineler, 1920'li yılların başından beri ticari amaçla piyasada bulunmalarına rağmen büyük hacimlerde tüketildikleri kullanım alanlarına sahip değildirler. Sikloheksanon-formaldehit reçinesi Sikloheksanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile ışık haslıklı lak reçineleri elde edilir ve yapıştırıcı olarak kullanım alanına sahip termoplastik ketonik bir reçinedir (38), (39). Sikloheksanon-formaldehit reçineleri; yüzey kaplama, boya, vernik ve mürekkep sanayinde, parlaklık artırıcı ve bağlayıcı olarak, yapıştırıcı hazırlamada yapışmayı artırıcı olarak kullanılır. Sikloheksanon formaldehit reçinesi mumlarda kullanılan boyaların bağlayıcısı olarak ve dekoratif mum üretiminde yüzey direnci sağlamak için de kullanılır. Otomobil sanayinde de aşınmaya karşı direnç sağlamak için sikloheksanonformaldehit reçinesinden elde edilen NCO- sonlu prepolimerler katkı maddesi olarak kullanılırlar (37), (39). Sikloheksanon-formaldehit reçinesinin yapısının Şekil 18'de görüldüğü gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 28: Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesinin Yapısı (38)

2.8.7. Kolofon Reçineler

Çam sakızı ve esterlerinden oluşurlar. Kullanım alanları oldukça yaygın olan kozmetik ürünlerinde (ruj,göz farı, fondoten, vb.), yapıştırıcılarda, tıbbi ürünlerde (siğil ilaçları, bebek bezi kremleri, hemoroid kremleri), kişisel temizlik ürünlerinde ve ev gereçlerinde (sabun, ağda, diş ipi, güneş yağı, yağ lekesi çıkarıcısı, ayakkabı boyası, parke ve araba cilası, çamaşır deterjanı), baskı mürekkebinde bulunmaktadır. Kolofon reçine genellikle %90 reçine asidi ve %10 nötral maddeden oluşmuştur. Reçine asidi abietik asitle izomerdir (40).



Abietik asit (C₂₀H₃₀O₂)

Şekil 29: Abietik Asit (40)

Tablo 4. Bazı Polimerlerin Özellikleri Ve Önemli Kullanım Yerleri (33)

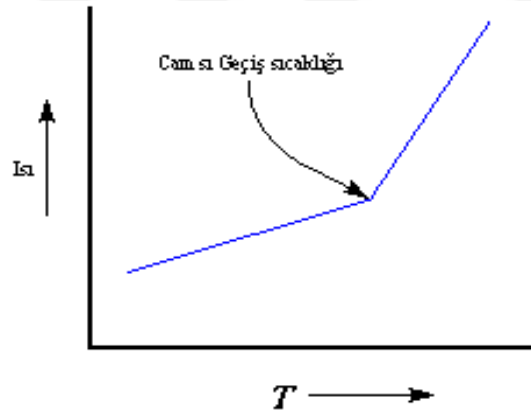
Polimer	Özellik	Kullanım Yerleri
Fenolik Reçineler	İyi ısı kararlılık, kimyasal korozyona yüksek direnç, iyi vurma direnci, düşük nem geçirgenliği, kolay işlenebilirlik	elektrik aletleri parçaları, yapıştırıcılar, levha ve plakalar, kalıplanmış malzemeler, fren astar ve balatası
Amino Reçineleri	İyi ısı kararlılık, kimyasallara direnç, üstün yüzey sertliği, iyi renk koruma	kalıplanmış malzemeler, yapıştırıcılar, levha ve plakalar, tekstil işlemlerinde, dekoratif malzeme, kontrplak, kağıt kaplama
Poliesterler	Üstün ısı kararlılık, alevlenmeye ve kimyasallara karşı üstün direnç, düşük fiyat, üstün mekaniksel ve elektriksel özellik	yapı malzemesi, levha ve plaka, hava ve deniz taşıtları parçaları, lif, dekoratif malzeme, misina, kayak malzemesi
Alkit Reçineleri	Üstün elektriksel ve ısı özellik, iyi kimyasal direnç, geniş esneklik-sertlik aralığı	elektriksel yalıtkan, elektronik alet parçaları, boyalar, cam lifi takviyeli parçalar, cam macunu
Polikarbonat	Yüksek kırma indisi, üstün kimyasal ve elektriksel özellik, iyi boyutsal kararlılık, şeffaf, iyi sürünme direnci, lekelenmeye karşı direnç	metaller yerine, lens, elektrik aletleri parçaları, fotografik film, yalıtkan malzeme, döküm kalıplama, emniyet baretleri
Poliamit	Kolay kalıplanabilirlik, hafiflik, iyi kimyasal direnç, sertlik, iyi aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı	lif, lastik, şişe, paketlenme, misina, dikiş ipliği, çeşitli aletler, dişli
Poliüretan	İyi kimyasal, fiziksel ve elektriksel özellikler; diğer reçinelerle birlikte kullanıldığında üstün ürün çeşitliliği	elastomer, roket yakıtı bileşeni, izolasyon, köpük
Polieter	Çoğu asit, alkali ve tuzlara karşı üstün direnç; değişik biçim, boyutta kolay işlenebilirlik	tabakalar, su saati parçaları, yana, pompa dişlileri
Epoksi	Üstün kimyasal direnç, iyi yapışma özelliği, üstün elektriksel özellik, iyi ısı yalıtımı, sertlik, düşük büzülme	yapıştırıcılar, ince levha ve plakalar, yer döşemesi, yüzey kaplamaları, astar
Silikon	iyi ısı özellik, esneklik, üstün elektriksel özellik, inert, oksidasyona direnç	kauçuk, su itici malzeme, levhalar, köpüklenmeyi önleyici, kapsülleme malzemesi
Polietilen	üstün kimyasal direnç, zayıf mekaniksel kuvvet, dış ortamda neme karşı iyi direnç, esneklik	paketlenme ve ambalaj filmi, kap ve kutular, oyuncak, mutfak eşyaları , kaplamalar, boru ve tüp, kablolarda yalıtkan tabakalar
Polipropilen	kokusuz ve şeffaf, düşük yoğunluk, iyi ısı direnç, üstün yüzey sertliği, kırılmazlık, üstün kimyasal direnç, iyi elektriksel özellik	levha ve tabakalar, lif, boru ve tüp, elektronik alet parçaları, oyuncak, mutfak eşyaları, tıbbi malzeme (sterile edilebilir), çeşitli aletler
Poli(vinil klorür)	üstün fiziksel özellik, işleme kolaylığı, nispeten düşük fiyat, diğer polimerlerle iyi uyum, üstün kimyasal direnç	boru ve tüp, yapıştırıcı, inşaat malzemesi, atık su deposu, su tesisat malzemesi, yağmurluk

Polistiren	düşük fiyat, işleme kolaylığı , UV ışınlarına direnç, iyi vurma ve gerilme direnci; asit, alkali ve tuzlara karşı üstün direnç	izolasyon malzemesi, boru, köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları ve paneller, soğutma kuleleri, ince cidarlı kaplar
Selülozik	yüzey parlaklığı, dış ortamda dayanıklılık, yüksek vurma direnci, düşük ısı iletkenlik, yüksek dielektrik özelliği	tekstil ve kağıt endüstrisi, manyetik band, paketlenme ve ambalaj malzemesi, boru ve tüp, kalınlaştırıcı
Akrilik	kristal parlaklığı, orta derecede kimyasal direnç, işleme kolaylığı, UV ışınlarına direnç, iyi vurma ve gerilme direnci; asit, alkali ve tuzlara karşı üstün direnç	dekoratif ve yapısal panel, elastomer, yapıştırıcı, lens, aydınlatma sistemleri, pencere ve gölgelik, tabela ve reklam panosu

2.9. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışları ve Termal Bozunmaları

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışlarını çözümleyebilmek için öncelikle iki önemli sıcaklık olan T_g ve T_m 'yi ele almamız gerekir.

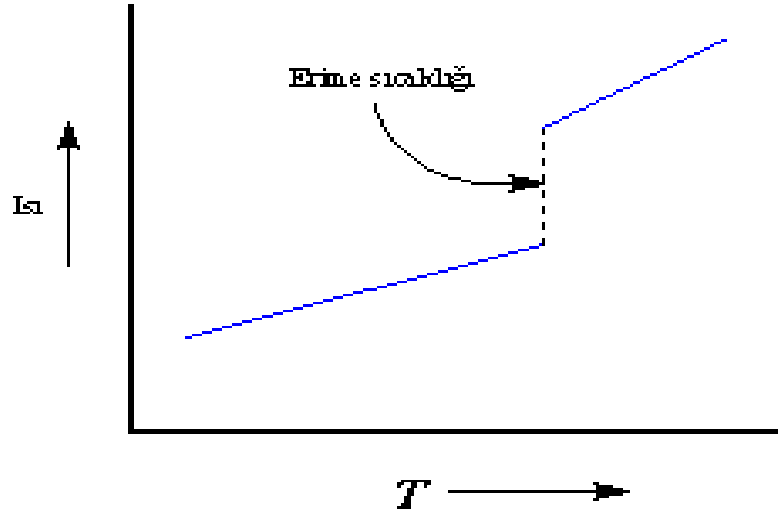
T_g (glass transition); Camsı geçiş sıcaklığı olarak bilinen T_g , polimerik ürünlerde sıcaklık bakımından alt sınır kabul edilir. Bunun nedeni her polimere özgü olan T_g 'nin altına inildiğinde polimer zincirlerindeki hareketlilik hemen hemen donar/durur ve polimer zinciri hareketsiz bir hal alır. Bir başka deyişle bu sıcaklık altında polimer sert ve kırılmandır (41).



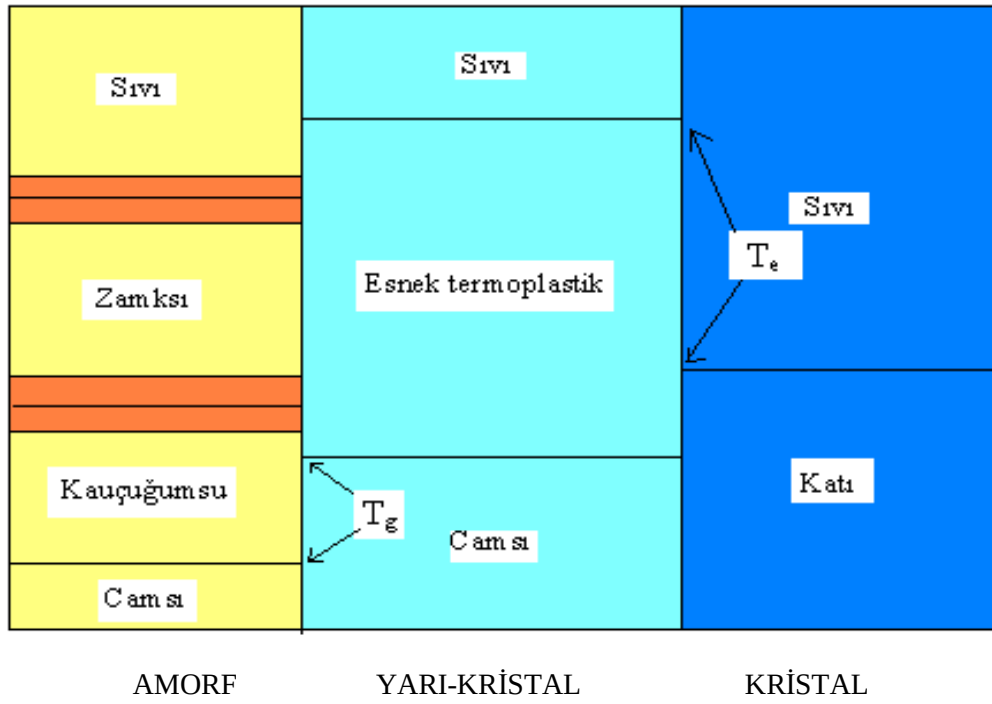
Şekil 30: Kristal Polimerlerde Camsı Geçiş Sıcaklığı (42)

Amorf polimerler kristal polimerlerin aksine yeterince düşük sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılmandır. Amorf polimerler T_g değerinde ısıtıldıklarında yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterirler. Isıtma işlemi devam ettikçe polimer kauçuğumsu görünüş yerine zamk görüntüsü üzerinden gerekli yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır; ancak kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir (43).

T_m ; ise T_g 'nin aksine polimerin ısıtılmasında elde edilen üst sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta polimerin kristal yapı elemanlarının tümü ergimiş kısımla denge haline ulaşır. Polimerlerde yapı büyüklüğünden dolayı ergime sıcaklığı aralığından söz edilebilmektedir ve kristal ergime noktası T_m adını almaktadır (41).



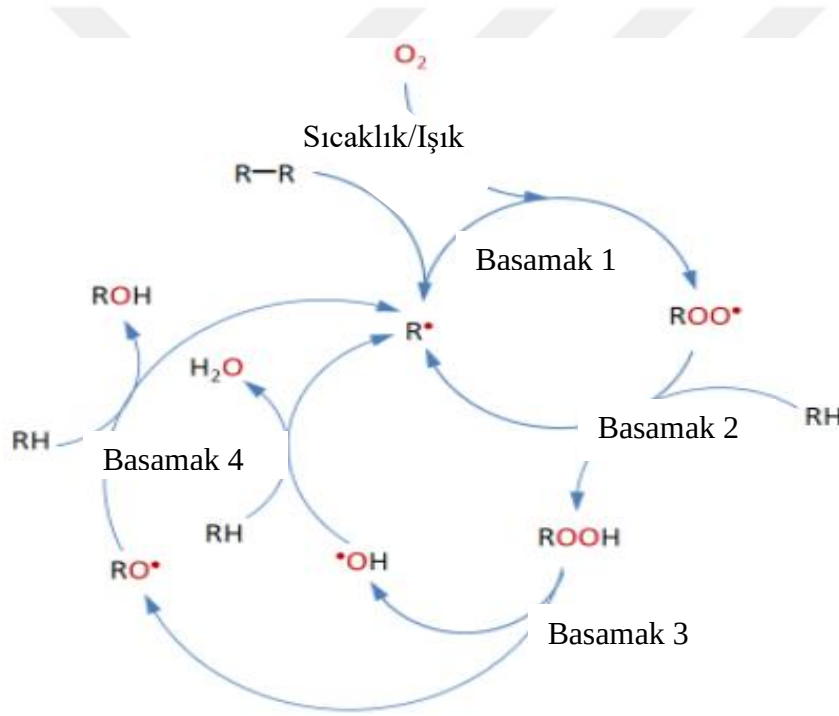
Şekil 31: Kristal Polimerlerde Erime Sıcaklığı (42)



Şekil 32: Polimerlerin Termal Geçişler Sırasında Görülen Davranış Değişiklikleri (44)

Degradasyon terimi kimyasal yapı bozulması anlamına gelirken; polimer teknolojisinde molekül ağırlığında azalma olarak bilinir (45). Termal bozunma yüksek sıcaklıklarda başka bir bileşiğin eş zamanlı katılımı olmadan kimyasal değişime başladığı durumdur. Termal bozunma ile termo-kimyasal bozunmayı birbirinden ayırt etmek; polimerik malzemelerin çok nadiren saf olarak var olmasından dolayı oldukça zordur (31). Polimerde meydana getirdiği değişiklikler; **Molekül ağırlığı, *Azalmış yumuşaklık, *Kırılgenlik, *Renk değişikliği, *Moleküler yapısında değişiklikler, *Çatlama* olarak sayılabilir.

Polimer bozulmasında, moleküler ağırlık dağılımı(MVD); GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi), IR(kızılötesi), UV-AS(Ultraviyole Soğurma Spektroskopisi, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans, ESR (Elektron Spin Rezonans), DTA, DSC v.s. gibi yöntemlerle tespit edilir. Polimerlerin genel olarak termal bozunma mekanizması Şekil 33'de gösterilmiştir (46) Şekil 34'de ise örnek bir polimerin sıcaklığa karşı bozunma ürünleri verilmiştir (47).



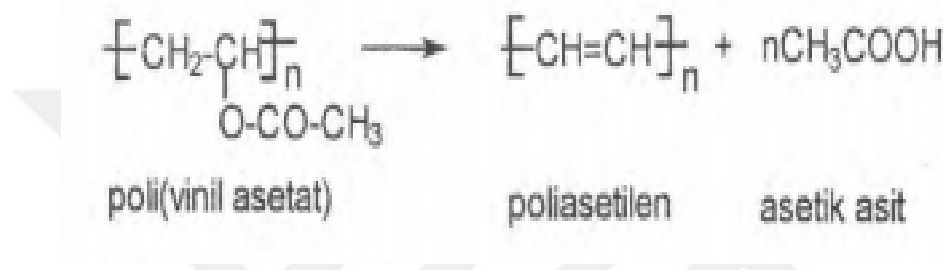
Şekil 33: Polimer Bozunma Mekanizması (46)

Polimer Yapısı			
$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO} - \text{CH}_2 - \text{OC} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ I	0.29 ^b	325	305
$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ II	0.28 ^b	330	310
$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCOCC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ III	0.33 ^b	285	285
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO} - \text{CH}_2 - \text{OC} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ IV	0.16 ^b	395	380
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ V	0.14 ^b	480	380
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N} - \text{C}(\text{O}) - \text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O} - \text{C}(\text{O}) \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ VI	0.27 ^b	490	435
$\left(\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \\ \text{N} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{OC} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ VII	0.94 ^c	370	370
$\left(\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \\ \text{N} - \text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ VIII	0.93 ^c	460	400
$\left(\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \\ \text{N} - \text{COC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ IX	1.10 ^c	480	420

Şekil 34: Poliüretanın Termal Bozunması (47)

Termal bozunmadan başka farklı bozunma türleri de vardır. Polimer zincirleri Proliz, Radyasyon, Biyolojik, Mekanik, Oksidatif veya Kimyasal olarak bozunabilirler. Bozunma polimerin ana zincirinde gerçekleşebileceği gibi sahip olduğu yan gruplar üzerinde de gerçekleşebilir (48).

Poli(vinil asetat) polimerinin yeterince ısıtılması sonucu yan gruplarında meydana gelen tepkimeler asetik asidi oluşturur ve polimer olarak ise poliasetilen meydana gelir. Radyasyon olayı da polimer bozunma türlerindendir ve diğerlerinden farklı olarak çapraz bağ oluşumunu sağlar. Bu bozunma türünün katkısı daha çok termoplastik kaplamalar üzerindedir çünkü; yüzeylere uygulandıktan sonra; termoplastiklerin çapraz bağlı yapılara dönüşmesini sağlar. Genel olarak polimerin yapısında büyük değişiklikler getirmesi ve kullanım ömrünü kısalttığı için bozunma tepkimeleri pek tercih edilmez (33).



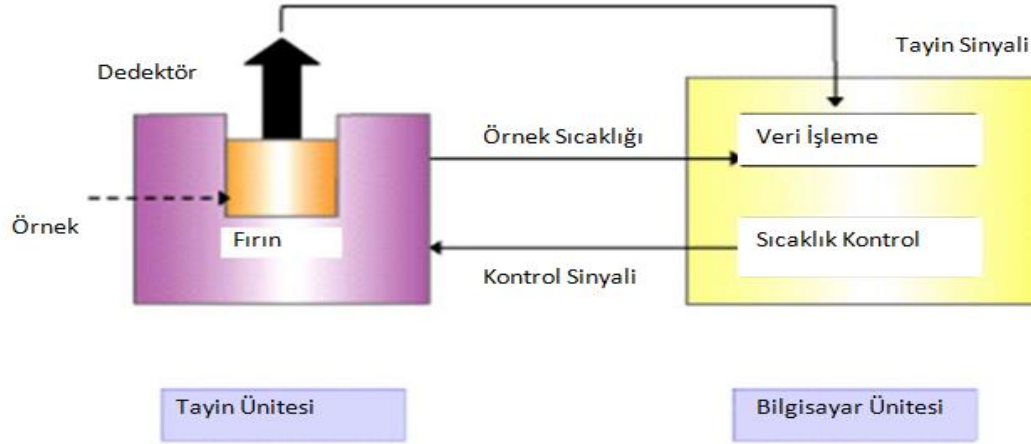
Sekil 35: Poli(vinil asetat) Bozunma Reaksiyonu (33)

Mürekkebin yapısında bulunan reçinelerin polimerleşmesi, mürekkebin kağıda uygulanmasından hemen sonra başlamaktadır. Reçinelerin katılaşp polimerleşmesi; moleküller arası uzaklıkların azalması, çapraz bağların oluşması gibi birçok oluşumu içinde barındıran karmaşık bir fizikokimyasal süreçtir. Reçinelerin polimerleşmesiyle beraber çözünürlükleri azalır. Bizim için en önemlisi reçinelerin polimerleşme sırasında çözücüleri ve boyaları çapraz bağları arasında hapsedmesidir. Böylece kağıt üzerindeki mürekkebin yaşlanması ile mürekkep çekitlenebilirliği arasında ters bir orantı meydana gelir. Ancak bu sertleşme 8 ay ile 2 yıl arasında kararlı duruma gelmektedir. (7)

2.10. Polimerler İçin Termal Analiz Yöntemleri

Termal yöntemler, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanır. On iki kadar termal analiz yöntemi vardır; (49). Aşağıda ise polimer analizinde en sık kullanılan dört yöntem açıklanmıştır.

DSC, TGA, TMA ve DMA; bazen bu dört yöntemin oluşturduğu bir düzenleme örneğinin sonucunu göstermek için kullanılır (50).



Şekil 36: Termal Analiz Cihazı Blok Grafiği (50)

2.10.1. TGA (Termogravimetrik Analiz)

TGA sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlığı, dolayısıyla örneğin kütlesini hesaplar. Daha öncelerden TG olarak ifade edilmesine karşın günümüzde camsı geçiş sıcaklığı olan (TG, glass transition) ile karışmaması için TGA olarak düzenlenmiştir.

Termogravimetrik bir analiz sırasında sıcaklık 1200 °C'ye ulaşır ve bu süreçte sürekli olarak örneğin kütlesi izlenir. Analiz sonucunda kütlenin ya da %kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı davranışı TGA eğrileri ile elde edilebilir. Termogram adını alan bu eğriler kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır.

TGA; örnekteki kütle değişimini (kazanç veya kayıp), kütledeki kademeli değişimi (Genellikle başlangıç kütlesinin yüzdesi olarak), kütle artış-azalış eğrisindeki karakterize noktayı belirleyen sıcaklıkları tespit etmeyi sağlar. Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir (49), (50), (51).

2.10.2. TMA (Termomekanik Analiz)

TMA da sıcaklığın fonksiyonu olarak bir örnekteki deformasyon ve boyut değişikliklerini atmosfer basıncı altında ölçer. Bu teknik Termilatometri olarak da adlandırılabilir. TMA'da, örnek; sabit bir güce, artan bir güce ya da modüle edilmiş bir güce maruz kalsa da genleşmeye bağlı değişiklikler ise olabildiğince az yük kullanılarak ölçülür (49), (50), (51).

Ölçüm moduna bağlı olarak TMA, termal etkileri belirlemeyi (genleşme katsayısındaki büyüme, küçülme, gevşeme değişiklikleri) karakterize etmeyi sağlar (49), (50), (51). TMA'nın en önemli özelliği doğrusal genleşme katsayısının belirlenmesi, Tg'nin bulunması ve bunların analiz edilmesidir.

2.10.3. DSC (Diferansiyel Kalorimetre Taraması)

Malzeme hakkında hızlı ve zengin bir bilgi elde etmeyi sağlayan DSC yöntemi yaygın olarak kullanılan termal tekniktir.

DSC'nin kullanım noktaları polimer, plastik, gıda, medikasyon, seramik ve cam uygulamalarıdır. Sabit sıcaklıkta tutulan örnek ısındıkça, soğudukça; örnek ve referans materyaldeki ısı akışındaki fark sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Ölçülen sinyal değeri; örnek tarafından emilen ya da yayımlanan miliwatt enerjidir. DSC endotermik ve ekzotermik etkileri tespit etmeyi sağlamakla birlikte; pik alanı ölçümleri (geçiş ve reaksiyon entalpisi) karakterize tepe noktaları, diğer etkileri, özgül ısı kapasitesini belirleyen sıcaklıkları belirler. DSC sistemlerinin ortam sıcaklığı başlangıçta 30°C civarındadır. Genel olarak termal analizin yaygın olarak kullanılan tarama hızı 10°C/dk' dır. Ancak ticari olarak kullanılan aygıtlarda çalışma bölgesi 0.001-500°C/dk arasında olabilir. Tarama hızı aralığı hassasiyet, sıcaklık ayarı, kararlılık, analiz zamanı, hal değişimine faktörlerine göre değişiklik gösterebilir (49), (50), (51).

2.10.4. DMA (Dinamik Mekanik Analiz)

Elastik özelliklerin karakterize edilmesi için kullanılan farklı metotlardan biri de DMA' dır. Katı ve sıvı polimerlerle kolay bir şekilde çalışılabildiğinden sık tercih edilir.

DMA' da sıcaklığın ve frekansın fonksiyonu olarak düşük bir gerilim döngüsü numune üzerine gönderilir ve numunenin karşı gerilimi ölçülür. Dinamik mekanik analiz moleküler hareket ya da yumuşamadan kaynaklanan hal değişimlerini saptar. Sıcaklık ve zamana göre viskoelastik malzemelerin ıslanmalarını ve katsayıları gibi mekanik özellikleri belirlenebilir (49), (51).

2.11. Mürekkep Reçine Analizinde Kullanılan Sistemler

2.11.1. Termal Desorber/ Gaz Kromatografi–Kütle Spektrometrisi (TD-GC/MS)

Termal Desorber, ısı ile yüzeyden analitlerin taşınması-salınması anlamına gelir. Termal Desorpsiyon, yeterli sıcaklık uygulaması vasıtasıyla analitin gaza geçişini ve gaz ile uzaklaştırılması olarak tanımlanır. Bu teknik klorlu uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler), aromatik bileşikler olan BTEX ((benzen, Toluen, etil benzen ve ksilen) daha çok benzinde bulunur), düşük moleküler ağırlıklı klorlanmış aromatik hidrokarbonların gaz akışı altında konsantre hale getirilip gaz kromatografisine (GC) enjekte edilme esasına dayanır. Analitler soğuk trapte toplanır. Ardından toplanmış analitler trapin çok hızlı ısıtılmasıyla gaz haline geçerek GC ye enjekte edilir (52). Kullanım alanları;

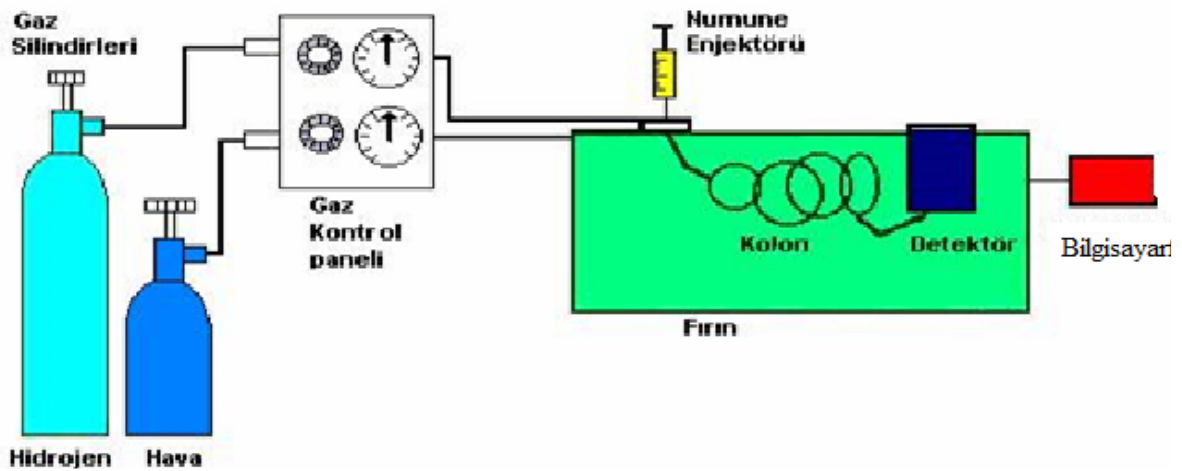
- Ortam havasının analizi
- İşyeri/mesleki analizler,
- Hastalık teşhisinde nefes analizi
- Ürün ve malzemelerden yayılan solvent kalıntıları,
- Yiyecek ve içecek için aroma profili belirlenmesi

Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometrisi, GC/MS, karışık organik ve biyokimyasal karışımların, biyolojik sistemlerde bulunan yüzlerce bileşenin analizi için geliştirilmiş en güçlü araçlardan biridir. Örneğin, besinlerdeki koku ve tat bileşenlerinin tanınması, sudaki kirleticilerin belirlenmesi, nefes bileşenlerine dayanarak tıbbi tanı, ilaç metabolitlerinin incelenmesi GC/MS uygulamalarındandır. Bu uygulamada, gaz kromatografisi kolonundan çıkan bileşiklerin kütle spektrumları alınır. Bu spektrumlar, sonraki işlemler için bilgisayarda depolanır. Bu işlemde aşılması gereken ana sorun, kromatografik kolondaki örneğin, kolon boyunca kendisini taşıyan gaz tarafından seyrelmesidir. Bu nedenle örneğin MS'e girmeden önce seyrelticiin uzaklaştırılması gerekir. MS ile eşleşmiş tüm sistemlerde, iki sistem arasında örnek geçişini sağlayan ara yüz, geliştirilmesi için en fazla uğraşılan kısım olmuştur ve olmaktadır (52).

Gaz Kromatografisi uçucu veya uçucu hale getirilebilen organik maddelerin analizinde kullanılan bir tekniktir. Bugün üretilen sabit fazların, dayanabileceği maksimum sıcaklık yaklaşık 500°C olduğundan, kaynama dereceleri bu sıcaklığa kadar olan bileşikler analiz edilebilir. Öteki kromatografik yöntemlerin aksine gaz kromatografisinde analiz edilen maddeler ile hareketli faz arasında hiçbir etkileşme olmaz. Gaz kromatografisinde sıcaklık ve basıncın etkilerini dikkate almak için, bazen alıkonma zamanı yerine alıkonma hacmini kullanmak daha yararlı olmaktadır (52).

Gaz kromatografisinde ayrılacak karışım, kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmında, bir enjektör yardımıyla kolona verilir. Örneğin kolona uygun miktarda ve gaz fazında tek defada verilmesi gerekir. Burası ısıtılmış durumdadır, karışım burada hemen buharlaşır ve taşıyıcı gaz yardımıyla kolona girer. Kolonda her bileşik, sabit fazdan taşıyıcı faza ve taşıyıcı fazdan sabit faza farklı hızlarda göç ederek, devamlı taşınırlar ve böylece birbirlerinden ayrılarak, farklı zamanlarda kolondan çıkarlar. Kolonun sonuna konan uygun bir dedektörle tespit edilerek miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilirler (52).

Gaz Kromatografisi cihazı temel olarak Şekil 31'de de görüldüğü gibi numune enjeksiyon bölgesi, kolon fırını, ayırma kolonu, dedektör ve bilgisayar bölümlerinden oluşur.



Şekil 37: Bir Gaz Kromatografisi Cihazının Temel Bölümleri (9)

Taşıyıcı Gaz: Gaz Kromatografisinde, mobil faz olarak taşıyıcı gaz kullanılır; görevi maddeleri sürüklemektir. Kolon verimliliği, taşıyıcı gazın hızına bağlıdır. Genellikle He, H₂, N₂, Ar, yani kısaca inert olan gazlar kullanılır. Gaz seçimi kullanılan dedektör tipine göre yapılır. Kapiler gaz kromatografisinde, en çok tercih edilen taşıyıcı gaz olan helyumun başlıca avantajları yanıcı olmaması ve çok sayıda dedektörle çalışılabilmesidir (52).

Basınç ayarlayıcılar, göstergeler, akış sayaçları ve genellikle su veya diğer safsızlıkları gidermek için moleküler elek kullanılarak taşıyıcı gaz kolona gönderilir. Sıvı kromatografisinde mobil faz bileşiminin değiştirilmesine benzer etki, gaz kromatografisinde sıcaklıkla sağlanır. Uygun bir taşıyıcı gazda şu şartlar aranır; (52).

- Ayrılacak bileşikle ve sabit fazla reaksiyona girmemeli
- Gaz difüzyonunu en düşük düzeyde tutabilmeli
- Saf, kolay bulunabilir ve ucuz olmalı
- Kullanılan dedektöre uygun olmalı

Enjeksiyon Bölümü: Yüksek sıcaklıkta tutulan bu bölümde çözelti, sıvı ya da gaz halindeki örnek, bir enjektör kullanılarak, manüel olarak veya oto örnekleyici ile sisteme verilir. Örneğin kolona uygun miktarda ve gaz fazında tek defada verilmesi gerekir (52).

Kolon: Ayırma işleminin gerçekleştiği kolon, kromatografik sistemlerin en önemli kısmıdır. Cam veya metal boru gibi sabit katı bir desteğin iç çeperine kaplanmış özel bir polimerden oluşan yapıya kolon adı verilir. Gaz kromatografisinde kullanılan kolonlar dolgu kolonlar ve açık borusal(kılcal) kolonlar olarak ikiye ayrılır. Açık borusal kolonlar da; duvar kaplı açık borusal kolonlar(WCOT), destek kaplı açık borusal kolonlar SCOT ve erimiş silis açık borusal kolonlar (FSOT) olmak üzere üç tiptir. Bu kolonların karşılaştırılması tabloda gösterilmiştir. Bir ayırmanın başarılı olması, büyük ölçüde uygun kolon seçimine bağlıdır (52).

Tablo 5. Kolon Tipi ve Özellikleri (52)

KOLON TİPİ					
	FSOT	WCOT	SCOT	DOLGULU	
Uzunluk,m	10 – 100	10 – 1000	10 – 1000	1 – 6	
İç Çap,mm	0,1-0,53	0,25 – 0,75	0,5	2 – 4	
Verim,Tabaka/m	2000 – 4000	1000 – 4000	600 – 1200	500 – 1000	
Toplam Tabaka sayısı X10 ³	(20 – 400)	(10 – 400)	(6 – 120)	(1 – 10)	
Örnek miktarı, ng	10 – 75	10 – 1000	10 – 1000	10 – 10 ⁶	
Bağıl Geri Basınç	Düşük	Düşük	Düşük	Yüksek	
Bağıl Hız	Hızlı	Hızlı	Hızlı	Yavaş	
Kimyasal İnertlik	En iyi				En Kötü
Esneklik	Var	Yok	Yok	Yok	

Dedektör: Gaz kromatografisinde farklı dedektörler kullanılabilir. Başlıca dedektörler şunlardır:

- Termal iletkenlik dedektörü (Thermal conductivity detector,TCD)
- Elektron yakalama dedektörü (Electron capture dedector, ECD)
- Alev iyonlaşma dedektörü (Flame ionization detector,FID)
- Kütle seçici detector (Mass selective detector,MSD) (52).

2.11.2. Piroliz-Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi (Py-GC/MS)

Piroliz gaz kromatografisi (Py-GC) tüm numune formları için kullanılmaktadır. Çözünmeyen maddeler ve eser miktarlardaki polimerik malzeme analizleri için ön işlem gerektirmeyen bir sistemdir. Py-GC başka metotlarda elde edilmesi zor bilgiler sağladığından polimer karakterizasyonu için oldukça güçlü bir aksesuardır (12), (53).

2.11.3. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography- High Performance Liquid Chromatography) 2-5 mm çaplı, çok ince taneciklerin (5-15 µm) doldurulmasıyla hazırlanmış kolonların kullanıldığı, 100-200 atm gibi yüksek basınç altında

gerçekleştirilen likit kromatografisi yöntemidir. Bu yöntemde, çözücü yan hareketli faz kolondan bir pompa ile geçirilir. Örnek, pompa ile kolon girişi arasında bir enjektör yardımıyla devreye sokulur. HPLC yönteminde kolon çapının küçültülmesi, kolona giren madde miktarının aynı tutulması durumunda yöntemin duyarlılığını arttırmakta ve ayrıca harcanan çözücü miktarını azaltmaktadır. Likit kromatografisinin 4 temel türü vardır; Adsorpsiyon veya likit-katı kromatografisi, Dağılım kromatografisi, İyon kromatografisi, Boyut eleme veya jel kromatografisidir. Bunlardan bazılarının kapsamına giren bağlı faz kromatografisi ve iyon çifti kromatografisi de kullanılan teknikler arasında yer almaktadır (52).

2.12. Mürekkep Yaş Tayini

Literatürde ilk yaş tayini, Examination of the Age of Ink in Writing adı ile C.Mitchell tarafından 1920 yılında yayınlanırken konunun kitapta ilk kez yer aldığı tarih ise 1935'tir. 1960 yıllarda ise karşımıza "Japanese Police Science Laboratory Report" dergisinde Y. Kikuchi tarafından yayınlanan mavi ve siyah mürekkeplerin yaş tayinini konu alan makalelerle çıkmaktadır. Tam anlamıyla yaş tayinini konu alan ilk kitap ise 2002 yılında Amerika'da Brunelle tarafından "Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink" adıyla yayınlanmıştır. Mürekkep yaş tayini ile ilgili çalışmalar ve yayınlar günümüzde de devam etmektedir (14). Mürekkep Yaş Tayinin değerlendirilmesinde 3 yaklaşım vardır (10);

- Reçinelerin Polimerleşmesi
- Çözücülerin Buharlaşması
- Boyaların Bozunması

Tablo 6. Mürekkep Yaş Tespitinde Kullanılan Metotların Kronolojisi (10)

Yıl	Yazar	Metod
1980	Cantu and Brunelle	Farklı Alan ve Çekitleme Oranı
1987	Cantu and Prough	Solvent Ekstraksiyon Yöntemi
1987	Brunelle	Tek Solvent Ekstraksiyon Tekniği
1988	Brunelle	Boya Oranı Tekniği
1990	Isaacs & Clayton	Solvent ekstraksiyon/ Spektrofotometriyle
1993- 1995	Aginsky Brunelle	Renksiz Uçucu Bileşenlerin TLC ile UV altında çözünmesi,
2005	Kirsch, Weyermann, Koehler, Spengler	Reçinelerin Şüpheli Belge Doğrulamasında ve Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaş Tespitinde Yeni Bir Kriter Olması
2005	<i>Bugler JH., Buchner H., Dallmayer A.</i>	<i>Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin TD-GC/MS ile Karakterize Edilmesi (27)</i>
2008	<i>Bugler JH., Buchner H., Dallmayer A.</i>	<i>Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin TD-GC/MS ile Yaş Tayini (54)</i>

Tükenmez kalemelerde iki sistem bulunmaktadır. Biri Kapalı diğeri Açık sistemdir. **Açık Sistem;** Statik ve Dinamik profil olarak ikiye ayrılır; kağıdın üzerine uygulanmış ve çevre koşullarına açık olan mürekkebi tanımlar. **Kapalı sistem ise;** Yazma aygıtının haznesinin(kartuş veya kalem tüpü) içindeki mürekkepteki değişimleri tanımlar (14).

Mürekkebin yapısındaki kimyasal değişimlerinin analizlerinin yorumlanmasında 3 ana yaklaşım vardır. Bunlar:

a. Statik Yaklaşım

Mürekkebin içerisinde zamana bağlı olarak değişmeyen bileşenlerin (Nadir toprak elementleri vb) analizine dayanmaktadır. Üretim yöntemleri ve bileşenler; gelişen yeni endüstriyel yöntem ve süreçlerle değişmekte ve gelişmektedir. Statik yaklaşım denilmesinin nedeni ise ölçülen parametrelerin zamanla değişmemesidir (14) (9).

b. Mutlak Dinamik Yaklaşım

Mürekkebin kartuştaki sürecini değil; kağıda uygulandıktan sonraki dönemini baz alır. Mürekkebin yaşlanmaya başlaması kağıda geçtiği andan itibaren başlar. Mürekkebin yaşlanması zaman haricinde birçok faktörden etkilenmektedir. Örneğin; Renklendiricilerin bozulması, reçinelerin sertleşmesi, eş zamanlı olarak çözücülerin; buharlaşması, kağıt tarafından emilmesi, kağıda dağılması, kağıdın fiziksel ve kimyasal saklanma koşulları gibi (28), (55). Değişkenlerin çok olduğu bu durumlarda mürekkebin mutlak yaşının belirlenmesi zordur. Bundan dolayı zaman yerine zaman aralıkları kullanılmaktadır (9).

c. Bağlı Dinamik Yaklaşım

Aynı belge üzerinde aynı formüle sahip mürekkeplerin yaşlarının karşılaştırılmasını esas almaktadır. Bu yolla yazıların yaşı kronolojik olarak sıralanabilmektedir (29).

2.12.1. Mürekkebin Kağıda Geçişini Etkileyen Parametreler

Mürekkep kağıda temas ettiği andan itibaren hava, ışık, sıcaklık, soğukluk, nem, rutubet, mikrobiyolojik organizmalar gibi etkenlere açık hale gelir. Bunu en aza indirmek için mürekkebin kağıda geçişini etkileyen bazı parametreler vardır. Bu parametreler dünya genelinde üretilen bütün kağıtlar için aynı standartlara sahiptir (56). Öncelikle üretilen bütün kağıtlar;

- 30 dakika boyunca 60°C'de hava sirkülasyonu olan bir odada tutulur.
- En az 3 saat boyunca 23°C $\pm$ 1°C ve 50+2% bağıl nem ortamında bulundurulur.

Daha sonra; Mukavemet, Nem, Cobb Değeri, Kalınlık, Gerilme, Parlaklık vb. testler

uygulanarak ölçümler yapılır. Bunlardan en önemlisi Cobb Değeri'dir (56).

Cobb Değeri; Kağıt yüzeyi tarafından 60 saniye boyunca emilen suyun g/m² cinsinden hesaplanmasıdır. Ofis-iş kağıtları için yaklaşık olarak 22-26 g/m² $\pm$ 0,5 g/m² olması beklenir ve bu değerden düşük veya yüksek olması mürekkebin kağıda temasını sırasında yazının kalitesini etkiler (56).

Mürekkep yaşlanma oranlarında ilk mürekkebin etkisi çok önemlidir. Mürekkep bileşikleri; boyalar, reçine, çözücüler, katkı maddeleri ve ilgili değerleri (başlangıç çözücü miktarı) (29). Mürekkep kağıda temas ettiğinde yapısında farklı süreçler ve oluşumlar meydana gelir. Örneğin; Renklendiricilerin bozulması, reçinelerin sertleşmesi, eş zamanlı olarak çözücülerin; buharlaşması, kağıt tarafından emilmesi ve kağıda dağılması gibi (55).



3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu tez çalışması İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü Adli Bilimler Laboratuvarında Termal Desorber-Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi (TD-GC/MS) cihazında gerçekleştirilerek Tükenmez Kalem mürekkeplerinin yapısında bulunan karakteristik reçineler tespit edildi.

3.1. Kalem ve Kağıt Numuneleri

Standart ofis A4 (80g/m²) kağıtlarına piyasadan edinilen 20 adet tükenmez kalem ile uygulama yapılmıştır. Bu kalemlerin markaları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7. Kullanılan Kalemlere Ait Marka-Model-Renk

N1	Pensan Ofispen (S)	N11	Schneider Slider Edge XB(S)
N2	Pensan Ofispen (M)	N12	Schneider Slider Edge XB(M)
N3	Uni Laknock(S)	N13	Bic Bound Stic M (M)
N4	Uni Laknock(M)	N14	Bic Bound Stic M (S)
N5	Uni Lakubo(S)	N15	Caretta Colour Liner (S)
N6	Uni Lakubo(M)	N16	Caretta Colour Liner (M)
N7	Schneider Slider Memo XB(S)	N17	Linc Glycer (S)
N8	Schneider Slider Memo XB(M)	N18	Linc Glycer (M)
N9	Faber Castell SuperTech Point (M)	N19	Bic Bu2 (S)
N10	Faber Castell SuperTech Point (S)	N20	Bic Bu2 (M)

3.1.1. Arşiv Oluşturma Ve Numunelerin Hazırlanması

Analiz için belgelerin saklandığı ortamın nemi normal oda koşullarıdır. Elde edilen farklı marka, model ve renkteki 20 tükenmez kalemle 18 ay boyunca her ay düzenli olarak, bası farkını ortadan kaldırmak için aynı kişi tarafından, A4 standart ofis kağıdına (80g/m²) 4-5 cm mesafe aralıklarıyla çizgiler çizildi. Oda sıcaklığında (24 °C'de) ve %45-55 nem aralığında saklandı. Bu koşullarda saklanan belgelerden her ay 5mm'lik punch yardımı ile örnek alınarak TD-GC/MS ile analizlenmesi sonucu reçinelerin polimerleşmesi gözlemlendi.

Bu çalışma boyunca 25 arşiv örneği ile çalışılarak 150 kromatogram değerlendirildi.

3.2. Reçine Analizine Ait Örneklerin Hazırlanması

Reçinenin TD-GC/MS de ile analiz metodunda herhangi bir çözeltiye ihtiyaç duyulmadı. Numuneler ilk çizildikleri anda ve takip eden her ay boyunca 5 mm'lik punch yardımı ile kağıttan direkt alındı ve aktif karbonu boşaltılmış tenax tüpüne konularak TD-GC/MS'de analiz edildi. Numune Kalemler, standart ofis kağıdına 4-5 cm aralıklarla aynı kişi tarafından bası farkı olmamasına dikkat edilerek çizildi.

3.3. Cihazlar

Kullanılan cihazlar ve markaları Tablo 8' de verilmiştir.

Tablo 8. Kullanılan Cihaz ve Markaları

Cihaz Adı	Markası ve Modeli
Termal Desorber	Unity
Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi	Agilent HP 6890 N/5975 B
GC kolon	HPSMS, 30m*0,25mm*0,25um pm-phenomex 7HGG01B-11 Zebron zbSmsi capillary gc column
Punch	5mm



Şekil 38: 5mm'lik Punch ve Tenax Tup (9)

TD-GC/MS sistem koşulları;

Belgeden reçine analizi için 5 mm'lik punch ile alınan numuneler aktif karbonu çıkartılmış boş tenax tüp içine yerleştirildi. Numune Termal Desorber (TD) da 200 °C 20 dk olmak üzere salınım tutuldu. Trapin sıcaklığı aniden 300 °C ye çıkartıldı. Bu sıcaklıkta 3dk boyunca numune bekletildi. Numune GC/MS'e transfer edildi. Elde edilen piklerde Karakteristik İyon Parçacık değerleri kullanılarak mürekkeplerde kullanılan reçinelerin hangileri olduğu tespit edildi.

GC Koşulları;

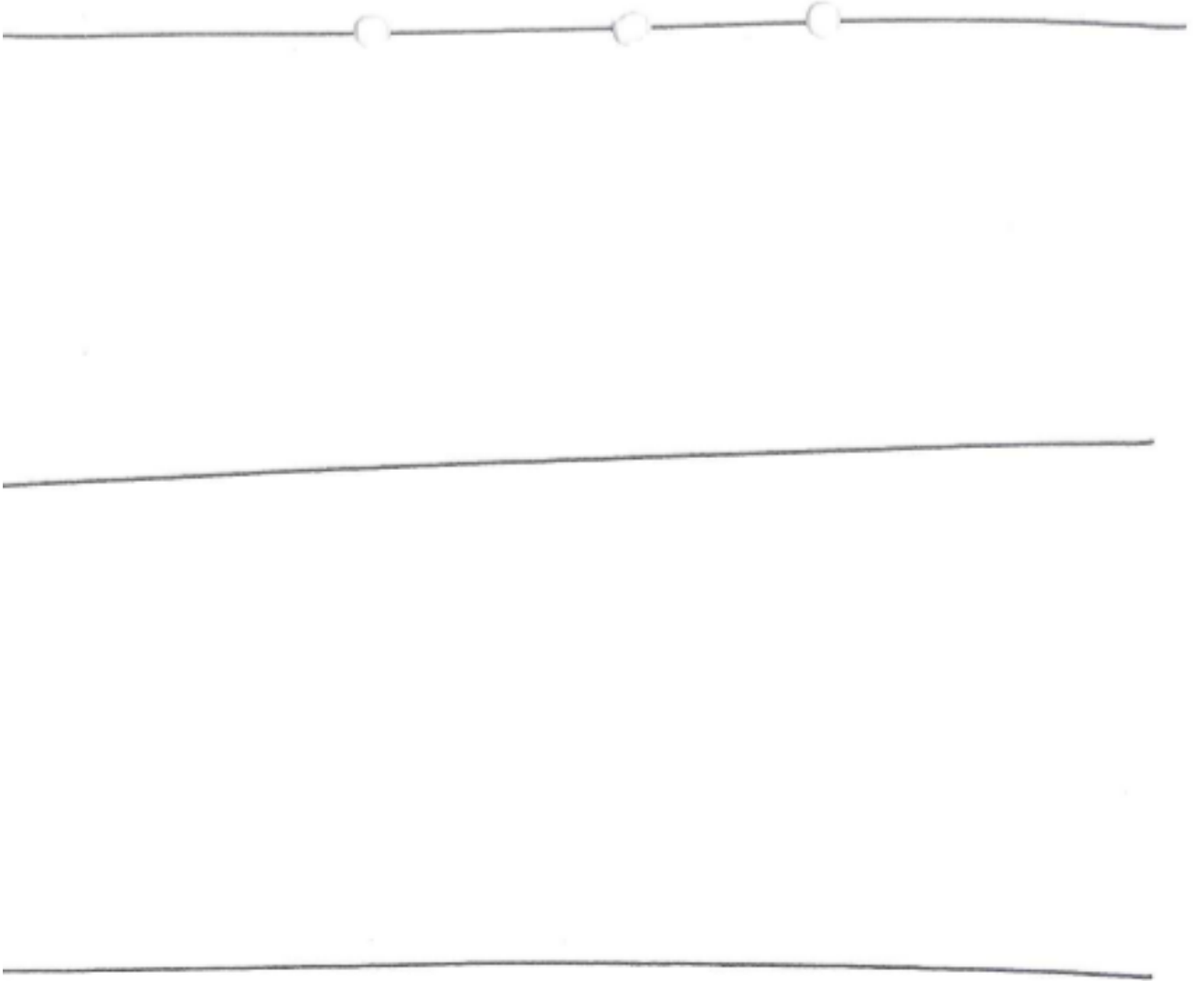
Kolon: HPSMS (30m*0,25mm*0,25 µm pm-phenomex), **Transfer line Sıcaklığı:** 140 °C, **Fırın Programı:** Kullanılan fırın programı Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 9. GC'de Kullanılan Fırın Programı

Artış (°C/dk.)	İlk Sıcaklık (°C)	Bekleme (dk.)	Toplam Süre (dk.)
	45	1	1.00
40	100	-	2.38
12	190	5	14.88
50	240	5	20.88
			20.88

10/2016

7



Şekil 39: Punch İle Numune Alınmış Belge

4. BULGULAR

TD-GC/MS'de analiz edilen numunelerden elde edilen kromatogramlardan Karakteristik Fragment İyon değerleri kullanılarak mürekkeplerde kullanılan reçinelerin hangileri olduğu ve hangi zamanlarda alıkonduğu (pik verdiği) tespit edildi. Tablo 10'da daha önce literatürde (27) (54) yer almış olan reçinelerin fragment iyon kütleleri ve alıkonma dakikaları yer almaktadır.

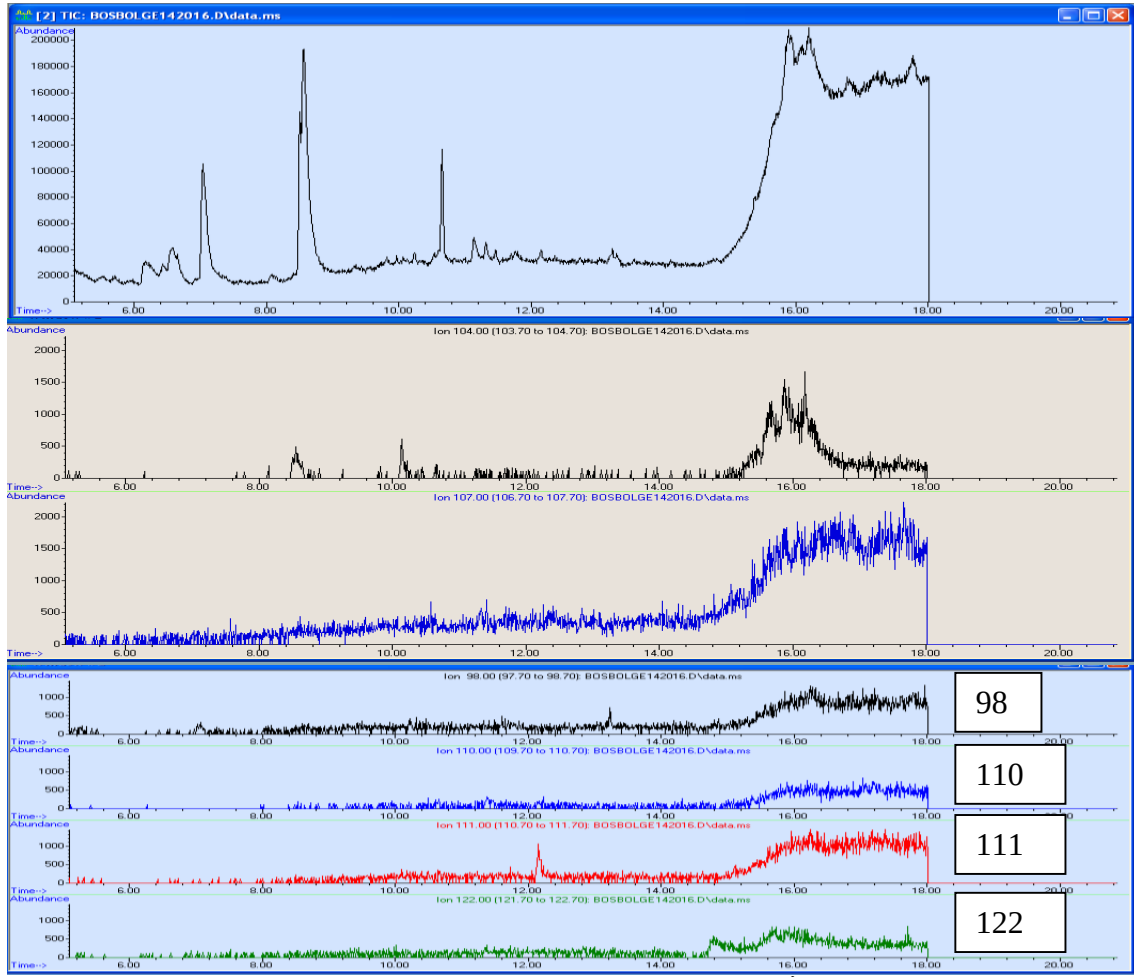
Tablo 10. Kullanılan Karakteristik Fragment İyonları ve Tespit Süreleri (27) (54)

Reçine Türü	Fragment İyonlar	Alıkonma Dakikaları
Asetofenon-Formaldehit Reçine	104: 107:	12,4; 12,7; 13,5 12,6
Sikloheksanon-Formaldehit Reçine	98: 110: 111: 122:	11,3; 11,5 11,7; 12,0; 12,1 11,6 5,0
Alkid-Polimer, modifiye Polyester	148: 239:	7,5 12-14
Doğal Reçineler	284:	13,5
Fenol-Formaldehit	200, 107, 94:	12,4; 12,62

Tablo 11. Tespit Edilen Fragment İyonlar ve Tespit Süreleri

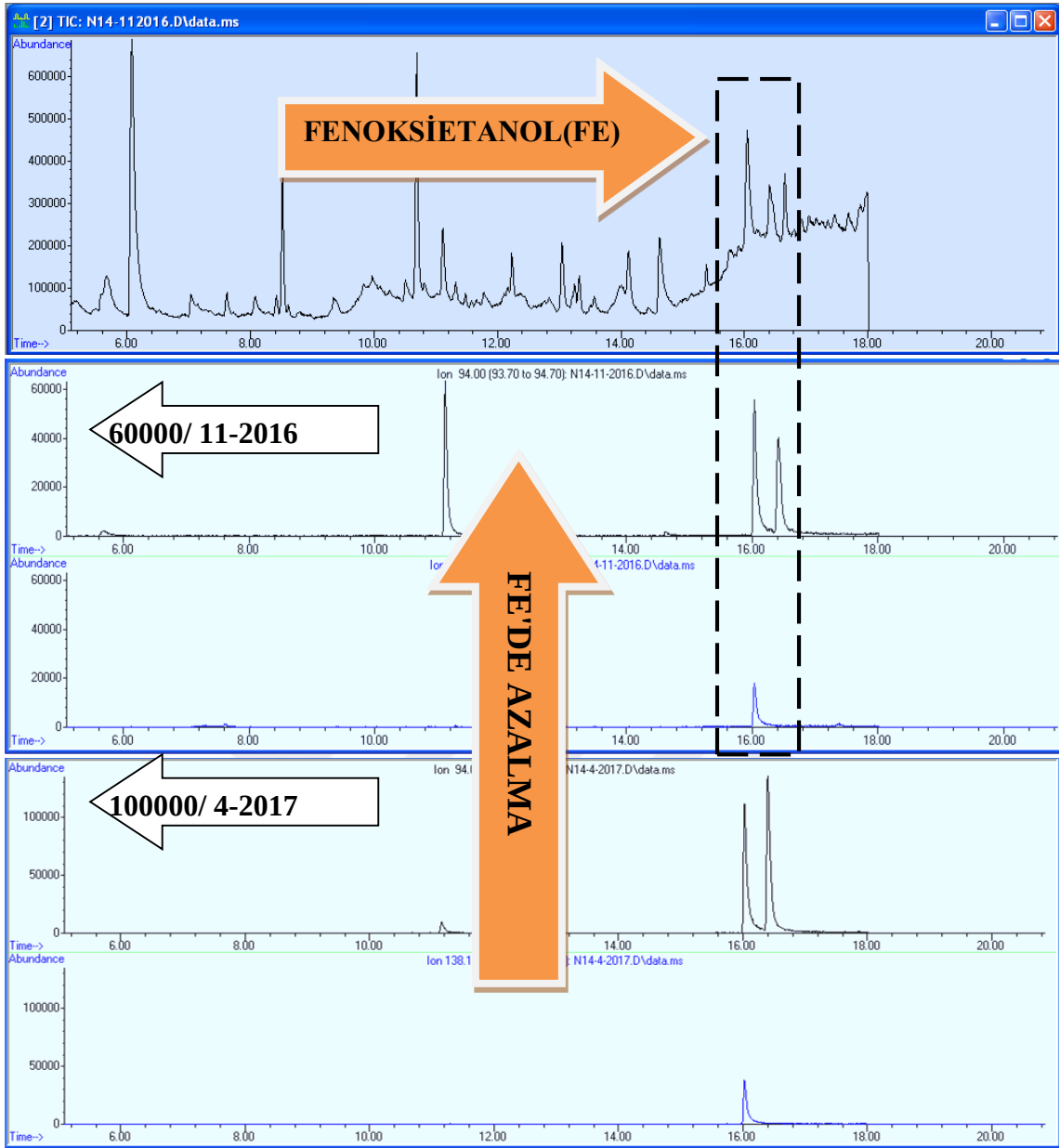
Reçine Türü	Fragment İyonlar	Alıkonma Dakikaları
Asetofenon-Formaldehit Reçine	104: 107:	16-18 12-13, 16-18
Sikloheksanon-Formaldehit Reçine	98: 110: 111: 122:	9,2-9,6 12 12-12,4 14-14,8
Alkid-Polimer, Modifiye Polyester	148: 239:	12 17-18
Doğal Reçineler	284:	10-12
Fenol-Formaldehit	200, 107, 94:	12-13, 16 11-12, 16-17

Kağıdın Boş Bölgesinin Kromatogramları

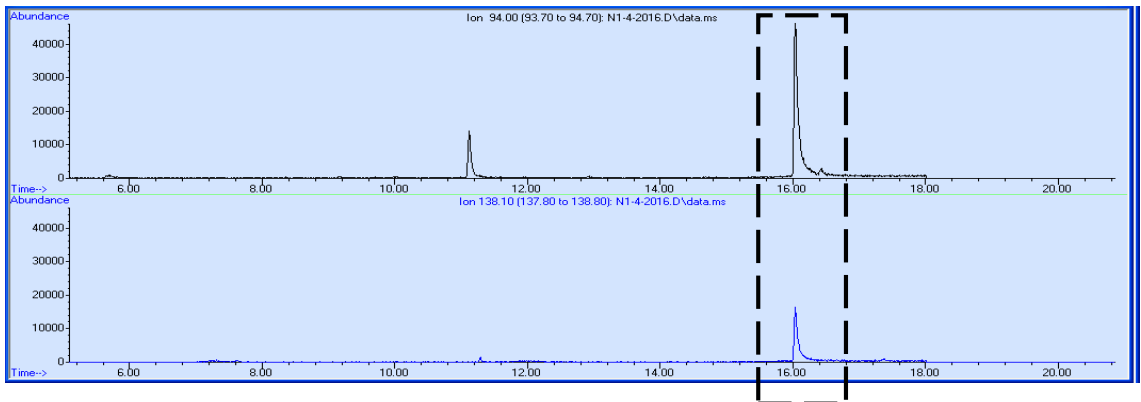


Şekil 40: Kağıdın Boş Bölgesinden Alınan Numunenin İyon Kromatogramları

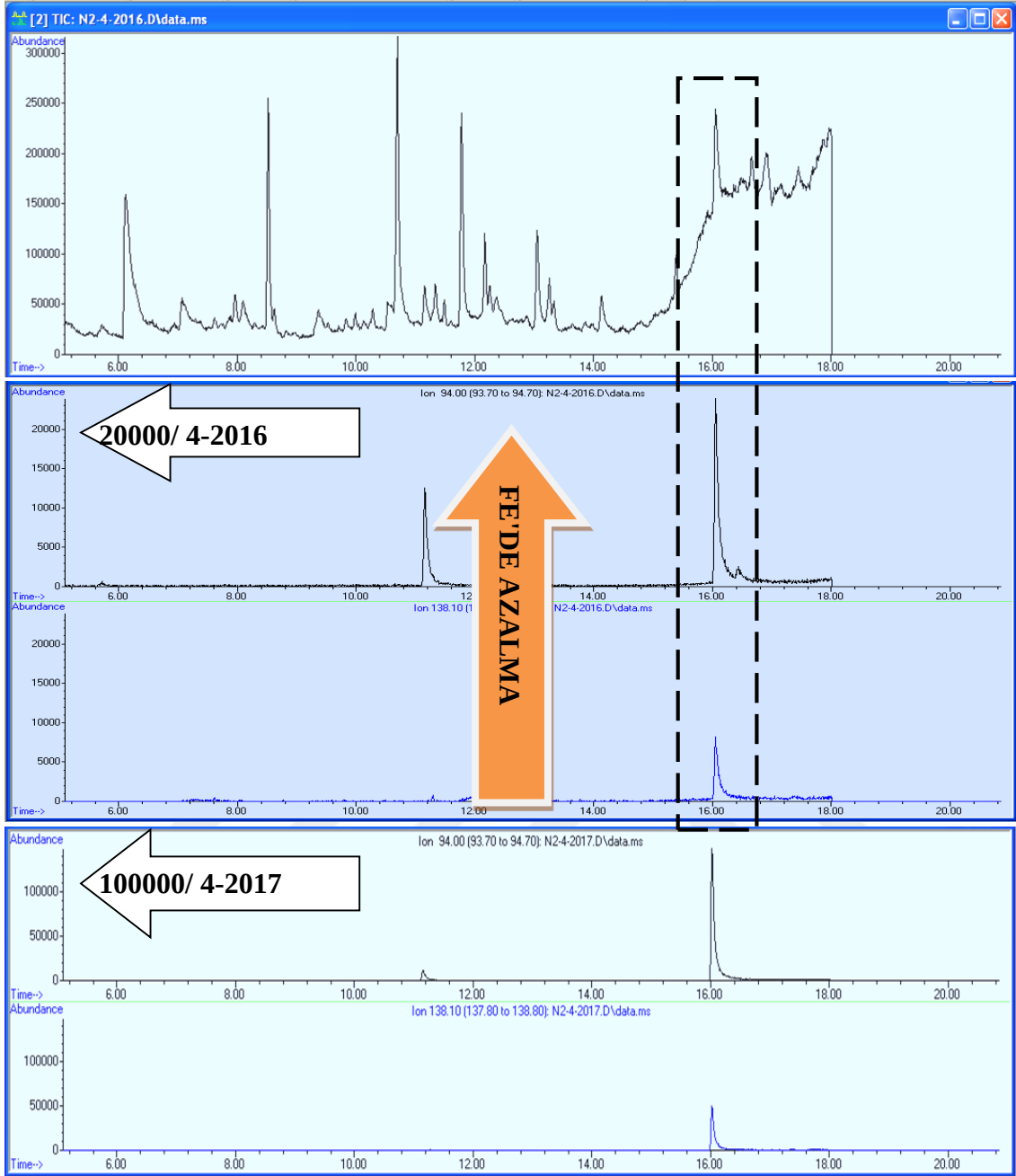
Tükenmez Kalemlere ait olan Fenoksietanol kromatogramları; 94-138.1 fragment iyonlarına ait olan kromatogramlar reçinenin yapısında en sık kullanılan çözücü olan Fenoksietanole (FE) ait kromatogramlardır. Bu kromatogramlarda görüldüğü üzere FE'nin alıkonma zamanı 16. dakikadır. Bu metotla yapılan diğer tükenmez kalem reçine analizlerinde FE'nin diğer kalemlerde de 16 dakika alıkonduğu tespit edildi. Bu durumdan yola çıkarak kromatogramlarda çözücü olan FE'nin alıkonma zamanı sağlama noktası olarak referans alınabilir. Önceki çalışmalarda elde edilen verilerde çözücülerin zamanla azaldığı tespit edilmişti ve bu çalışmada da FE'nin zamana bağlı olarak değişimi(azalımı) tekrar ortaya konmuştur.



Şekil 41: N14-11-2016'ya Ait 94-138.1 Fragment İyon Kromatogramı

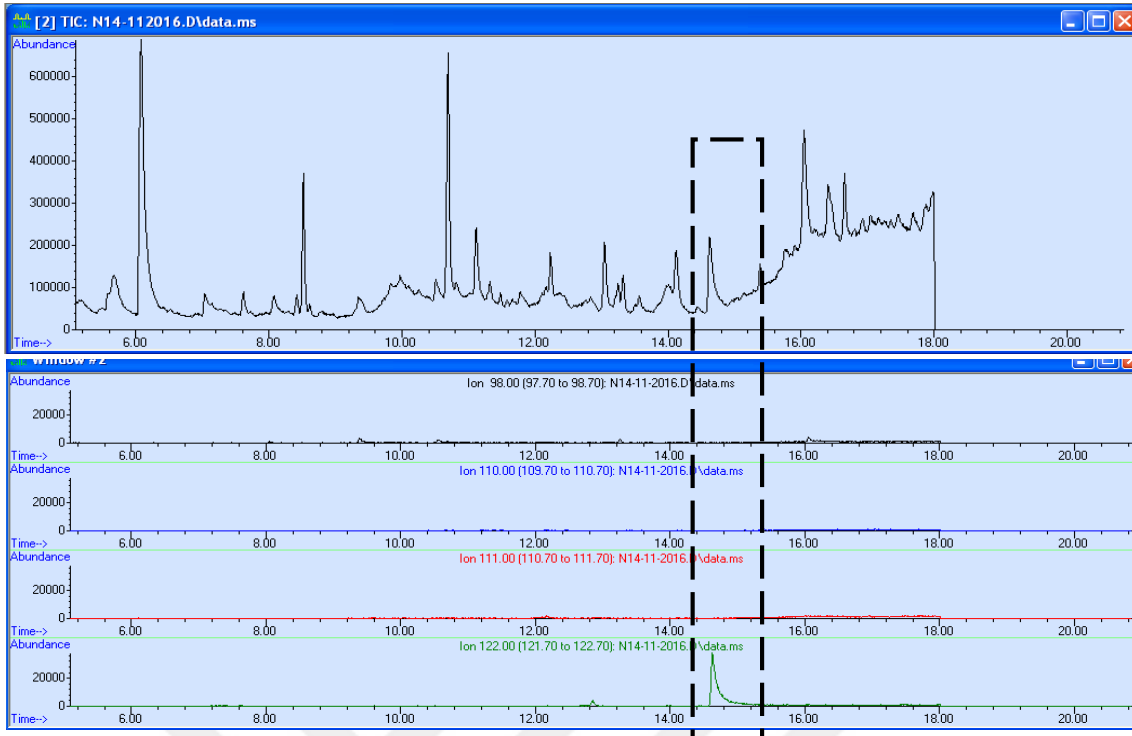


Şekil 42: N1'e 94-138.1 Fragment İyon Kromatogramı



Şekil 43: N2'ye ait 94-138.1 Fragment İyon Kromatogramı

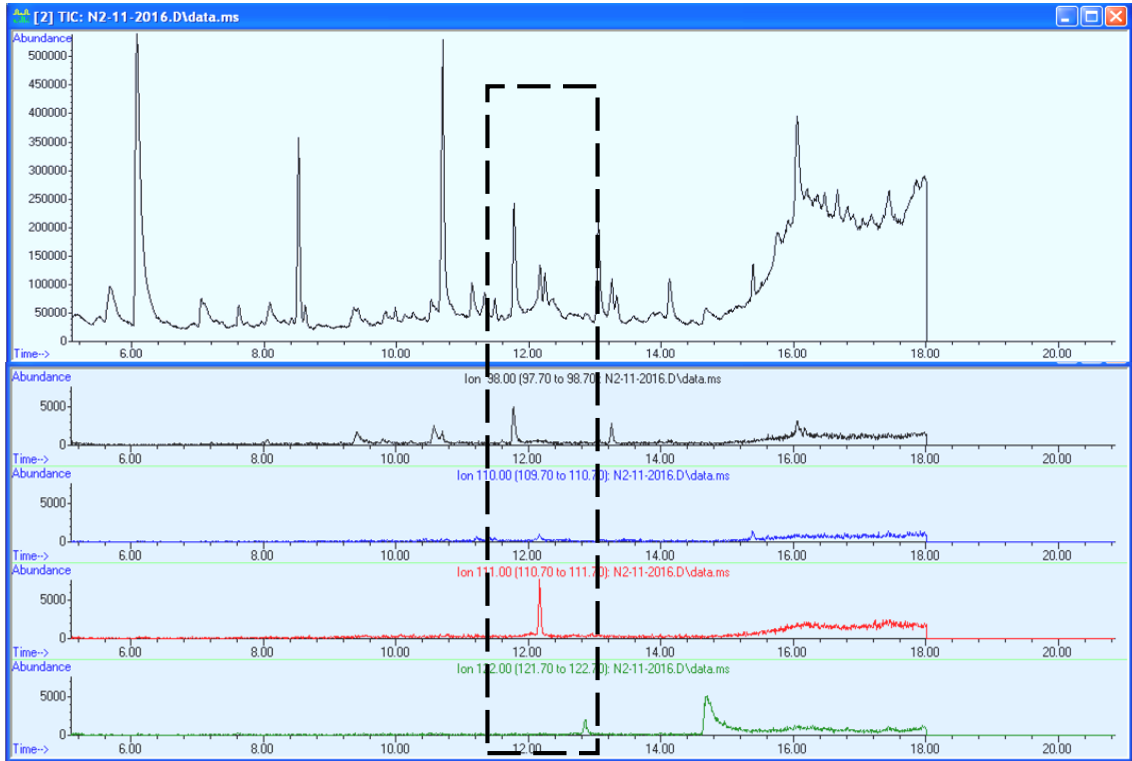
Analiz edilen kalemlerde bulunan Sikloheksanon-Formaldehit Reçine'sine (98,110,111,122) ait alıkonma zamanları kromatogramlarla Şekil 40,41,42 ve 43'te gösterilmiştir.



Şekil 44: N14-11-2016'ya Ait 98-110-111-122 Fragment İyon Kromatogramı

Tablo 12. N14-11-2016'ya Ait Reçineler ve Tespit Edilme Süreleri

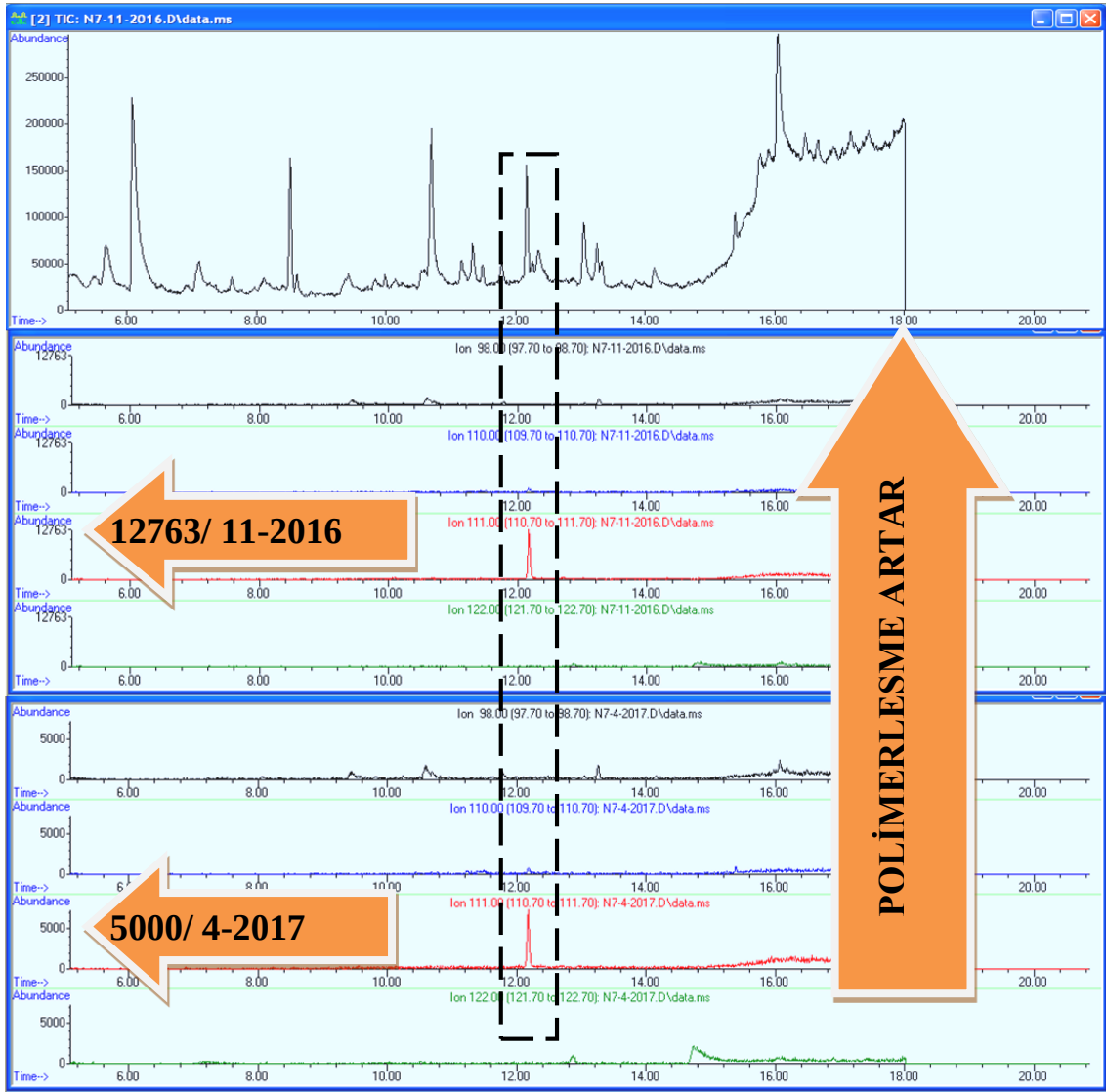
N14-11-2016	
Asetofenon-Formaldehit Reçine	104: 16-18 107: 12-13, 16-18
Sikloheksanon-Formaldehit Reçine	98: - 110: - 111: - 122: 14-16
Alkid-Polimer, modifiye Polyester	148: 12, 14 239: -
Doğal Reçineler	284: 10-12
Fenol-Formaldehit	200: - 107: 16-17 94: 10-12, 16-18



Şekil 45: N2-11-2016'ya Ait 98-110-111-122 Fragment İyon Kromatogramı

Tablo 13. N2-11-2016'ya Ait Reçineler ve Tespit Edilme Süreleri

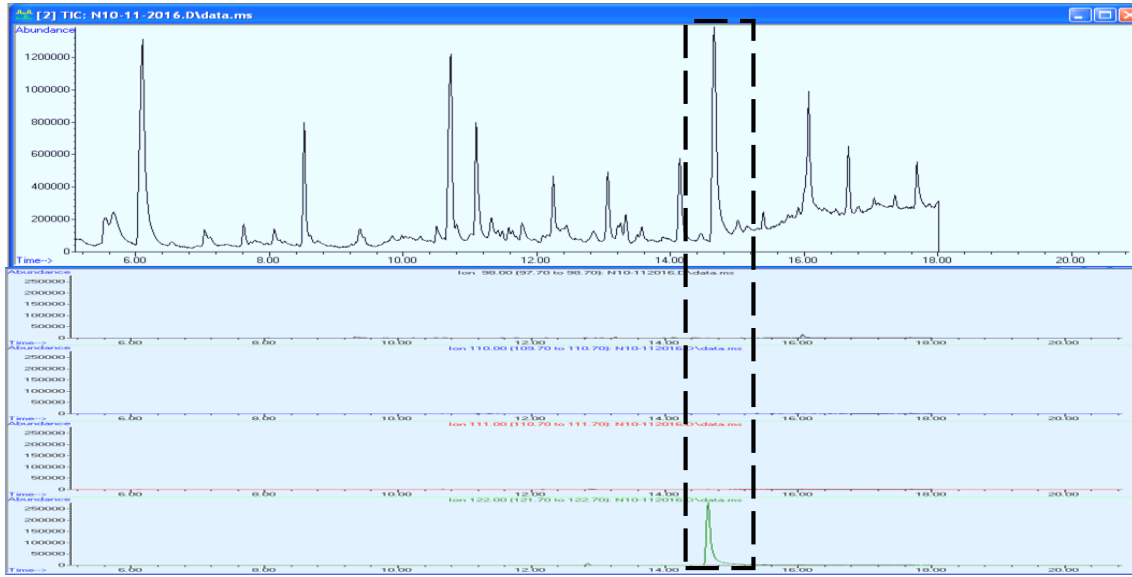
N2-11-2016	
Asetofenon-Formaldehit Reçine	104: 10-12, 12-14 107: 12-13, 14-15, 16-18
Sikloheksanon-Formaldehit Reçine	98: 9-10, 10-11, 12, 13-14 110: 12 111: 12 122: 12-14, 14-16
Alkid-Polimer, modifiye Polyester	148: 12 239: 16-18
Doğal Reçineler	284: 10-12
Fenol-Formaldehit	200: 12 107: 12-13 94: 11-12, 16-17



Şekil 46: N7-11-2016'ya Ait 98-110-111-122 Fragment İyon Kromatogramı

Tablo 14. N7-11-2016'ya Ait Reçineler ve Tespit Edilme Süreleri

N7-11-2016	
Asetofenon-Formaldehit Reçine	104: 10 107: 12, 16-18
Sikloheksanon-Formaldehit Reçine	98: 9-10, 10-11, 12-14 110: 12 111: 12 122: 12-14, 14-16
Alkid-Polimer, modifiye Polyester	148: 12-13 239: -
Doğal Reçineler	284: 10-12
Fenol-Formaldehit	200: - 107: 12-13 94: 11-12, 16-17

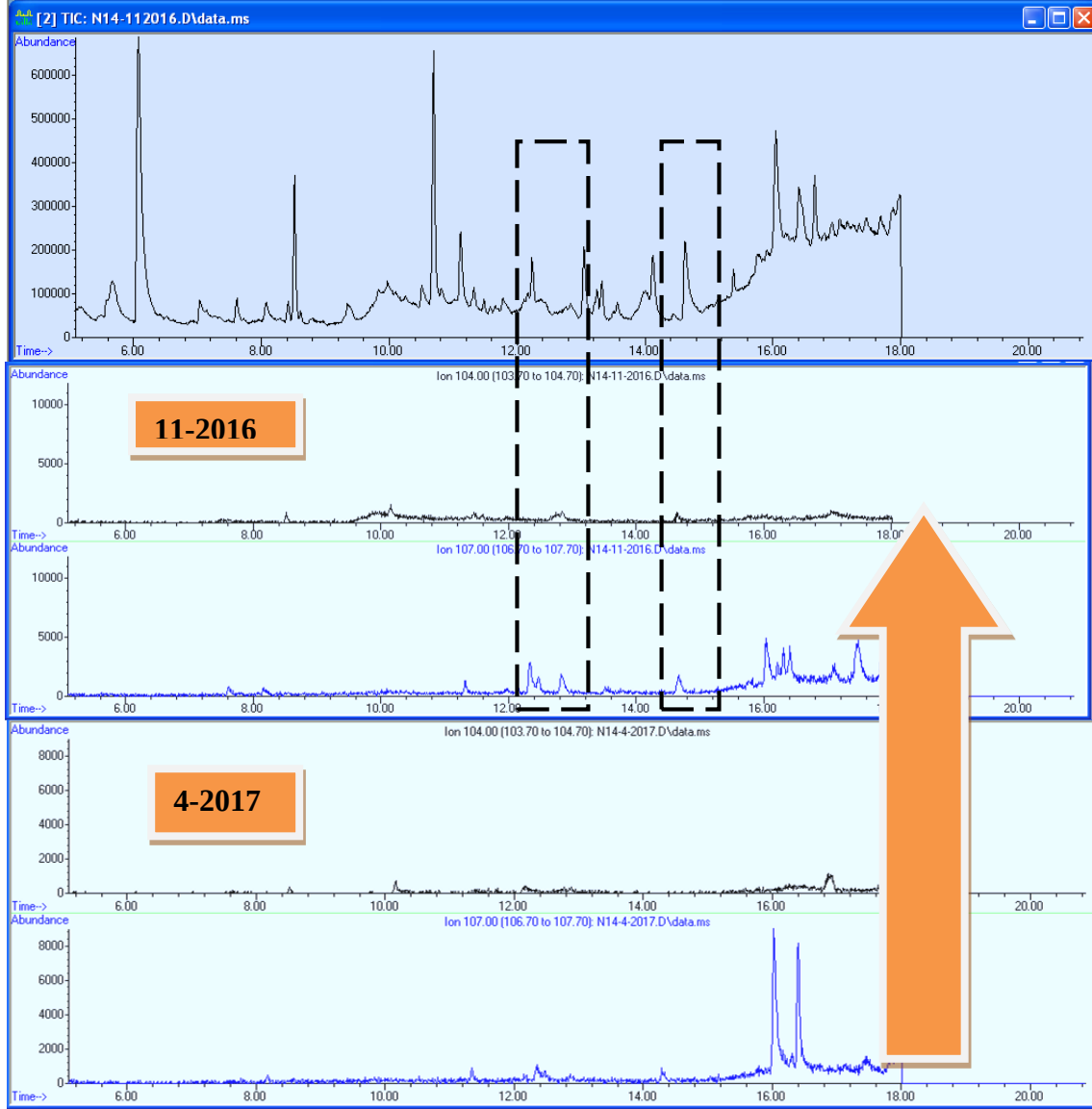


Şekil 47: N10-11-2016'ya Ait 98-110-111-122 Fragment İyon Kromatogramı

Tablo 15. N10-11-2016'ya Ait Reçineler ve Tespit Edilme Süreleri

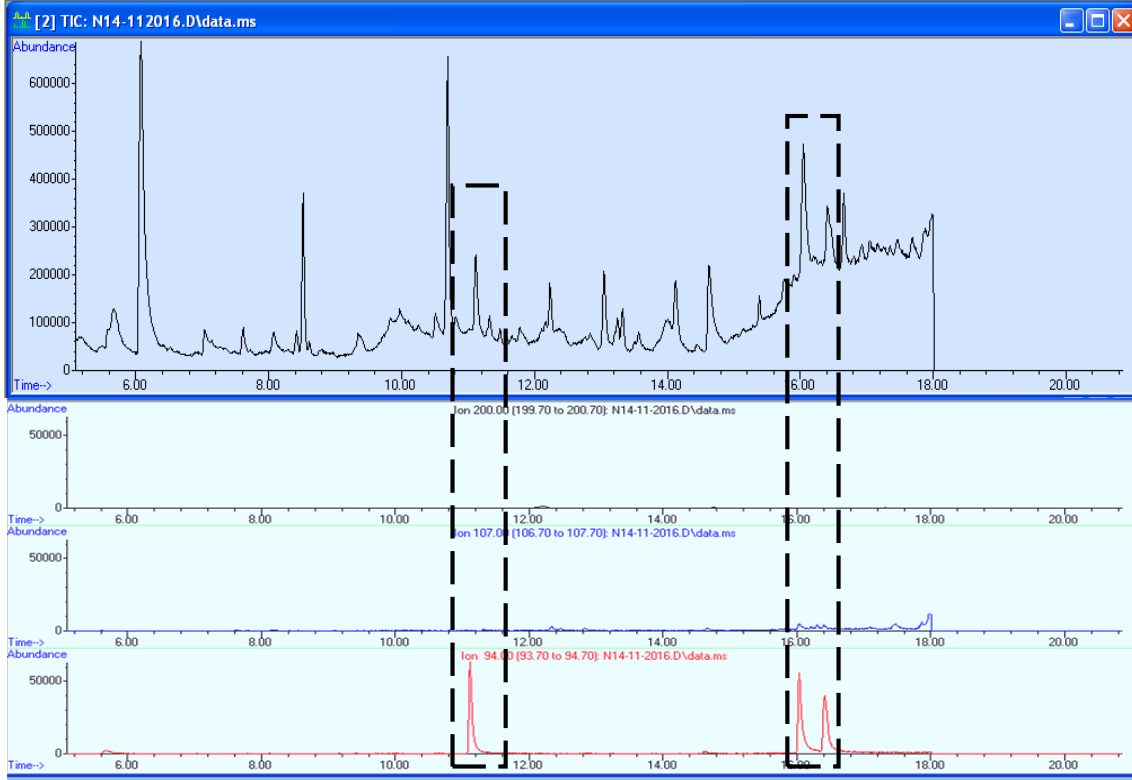
N10-11-2016	
Asetofenon-Formaldehit Reçine	104: 10-12, 14-16 107: 8-9, 12-14, 16-18
Sikloheksanon-Formaldehit Reçine	98: 16 110: - 111: - 122: 12-14, 14-16
Alkid-Polimer, modifiye Polyester	148: 12 239: -
Doğal Reçineler	284: 10-12
Fenol-Formaldehit	200: - 107: - 94: 10-12, 16

Analiz edilen kalemlerde bulunan Asetofenon-Formaldehit Reçine'sine (104,107) ait alıkonma zamanları kromatogramlarla Şekil 47'de gösterilmiştir.

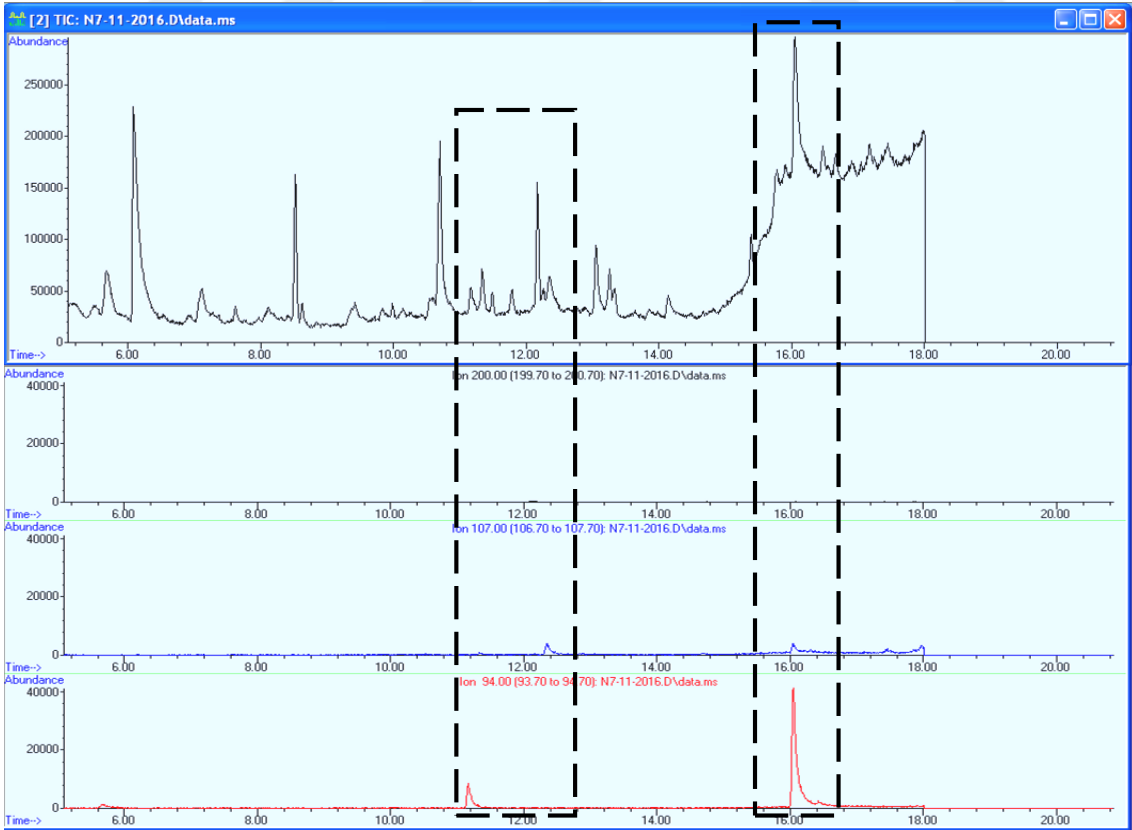


Şekil 48: N14-11-2016'ya Ait 104-107 Fragment İyon Kromatogramı

Analiz edilen kalemlerde bulunan Fenol-Formaldehit Reçine'sine (200,107,94) ait alıkonma zamanları kromatogramlarla Şekil 48 ve 49'da gösterilmiştir.

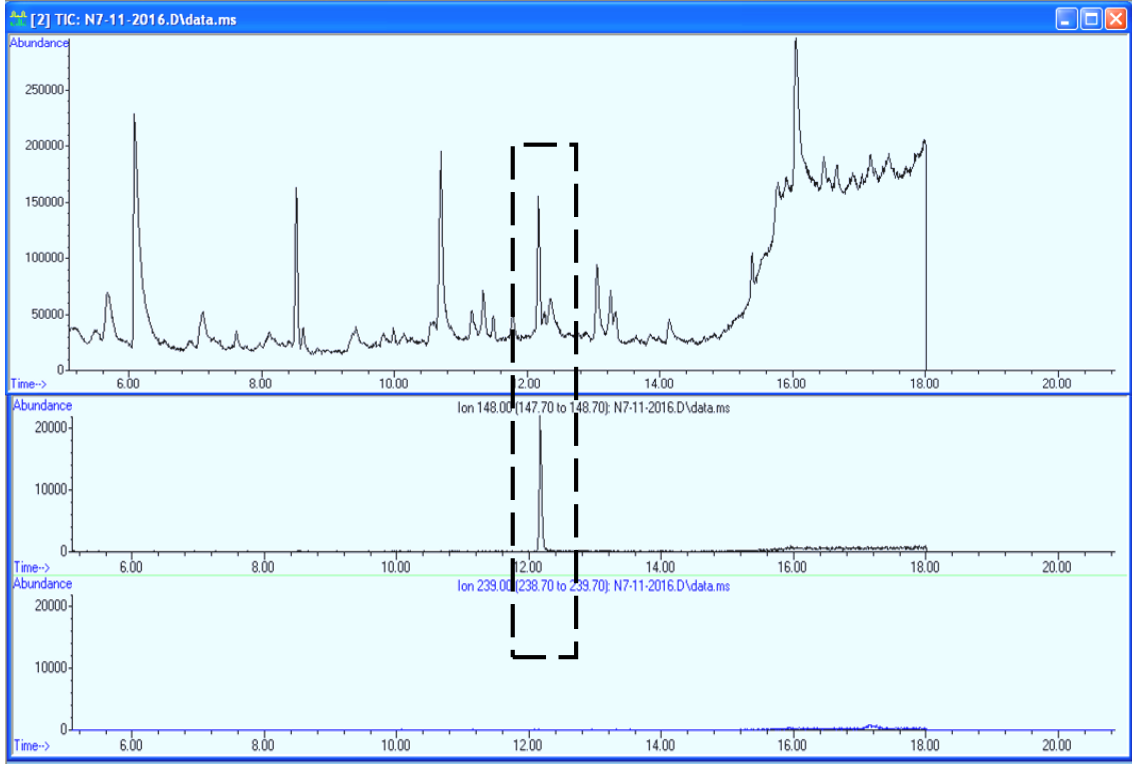


Şekil 49: N14-11-2016'ya Ait 200-107-94 Fragment İyon Kromatogramı

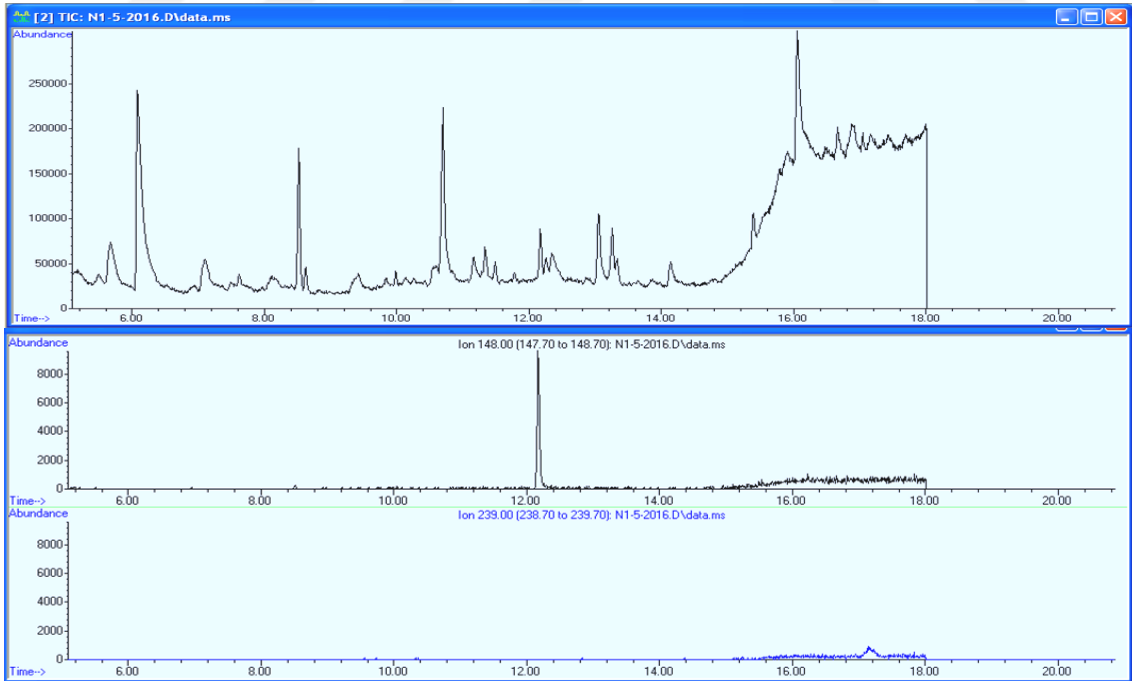


Şekil 50: N7-11-2016'ya Ait 200-107-94 Fragment İyon Kromatogramı

Analiz edilen kalemlerde bulunan Alkid-Polimer, modifiye Polyester Reçine'sine (148,239) ait alıkonma zamanları kromatogramlarla Şekil 50 ve 51'de gösterilmiştir.



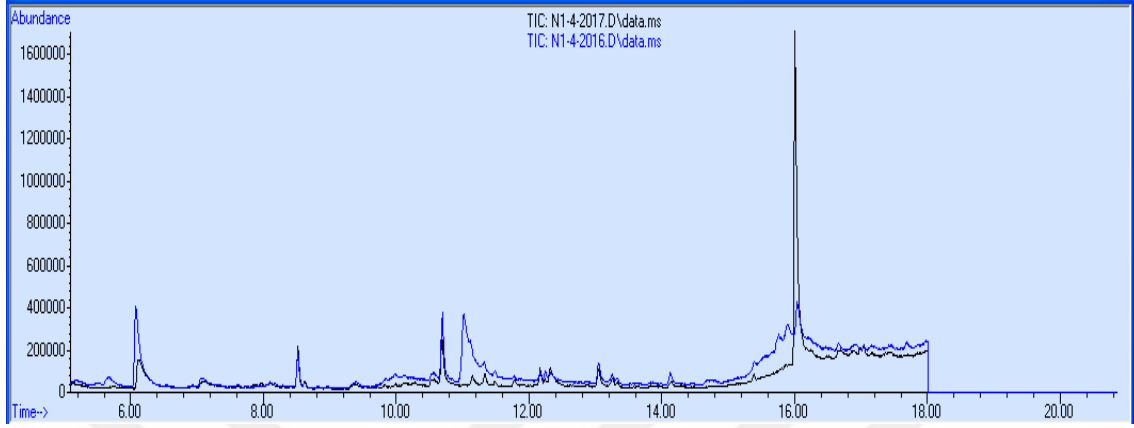
Şekil 51: N7-11-2016'ya Ait 148-239 Fragment İyon Kromatogramı



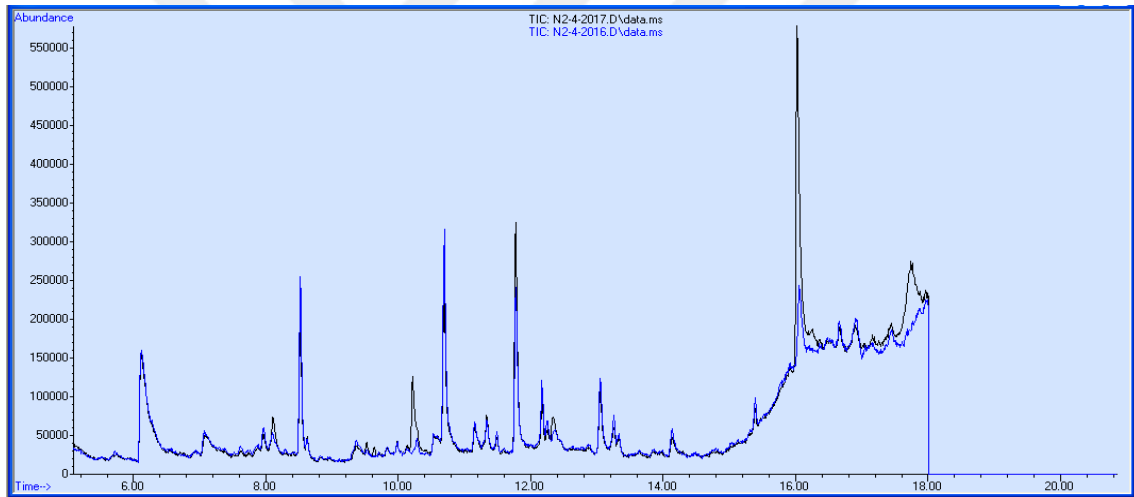
Şekil 52: N1-5-2016'ya Ait 148-239 Fragment İyon Kromatogramı

Aşağıda verilen görsellerde ise polimerleşmenin zamana bağlı değişimini göstermek amacıyla Çakıştırılmış (Overlay) Kromatogramlara yer verilmiştir.

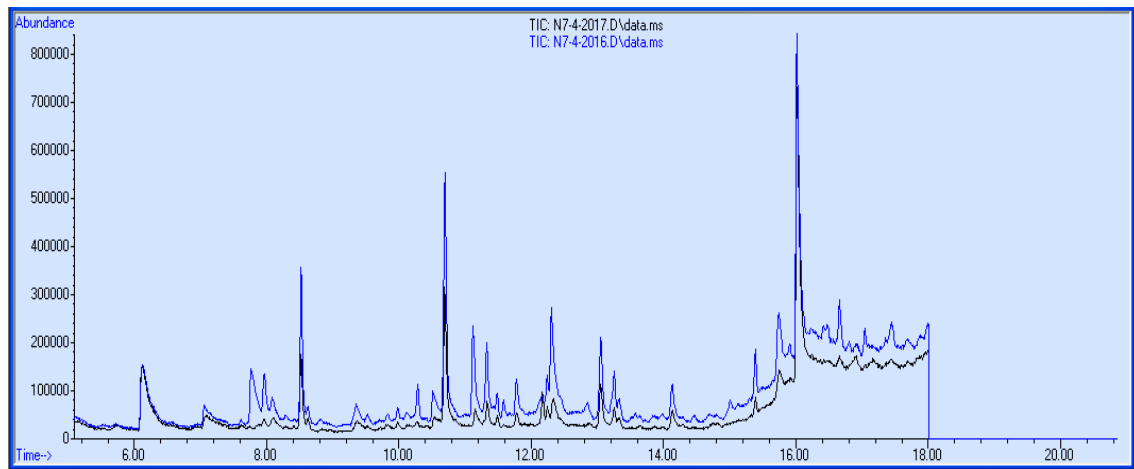
- Şekil 52,53,54,55,56,57 bir yıl (12 ay) ara ile elde edilen analizlere ait çakıştırılmış (overlay) kromatogramlardır.



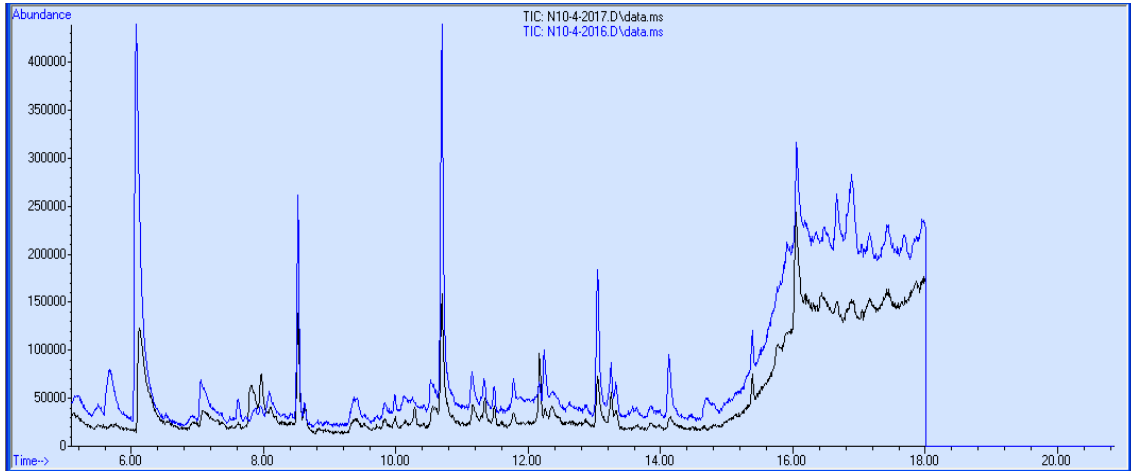
Şekil 53: N1'e ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



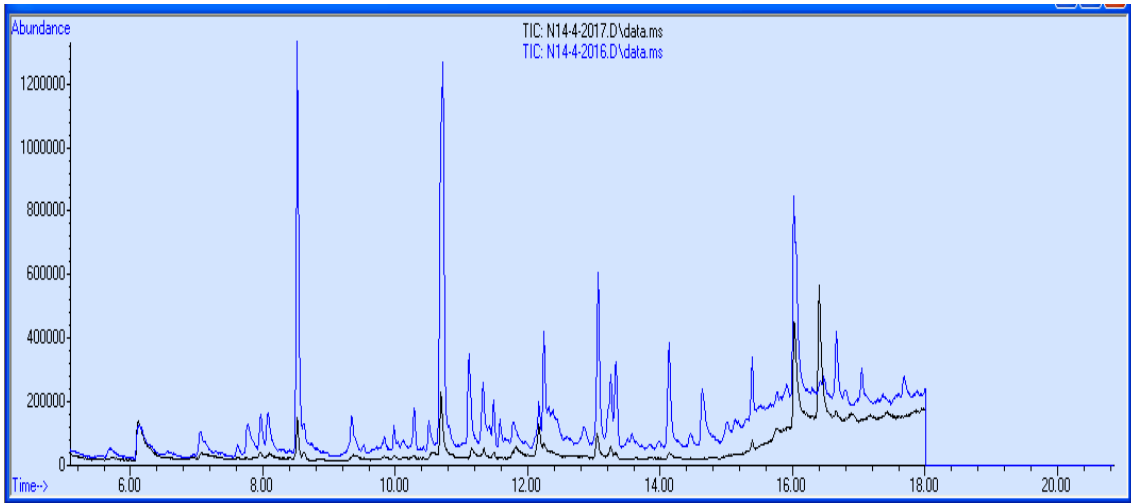
Şekil 54: N2'ye ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



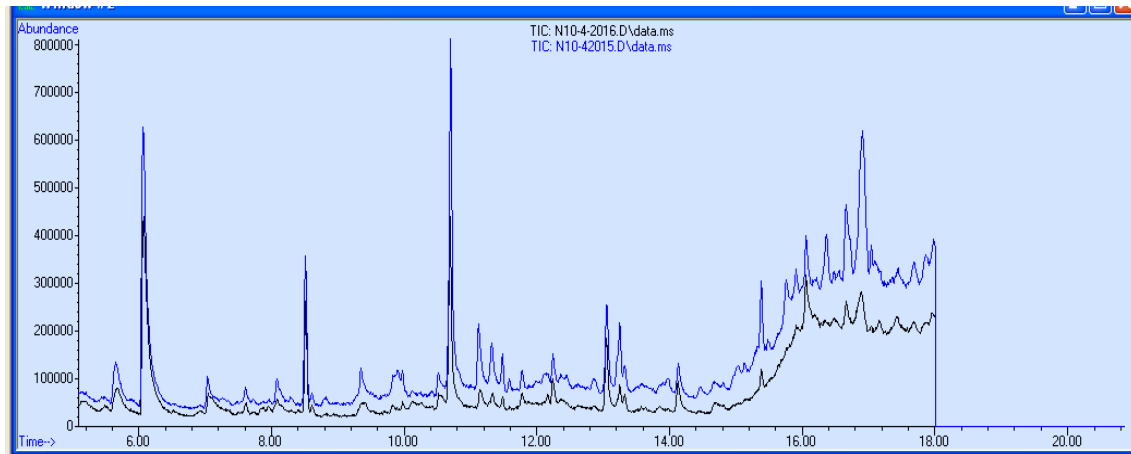
Şekil 55: N7'ye ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



Şekil 56: N10'a ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

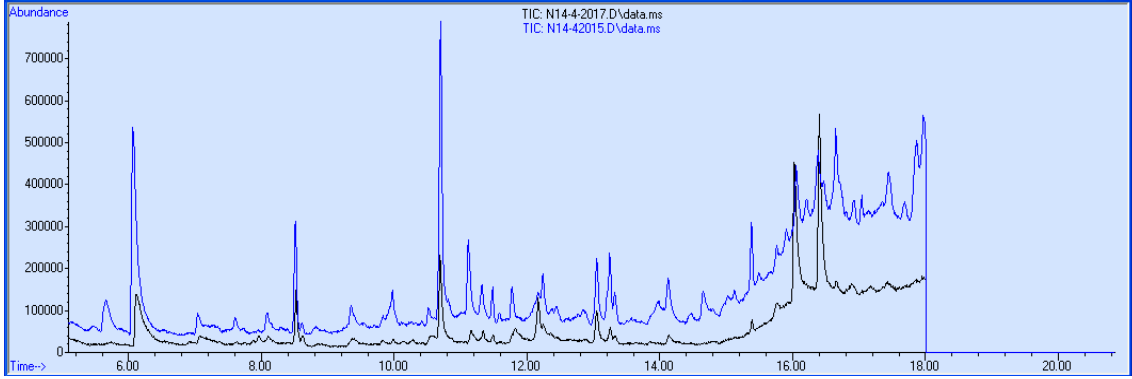


Şekil 57: N14'e ait 4-2017 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

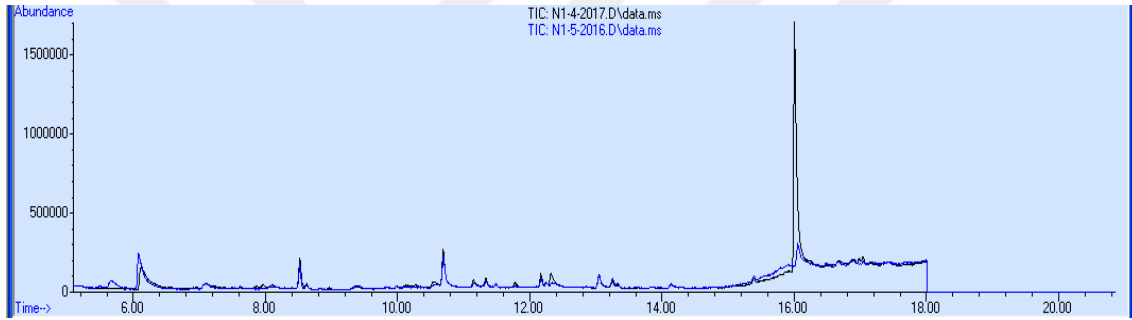


Şekil 58: N10'a ait 4-2015 ve 4-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

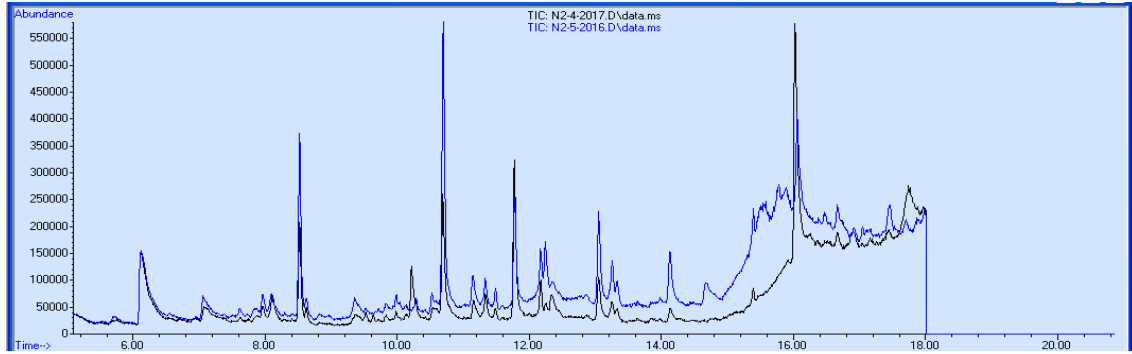
- Şekil 58 aralarında **2 yıl (24 ay)** olan analizlere ait karşılaştırılmış (overlay) kromatogramlardır.
- Şekil 59,60,61 aralarında **11 ay** olan analizlere ait karşılaştırılmış (overlay) kromatogramlardır.



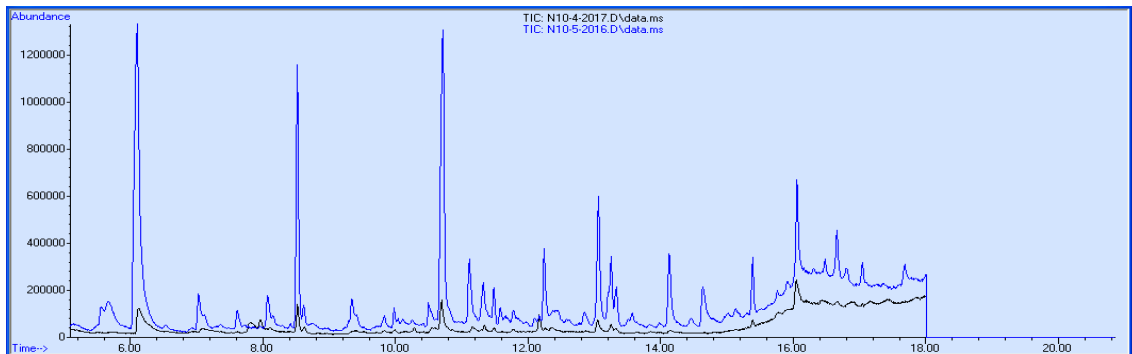
Şekil 59: N14'e ait 4-2017 ve 4-2015 Çakıştırılmış Kromatogram



Şekil 60: N1'e ait 4-2017 ve 5-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

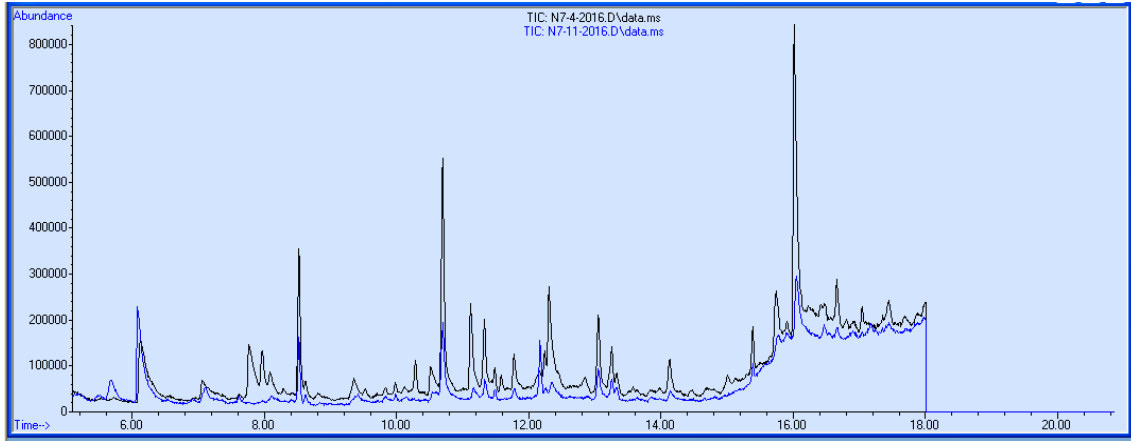


Şekil 61: N2'ye ait 4-2017 ve 5-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

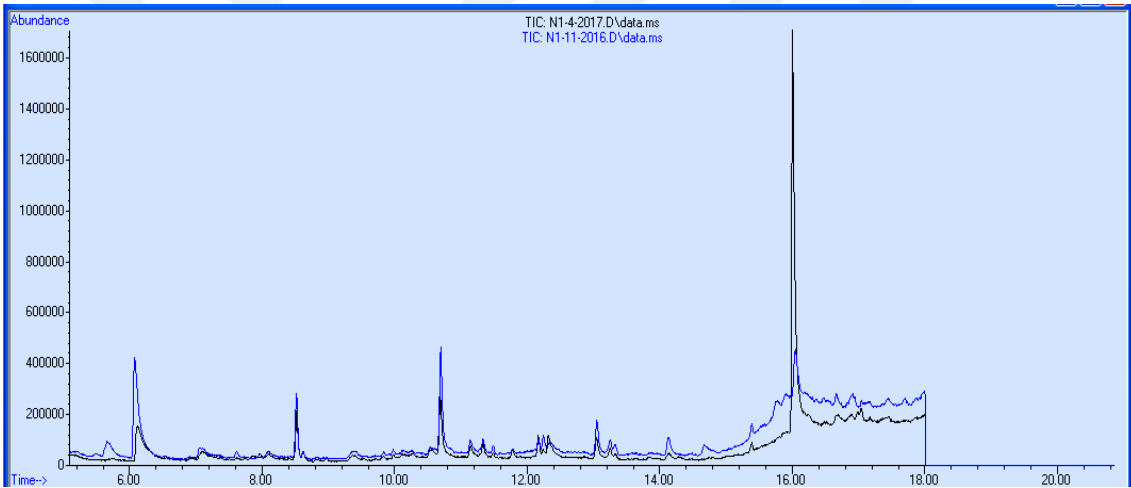


Şekil 62: N10'a ait 4-2017 ve 5-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

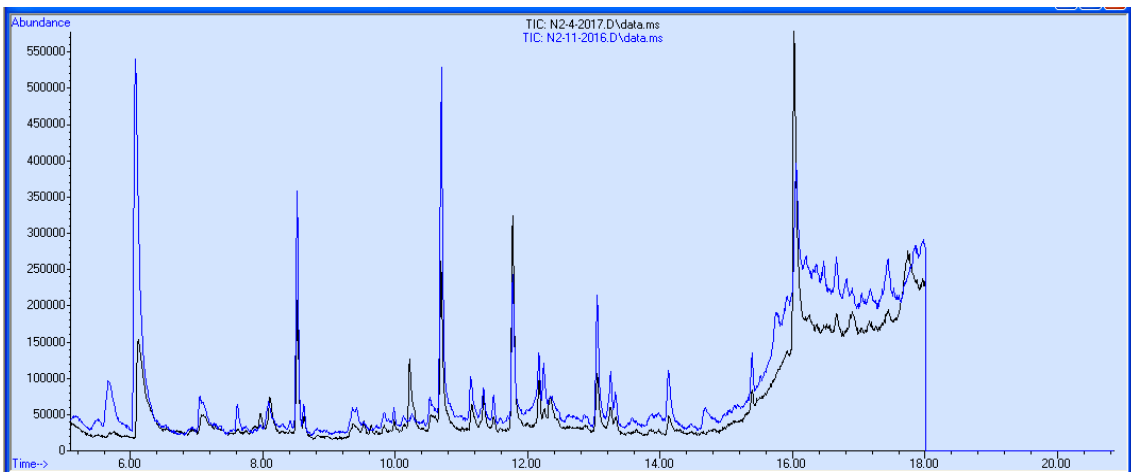
- Şekil 62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73 aralarında **6 ay** olan analizlere ait çakıştırılmış (overlay) kromatogramlardır.



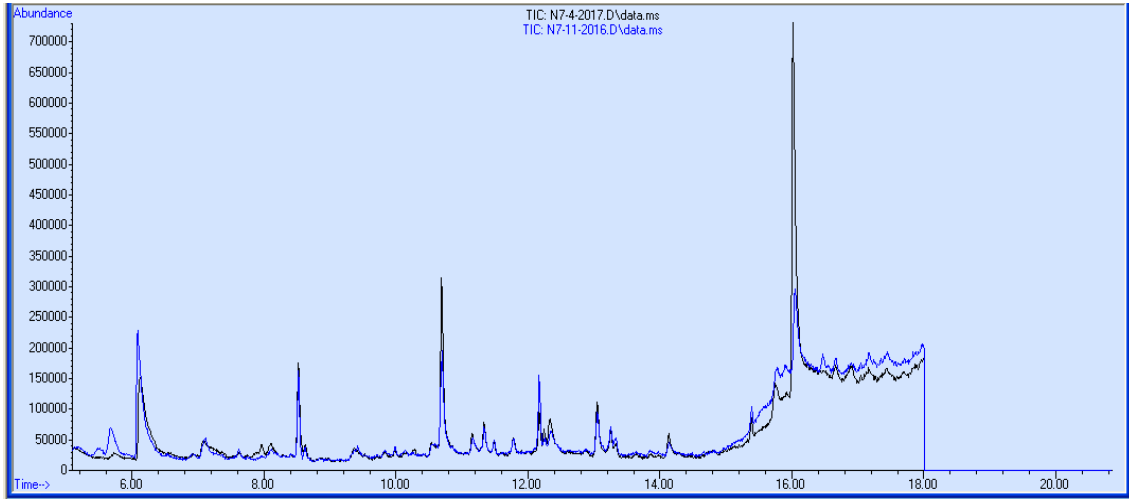
Şekil 63: N7'ye ait 4-2016 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



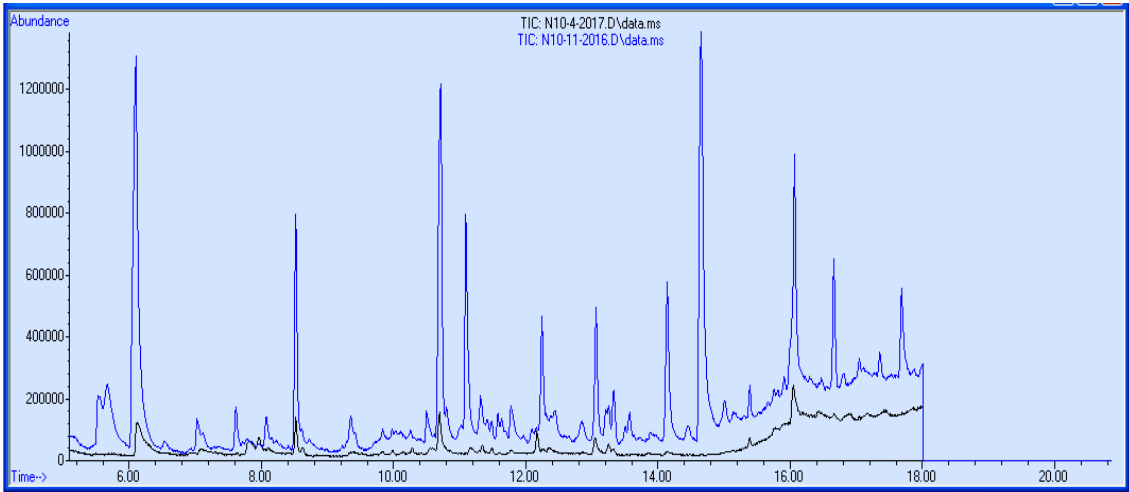
Şekil 64: N1'e ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



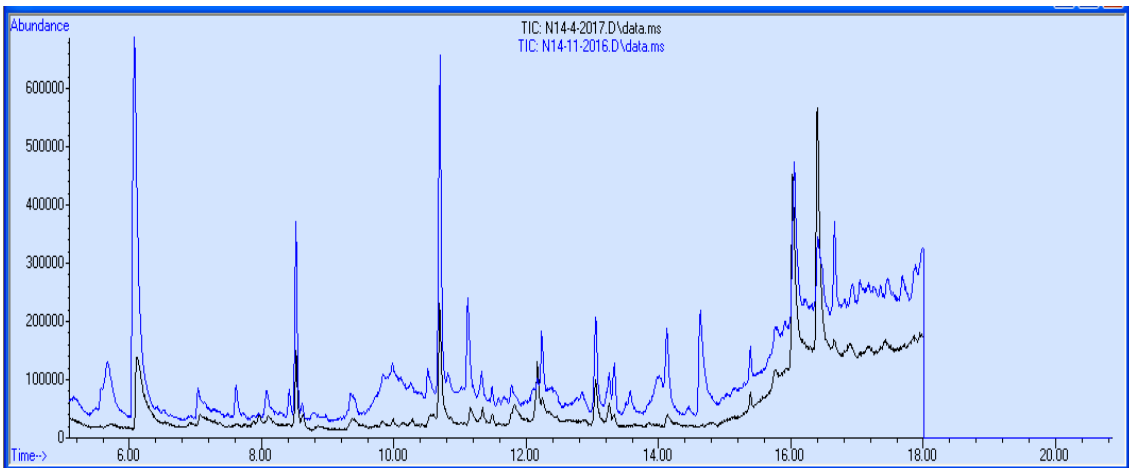
Şekil 65: N2'ye ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



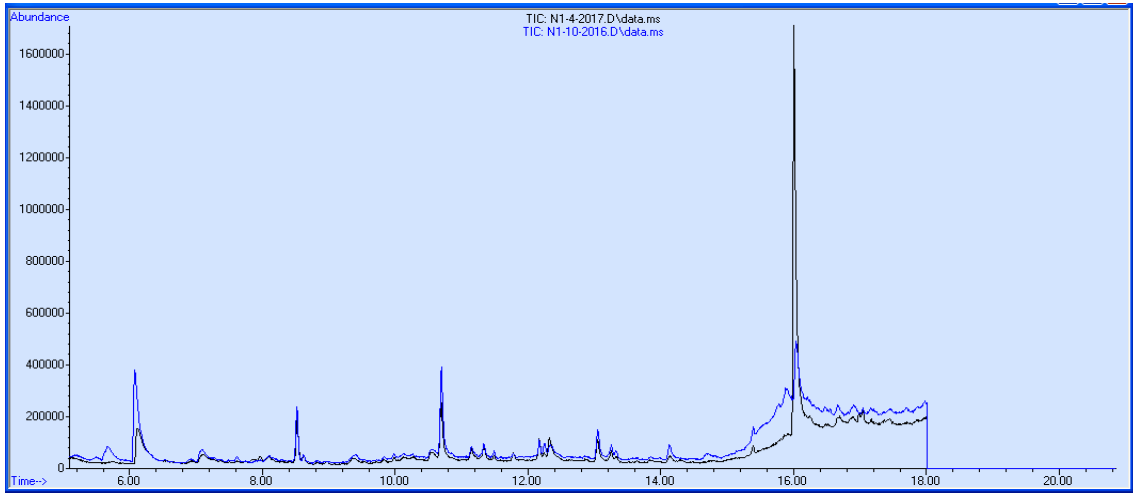
Şekil 66: N7'ye ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



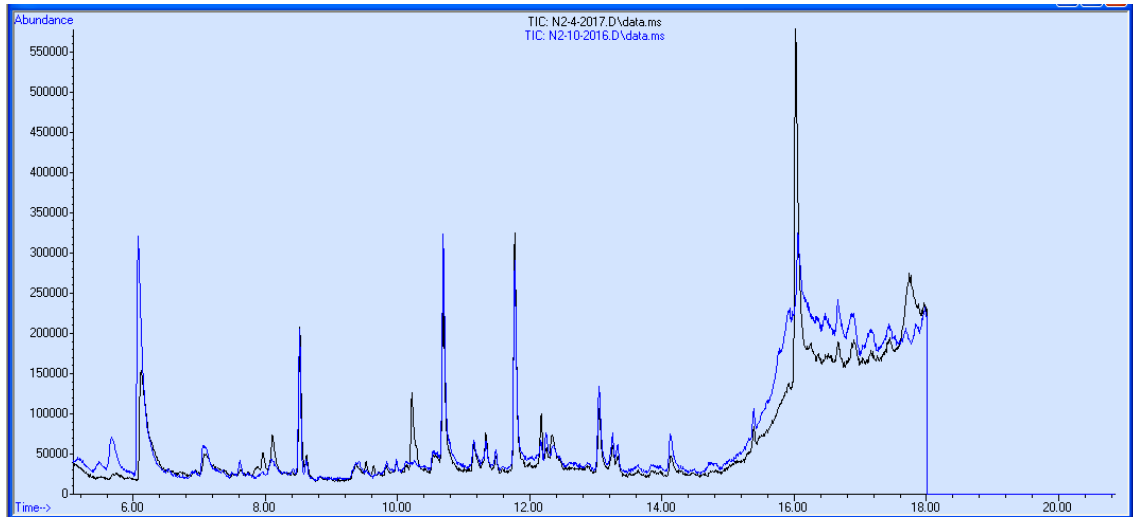
Şekil 67: N10'a ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



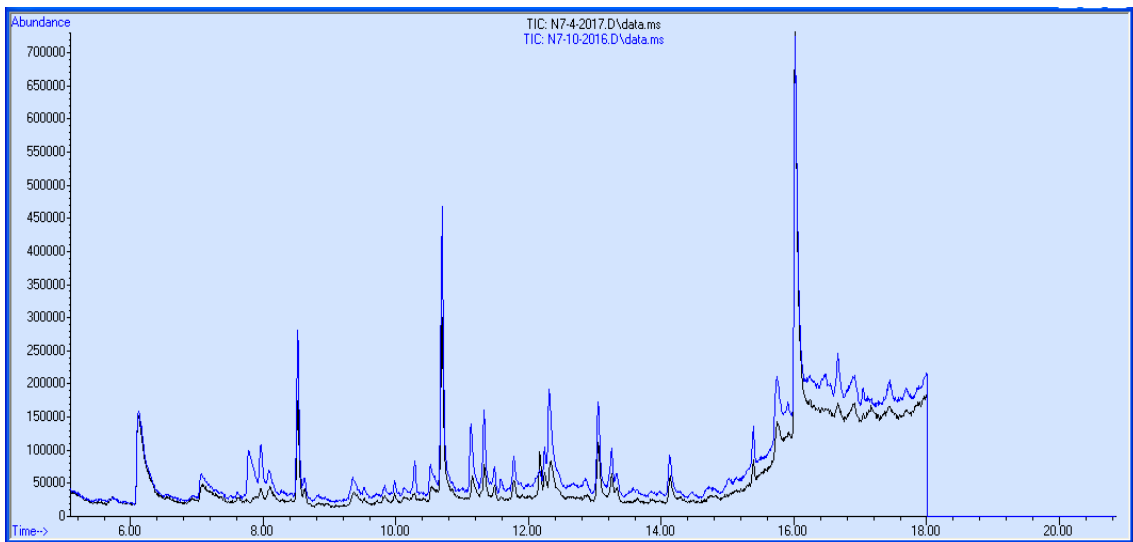
Şekil 68: N14'e ait 4-2017 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



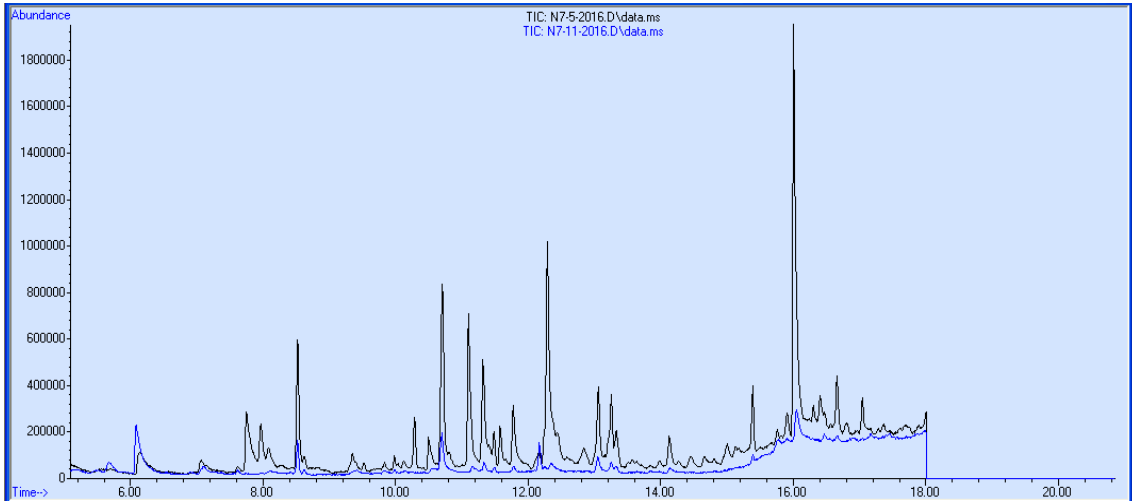
Şekil 69: N1'e ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



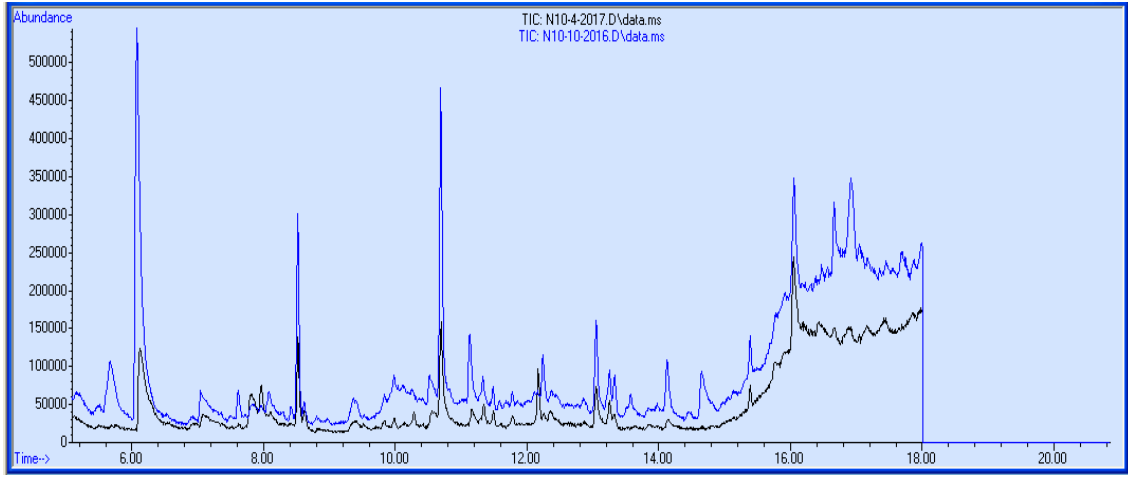
Şekil 70: N2'ye ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



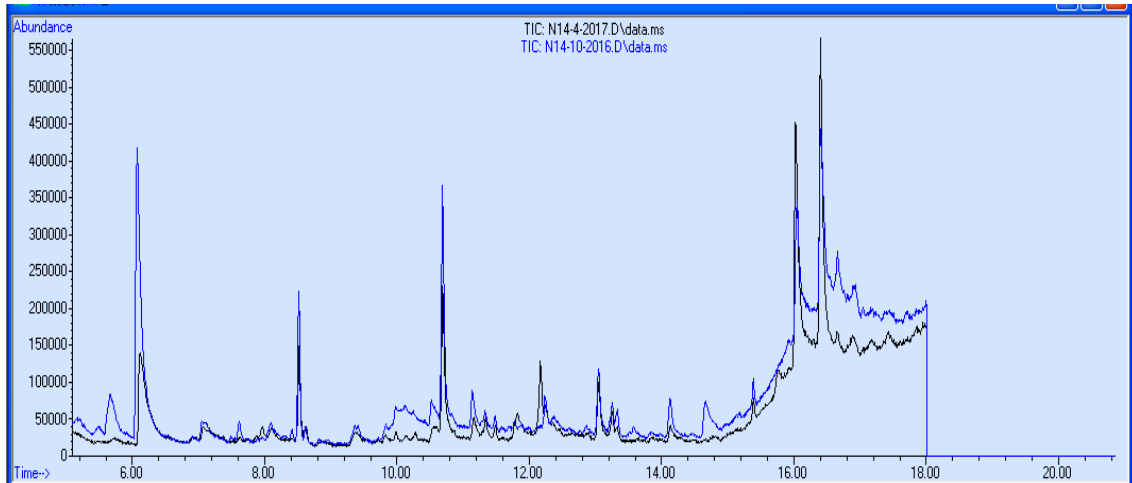
Şekil 71: N7'ye ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram



Şekil 72: N7'ye ait 5-2016 ve 11-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

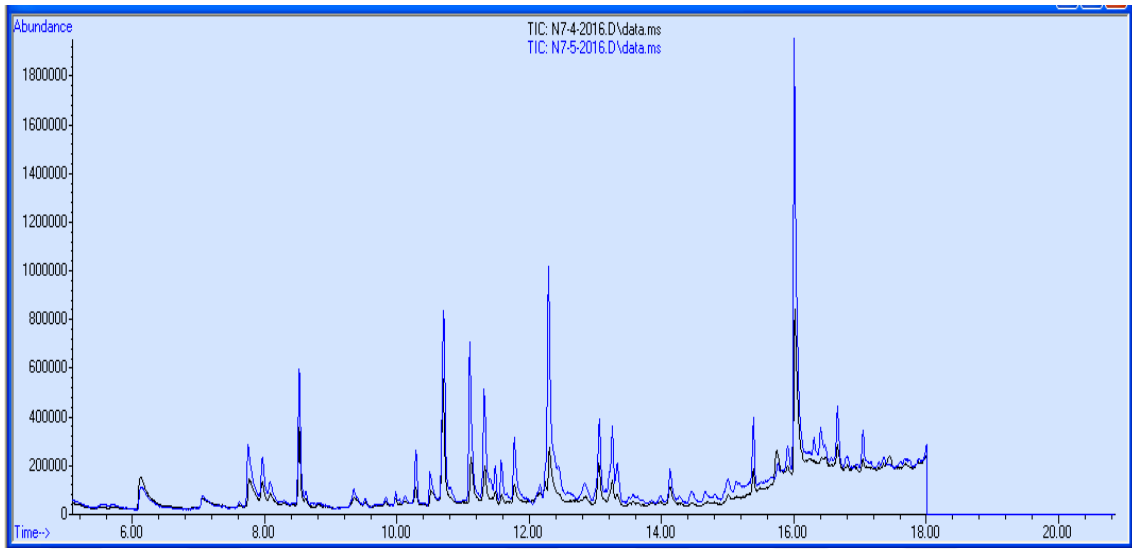


Şekil 73: N10'a ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

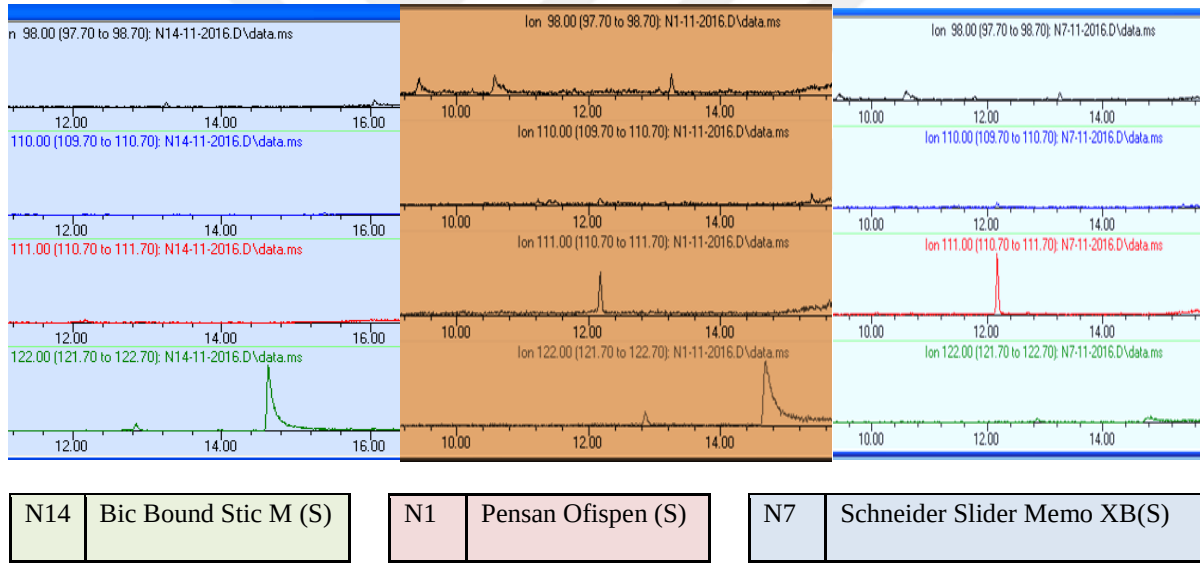


Şekil 74: N14'e ait 4-2017 ve 10-2016 Çakıştırılmış Kromatogram

- Şekil 74 aralarında 1 ay olan analizlere ait çakıştırılmış (overlay) kromatogramdır.



Şekil 75: N7'ye ait 4-2016 ve 5-2016 Çakıştırılmış Kromatogramlar

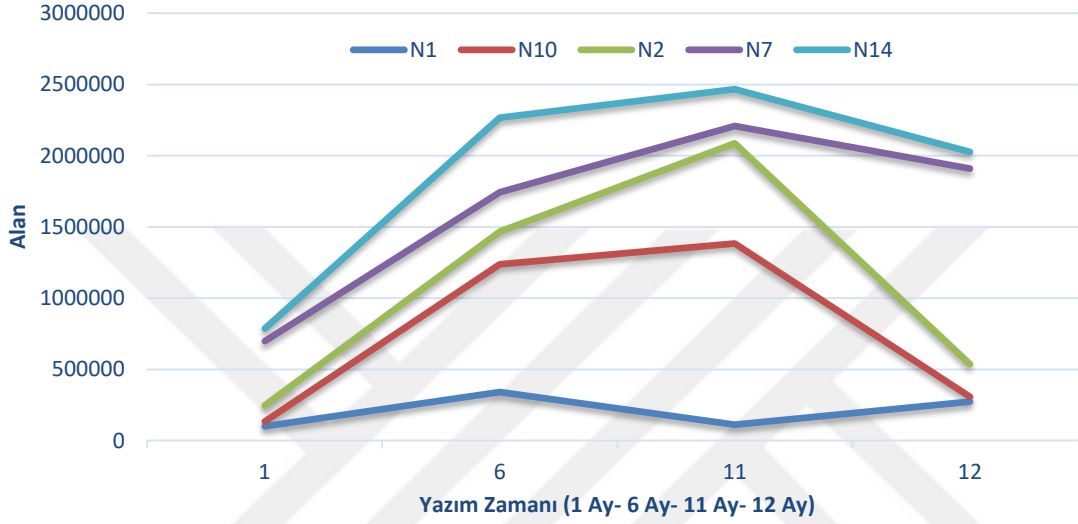


Şekil 76: Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi- N14, N1 ve N7 Kalemleri

Aynı tarihte aynı belgeye uygulanmış üç kaleme ait Sikloheksanon-formaldehit reçine fragment iyonlarının davranışına bakarak kalemlerin birbirinden ayırt edilmesi mümkündür. N14'te sadece 122 fragment iyonuna ait kromatogram eğrisine rastlanırken N1'de tüm fragmentler pik vermiş N7'de ise sadece 111 fragmenti pik vermiştir. Böylelikle aynı reçinenin farklı kalemlerdeki davranışından yapı tayinine gitmek mümkündür.

Tablo 16. Numunelere Ait Reçine (Sikloheksanon-Formaldehit) Alanları

	N1	N10	N2	N7	N14
1 ay	100838	33910	112369	452265	87559
6 ay	340953	896832	229204	276956	523660
11 ay	112718	1272216	702759	120984	258169
12 ay	273318	33910	229204	1372589	117631



Şekil 77: Reçinenin Polimerleşme Alanı- Zaman Grafiği

5. TARTIŞMA-SONUÇ

Belgede sahtecilik, ülkemizde bilirkişiliğe en çok başvuru alan suç türündendir. Ülkemizde mürekkep ve kağıdın yapısında meydana gelen zamana bağlı değişimlerin analitik yöntemlerle incelenmiyor olması bugüne kadar suçlulara bu boşluktan faydalanma imkânı sağlamıştır. Ancak 2011 yılından bu yana ülkemizde geliştirilen ve uygulanan Mürekkep Yaş Tayini yöntemi ile suçluların faydalandığı bu boşluk kapanacak ve sahtecilikler aydınlatılabilecektir.

Bir belgede şüpheli kabul edilen yazıların aynı kalemle, aynı zamanda oluşturulup oluşturulmadıklarının belirlenebilmesi ileri analitik yöntemlerle incelenir. Mürekkeplerin ana bileşenleri boyar maddeler, çözücüler ve reçineler olmakla birlikte bu zamana kadar olan çalışmalar boyar maddeler ve çözücüler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu incelemelerde mürekkepte bulunan boyar maddelerin, çözücülerin ve reçinelerin zamana bağlı olarak gösterdikleri değişimler gözlemlenirken, çalışmalar daha çok çözücülerin kağıda temas ettiği andan itibaren uçucu kaybının analizine dayanır. Bu çalışmalardan biri olan ve 2015 yılında yapılan "Belgeden Mavi Renkli Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapı Ve Yaş Tayini" adlı doktora tezinde mürekkebin boyar maddeleri ve çözücülerini incelenerek yapı ve yaş tayini verileri elde edilmiştir (9). Reçinelerin yaş tayini ile ilgili çalışmalara 2005-2006 yıllarında Kirsch, Weyermann, Koehler, Spengler, 2009 yılında da Y.Keheyan (12) ve arkadaşları tarafından rastlanılmaktadır (10), (11). Bu dönemde incelenen bilimsel yayınlarda çok az sayıda reçinenin zaman ile ilgisine değinilmişse de reçineler hakkında yapılan en son araştırmalar polimerizasyon ile ilgilidir (10). Ancak Kirsch ve arkadaşları MALDI veya ESI-MS yöntemini kullanarak moleküler bileşenleri ve yaşlanma ürünlerini tespit etmiştir (10). Bu çalışmada ise mürekkebin diğer bileşeni olan reçinenin yapısı, polimerleşme süreci ve yaşla ilgisi incelenmiştir. Piyasadan elde edilen 20 tükenmez kalemle 18 ay boyunca aynı kişi tarafından oluşturulan belgelerden 5 mm lik punch yardımı ile alınan numuneler içi boşaltılmış tenax tüpünde 200°C'de 20 dk bekletilerek TD-GC/MS'de analiz edilmiştir. Analiz aşamasında ve yöntemlerde hiçbir ekstraksiyon aşamasının olmaması mürekkebin uğrayacağı madde kaybının önüne geçmiştir. Boş tenax tüpünün kullanılma sebebi ise tenax tüplerinde yer alan Aktif Karbonun çok iyi absorblayıcı olması ve belgeden alınan numunenin tam olarak aktif karbon içine yerleştirilemeyecek olmasından kaynaklanmasıdır. Bu süreçte iç standart olarak Fenoksietanol kullanılmıştır. Fenoksietanolün çözücü olmasından dolayı zamanla azalması ve fragment iyonlarından elde edilen kromatogramlarda 16 dakikada alıkonması reçinelerin fragment iyonlarının tespitinde sağlama olarak kullanılmıştır. Elde edilen kromatogramlarda çözücü azalırken reçinelerin polimerleşmesi 18 ay boyunca takip edilmiş ve elde edilen alan hesapları grafiğe işlenmiştir (Şekil 76). Aginsky 1993 yılında yaptığı çalışmada Rus yapımı Soyuz mürekkebinde bulunan Fenol-Formaldehid reçinesinin zamanla kromatogram değerlerinin arttığını İnce Tabaka Kromatografisi ile analiz etmiş ve bileşenlerdeki değişimleri UV ışığı altında tarama yoğunluğu kullanarak değerlendirmekle birlikte polimerleşme sürecinin bir buçuk yıl sürdüğünü tespit etmiştir (10). Bir başka çalışmada da reçinelerdeki bu polimerleşmenin kararlı duruma gelmesi 8-24 ay olarak belirtilmiştir (10). Bu çalışmada ise 0-7 ay arasında hızlı bir polimerleşme gözükmesi reçinelerin zaman tespitinde çözücülere ve

boyar maddelere yardımcı parametre olarak fayda sağlamıştır. Bu çalışmada tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan bir çeşit olan Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesinin 98-110-111-122 Fragment iyonlarının varlığı ile literatür verileri ile uyumlu olacak şekilde karakterize edildi ve kullanılan farklı tipteki kalemler birbirinden ayırt edilmiştir.

Mürekkebin yapısında reçineler organik çözücülerde çözünmüş olarak bulunup kağıda aktarılmış olur. Başlangıçta sıvı olmalarına rağmen zamanla polimerleşerek moleküller arası çapraz bağlar meydana gelir. Reçine bu süreçteki polimerleşmesiyle mürekkepte bulunan boyaları ve çözücülerini de hapseder. Böylelikle kağıt üzerindeki mürekkebin yaşlanması ile mürekkep çekitlenebilirliği arasında ters bir orantı oluşur (9). Tükenmez kalemlerde yaygın olarak alkid reçineler, fenolik reçineler, ketonik reçineler kullanılır (27). Reçinenin yapı tayini ve yaşla ilgisi için geliştirilen bu metot ile kağıt üzerine yazılmış olan tükenmez kalem mürekkepleri ile oluşturulmuş yazı ve imzaların aynı kalem ile yazılıp yazılmadığı, hangi zaman aralığında olduğu belirlenmektedir. Yine geliştirilen bu metot ile sistem hafızasında ön arşiv oluşturulmasıyla kalemler marka olarak ayırt edilebilecek ayrıca gerekli süre izlendiği takdirde her marka kalemin yaşlanma süreci gözlemlenerek yapı ve yaş tayinine imkân veren yardımcı veya sağlama parametresi olacaktır.

Sonuç olarak ise literatürdeki (10) (11) (12) bu çalışmalar reçinenin polimerleşme süresinin ne kadar olduğu ile ilgili iken yapılan bu çalışmada ileri analitik yöntemler kullanılmış ve reçinenin yapısının tayin edilmesinin yanında polimerleşmenin belge yazım zamanı ile ilgisinin de olabileceği tespit edilmiştir. Reçinede ilk 7 ayda meydana gelen hızlı polimerleşme yaşla ilgili olarak 0-7 ay olarak yardımcı parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Geliştirilen bu metot ile aynı belge ve/veya farklı belgelerin oluşturulduğu tükenmez kalemler arasındaki farkın tespitinin yanı sıra aynı kalemle oluşturulmuş yazıların 0-7 ay arasında yaşlarının tespitinde veren yardımcı veya sağlama parametresi olarak kullanılması mümkündür. Böylelikle yargı sistemimizdeki belge sahteciliği alanındaki boşluğun giderilmesine katkısı olacağı anlaşılmıştır.

ÖZET

Belgede Sahtecilik, ülkemizde bilirkışiliğe en çok başvurulmuş suç türlerinden biridir. Mürekkep ve belgenin yapısında meydana gelen zamana bağılı değışimlerin ülkemizde ileri analitik yöntemlerle incelenmiyor olması bugüne kadar suçlulara bu boşluktan faydalanma imkânı sağlamıştır. Bundan dolayı bu suç türünün aydınlatılmasında adli belge kimyası uzmanlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Belgenin kim tarafından oluşturulduğu, grafolojik ve grafometrik incelemeler sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, bir belgede bulunan farklı yazıların eş zamanlı yazılıp yazılmadığının sorgulanması ise ileri analitik yöntemlerle yapılmak durumundadır. Bu yöntemlerle ilk olarak 1904 yılında karşılaşmaktayız. Ancak, ülkemizde bu çalışmalar, 2011 yılından bu yana geliştirilen ve uygulanan "Mürekkep Yaş Tayini" yöntemi ile karşımıza çıkmaktadır. Çalışmaların pratik sonucu olarak, suçluların faydalandığı bu boşluk kapanacak ve sahtecilikler aydınlatılabilecektir.

Bu çalışmada, tükenmez kalem mürekkeplerinin yapısında kullanılan reçinelerin yapısı analiz edilerek hangi tür reçinelerin kullanıldığının tespiti amaçlandı. 18 aylık arşivdeki belgelerin analizlerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde reçinenin kâğıda nüfuz ettiği andan itibaren polimerleşmeye başladığı belirlenmiştir. Bu sürecin 8 ay ile 24 ay süresi ile tamamlandığı ancak yazım tarihinden itibaren 0-7 ay aralığının; oluşturulma tarihi hakkında yardımcı parametre olarak kullanılabileceğı tespit edildi.

Çalışmanın bilimsel önemi ise şüpheli görülen mürekkeplerin karakterini belirlemek ve böylece referans bir kütüphaneye temel oluşmasını sağlamaktır.

ABSTRACT

Counterfeiting on document is one of the crime types in Turkey that is the most need expertise. Lacking the examination of the time-dependent changes of the ink strokes on documents by analytical methods motivate the forgers on their crimes. Because of this subject, forensic chemist and forensic document specialists are needed for the elucidation of this crime.

The editor of the document, is determined by graphology and grafometr. However, if different articles are not written in a document simultaneously, should be examined by analytical methods. With this methods, we met first in 1904. However, in our country these studies had started and developed since 2011, and were started to implement "Ink Age Determination" method emerges. As a practical result of these works, the gap which is the benefit of criminals will close, forgeries will be less.

In this study, we aimed to analyze and determine of the structure of resin which used at ballpoint pen ink. As the result of chromatography, when the ink drops on document, resin will start polymerize and get complete for 8-24 months. The creation date of a definitive conclusion can be made range of 0-7 months.

Scientific importance of the study is to determine the character of suspected inks and thus, to create basis for a reference library.

KAYNAKÇA

1. *Resmi Belgede Sahtecilik Suçunda Bazı Özel Durumlar*. Taad Tekin N. 2014, Cilt Yıl:5, Sayı:19.
2. *Özel Belgede Sahtecilik Suçu (TCK M.207)*. T., Gökcan H. . : Ankara Barosu Dergisi, 2010, Cilt Yıl:68, Sayı: 2010/1.
3. *Resmi Belgede Sahtecilik Suçu (TCK m. 204)*,. T., Gökcan H. . : Ankara Barosu Dergisi, 2009, Cilt Yıl:67, Sayı: 3.
4. Toroslu, N. *Ceza Hukuku Özel Kısım*. Ankara : Savaş Yayınevi, 2005.
5. Taşdemir, K. *Belgelerde Sahtecilik Suçları*. . : Ankara Ertem Basım Ltd. Şt., 2013.
6. <http://www.etownschoools.org/site/handlers/filedownload.ashx?moduleinstanceid=6829&dataid=13569&FileName=Handwriting%20Analysis.pdf> Erişim Tarihi: 10.04.2017. [Çevrimiçi]
7. Gerritsen, T. *Sessiz Kız*. . : Doğan Egmont Yayıncılık ve Yapımcılık Tic. A.Ş., 2011.
8. *A Theoretical Approach to the Drying Process of Thin Film Layers*. Avcı A., Can M., Etemoglu A. B. . : Applied Thermal Engineering, 2001, Cilt 21: 465-479.
9. İşlek D. *Belgeden Mavi Renkli Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapı ve Yaş Tayini*. İstanbul : Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, 2015.
10. *Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper*. Ezcurra M., Góngora, J. M. G., Maguregui, I., Alonso, R. . : Forensic Science International, 2010, Cilt 197, s.1-3.
11. *Explorative project to determine resins and their aging products in ballpoint ink by mass spectrometry*. Kirsch, D. Netherlands : 4th Conference of the European Document Expert Working Group, 27-30 September 2006.
12. *Py/GC/MS characterisation of naturally and artificially aged inks and papers*. Y. Keheyan, G. Eliazyan, B. Rittmeier. . : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 86, 2009, Cilt 192–199.
13. *Adli Belge İncelemeleri, 3. Tıp Hukuku Günleri-Dr. Hayrettin Dalokay Anısına*. . : İstanbul Üniversitesi, 2013.
14. *Adli Belge İncelemelerinde İmza ve Yazının Mürekkep Yaşı Tayini*. Cengiz, S. . : Adli Bilimler Dergisi, 2013, Cilt Vol 12,7-18.
15. *Adli Belge İncelemelerinde Bilinmeyenler-Örneklerle Yazı Ve İmza Analizi İle Islak İmza Kavramı*. Birincioğlu, İ. . : TBB Dergisi, 2010, Cilt Sayı 87, 403-430.

16. *Belge İncelemesi Ders Notları*. İstanbul : Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, 2013-2014.
17. Gürbüz, F. *Serbest Taklit Yöntemi İle Atılan Sahte İmzaların Grafometrik Özelliklerine Dayalı Biyometrik İmza Doğrulama Sistemi Ve Analizi*. Ankara : Bilişim Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, 2014.
18. http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/ibrahimbilici_12.04.2014_4E1P.pdf. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 05 05 2017.]
19. Sönmez N., Ağırbaş S.,. <http://www.sksdb.ege.edu.tr/files/kagitmuzesi.pdf>. *Kağıt ve Kitap Sanatları Müzesi* . [Çevrimiçi] 2012. [Alıntı Tarihi: 04 05 2017.]
20. Wilhelm SANDERMANN. “Die Kulturgeschichte des Papiers”, . [Çevrimiçi] 1998.
21. R. Brunelle, W.R. Reed,. *Forensic Examination of Ink and Paper*. . : C.C. Thomas Publisher Springfield, 1984. Cilt s.9–42.
22. Allen, Michael J. *Foundations of Forensic Document Analysis: Theory and Practice*. . : Wiley-Blackwell, 2015. ISBN: 978-1-118-64689-2,272.
23. [www. http://tr.wikipedia.org/wiki/Tükenmez_kalem](http://tr.wikipedia.org/wiki/Tükenmez_kalem) . [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 15 01 2017.]
24. https://www.google.com.tr/search?q=baLLPO%C4%B0NT&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiWj6f135rXAhXqHpoKHeOtAewQ_AUICigB&biw=1920&bih=974#imgdi=i=J_icAW-8rCp5bM:&imgsrc=iJUpjJFD-wrKUM: [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 20 05 2017.]
25. <http://www.madehow.com/Volume-3/Ballpoint-Pen.html>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 15 02 2017.]
26. Hilton, Ordway. *Scientific Examination of Questioned Documents*. . : ., 1993.
27. *Characterization of Ballpoint Pen Inks by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Jürgen H. Bügler, Hans Buchner, Anton Dallmayer. . : J Forensic Sci, 2005, Cilt 50-Sayı 5. JFS2004486.
28. *DATINK pilot study: An effective methodology for ballpoint pen ink dating in questioned documents*. I. San Román, L. Bartolomé, M.L. Alonso, R.M. Alonso, M. Ezcurra,. . : Analytica Chimica Acta, 2015, Cilt Volume 892, s.105–114.
29. *Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework*. Weyermann C., Almog J., Bügler J., Cantu A. A. basım yeri bilinmiyor : Forensic Science International, 2011, Cilt 210(1-3): 52-62.
30. Yıldırım, Y. *Organik Kimya*. Ankara : Özkan Matbaacılık Ltd. Şti., 2011. s.927-949.

31. http://beta.chem.uw.edu.pl/people/AMyslinski/Polimery_i_biomaterialy/PB6_theory.pdf. *Combustion and thermal degradation*. [Çevrimiçi] . [Alıntı Tarihi: 13 05 2017.]
32. http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Polimerlerin%20Fiziksel%20%33%96zellikleri%202.pdf. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 06 04 2017.]
33. Saçak, M. *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara : A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, 1998. Cilt 50.
34. http://www.bayar.edu.tr/besergil/4_polimerler.pdf. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 21 03 2017.]
35. Ay, B. *Organik Polimerler Ve Kullanım Alanları*. Denizli : Pamukkale Üniversitesi, 2007.
36. http://www.bayar.edu.tr/besergil/endustri_polimerleri.pdf. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 19 03 2017.]
37. Mağdala Özgün M. *Isı Kalkanları İçin Kalıplanabilir Karbon Fenolik Kompozit Üretimi Ve Karakterizasyonu*. İstanbul : İstanbul Teknik Üniversitesi, 2009.
38. Tamküpeli, Ö. *Floresans Özellikli Ketonik Reçineler Sentezi İ. . : İstanbul Teknik Üniversitesi*, 2004.
39. *Sikloheksanon İle Formaldehitin Metanol-Su Karışımı İçerisindeki Polimerizasyonu*. Albayrak G., Boz İ., Gürkaynak M. A. Eskişehir : İstanbul Üniversitesi, 2014.
40. *Doğal Kolofon (Gum Rosin) Reçine ve Ester Reçine İçeren Kozmetik Ürünlerinin Yapılarının FTIR ve Isıl Analizle Aydınlatılması.*, Çolak N., Altuntaş H., Dinç Özdemir C. . : 23. Ulusal Kimya Kongresi, 2009.
41. http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/49007/30550/9._polimerlerin_thermal_%C3%B6zellikleri.pdf. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 20 05 2017.]
42. <http://fforklift.blogspot.com.tr/2016/12/polimerlerde-cams-gecis-scaklg-tg-ve.html>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 15 05 2017.]
43. <http://eyupyaylaci.com/polimerlerin-isil-ozellikleri/>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 20 05 2017.]
44. <http://slideplayer.biz.tr/slide/7482713/>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 17 05 2017.]
45. *Polietilen Oksitin Ultrasonik Zincir Kırılması: Konsantrasyon ve Sıcaklık*. Akyüz, A. . : AKU J. Sci. Eng. 17, 2017, Cilt 012202 (109-116).
46. <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Thermal%20Degradation.html>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 14 03 2017.]

47. *Mechanism of Thermal Degradation of Polyurethanes*. Montaudo G., Puglisi C., Scamporrino E., Vitalini D., . : Macromolecules, 1984, Cilt Vol. 17, No. 8.
48. <http://sunil.cusat.ac.in/pages/pdf/Polymer%20Degradation.pdf>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 04 05 2017.]
49. http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 28 03 2017.]
50. https://www.mt.com/dam/LabDiv/guides-glen/ta-polymer/TA_Polymers_Selected_Apps_EN.pdf. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 30 5 2017.]
51. Microsoft+PowerPoint+-+Malzeme+Karakterizasyonu+-Bolum+9%20(1).pdf. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 20 01 2017.]
52. Tütem, E. *Enstrümental Analizde Seçme Konular*. İstanbul : İstanbul Üniversitesi, 2010-2011.
53. <http://www.antteknik.com/tr/urunler/?p=egapy-3030d-pyrolyzer-piroliz-sistemi> . [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 30 05 2017.]
54. *Age Determination of Ballpoint Pen Inks by Thermal Desorption and Gas Chromatography- Mass Spectrometry*. Bügler JH, Buchner H, Dallmayer A. . : J Forensic Sci., 2008, Cilt 53(4):982-8.
55. *Inhomogeneity and aging of ballpoint pen inks inside of pen cartridges*. Andrasko J., Kunicki M. . : Journal of Forensic Science, 2005, Cilt 50 (3): s.542-547.
56. http://www.istragrafika.hr/preuzimanja/files/Important-Parameters-for-Paper-and-Paperboard_Technical_Notes.pdf . [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 10 04 2017.]

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Özlem ŞİMŞEK

Doğum tarihi: 03.11.1990

Adres: İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, 343098, Cerrahpaşa, İstanbul-Türkiye

e-posta: ozsimsek53@gmail.com, ozlem.cakmak@ogr.iu.edu.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans

Anadolu Üniversitesi, İktisat, 2009-

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü 2008-2012

İŞ DENEYİMLERİ

Üsküdar Üniversitesi, Araştırma Görevlisi, Eylül 2017-

MEB, Ücretli Öğretmenlik, Kasım 2015-Ocak 2016

MEB, Ücretli Öğretmenlik, Nisan 2013-Haziran 2013

KT1 Kimya, Laboratuvar Görevlisi, Ekim 2012-Nisan 2013

Adli Tıp Kurumu, Stajyer Kimyager, Temmuz 2011-Eylül 2011

International Paint, Part Time Office Member, Haziran 2010-Mart 2011

Özel Ders Öğretmeni, Ekim 2009-Haziran 2010

ÖDÜLLER

Poster Sunum 3.lüğü/ Mayıs 2016 13.Uluslararası Anadolu Adli Bilimler Kongresi

İngilizce Eğitim Bursu/ 2009 Türk Amerikan Üniversiteliler Derneği-Türk Eğitim Vakfı (TEV)

TEV Bursiyeri/ Eylül 2008-2010 Türk Eğitim Vakfı

Ücretsiz Eğitim Bursu/ 2006-2008 Final Dergisi Dershaneleri

Bilgi Yarışması İlçe 1.Liği/Mayıs 2006 Ümraniye Belediyesi

Resim Yarışması 3.Lüğü/ Ekim 2001 Sarıgazi Beldesi/Ümraniye Belediyesi

KATILDIĞI EĞİTİM VE SERTİFİKA PROGRAMLARI

SPSS ile İstatiksel Veri Analizi, Üsküdar Üniversitesi, Ekim 2017

C Sınıfı İş Sağlığı ve Güvenliği, ÇSGB, Aralık 2015-

ISO 14001:2004 ENVIRONMENT MANAGEMENT SYSTEM INTERNAL AUDITOR,
TSC YÖNETİM SİSTEMLERİ AKADEMİSİ

Aralık 2012 –

Lisans 2012/12597

ISO 9001:2008 QUALITY MANAGEMENT SYSTEM INTERNAL AUDITOR, TSC
YÖNETİM SİSTEMLERİ AKADEMİSİ

Aralık 2012 –

Lisans 2012/12542

**OHSAS 18001:2007 OCCUPATIONAL HEALTH&SAFETY MANAGEMENT
SYSTEM INTERNAL AUDITOR**, TSC YÖNETİM SİSTEMLERİ AKADEMİSİ

Aralık 2012 –

Lisans 2012/12653

BİLGİSAYAR İŞLETMENİ, ÖZEL İRDE BİLGİSAYAR KURSLARI

Mayıs 2002 –

Lisans Bİ/01/114

BİLGİSAYAR İŞLETMENİ, İSMEK

Ekim 2009 – Şub 2010

Lisans 97012320090008208727

Teknik Beceriler

- Microsoft Ofis Programları (Word, Excel, Power Point vb.)
- Analitik Teknikler
Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometrisi (GC-MS,TD-GC/MS)
- Arduino (Yazılım Geliştirme)

ESERLER

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Basılan Bildiriler

Ozlem Simsek, Dilek Islek, Kadir Dastan, Salih Cengiz, **Determination of Pen Ink Resins by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry**, International Association of Forensic Sciences (IAFS) 21-25 August 2017, Toronto, Ontario, Canada

Ozlem Simsek, Dilek Salkım Islek, Salih Cengiz, **Determination of Ballpoint Pen Ink Resins by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry- Relevance with Age**, 13. Uluslararası Anadolu Adli Bilimler Kongresi, 5-7 Mayıs 2016, Aydın

Dilek Salkım ISLEK, Esra İSAT, **Ozlem SIMSEK**, Salih CENGİZ, **Determining Malpractice by Ink Aging Method (Case)**, 13. Uluslararası Anadolu Adli Bilimler Kongresi, 5-7 Mayıs 2016, Aydın

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Sözlü Sunumlar

Özlem Şimşek, Dilek İşlek, Salih Cengiz, **Tükenmez Kalem Mürekkep Reçinelerinin Polimerleşmesinin TD-GC/MS ile Tespiti ve Bu Tespitin Yaşla İlgisi**, 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, 16-18 Mayıs 2017, İstanbul, Türkiye

Özlem Şimşek, Dilek İşlek, Salih Cengiz, **Tükenmez Kalem Mürekkep Reçinelerinin TD-GC/MS ile Tayini ve Bu Tespitin Yaşla İlgisi**, 14. Adli Bilimler Kongresi 11-14 Mayıs 2017, İzmir, Türkiye

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Poster

Yalçın AÇIKYOL, **Özlem ŞİMŞEK**, Dilek İŞLEK, Esra İŞAT, Salih CENGİZ, **Jel Mürekkepli Kalemelerin Yapısı ve Belgeye Yazım Zamanı İle İlişkisi**, 14. Adli Bilimler Kongresi 11-14 Mayıs 2017, İzmir, Türkiye