

ÖZET

MİKROBİYAL ÜREMeye KARŞI DAYANIKLI BOYA FORMÜLASYONU VE BUNUN HAZIRLANMASI İÇİN YÖNTEM

5

Mevcut buluş ile su bazlı boya formülasyonlarında kullanılmak üzere bir bağlayıcı, bu bağlayıcıyı içeren bir su bazlı boya formülasyonu, ve bunları üretmeye yönelik yöntem önerilmektedir. Söz konusu yöntem, sulu ortamda bir QAS ve bir ya da daha fazla monomeri içeren bir tepkime karışımında gerçekleştirilen bir emülsiyon polimerizasyonu

10

adımını içermektedir.

İSTEMLER

1. Su bazlı boya formülasyonlarında kullanılmak üzere bir bağlayıcı olup, kovalent bağlı halde QAS içermesidir.
5
2. İstem 1'e göre olan bağlayıcıyı içeren bir su bazlı boya formülasyonu.
3. İstem 2'e göre formülasyon olup, toplam formülasyon kütlesi esasına göre 100 ppm ya da daha yüksek miktarda QAS içermesidir.
10
4. İstem 2'e göre formülasyon olup, toplam formülasyon kütlesi esasına göre 500 ppm ya da daha yüksek miktarda QAS içermesidir.
5. İstem 2 ila 4'ten herhangi birine göre formülasyon olup, stirenik ve/veya akrilik QAS bileşiklerinden seçilmiş bir QAS içermesidir.
15
6. İstem 5'e göre formülasyon olup, stirenik QAS bileşikleri arasından seçilmiş bir QAS içermesidir.
- 20 7. Su bazlı boya formülasyonlarında kullanılmak üzere QAS ile kovalent bağlı bağlayıcı üretmeye yönelik yöntem olup, sulu ortamda bir QAS ve bir ya da daha fazla monomeri içeren bir tepkime karışımında gerçekleştirilen bir emülsiyon polimerizasyonu adımını içermesidir.
- 25 8. İstem 7'ye göre yöntem olup tepkime karışımının, vinilbenzilklorür ve dimetilkokoamonyum klorürün tepkimesinden elde edilen QAS ile birlikte monomer olarak MMA ve PFAEA içerecek şekilde hazırlanmasıdır.
- 30 9. İstem 7 ya da 8'den herhangi birine göre yöntem olup, tepkime karışımının hazırlanmasında öncelikle QAS ve başlatıcı içeren sulu karışım hazırlanarak degaze edilmesini, ardından monomerin bu sulu karışıma yarı kesikli olarak ilave edilmesini,

ortaya çıkan tepkime karışımının ısıtılıp karıştırılması suretiyle emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesini içermesidir.

5 **10.** Su bazlı boya formülasyonu hazırlanması için bir yöntem olup, bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS ilavesi adımı içermesidir.

10 **11.** İstem 10'a göre yöntem olup, bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS eldesine yönelik olarak, söz konusu ilave adımının öncesinde QAS içeren ortamda emülsiyon polimerizasyonu ile, QAS ile kovalent bağlı olan bağlayıcının üretilmesini içermesidir.

12. İstem 10 ya da 11'den herhangi birine göre yöntem olup, bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS ilavesinin, formülasyonun toplam kütlesi üzerinden 100 ppm ya da daha yüksek miktarda QAS içerecek şekilde gerçekleştirilmesidir.

15 **13.** İstem 10 ila 12'dan herhangi birine göre herhangi birine göre yöntem olup, bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS ilavesinin, formülasyonun toplam kütlesi üzerinden 500 ppm ya da daha yüksek miktarda QAS içerecek şekilde gerçekleştirilmesidir.

20 **14.** İstem 10 ila 13'dan herhangi birine göre yöntem olup, QAS'ın stirenik ve/veya akrilik QAS bileşikleri arasından seçilmesi içermesidir.

15. İstem 14'e göre yöntem olup, QAS'ın stirenik QAS bileşikleri arasından seçilmesini içermesidir.

TARİFNAME

5 MİKROBİYAL ÜREMeye KARŞI DAYANIKLI BOYA FORMÜLASYONU VE BUNUN HAZIRLANMASI İÇİN YÖNTEM

Buluşun İlgili Olduğu Teknik Alan

10 Mevcut buluş, boya formülasyonları ve bunların üretim yöntemleri ile ilgilidir. Mevcut buluş özellikle, zehirli olmayan ve buna rağmen mikrobiyal üremeye karşı dayanıklı boya formülasyonları ve bunların hazırlanması için bir yöntem ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu

15

Donanımların hijyenik olmayan ortamlarda kullanıldığı teknik alanlarda, mikroorganizma üremesi ve barınması sorunu bu donanımların performans ve güvenliğini azaltmaktadır. Bu sorun, boya ve polimer teknolojileri açısından da önem taşımaktadır. Sulu ortamlara maruz kalan yüzeylerde mikroorganizma üreme ve barınmasını önlemeye yönelik polimerlerin aynı zamanda çevre ve sağlığa zararlı özellik taşıması da gerekmektedir. Polimer filmlerinde bakteri vb. canlı üremesi kirlenmeye yol açmaktadır. Biyolojik üremeyi ve barınmayı önlemek için biyositler gibi çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır.

25

Biyositler, boya endüstrisinde ürünlerin raf ömrünü arttırmak için de, kap içi (in-can) prezervatif olarak kullanılmaktadır. Biyositlerin çoğu, reaktif küçük moleküller olup, deride hassasiyete neden oldukları bilinmektedir. Avrupa Kimyasallar Ajansına (ECHA) göre 2020 yılından itibaren boyalarda yer alan biyositlerin 15 ppm'den daha yüksek derişime ulaşması halinde cildi tahriş edeceğine dair etiketleme zorunluluğu getirilmesi, hatta boyalarda biyosit kullanımının tamamen yasaklanması beklenmektedir. Bu kadar düşük miktarda biyosit içeriği, raf ömrünü yeterince uzatmaya yetmeyecektir. İlave bir sorun ise, küçük moleküllü alternatif antimikrobiyal maddeler kullanılacak olursa, bunların filmi terkederken deformasyona neden olmalarıdır.

30

Biyositlerin bir polimeri (örneğin polimer filmi) terk etmesi halinde çevre ve sağlık açısından sakıncalar doğmaktadır. Örneğin Danimarka Çevre Koruma Ajansının "su bazlı boyaların muhafazasında kullanılan biyositlerin azaltılmasına" yönelik olan, 978-87-93710-16-0 ISBN numaralı Mayıs 2018 tarihli ve 2014 numaralı Çevre Projesi ile ilişkili raporunda bu soruna değinilmiştir.

Boyalarda bu türden biyositlerin kullanımından kaçınmanın bir yolu doğal biyositlerin kullanılmasıdır, ancak bu durumda boya formülasyonunun çok sayıda ilave katkı maddesini içermesi gerekmektedir. Bunun getirdiği kimyasal uyumsuzluklar, formülasyonların hazırlanmasını hayli güçleştirmektedir.

Organik çözücülerin ikamesine yönelik eğilim nedeniyle, su bazlı sistemlerde sıklıkla bağlayıcı olarak kullanılan lateks ve bu sistemlerin oluşturulması için uygulanan emülsiyon polimerizasyonu, araştırmacıların ilgisini gitgide daha fazla çekmektedir.

Lateks kavramı su bazlı bağlayıcılara karşılık gelmekte olup, emülsiyon polimerlerini, polimer dispersiyonlarını ve polimer kolloidlerini kapsamaktadır. Yapay lateks, içerisinde mikroskopik polimer parçacıkları olan, tipik olarak su bazlı bir dispersiyon halinde bulunur ve monomer emülsiyonlarının polimerizasyonu ile üretilmektedir. Latekslerin düşük viskozitesi, emülsiyon polimerizasyonu sırasında yüksek bir ısı aktarım hızını temin etmek ve kaplanacak nesnelere yüzeyinde iyi bir akış sağlamak açısından avantaj sağlamaktadır. Lateks içeriğinde yer alan su buharlaştığında bir polimer filmi oluşur.

Sulu ortamda emülsiyon polimerizasyonunda monomer, başlatıcı ve sürfaktanlar kullanılır. Sürfaktanlar suda dağılmış halde monomerler olup genelde bir arada kullanılan anyonik, kationik ve noniyonik bileşikler olarak sınıflandırılırlar. Lateks çeşitli organik besin maddelerini içerdiği için mikrobik bozunmaya meyillidir, bunu önlemek için latekslerde de biyositlere yer verilmektedir. Bağlayıcıda yer alan biyosit, bunun kullanıldığı boya formülasyonlarının da içeriğine girmiş olur.

İlgili teknik alanda karşılaşılan başka birtakım zorluklar da vardır: emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan birbirinden farklı teknikler maliyet, polimerizasyon sürecinin

kontrolü ve ortaya çıkan emülsiyonun kararlılığı açılarından çeşitli avantaj ve dezavantajlar taşırlar. Polimer bileşiminin ve tepkimelerinin kontrolü için monomer besleme sistemleri kullanılabilir. Bazı tekniklerde lateks partiküllerinin türdeşliğini sağlamak zordur, oysa önemlidir.

5

Buluşun Amaçları

Buluşun temel amacı, tekniğin bilinen durumunda sözü edilen sorunlara çözüm sunulmasıdır.

10

Buluşun diğer bir amacı:

- zararlı antimikrobiyal maddeler içermeksizin uzun bir raf ömrüne sahip olması,
- yapacağı polimer filminin suyla temas ettiğinde şişmemesi,
- içeriğindeki kirlenme önleyici ajanın, sulu ortamda bırakıldığında suya karışmaması, böylelikle toksik etki yaratmaması, ya da polimer filmini terk ederek özelliklerinin bozulmasına neden olmaması,
- yapacağı polimer filmine temas edildiği durumda deri hassasiyeti yaratmaması, ve
- yapacağı polimer filminin yapışma performansının uzun süre dayanıklı olması

15

20 özellikleri arasından bir ya da daha fazlasına sahip bir boya formülasyonunun, ve bunu mümkün kılan bir yöntemin sunulmasıdır.

Buluşun Kısa Açıklaması

25 Mevcut buluşta, emülsiyon polimerizasyonu teknikleri kullanılarak boya sanayisinde kullanılan monomerlerle kopolimerler hazırlanmış, bunlar biyosit monomerleri olan dördüncül amonyum bileşikler (Kısaltması: QAS; *İng.*: quaternary ammonium salts) ile birlikte kullanıma alınmıştır. QAS aynı zamanda, emülsiyon polimerizasyonunda polimer yapısına dahil edilebilen bir yüzey aktif madde (sürfaktan) olarak işlev sergilemiştir.

30 Sürfaktanın, polimer lateks üzerinden örneklenen bağlayıcıya tutunup sabitlendiği gözlenmiştir. Elde edilen polimerlerin antimikrobiyal davranışı izlenerek, örneğin *E. Coli* üzerinde hayli etkili olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla mevcut buluşla, bu amaca yönelik bir

emülsiyon polimerizasyonu yöntemi, burada kullanım için uygun görülen reaktif sürfaktanlar ve böylelikle elde edilen boya formülasyonları önerilmektedir. Mevcut buluş, tekniğin bilinen durumunda sözü edilen sorunlara çözüm getirmiştir. Mevcut buluş ile elde edilen boya formülasyonu şu avantajlı özellikleri bir arada taşımaktadır: zararlı antimikrobiyal maddeler içermeksizin uzun bir raf ömrüne sahiptir; yapacağı polimer filmi, suyla temas ettiğinde şişmez; içeriğindeki kirlenme önleyici ajan, sulu ortamda bırakıldığında suya karışmaz, böylelikle toksik etki yaratmaz, ya da polimer filmi terk ederek özelliklerinin bozulmasına neden olmaz; yapacağı polimer filmine temas edildiği durumda deri hassasiyeti yaratmaz; yapacağı polimer filminin yapışma performansı uzun süre korunur. Mevcut buluş ile ilaveten, böyle bir boya formülasyonunu elde etmeyi mümkün kılan bir yöntem önerilmiştir.

Şekillerin Kısa Açıklaması

15 Mevcut buluş, aşağıda kısa açıklamaları ekli şekillerde daha iyi anlaşılması amacıyla örneklenmiş olup, söz konusu örnekler sadece mevcut buluşun uygulama şekillerini betimler niteliktedir, diğer uygulama şekillerini ve teknik problemin çözümünü sağlayan genel işlevleri sınırlayıcı nitelikte değildir.

20 Şekil 1, Örnek 1'de QAS'ın elde edildiği tepkime şemasıdır.

Şekil 2, Örnek 1'de elde edilen QAS'ın FTIR çıktısıdır.

Şekil 3, Örnek 2.1'deki tepkime girdilerinin örnek bir gösterimidir.

25

Şekil 4, Örnek 2.2'deki tepkime girdilerinin örnek bir gösterimidir.

Şekil 5, Örnek 2.5'teki tepkime girdilerinin örnek bir gösterimidir.

30 Şekil 6, Örnek 2.6'daki tepkime girdilerinin örnek bir gösterimidir.

Şekil 7, Örnek 2.6'da elde edilen polimerin FTIR çıktısıdır.

Şekil 8, Örnek 2.6'daki QAS'ın H-NMR çıktısıdır.

Şekil 9, Örnek 2.6'da elde edilen polimerin H-NMR çıktısıdır.

5

Şekil 10, Örnek 2.10'da açıklanan ilk antimikrobiyal etkinlik deney sonuçlarını gösteren bir grafikdir.

Şekil 11, Örnek 2.10'da açıklanan ikinci antimikrobiyal etkinlik deney sonuçlarını gösteren bir grafikdir.

10

Buluşun Ayrıntılı Açıklaması

Yukarıda kısa açıklamaları verilen şekillerden hareketle mevcut buluş aşağıda ayrıntıları ile açıklanmıştır.

15

Mevcut buluş ile, bir su bazlı boya formülasyonu sunulmaktadır. Buluş konusu boya formülasyonu bağlayıcı ile kovalent bağlı halde dördüncül amonyum bileşikleri (Kısaltması: QAS; İng.: quaternary ammonium salts) QAS içermektedir. Bağlayıcı lateks, özellikle de su bazlı yapay lateks olabilir. QAS bağlayıcıya, özellikle de latekse bağlanarak polimer matrisine ekli halde kalmaktadır. Böylelikle polimer filmlerine temas halinde deride tahrişe neden olmamakta, veya suda bekletme halinde polimer filmini terk etmemektedir.

20

Bu bağlamda mevcut buluş ilaveten, su bazlı boya formülasyonlarında kullanılmak üzere bir bağlayıcıyı önermektedir. Söz konusu bağlayıcı kovalent bağlı halde QAS içermektedir.

25

Yukarıdakilerle ilişkili olarak mevcut buluş ile ilaveten, su bazlı boya formülasyonu hazırlanması için bir yöntem önerilmektedir. Söz konusu yöntem, bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS ilavesine yönelik bir adım içerir. Böylece elde edilecek boya formülasyonu, böyle bir bağlayıcıyı içerecektir. Bu yöntemin bir versiyonu, bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS eldesine yönelik olarak, yukarıda sözü edilen "bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS" ilavesine yönelik adımın öncesinde, QAS içeren ortamda emülsiyon polimerizasyonu

30

ile, QAS ile kovalent bağlı olan bir bağlayıcının üretilmesini içerebilir. Buluş konusu yöntemin kolayca sonuç veren bir versiyonu, aşağıdaki Örnek 2.6 ile örneklenmiştir.

Dolayısıyla mevcut buluş ilaveten, su bazlı boya formülasyonlarında kullanılmak üzere QAS ile kovalent bağlı bağlayıcı üretmeye yönelik bir yöntemi önermektedir. Yöntem, sulu ortamda bir QAS ve bir ya da daha fazla monomeri içeren bir tepkime karışımında gerçekleştirilen bir emülsiyon polimerizasyonu adımını içermektedir. Bu yöntemin bir versiyonunda, tepkime karışımı, vinilbenzilklorür ve dimetilkokoamonyum klorürün tepkimesinden elde edilen QAS ile birlikte monomer olarak stiren, MMA ve PFAEA gibi, vinilik / akrilik fonksiyon içerecek şekilde hazırlanabilir. Bu yöntem, alternatif ya da ilave bir versiyonunda:

- tepkime karışımının hazırlanmasında öncelikle QAS ve başlatıcı içeren sulu karışım hazırlanarak degaze edilmesi,
 - ardından monomerin bu sulu karışımaya yarı kesikli olarak ilave edilmesi, ve
 - ortaya çıkan tepkime karışımının ısıtılıp karıştırılması suretiyle emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesi
- adımlarını içerebilir.

Mevcut buluş sayesinde hem akrilik hem de stirenik latekslerin üretiminde antimikrobiyal bir reaktif sürfaktan yer aldığı için, kendiliğinden antimikrobiyal özellik sergileyen bir bağlayıcı ortaya çıkmaktadır. Bağlayıcının boyada ana bileşen sayılması dolayısıyla, hem mikrobiyal kirlenme önlenmekte, hem de formülasyon basit tutulabilmektedir.

Buluşun tercih edilen bir yapılandırmasında formülasyon, toplam formülasyon kütlesi esasına göre 100 ppm ya da daha yüksek miktarda QAS içerebilir. Bu QAS derişimi/miktarı sayesinde, ambalaj kapağı açılmadan (in-can koruma) geçen süre olarak tanımlanabilecek raf ömrü, ticari açıdan kabul edilebilir seviyede tutulabilmektedir. Dolayısıyla, yukarıda sözü edilen yöntem versiyonlarından herhangi birinde, bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS ilavesi, formülasyonun toplam kütlesi üzerinden 100 ppm ya da daha yüksek miktarda, QAS içereceği şekilde gerçekleştirilebilir.

Buluşun daha tercih edilen bir yapılandırmasında formülasyon, toplam formülasyon kütlesi esasına göre 500 ppm ya da daha yüksek miktarda QAS içerebilir. Bu QAS derişimi/miktarı, böyle bir boya formülasyonunun oluşturacağı filmin sulu ortamda neredeyse tam bakteri inhibisyonu sağlamak için yeterli bir asgari inhibisyon derişimini sağlamaktadır. Dolayısıyla, yukarıda sözü edilen yöntem versiyonlarından herhangi birinde, bağlayıcı ile kovalent bağlı halde QAS ilavesi, formülasyonun toplam kütlesi üzerinden 500 ppm ya da daha yüksek miktarda, QAS içereceği şekilde gerçekleştirilebilir.

Formülasyon, stirenik ve/veya akrilik QAS bileşiklerinden seçilmiş ya da bu ölçüte uygun şekilde sentezlenmiş bir QAS içerebilir. Söz konusu QAS, stirenik QAS bileşikleri arasından seçilmiş ya da bu ölçüte uygun şekilde sentezlenmiş bir QAS olabilir. Mevcut buluşa konu olan formülasyonlarda, stirenik QAS'ların emülgatör olarak daha yüksek başarımla sergilediği görülmüştür. Dolayısıyla yukarıda sözü edilen yöntem versiyonlarından herhangi birinde kullanılan QAS, stirenik ve/veya akrilik QAS bileşikleri arasından seçilmiş, özellikle de stirenik QAS bileşikleri arasından seçilmiş olabilir.

Aşağıdaki bilgi ve örnekler, mevcut buluşun daha iyi anlaşılması için sunulmuştur.

Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunun en yaygın hali, içerisinde monomer damlacıkları (yağ) sürfaktanlar marifetiyle emülsifiye edilmiş olan bir sulu ortamda, diğer bir deyişle sürekli su fazındaki yağ (*İng.*: oil-in-water) ortamında yapılmaktadır. Sürfaktan katılmamış olursa bu tepkime bir emülsiyon değil, süspansiyon polimerizasyonu olarak bilinir. Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları arasında şunlar sayılabilir:

- sürekli su fazı, ortamdan giderilmesi gereken ısıyı çok hızlı iletir ve böylelikle çok sayıda kimyasal tepkime yüksek hızda gerçekleştirilebilir,
- polimer molekülleri partiküller içerisinde yer aldıkları için ortamın viskozitesi suyunkine çok yakındır ve molekül ağırlığından bağımsızdır,
- ürün doğrudan kullanıma alınabilir ve ilaveten işlenmesi genellikle gerekmez.

30

Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle bir serbest radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılır. Kesikli işletimle uygulanabilir, ancak polimer omurga zincirinde monomerlerin iyi

dağılımını temin etmek için sıklıkla girdilerden birinin küçük miktarlarla beslendiği yarı kesikli işletim uygulanır. Kabul gören teoriye göre burada aşağıdaki olgular söz konusudur:

- sürfaktanlar monomeri sürekli su fazında emülsifiye ederler,
- aşırı miktardaki sürfaktan, su içerisinde miseller oluşturur,
- 5 - monomer, suda yol alarak misel içerisine küçük miktarlarla nüfuz eder,
- burada miseller, az sayıdaki daha büyük damlalar halinde bulunan monomerlere kıyasla toplamda daha fazla yüzey alanına sahiptir; dolayısıyla suda çözünen ve su fazına katılmış olan bir başlatıcı, monomer ile esas itibariyle misel içerisinde tepkimeye girer,
- 10 - misel içerisindeki monomer hızla polimerleşir ve büyüme zinciri sonlanır, böylelikle bir partikül oluşur,
- büyüyen misel/partikül içerisine yine monomer nüfuz eder ve başlatıcılar ile tepkimeye girer,
- partiküller büyürken girdi (tepken) derişimlerini korumak için ortama sürekli ve yavaş yavaş monomer damlacıkları ve başlatıcı ilave edilir,
- 15 - monomer damlacıkları tamamen tükendiğinde, ortamdaki olası kalıntı monomerlerin harcanması için tipik olarak, kısa bir süre daha başlatıcı ilavesi yapılır,
- polimer partiküllerinin sudaki emülsiyonu halinde ürün elde edilir.

20 Sürfaktanlar

Emülsiyon polimerizasyonunda sürfaktanlar, partikül büyüklüğünün kontrolü ve yüksek katı içeriğine sahip latekslerin kararlılığının temini olmak üzere iki ana amaca yönelik olarak kullanılır. Sürfaktanlar genellikle, su fazı ile dinamik denge halinde, partikül yüzeyine fiziksel olarak adsorbe olurlar. Polimerizasyon esnasında aktarılmış olabilecek küçük bir kısmı ihmal edilirse sürfaktanlar, polimer partikülleri ile kovalent bağ yapmazlar. Lateks yüksek hızlar altında kaplanırsa, ya da dondurulup tekrar eritilirse, sürfaktanlar yüksek kesme kuvvetleri altında desorbe olurlar ve bu durum kararlılık kaybına neden olabilir.

Boyalarda, tekstil işlemede, kağıt kaplamalarında ve yapıştırıcılarda olduğu gibi latekslerden film oluşturulduğunda, koalesans kısmen önlenerek ertelenebilir. Bu durumda derişik su fazında kalmış olan sürfaktanın bir kısmı film yüzeyine doğru kusulsa da, önemli bir kısmı film içerisinde gömülü hidrofilik bölgelerde kalır. Film arayüzünde (film kaplanmış

substrat ile filmin arasında) yer alan sürfaktan katmanı ve filmi teşvik eden söz konusu hidrofilik bölgeler, filmin yüzey parlaklığı gibi özelliklerini etkilerler. Hidrofilik bölgeler, filmin yüksek nem koşullarına maruz kaldığı hallerde suyun polimer filmine geri dönmesinden sorumludur; ilaveten bu hidrofilik bölgeler nedeniyle film geçirgenliği artar ve korozyon koruması gibi özelliklerde kayba neden olur. Ayrıca sürfaktan, film arayüzüne göçmek suretiyle yüzeye tutunmada kayıplara neden olur.

Reaktif sürfaktanlar (surfmer'ler)

Konvansiyonel sürfaktanların dezavantajlarının üstesinden gelmek amacıyla öne sürülen çözümlerden biri, polimerizasyon ve film oluşumunun ardından sürfaktanların ortadan kaldırılmasıdır; bu amaçla örneğin ışığa dayanıksız sürfaktanlar kullanılabilir. 10

Mevcut buluşa göre getirilen çözüm ise sürfaktanın polimerizasyon esnasında partikül yüzeylerine kalıcı olarak tutturulmasıdır. Böylelikle sürfaktanların sonradan desorpsiyonla ayrılma olasılığı esas itibarıyla ortadan kaldırılmıştır. Bu şekilde tutturulmuş sürfaktanlar üretimsirasında koalesansın zorlaşmasına yol açabilse bile, kafesler (polimer kafesleri, *İng.:* lattice) film oluşturucu kafes olarak işlev gösterdiğinde, sürfaktanların yüzeylere ya da film içerisindeki hidrofilik bölgelere göçmesi azaltılmış ya da tamamen baskılanmış olmaktadır. Reaktif sürfaktanlar aynı zamanda köpük hacimlerini de azaltıcı etki gösterebilmektedirler. 15

20

Dördüncül amonyum tuzları (QAS)

Emülsifiyan davranış açısından değerlendirildiğinde QAS'lar, genelde 8 ila 25 karbon atomu ile donatılmış olan bir azot atomu içeren yüzey aktif kimyasal maddelerdir. Özellikle bir hidrofobik hidrokarbon ya da florokarbon kuyruğu mevcut olan QAS'lar, katyonik hidrofilik kısımları dolayısıyla emülsiyon polimerizasyonunda kullanıma uygundur. Hidrofilik ya da hidrofobik kısımlarında polimerleşebilen bir işlevsel kısma sahip olan QAS'lar ayrıca surfmer olarak kullanıma da uygundur. 25

Antimikrobiyal etkinlik açısından değerlendirildiğinde ise QAS'lar, özellikle de alkali pH aralıklarında bakterilere karşı gayet etkilidirler. Pozitif yüklü olup, bakteri hücrelerinin cidarında negatif yüklü olan kısımlara bağlanırlar. Bu elektrostatik bağlar, hücre cidarında gerilime neden olarak bakterileri öldürür. Ayrıca QAS'lar, hücre cidarının geçirgenliğini 30

azaltarak, bakterilerin ihtiyaç duyduğu bileşiklerin aktarımını sekteye uğratmak suretiyle üremeye engel olurlar. QAS'ların bakteri öldürme faaliyeti aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- bakteri hücrenin yüzeyine adsorpsiyon,
- hücrenin dış katmanlarından nüfuz,
- 5 - sitoplazmik membrana bağlanma,
- sitoplazmik membranın büyük ölçüde hasar görmesi,
- K⁺ ve büyük molekül ağırlıklı malzemeler gibi hücre bileşenlerinin salınması,
- hücre içeriğinde koagülasyon ve enzim aktivitesinin inhibisyonuna bağlı olarak hücre inaktivasyonu,
- 10 - eğer QAS yüksek derişimlerde ise, nükleik aside bağlanma.

ÖRNEK ÇALIŞMALAR

Buluş konusu kavramın işlerliğini değerlendirmek ve örneklendirmek amacıyla, aşağıdaki örnek deneysel çalışmalar yapılmıştır. Örnek çalışmalarla da kanıtlandığı üzere mevcut buluş kapsamında, emülsiyon polimerizasyonu sırasında QAS'ın bağlayıcıya kovalent bağlanması sonucu elde edilen polimer ve bunun üretim yöntemi ile aşağıdaki avantajlı sonuçlara ulaşılmıştır:

- polimer hidrofobdur, suyla temas ettiğinde şişmemektedir;
- içeriğindeki antimikrobiyal QAS, sulu ortamda bırakıldığında suya karışarak toksik etki yaratmamakta, ya da polimer filmi terk ederek özelliklerinin bozulmasına neden olmayacaktır,
- 20 - sürfaktanın örneğin deri hassasiyeti yaratabilecek şekilde insan vücuduna temasla bulaşması mümkün değildir,
- polimer filmde hidrofilik bölgeler oluşmamakta, dolayısıyla su çekmemektedir,
- 25 - sürfaktan, film arayüzüne sızmamakta, böylelikle polimer filminin yapışma performansı zamana karşı korunmaktadır.

Aşağıdaki örnek çalışmalar da göstermektedir ki, Örnek 6'da başarıya ulaşılmıştır. Burada kullanılan QAS laboratuarda sentezlenmiş olup, alternatif QAS'lar yine sentezlenebilir ya da piyasadan temin edilerek buluş konusu yöntemin uygulanmasında kullanılabilir. Buluşu buradan öğrenen bir uzman kişi tarafından QAS ve monomerler arasında kovalent bağ kurulduğu bir emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için, farklı QAS'lar, farklı

başlatıcılar ve farklı monomerler de kullanılabilir, bunların derişim ve miktarları ihtiyaca göre tasarlanabileceği bellidir. Buraya kadarki az sayıdaki deneme ile başarıya ulaşılmış olması, belirlenecek alternatif malzemelerin herhangi bir listesi ile başlanacak ön denemelerin, çok sayıda deney ve büyük bir meşakkat getirmeksizin, mevcut buluş 5 kapsamında kalacak uygun tasarım alternatiflerine erişmeye açık olduğu hususunda güvence vermektedir.

Örnek 1: QAS eldesi (dördüncülleştirme, *İng.*: quaternization)

QAS sentezi için örnek kimyasal malzemeler olarak vinilbenzilklorür ve 10 dimetilkokoamonyum klorür, ilave bir işleme tabi tutulmalarına gerek kalmaksızın kullanılabilir. Çözücü olarak su (örn. distile su) ve bir katalizör, örneğin Na₂CO₃ kullanılabilir. Bütün bu malzemeleri içeren bir karışım hazırlanarak, örneğin karıştırma altında, optik karakter opakktan transparana dönünceye kadar tepkimeye tabi tutulmuştur. Tepkimenin gerçekleşmesi ya da hızlanması için karışımın örneğin 50°C civarında bir 15 sıcaklığa ısıtılması uygun olabilir. Tepkimenin örnek bir şeması Şekil 1'de sunulmuştur.

Optik karakterin opakktan transparana dönmesi, tepkimenin tamamlandığının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Örnek 1'de elde edilen QAS'ın FTIR çıktısı Şekil 2 ile sunulmuştur. 1200 cm⁻¹ ve 1050 cm⁻¹ arasında yer alan pikler dimetilkokoamonyum klorürün N-C 20 bağlarına, 3000 cm⁻¹'in hemen üzerindeki küçük pik C-H bağına ve 1650 cm⁻¹'deki pik vinil benzil klorürün C=C bağına aittir. 3395 cm⁻¹'deki yayvan pik, dördüncül (quaternary) kısmın oluşumuna işaret eden N⁺ Cl⁻ titreşimine aittir.

Örnek 2: polimerizasyon tepkimeleri

25 Örnek polimerizasyon tepkimelerinde başlatıcı olarak 2,2'-Azobis(2-metilpropionamid) dihidroklorür; surfmer olarak Örnek 1'de elde edilen QAS kullanılmıştır. Örneklerde kullanılan QAS miktarları (dolayısıyla derişimleri) özellikle seçilmemiş olup, mevcut buluş kapsamındaki yöntemde bundan farklı, örneğin küçük derişimlerde de kullanılabilir.

30 Örnek 2.1:

Surfmer (QAS), akrilamid, başlatıcı ve su karıştırılmıştır ve tercihe bağlı olarak gaz giderimine tabi tutulmuştur. Tepkime koşullarında inert olması açısından gaz giderimi işleminde N₂ kullanılmıştır.

5 Tercihe bağlı olarak sifonlu ve dişli huni kullanılarak, bu karışımın üzerine damlatılmak suretiyle PFAEA (perfloroalkiletillakrilat, Clariant AC 600 ticari ismiyle Türkiye piyasasından elde edilmiştir) ilave edilmiştir. Elde edilen karışım ısıtılıp karıştırılarak, bir tepkime süresi boyunca tepkimeye sokulmuştur. Karıştırıcı, tepkime süresi ve sıcaklık tercihleri sırasıyla manyetik karıştırıcı, 24 saat ve 70°C olarak seçilmiştir. Girdilerin örnek bir şeması Şekil 3'te sunulmuş olup, bu örnek çalışmada kullanılmış olan malzemelerin miktarları QAS, PFAEA, 10 akrilamid, başlatıcı ve su için sırasıyla 0,9 g, 4 g, 1 g, 0,0108 g ve 30 mL olmuştur.

Deney sonucunda bir katı fazın oluşacağı şekilde bir faz ayrımı gözlenmiş olup, söz konusu katı faz muhtemelen PFAEA'nın polimeridir. Beklenen emülsiyon olan sıvının bir cam lamel üzerinde vakum fırınında kurutulmasıyla hazırlanan numuneler, temas açısı (su temas açısı) ölçümleri esnasında ıslanmışlardır. Gözlemler, emülsiyon polimerizasyonun başarısız 15 olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmiştir.

Örnek 2.2:

Surfmer ile birlikte, örneğin asetonda çözülüp kristallendirilmek suretiyle saflaştırılmış olan maleik anhidriti içeren bir sulu karışım hazırlanmış olup, Örnek 2.1'deki gibi degaze 20 edilmiştir. Bu karışımın üzerine yine Örnek 2.1'deki gibi PFAEA ilave edilmiştir, ardından da başlatıcı katılmıştır. Elde edilen karışım ısıtılıp karıştırılarak, bir tepkime süresi boyunca Örnek 2.1'deki gibi tepkimeye sokulmuştur. Girdilerin örnek bir şeması Şekil 4'te sunulmuş olup, bu örnek çalışmada kullanılmış olan malzemelerin miktarları QAS, PFAEA, maleik anhidrit, başlatıcı ve su için sırasıyla 0,45 g, 4 g, 1,38 g, 0,0102 g ve 25 mL olmuştur.

25 Deney sonucunda turuncu renkte bir katı fazın oluşacağı şekilde bir faz ayrımı gözlenmiş olup, söz konusu katı faz muhtemelen PFAEA'nın polimeridir. Bu durum, emülsiyon polimerizasyonun başarısız olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmiştir.

Örnek 2.3:

30 Tepkime ortamını PFAEA ile daha uyumlu kılmak hedefiyle, Örnek 2.2'deki girdilere ilave bir sürfaktan olarak 0,10 gram perfloroalkiletoksilat (PFAEtoksilat, Clariant firmasından temin edilmiştir) da içeren, su dahil diğer bileşenlerin miktarlarının yarıya düşürüldüğü bir

karışım hazırlanmış olup, Örnek 2.1'deki gibi degaze edilmiştir. Bu karışımın üzerine yine Örnek 2.2'deki gibi PFAEA ilave edilmiştir, ardından da başlatıcı katılmıştır. PFAEA ve başlatıcının da miktarları Örnek 2.2'dekinin yarısı kadardır. Elde edilen karışım ısıtılıp karıştırılarak, bir tepkime süresi boyunca Örnek 2.1'deki gibi tepkimeye sokulmuştur.

5

Deney sonucunda bir faz ayrımı gözlenmemiştir, ancak emülsiyon beklenen numune bir gece bekletildiğinde bir çökelti oluşmuştur. Sonuç olarak, tepkimenin başarısız olduğu kanısına ulaşılmıştır.

10 Örnek 2.4:

Örnek 2.3'teki deney, başarısız olma nedeninin karıştırma yetersizliği olup olmadığının saptanması amacıyla, bu kez bir deney tüpünde, yüksek devirlere ulaşabilen bir politron karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak karıştırıcı kafasında yüksek miktarda safsızlık birikmiş olup, bu karıştırıcının böyle bir tepkimede kullanıma uygun olmadığına karar verilmiştir.

15

Örnek 2.5:

Bu denemede, monomer olarak PFAEA yerine MMA devreye sokularak, Bradley ve Grieser'in makalesinde ('Emulsion Polymerization Synthesis of Cationic Polymer Latex in an Ultrasonic Field', Journal of Colloid and Interface Science 251, 78-84 (2002)) anılan madde miktarları kullanılmıştır. Ağırlıkça %90 su ve %10 monomer (MMA) içeren bir karışıma, 0,1 mol/L derişime gelecek şekilde sürfaktan eklenmesi planlanmıştır.

20

QAS, maleik anhidrit, başlatıcı ve suyu içeren karışım hazırlanıp degaze edilmiştir, bu işlem için yine N₂ kullanılmıştır. Karışım, Örnek 2.1'deki gibi tepkimeye sokulmuştur. Girdilerin örnek bir şeması Şekil 5'te sunulmuş olup, bu örnek çalışmada kullanılmış olan malzemelerin miktarları QAS, MMA, başlatıcı ve su için sırasıyla 2,1421 g, 5,5555 g, 0,033 g ve 50 mL olmuş, toplam tepkime karışımı hacmi 55,9296 mL tutmuştur.

25

30 Tepkime sonucunda faz ayrımı gözlenmemiş, ancak karışımın beklenenden yoğun olduğu dikkat çekmiştir. Ürünün çökeltilmesi denenmiş, ancak THF içerisinde çözülüp metanol ile karıştırılmasına rağmen çökelti oluşmamıştır. Buna karşılık, yeterince NaCl ilave edildikten

sonra bir katı faz ortaya çıkmıştır; bu durum, sürfaktanın tuz varlığında polimeri emülsifiye edemeyişine bağlanmıştır. Bir miktar sıvı numune alınıp cam lamel üzerinde kurutulduğunda, süreksiz, kırık bölgeler içeren camsı, şeffaf bir film oluşmuştur.

5 Örnek 2.6:

Örnek 2.5'teki diğer girdi miktarlarına sadık kalınmış, karışımın toplam miktarı su ile bütünlenmek üzere ağırlık %8 MMA ve ağırlık %2 PFAEA içereceği şekilde planlama yapılmıştır. Öncelikle QAS ve MMA içeren bir sulu karışım hazırlanmış ve Örnek 2.1'deki yolla PFAEA ilave edilmiştir, ardından da başlatıcı katılmıştır. Karışım Örnek 2.1'deki gibi degaze edilmiş, ardından ısıtılıp karıştırılarak, bir tepkime süresi boyunca Örnek 2.1'deki gibi tepkimeye sokulmuştur.

Girdilerin örnek bir şeması Şekil 6'da sunulmuş olup, bu örnek çalışmada kullanılmış olan malzemelerin miktarları QAS, MMA, PFAEA, başlatıcı ve su için sırasıyla 1,06749 g, 2,2222 g, 0,5555 g, 0,0141 g ve 25 mL olmuş, toplam tepkime karışımı hacmi 27,8718 mL tutmuştur.

Tepkime sonucunda faz ayrımı gerçekleşmemiştir. Ancak karakterizasyon aşamasında florlu kısım gözlenememiştir. Elde edilen ve bir lamel üzerinde kurutulduğunda film oluşturan polimerin FTIR çıktısı Şekil 7 ile sunulmuş olup, tepkimeye sokulan maddelerin PFAEA haricindeki bileşenleri görünür haldedir. 1726 cm^{-1} 'deki keskin pik karbonile aitken, 1238, 1191 ve 1144 cm^{-1} 'deki pikler ise metakrilatın C-O bağına aittir. 3400 cm^{-1} 'deki yayvan pik ve 3000 cm^{-1} 'nin hemen üzerindeki küçük pik, QAS'ın sırasıyla dördüncül (quaterner) ve aromatik C-H'larına aittir. Monomerlerin vinil bağlarına ait olmak üzere 1650 cm^{-1} 'de beklenen pik oluşmamıştır. Dolayısıyla QAS'ın polimere kimyasal olarak bağlandığı saptanmıştır. Tepkime verimi %98'dir. Bu örnek de göstermektedir ki, genel kapsamıyla buluş konusu ürünlerin, hammaddelerde dikkate alınacak bir israfa neden olmaksızın yüksek verimle üretilmesi mümkündür.

30 Örnek 2.6'daki QAS'ın ve elde edilen polimerin H-NMR çıktıları sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9 ile sunulmuştur. Şekil 8'de görülen spektrada vinilik protonlar 7 ila 6 ppm arasında, yaklaşık 6,7 ppm'de yer almaktadır. Oysa Örnek 2.6'da elde edilen polimerin Şekil 9'da görülen

spektrasında, 7 ila 6 ppm arasında vinilik protonlara ait olması beklenen herhangi bir pik gözlenmemektedir; bu sonuç da sürfaktanın polimere kimyasal olarak tutunmuş olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

- 5 Dolayısıyla mevcut buluş kapsamında yer alan bu örnek, buluş konusunun sanayiye uygulanabilirliğine somut bir örnek teşkil etmektedir.

Örnek 2.7:

Örnek 2.6'daki deney, MMA:PFAEA oranının ağırlıkça 7:3'e değiştirilmesi ve manyetik yerine mekanik karıştırıcı kullanımına dayalı değişiklikler haricinde, esas itibariyle değiştirilmeksizin tekrar edilmiştir. Dolayısıyla kullanılmış olan malzemelerin miktarları QAS, MMA, PFAEA, başlatıcı ve su için sırasıyla 1,06749 g, 1,94439 g, 0,83331 g, 0,0141 g ve 25 mL olmuş, toplam tepkime karışımı hacmi 27,8718 mL tutmuştur. Bütün girdiler birlikte reaktöre konup dakikada 670 devir ile karıştırılarak, 70°C'de 24 saat boyunca tepkimeye sokulmuştur. Karıştırıcı kafasının korozyona uğramasından kaynaklı safsızlıklar nedeniyle tepkime ortamı açık kahverengi renk almış, deney durdurulmuştur.

Örnek 2.8:

Örnek 2.7'deki madde miktarlarına sadık kalınmıştır. Ama öncesinde, emülsifikasyonun su içerisinde PFAEA, QAS ve florlu bir ilave sürfaktan (Clariant fluowet SBFL) ile gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek amacıyla, MMA içermeyen ortamda bir dizi deney yapılmıştır; Clariant fluowet SBFL süte benzer bir renk vermiştir ama bir çökelti oluşmuştur. Bunlara rağmen tepkime denenmiştir.

25 Bu doğrultuda, öncelikle QAS su ile karıştırılmış, ardından ilave florlu sürfaktan (0,4503 g) ile PFAEA eklenmiştir. İlave sürfaktanın katılması, tepkime ortamının süte benzer renk aldığı 2,1096 g'a kadar sürdürülmüştür. Ardından MMA ve başlatıcı eklenmiş, tepkime ortamı azot ile degaze edilerek kapatılmıştır. Tepkime ısıtma ve karıştırma altında başlatılmıştır. Isıtma ve karıştırmada sırasıyla 70°C sıcaklık ve dakikada 496 devir değerleri uygulanmıştır. Kullanılmış olan malzemelerin miktarları QAS, MMA, PFAEA, başlatıcı, su ve ilave sürfaktan için sırasıyla 1,06749 g, 1,94439 g, 0,83331 g, 0,0141 g, 25 mL ve 2,1096 g olmuştur.

24 saatin sonunda tepkime ortamının rengi hala süte benzer haldedir. Karıştırıcı durdurulduğunda çökeltme meydana gelmiştir. Çökelti karakterize edilmiş, "florlu reaktan" olduğu anlaşılmıştır.

5

Örnek 2.9: damla biçimi analizi

Mevcut buluş kapsamındaki Örnek 2.6'daki deney ile buluşun başarısının saptanmasının ardından, elde edilen akışkan haldeki polimerik ürünün bir cam lamel üzerinde kurutulması ile polimer filmleri elde edilmiştir. $71.0^{\circ} \pm 4.04^{\circ}$ aralığında bir ortalama temas açısı gözlenmiştir. Bu açı, poli(metilmetakrilat) ile elde edilen ve yaklaşık 73° olan temas açısına çok benzer bir değerdedir. Dolayısıyla buluş kapsamında elde edilen polimer hidrofobdur, suyla temas ettiğinde şişmemektedir. İlaveten buluş kapsamında üretilmesi mümkün kılınan ürün içeriğindeki antimikrobiyal QAS, sulu ortamda bırakıldığında suya karışarak toksik etki yaratmayacak, polimer filmini terk ederek özelliklerinin bozulmasına neden olmayacaktır.

15

Filmler dakikada 12000 devir ile 3 saat boyunca santrifüje maruz bırakıldıktan sonra bile, bu temas açısı değerlerinde değişme/bozulma gözlenmemiştir. Dolayısıyla sürfaktanın konumunda değişiklik olmadığı, örneğin film yüzeyine geçmediği saptanmıştır. Yani buluş kapsamında üretilmesi mümkün kılınan ürün, sürfaktanın örneğin deri hassasiyeti yaratabilecek şekilde insan vücuduna temasla bulaşmasına, ya da hidrofilik bölgeler oluşturarak buralara su girişine ve şişmeye, ya da film arayüzüne sızarak yapışmada kayıplar gerçekleşmesine izin vermemektedir.

20

Örnek 2.10: antimikrobiyal etkinlik

Mevcut buluş kapsamındaki Örnek 2.6'da elde edilen polimerin antimikrobiyal etkinliğini sınamak amacıyla iki deneme gerçekleştirilmiştir. Denemelerin ilkinde, yalnızca biri bu konusu polimerin 0,016 g'lık bir miktarıyla kaplanmış olmak üzere, eşit miktarlarda iki parça polyester kumaş numunesi kullanılmıştır. Numuneler her biri 15,5 mL'lik bakteri (örnek olarak *E.coli* kullanılmıştır) içerikli sıvı bulunan kapların içerisine yerleştirilmiş ve 5 saat süreyle karıştırılmıştır. 5 saatlik karıştırmanın sonunda, Şekil 10'da sunulan grafikte görüldüğü üzere, kontrol grubu ve kaplanmamış kumaş numunesinin üzerindeki mikrobiyal

30

5 üreme birbirine çok yakın seyretmiştir (sırasıyla A ve B). Yine Şekil 10'da görüldüğü üzere, buluş kapsamındaki polimer ile kaplanmış kumaş numunesinin (C) üzerindeki mikrobiyal üreme ise bunlara kıyasla daha yavaş seyretmiş, yine de tamamen inhibe olmamıştır. Bu inhibisyon eksikliği, kaplamada kullanılan polimer miktarının, bir asgari inhibitör derişimini karşılayacak değerin altında kaldığına yorulmuştur.

10 Polimerin, ilk denemedekine kıyasla daha yüksek miktarlarda kullanıldığında sergileyeceği antimikrobiyal etkinliği gözlemlemek amacıyla ikinci bir deneme tasarlanmış olup, ortaya çıkan sonuçları gösteren grafik Şekil 11 ile sunulmuştur. Biri sadece PMMA'dan hazırlanan, diğeryse sadece Örnek 2.6'da elde edilen üründen hazırlanan birer polimer filminin 0,11'er gramıyla kaplanmış parçalar halinde birer polyester kumaş numunesi, her biri 15,5'er mL'lik bakteri (örnek olarak *E.coli* kullanılmıştır) içerikli sıvı bulunan kapların içerisine yerleştirilmiş ve 5 saat süreyle karıştırılmıştır. 5 saatlik karıştırmanın sonunda, Şekil 11'de sunulan grafikte görüldüğü üzere, kontrol grubu ve PMMA kaplı kumaş numunesinin üzerindeki

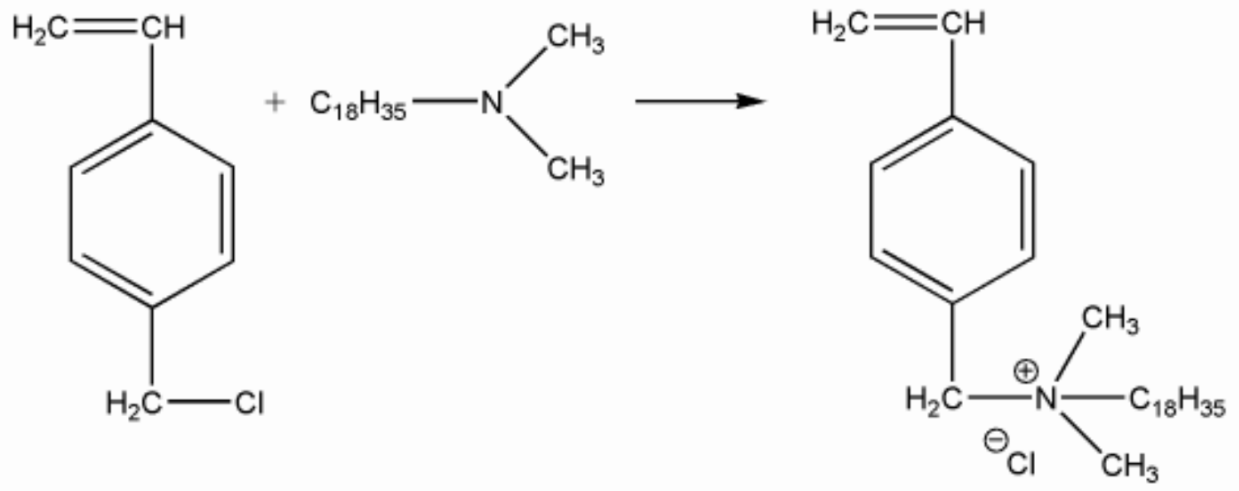
15 mikrobiyal üreme birbirine çok yakın seyretmiştir (sırasıyla A' ve B'). Yine Şekil 11'de görüldüğü üzere, buluş kapsamındaki polimer ile kaplanmış kumaş numunesinin (C) üzerindeki mikrobiyal üreme tamamen inhibe olmuştur. Bu sonuç, mevcut buluşun başarısını ve bu kapsamdaki ürünlerin (asgari inhibitör derişiminin üzerine çıkıldığında) bakteri üreme üzerindeki inhibitör etkisinin ne denli iyi olduğunu kanıtlamaktadır.

20

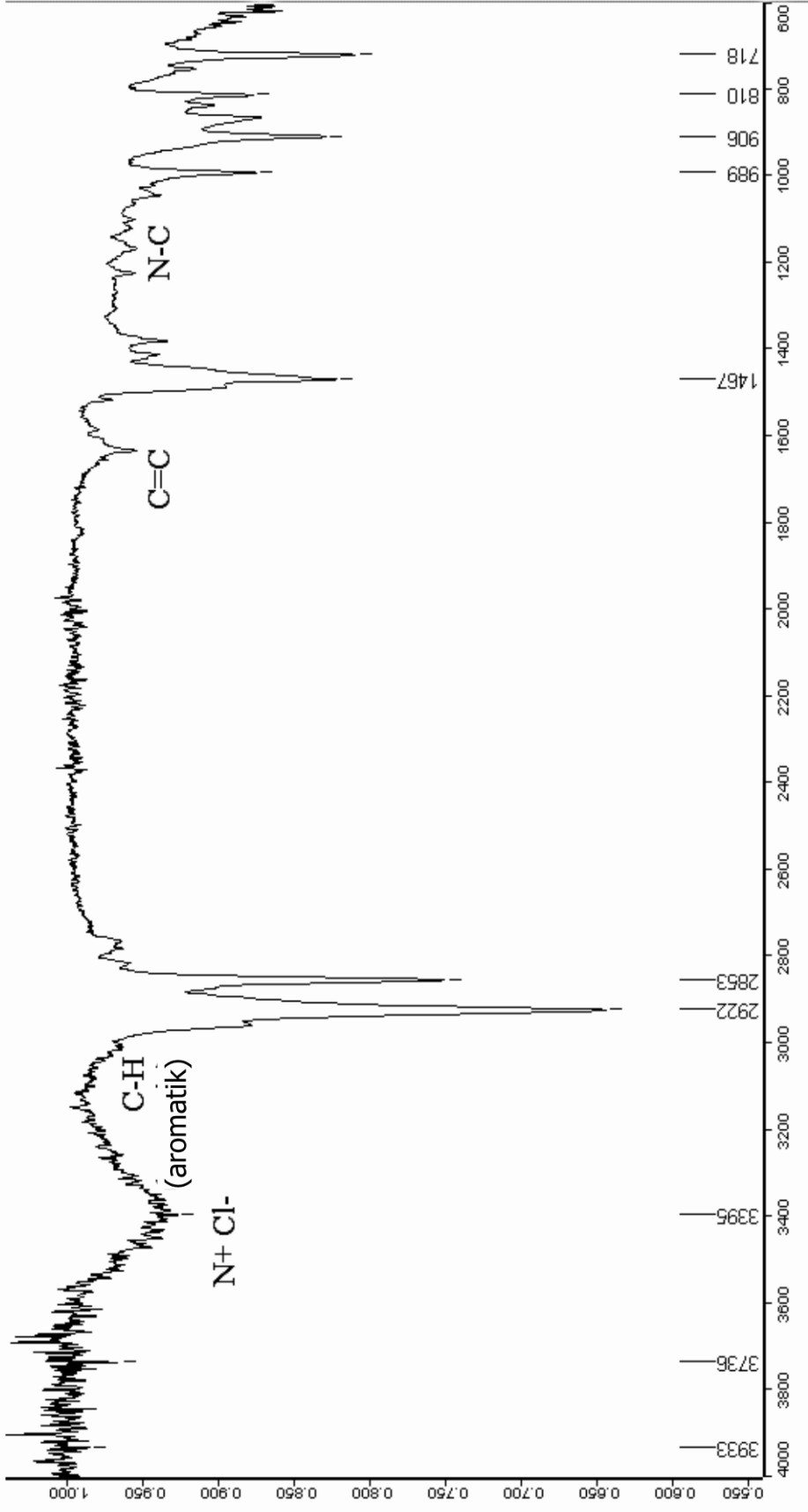
Referans simgeleri:

- A Örnek 2.10'daki ilk denemedeki kontrol grubu
- A' Örnek 2.10'daki ikinci denemedeki kontrol grubu
- B Örnek 2.10'daki ilk denemede kaplanmamış kumaş
- 25 B' Örnek 2.10'daki ikinci denemede PMMA kaplı kumaş numunesi
- C Örnek 2.10'daki ilk denemede buluş konusu polimerle kaplı kumaş numunesi
- C' Örnek 2.10'daki ikinci denemede buluş konusu polimerle kaplı kumaş numunesi

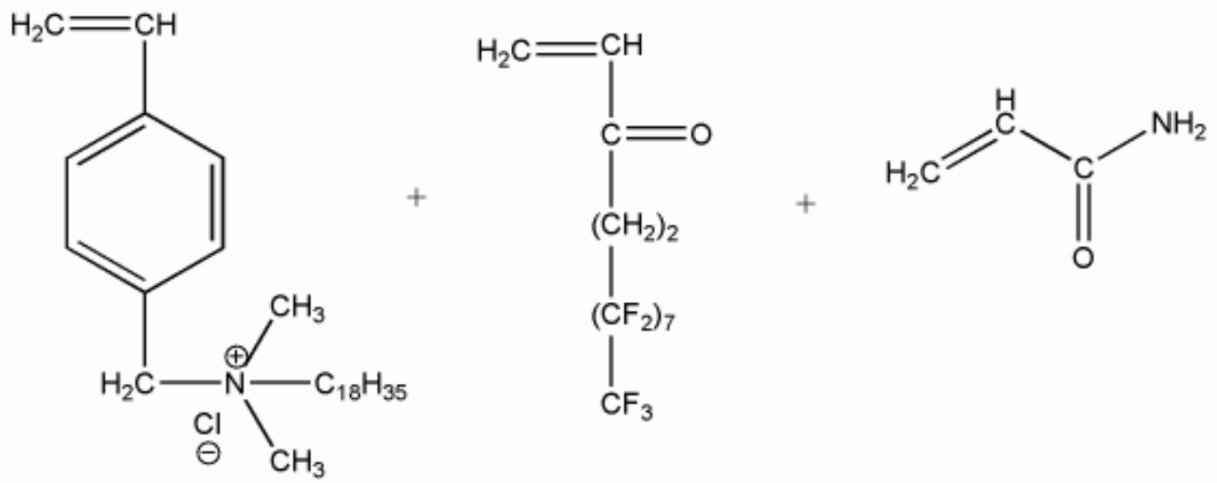
30

Şekil 1

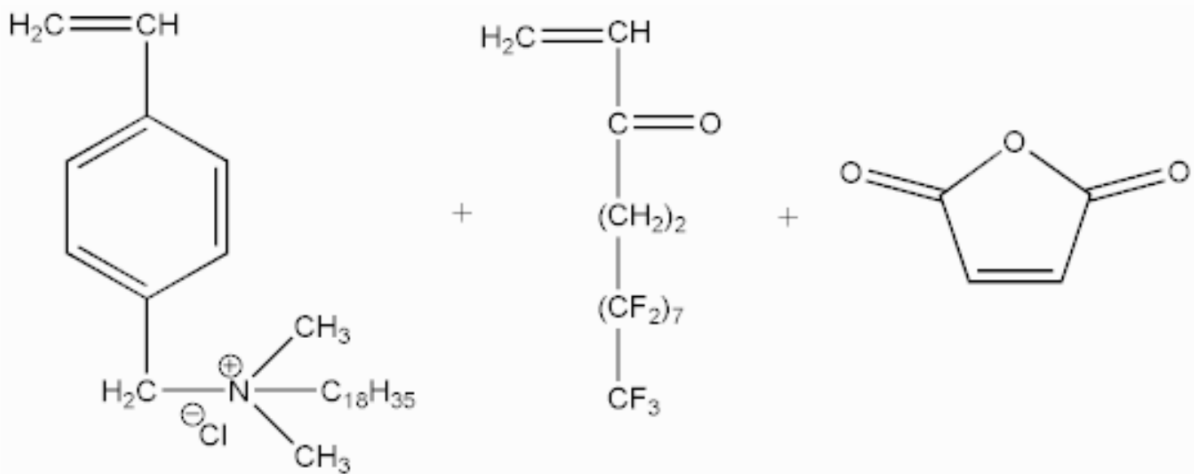
Şekil 2

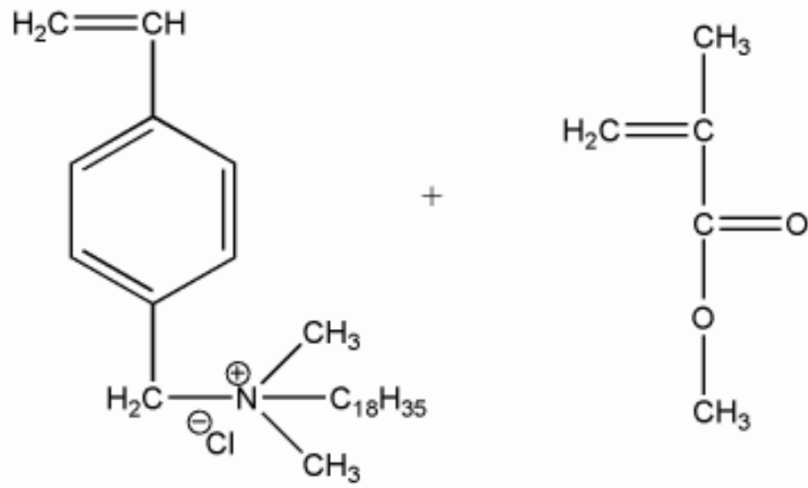
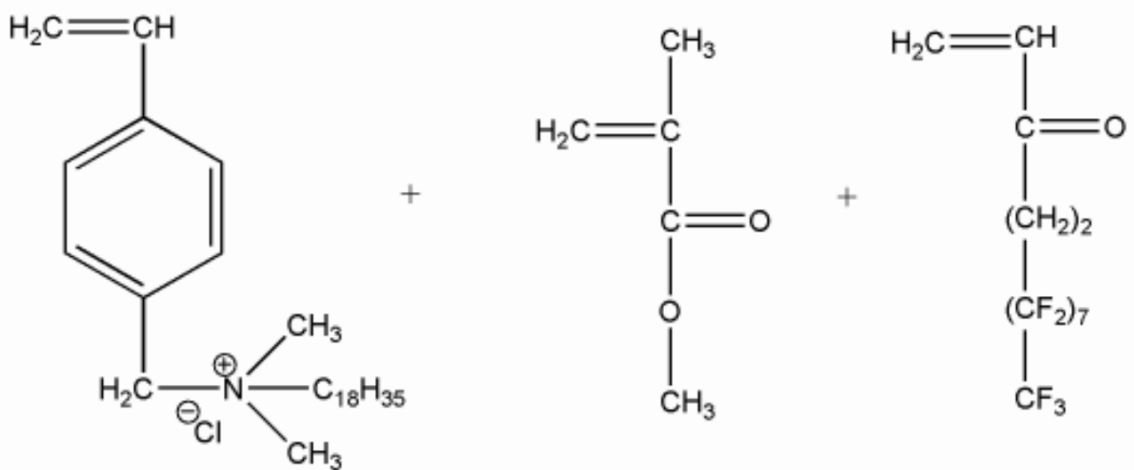


Şekil 3

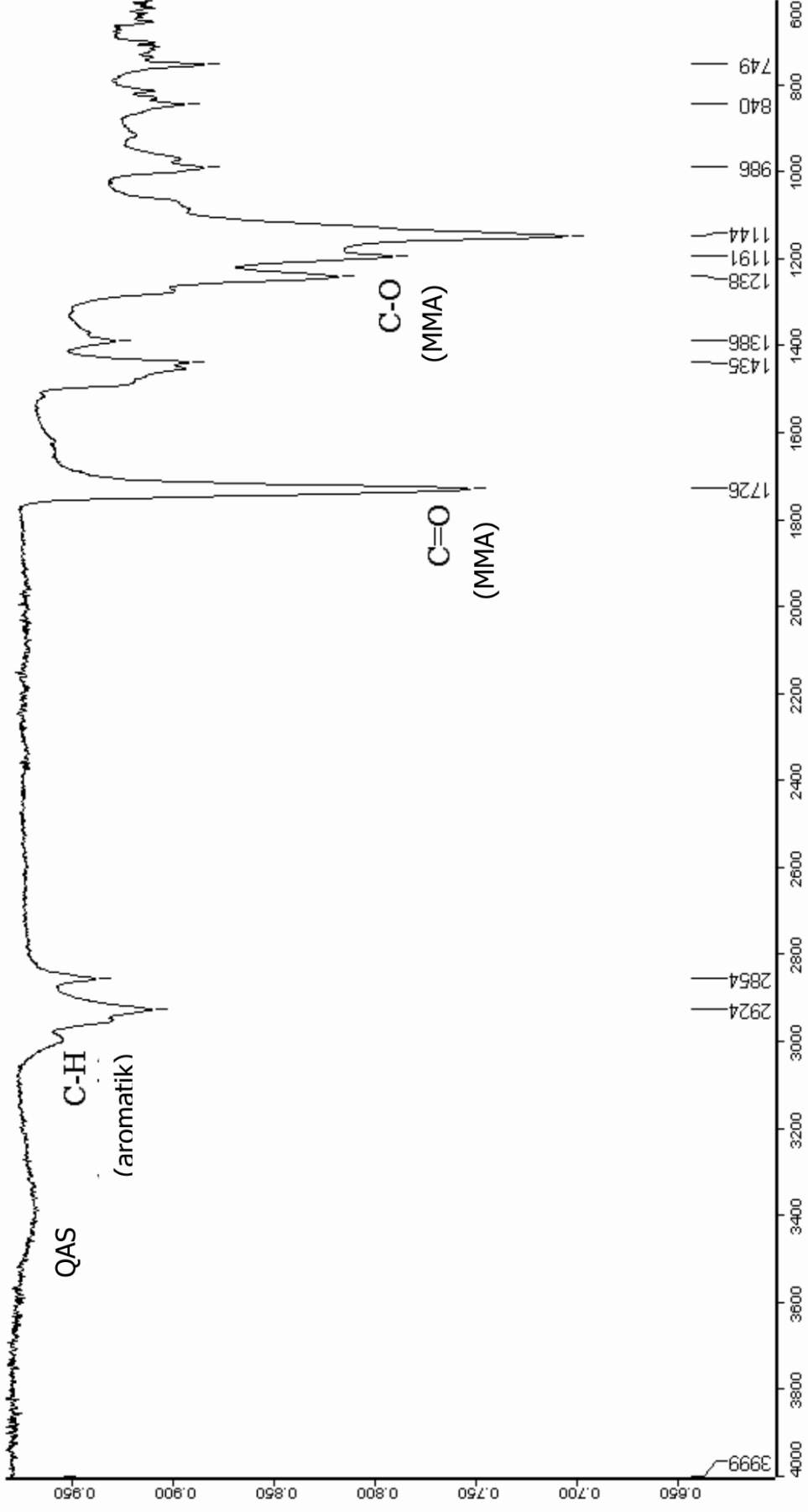


Şekil 4

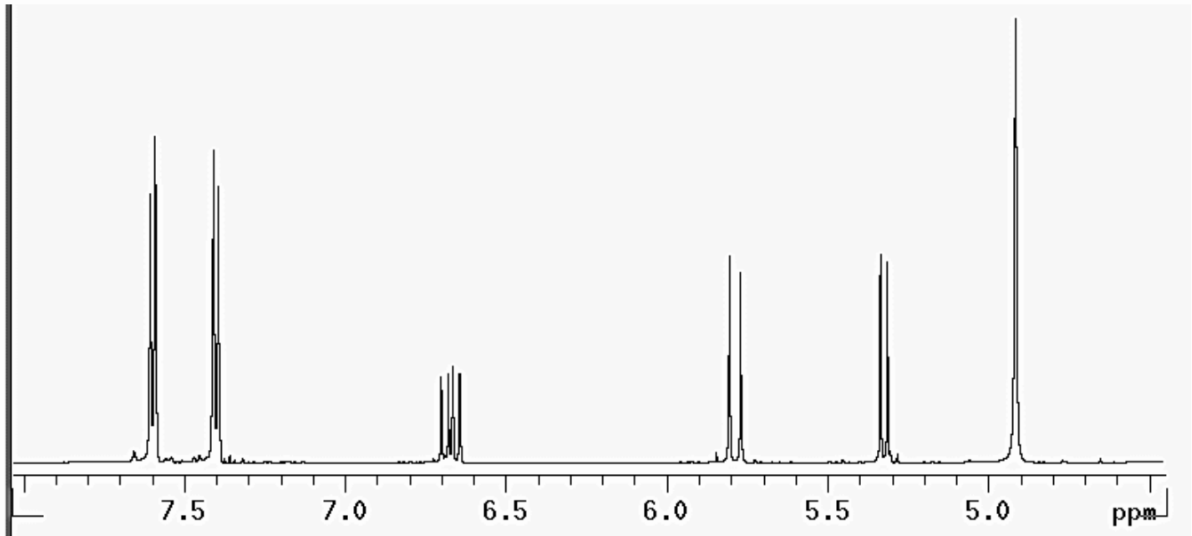


Şekil 5**Şekil 6**

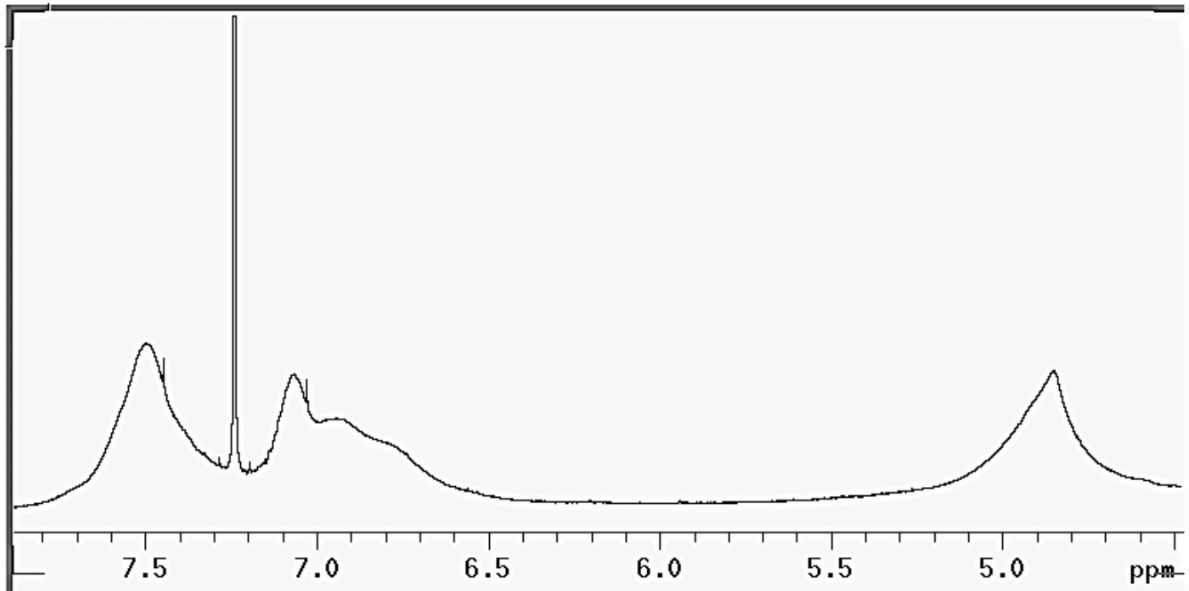
Şekil 7

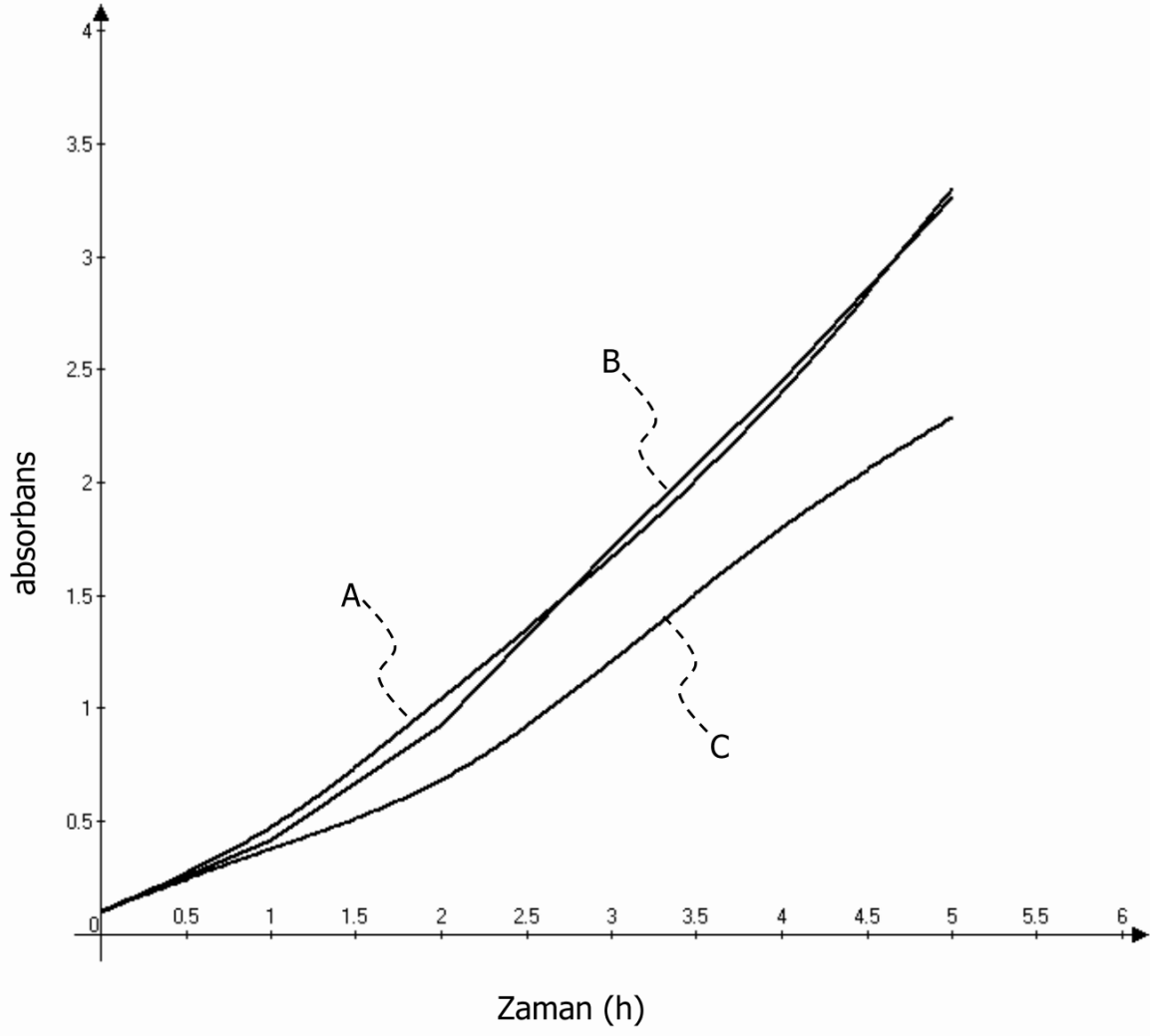


Şekil 8



Şekil 9



Şekil 10

Şekil 11