

Journal of Characterization Vol 1, Issue 3, pp. 94-103, June 2021 Copyright © 2021 JCHAR ISSN: 2757-9166 <u>Research Article</u>

Full-factorial Experimental Design for the Investigation of Tribological Properties of PP / TiO₂-Clay Composites

Soner Savaş^{1,*}, İmran Seyhan Latifler²

^{1*} Ercives University, Faculty of Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Kayseri, 38039, Turkey (ORCID: 0000-0002-6575-8133) <u>ssavas@ercives.edu.tr</u>

²Turkish Air Force, Second Air Supply and Maintenance Center, Kayseri 38100, Turkey

(Received date: 25.05.2021 and Accepted date: 17.06.2021)

(DOI: 10.29228/JCHAR.51494)

REFERENCES: Savaş S., Seyhan I., Full-factorial Experimental Design for the Investigation of Tribological Properties of PP / TiO₂-Clay Composites, *Journal of Characterization*, 1(3), 94-103, 2021.

Abstract

In current study, titanium dioxide (TiO₂) and clay reinforced polypropylene (PP) composites were produced by using melt compounding method in a twin-screw extrusion machine. Composite pellets were then subjected to injection moulding by using a microinjection moulder. Tribological properties of the composites were investigated using a ball-on-disc tester. Tribo-tests were performed at ambient temperature and dry sliding conditions. Full-factorial experimental design was used to find the main factors on the tribological characteristics of the samples. Filler type, filler content, applied load and turning speed were studied as main factors. It was seen that the wear rate increases, and the coefficient of friction (CoF) decreases by increasing the load and turning speed. The wear rate and the CoF decreases by using clay instead of TiO₂. 5% (wt) was found to be optimum clay concentration for minimizing the wear rate and CoF.

Keywords: Polypropylene, Titanium dioxide, Clay, Wear, Experimental design.

PP / TiO₂-Kil Kompozitlerin Tribolojik Özelliklerinin Tam-Eşlendirmeli Deney Tasarımı ile Araştırılması

Öz

Bu çalışmada, titanyum dioksit (TiO₂) ve kil katkılı polipropilen (PP) kompozitler çift vidalı bir ekstrüzyon makinesi kullanılarak ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmişlerdir. Kompozit peletler ardından bir mikro-enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak enjeksiyon kalıplamaya tabi tutulmuşlardır. Kompozitlerin tribolojik özellikleri bir ball-on-disk test cihazı kullanılarak araştırılmıştır. Tribo-testler oda

sıcaklığında ve kuru kayma şartlarında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin tribolojik özellikleri üzerindeki ana faktörleri tespit etmek için tam-eşlendirmeli deneysel tasarım kullanılmıştır. Takviye tipi, takviye içeriği, uygulanan yük ve dönme hızı ana faktörler olarak seçilmiştir. Yük ve dönme hızının artmasıyla aşınma oranının arttığı, sürtünme katsayısının (CoF) ise azaldığı görülmüştür. TiO₂ yerine kil kullanarak, aşınma oranı ve CoF'nin azaldığı tespit edilmiştir. %5 kil miktarının aşınma oranı ve CoF'yi azaltmak için optimum konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, Titanyum dioksit, Kil, Aşınma, Deneysel tasarım.

1. Introduction

Polymers are being used as one of the alternatives to metallic materials owing to their high strength/weight ratio and adequate mechanical and wear resistance properties. Nevertheless, polymers have lower strength, wear and creep resistance than metals. The wear resistance properties of polymers can be improved with the incorporation of reinforcing and/or lubricating organic/inorganic fillers. Polypropylene (PP) is vinyl polymer with methyl group $(-H_2C-CRH-)_n$ and characterized by good mechanical and chemical features. PP was selected because of its advantageous properties like good mechanical resistance and being suitable for melt based production methods [1-3]. The montmorillonite clay and titanium dioxide (TiO₂) are the most demanding reinforcements for polymer matrix composites and numerous studies can be reached in the literature [4-6]. They found that the reinforcement phase was a beneficial effect on the mechanical properties of the composite materials in the studies carried out. Aydemir et al. [7] was found that the mechanical characteristics of PP were also improved with the addition of nano-TiO₂ into the PP matrix. In current study, a systematic approach (2⁴ full-factorial design) was conducted for critical parameter determination for wear testing of PP / TiO₂-clay based composites. After that, the wear mechanisms of the test samples were discussed. Following the study, it is hoped that this will pave the way for further works on different properties of PP / TiO₂-clay based composites.

2. Experimental Setup

2.1. Synthesis of PP / TiO2-Clay Composites

Polypropylene (PP) pellets were from Rabigh R&P Co. (Rabigh, Saudi Arabia) with a MFI (melt flow index) of 1.1 g/10 min (ASTM D1238), density of 0.921 g/cm3 (ASTM D792 Method A) and melting point (DSC) of 122 °C. Natural montmorillonite clay (Nanomer I.44P) surface-modified with dimethyl dialkyl ammonium was supplied by Nanocor Inc., and TiO₂ powder was purchased from Sigma-Aldrich Co. Firstly, PP pellets, TiO₂ and montmorillonite were dried in a low temperature oven at 80 °C for 12 h to remove adsorbing water. Composites were produced by melt blending method using a twin screw (co-rotating) extruder machine (Gulnar, Turkey) (screw dia. D=16 mm, and length/dia. (L/D) ratio 40). The temperature zones was controlled at 50 °C, 180 °C, 190 °C, 195 °C, 200 °C and 205 °C, respectively, from the feeding to the mold exit. The first step was to feed the PP pellets into the extruder and then feed the reinforcements downstream into the fully melted polymer to prepare composites. The rod-shaped composite was hardened in a water bath and chopped by an in-situ pelletizing unit. Before injection molding, chopped composites were dried again at 60 °C for overnight. The composite pellets were then injection molded into the cylindrical samples (about 8 mm thick and ø29 mm in diameter), using a micro-injection moulder (12 ml, Xplore IM 12, The Netherlands). The mold and barrel temperatures and injection pressure were 25 °C, 225 °C and 6 bars, respectively. The molded samples were then polished to about 7.5 mm thick with SiC abrasive papers (up to 2000 mesh). The surface of the polished composite was cleaned with distilled water and dried before tribo-tests.

2.2. Friction and Wear Tests

Tribo-properties of the composites were investigated using a ball-on-disc tester. The composite discs were fitted on a horizontal turntable driven by a motor of variable speed. The counterpart ball was loaded horizontally by adding weights to a cantilever as shown in Fig. 1. This is different from classic pin-on-disc testers where disc was located in a horizontal position. Similar test configurations like used in this study can be found in the literature [8-10]. The foremost advantage of the test rig is reducing the wear debris in

the track that can be change the wear mode and resistance [11]. The counterpart used in the wear tests was $ø5 \text{ mm Al}_2O_3$ ball (hardness of 17.2 GPa). The Al}2O_3 ball was chosen because of its high hardness and non-reactive characteristic to the samples used in this work.



Figure 1. Schematic of tribo-tester

The coefficient of friction (CoF) values of the composites were obtained from a load-cell sensor. A digitiser module (Mantracourt DSC-SUEASC) and a software (Instrument Explorer 1-6.8) were used for getting data. The steady-state coefficient of friction (μ_s) was calculated as the average of all CoF values from steady-state point until the end of wear test. Applied normal loads ranged from 2.5 to 5 N, the sliding speeds in the center of the wear track ranged from 0.275 to 0.550 m/s (disc rotations of 500 and 1000 rpm), and the test duration was kept at 10 min. The wear track diameter was 10.5 mm in the tests. Tests were conducted at room temperature ($20 \pm 2 \, ^\circ$ C, humidity $28 \pm 2\%$). Firstly, the counterpart balls were cleaned using alcohol and dried carefully. F_f frictional force was recorded during the wear tests. The wear track widths obtained from optical images of the samples were considered as the wear rate values of the composites.

2.3. The Design of Experiment Method

This method is a good way to optimize a complex study, which helps to get data about the optimum levels of different variables. Factorial design is used to find the main effects and interactions of different test parameters. In a full-factorial experimental design analysis each setting of each parameter appears with each setting of each other parameter. Most common test design is one with all input factors set at two levels each. The levels are called +1 and -1 or high and low, respectively. If there are *z* factors each at two levels, the design has 2^z runs. In this study, two-levels and four-factors, ($2^4 = 16$ tests) full-factorial experimental design was used to determine the tribological properties of the composites. MINITAB software was chosen to analyze the results on the effect of different factors and their interactions on wear track width and CoF using "smaller-the-better" method below. Where, y is the respective characteristic, n is the observation number and S/N is the signal-to-noise ratio.

$$\frac{s}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum y^2 \right) \tag{1}$$

3. Experimental Results

The factors and the levels used in this work are listed in Table 1. All the tests were done in a random order for eliminating the effect of experimental errors on the test results. The results of 2^4 experimental design are listed in Table 2, and coefficient of friction values of selected samples against sliding distance is given in Fig. 2.

Symbol Factor / Parameter		Level 1	Level 2
Α	Normal Load (N)	2.5	5
В	Sliding Speed (rpm)	^a 500	^b 1000
С	Reinforcement	TiO ₂	Montmorillonite

Table 1. Levels of the parameters for L16 full-factorial design



Figure 2. CoF values of the samples against sliding distance

Optical microscope images of the wear track on different samples are shown in Fig. 3, 4 and 5. Abrasion, adhesion and fatigue (wave formation) are the main wear types seen in polymeric materials [12,13]. Because of the abrasion, all sample worn surfaces showed macroscopic scratches. The stuck wear debris particles were found in the wear tracks despite the vertical style of the tribo-tester. In the case of clay (%5) reinforced PP composite (at 2.5 N and 1000 rpm) fatigue wear mode was also found. Such findings are often seen due to fatigue wear caused by repeated cycles of an asperity of the counter material on the worn surface. Fatigue wear also increases with increasing stress or defect concentration on the sample [12].



Figure 3. Optical microscope image of the wear track on clay (%1) - PP composite, 2.5 N, 1000 rpm



Figure 4. Optical microscope image of the wear track on clay (%5) - PP composite, 2.5 N, 1000 rpm

Experiment	Normal	Sliding	Reinforcement	Content	Wear Track	Coefficient of
No	Load (N)	Speed (rpm)	Туре	(wt.%)	Width (µm)	Friction
1	2.5	1000	Clay	5	897.1	0.202
2	5.0	500	TiO ₂	1	972.7	0.318
3	5.0	1000	Clay	1	1057.7	0.308
4	2.5	1000	Clay	1	894.9	0.328
5	2.5	500	TiO ₂	1	829.0	0.398
6	5.0	1000	Clay	5	967.3	0.245
7	2.5	500	Clay	1	780.5	0.415
8	5.0	1000	TiO ₂	1	1091.5	0.267
9	2.5	1000	TiO ₂	5	867.2	0.307
10	2.5	500	TiO ₂	5	736.7	0.441
11	2.5	1000	TiO ₂	1	934.9	0.295
12	5.0	500	Clay	5	829.5	0.247
13	5.0	500	TiO ₂	5	885.7	0.365
14	2.5	500	Clay	5	737.4	0.336
15	5.0	500	Clay	1	853.2	0.393
16	5.0	1000	TiO ₂	5	1199.6	0.262

Table 2. Experimental results



Figure 5. Optical microscope image of the wear track on TiO₂ (%1) - PP composite, 2.5 N, 500 rpm

The pareto charts of the effects for wear track width and CoF are given in the Fig. 6. The factors and the interactions that extend past a specific line are accepted as important. The basis of the graphs is outside the goal of current work, but can find more in the reference [14]. From the results, the most important factors on the wear rate are as follows: Sliding speed, normal load, reinforcement and content, respectively.

The factors that have the important effect on the CoF are as follows: Sliding speed, normal load, content, and reinforcement, respectively, as seen in the Fig. 6. Furthermore, interaction of reinforcement and content (CD) was found potentially important for CoF. But sliding speed seems to be most effective factor among them.

The main effects plots for wear track width and CoF are given in the Fig. 7. The main effects plot shows the relative influence of the effects of the factors. The effect's sign shows the directions of the effect. The wear rate increases and the CoF decreases by increasing the sliding speed and the normal load. The reinforcement type and the reinforcement content had the same effect on both the wear track width and the CoF. The wear rate and the CoF decreases by using clay instead of TiO₂. 5% (wt) was found to be optimum clay concentration for minimizing the wear rate and CoF.



Figure 6. Pareto chart of the effects for (a) wear track width and (b) CoF

The interaction effects plots for wear track width and CoF are given in the Fig. 8. This plot gives the mean response of the factors at all combination of the settings. When the lines are not parallel, it shows an interaction between the two factors. From the graphs, as seen in the Fig. 8, no interaction was found between the factors. From the interaction effects plots for CoF, as seen in the Fig. 8, one interaction comes to the front: The reinforcement type and the reinforcement content. In the case of the reinforcement type and the reinforcement content interaction, the concentrations of 1% for TiO₂ and 5% for clay were found to be the optimum selection to minimize the CoF.

This situation is seen as a requirement to obtain the lowest CoF value. When other parameters are examined, it will not be possible to talk about any interaction since there are no intersecting lines. Clay also has a similar structure like graphene nanoplatelet [15] and also boron nitride nanoplatelet [16] and can offer improvements in composite properties.



Figure 7. Main effects plots for (a) wear track width and (b) CoF



(a) Interaction Plot for Wear Track Width

Figure 8. Interaction effects plots for (a) wear track width and (b) CoF

4. Conclusions

PP / TiO_2-clay based composites were prepared by melt extrusion method and the effect of different factors on the wear properties of the composites was characterized. The following results were obtained from the study.

- 1. The important factors on the wear rate are as follows: Sliding speed, normal load, reinforcement, and content, respectively.
- 2. The factors that have the important effect on the CoF are as follows: Sliding speed, normal load, content, and reinforcement, respectively.
- 3. The wear rate increases and the CoF decreases by increasing the sliding speed and the normal load.
- 4. The wear rate and the CoF decreases by using clay instead of TiO₂. 5% (wt) was found to be optimum clay concentration for minimizing the wear rate and CoF.
- 5. In the case of the reinforcement type and the reinforcement content interaction, the concentrations of 1% for TiO₂ and 5% for clay were found to be the optimum selection to minimize the CoF.

Acknowledge

This work was supported by the Office of Scientific Research Projects in Erciyes University (Project No: FCD-2016-5997).

References

- S. H. Ajili, N. G. Ebrahimi and M. T. Khorasani, "Study on thermoplastic polyurethane/polypropylene (TPU/PP) blend as a blood bag material", *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, pp. 2496–2501, 2003.
- [2] E. G. Bajsić, A. Pustak, I. Šmit and M. Leskovac, "Blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene. II. Thermal and morphological behavior", J. Appl. Polym. Sci., 117, pp. 1378–1384, 2010.
- [3] M. Kannan, K. Joseph and S. Thomas, "Dynamic mechanical properties of nanoclay filled TPU/PP blends with compatibiliser", *Plast. Rubber. Compos.*, 44, pp. 245–251, 2015.
- [4] B. Chen and J. R. G. Evans, "Impact and tensile energies of fracture in polymer-clay nanocomposites", *Polymer*, 49, pp. 5113–5118, 2008.
- [5] G. Choudalakis and A. D. Gotsis, "Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review", *Eur. Polym. J.*, 45, pp. 967–984, 2009.
- [6] B. Ou, D. Li and Y. Liu, "Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties of injection molded polypropylene/polyamide 6/functionalized-TiO₂ nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, 69, pp. 421–426, 2009.
- [7] D. Aydemir, G. Uzun, H. Gumuş, S. Yildiz, S. Gumuş, T. Bardak and G. Gunduz, "Nanocomposites of polypropylene/nano titanium dioxide: Effect of loading rates of nano titanium dioxide", *Materials Science*, 22 (3), pp. 364–369, 2016.
- [8] T. Liu, W. Wood, B. Li, B. Lively and W.-H. Zhong, "Effect of reinforcement on wear debris of carbon nanofiber/high density polyethylene composites: Morphological study and quantitative analysis", *Wear*, 294–295, pp. 326–335, 2012.
- [9] B. K. Prasad, "Sliding wear behaviour of bronzes under varying material composition, microstructure and test conditions", *Wear*, 257, pp. 110–123, 2004.
- [10] L. C. Zhang, I. Zarudi and K. Q. Xiao, "Novel behaviour of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes", *Wear*, 261, pp. 806–811, 2006.
- [11] A. Devaraju, A. E. Perumal, J. Alphonsa, S. V. Kailas and S. Venugopal, "Sliding wear behavior of plasma nitrided austenitic stainless steel type AISI 316LN in the temperature range from 25 to 400 °C at 10⁻⁴ Bar", *Wear*, 288, pp. 17–26, 2012.
- [12] N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets and A. V. Kovalev, "Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer", *Tribol. Int.*, 38, pp. 910–921, 2005.
- [13] R. C. L. Da Silva, C. H. Da Silva and J. T. N. Medeiros, "Is there delamination wear in polyurethane?", Wear, 263, pp. 974–983, 2007.
- [14] J. Antony, *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, Butterworth-Heinemann: Burlington, MA, 2003.
- [15] I. Yıldız, A. Evcin, E. Çelmeli, I. Gündüz, "Grafen nanotabaka katkılı alümina esaslı kompozit üretimi ve karakterizasyonu", *Journal of Characterization*, 1 (2), pp. 71-80, 2021.
- [16] M. Ekrem, H. Düzcükoğlu, M.A. Şenyurt Ö.S. Sahin, A. Avcı, "Friction and wear performance of epoxy resin reinforced with boron nitride nanoplatelets", *Journal of Tribology*, 140(2), pp. 1-7, 2017.



Journal of Characterization Cilt 1, Sayı 3, pp.104-113, Ağustos 2021 Copyright © 2021 JCHAR ISSN: 2757-9166 <u>Research Article</u>

Ergiyik Harmanlama ile Üretilen Poli(metil metakrilat) (PMMA)/Cam Fiber Kompozitlerin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Lemiye Atabek Savaş^{1,*}

^{1*} Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, 38039, Türkiye (ORCID: 0000-0002-6504-5846) <u>atabekl@erciyes.edu.tr</u>

(İlk Geliş Tarihi 12.07.2021 ve Kabul Tarihi 04.08.2021)

(DOI: 10.29228/JCHAR.52084)

ATIF: Atabek Savaş, L, Ergiyik Harmanlama ile Üretilen Poli(metil metakrilat) (PMMA)/Cam Fiber Kompozitlerin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi, *Journal of Characterization*, (1)3, 104-113, 2021.

Öz

Bu çalışmada, ağırlıkça farklı yüzdelerde (%5-10-20-30) cam fiber içeren poli(metil metakrilat) (PMMA) matrisli kompozitlerin mekanik ve aşınma direnci özellikleri araştırılmıştır. Üretimde çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak ergiyik harmanlama yöntemi tercih edilmiş olup, test numunelerinin üretiminde ise enjeksiyon kalıplamadan faydalanılmıştır. Kompozitlerin mekanik özellikleri 3-nokta eğme ve Shore D sertlik ölçümleri ile, aşınma özellikleri ise özel üretim bir ball-on-disk kuru kayma aşınma test cihazı kullanılarak incelenmiştir. Benzer şartlarda şekillendirilen saf PMMA da aynı testlerde kontrol numunesi olarak kullanılmış ve cam fiber konsantrasyonuna bağlı olarak bahsedilen testlerin sonuçları yorumlanmıştır. En yüksek eğme gerilmesi ve elastiklik modülü değerlerine (sırasıyla 121 MPa ve 7354 MPa) %30 cam fiber içeren PM30 numunesi ile ulaşılmıştır. Benzer şekilde, yüksek sertlik, düşük sürtünme ve düşük aşınma oranı gibi özellikler %20 ve %30 cam fiber içeren kompozitlerde gözlenmiştir. Bu durum, cam fiber içeriğindeki artışın kompozit rijitliğini arttırması ayrıca yorulma aşınması direncinin de iyileştirmesi ile ilişkilendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli(metil metakrilat), cam fiber, mekanik özellikler, aşınma direnci.

Investigation of Tribological and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/ Glass Fiber Composites Prepared by Melt Blending

Abstract

In this study, mechanical and wear resistance properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix composites containing glass fiber in different weight percentages (5-10-20-30%) were investigated. Melt blending method was preferred using a twin screw extruder in production, and injection molding was used in the production of test samples. The mechanical properties of the composites were investigated by 3-point bending and Shore D hardness measurements, and the wear properties were examined using a custom-made ball-on-disk dry sliding wear tester. Pure PMMA shaped under similar conditions was also used as a control sample in the same tests and the results of the mentioned tests were interpreted depending on the glass fiber concentration. The highest bending stress and modulus of elasticity values (121 MPa and 7354 MPa, respectively) were obtained with PM30 sample containing 30% glass fiber. Similarly, properties such as high hardness, low friction and low wear rate were observed in composites containing 20% and 30% glass fiber. This situation was associated with the increase in the glass fiber content, increasing the stiffness of the composite and also improving the fatigue wear resistance.

Keywords: Polymethylmethacrylate, glass fiber, mechanical properties, wear resistance.

1. Giriş

Poli(metil metakrilat) (PMMA), sert, rijit ve şeffaf bir polimer olup farklı uygulamalarda kullanım alanı bulan bir malzemedir [1]. Diğer termoplastiklere göre atmosfer direncinin yüksek olması ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmesi bir diğer avantajıdır [2]. Sera tavanları, otomotiv sanayi, gösterge muhafazaları, rüzgarlık ve ayna yuvaları, direk kaplaması, polimer beton, çatı yalıtım sistemleri, elektronik devre kartları ve tesisatlarda kullanım alanı bulan bir polimerdir. Sıvı monomerle karıştırılarak daha çok diş hekimliğinde protez kaide üretiminde de kullanım alanı bulmaktadır [3,4,5]. Bu tür uygulamalarda cam fiber takviyesi ile birlikte mukavemet ve yorulma direnci artışı elde edildiği rapor edilmiştir [3,5-7]. Garoushi ve ark. [6] yaptıkları çalışmada 3 mm boyunda cam fiberlerle takviyelendirdikleri PMMA reçine esaslı kompozitlerde standart ürünlere göre yüksek eğme mukavemeti, eğme modülü ve tokluk değerlerine ulaşmışlardır. PMMA'nın cam fiberle birlikte yüksek modül ve mukavemet avantajı elde ettiğini Cousins ve ark. [8] da göstermiştir. E-cam fiberinin 70 GPa'lık çekme modülü, kompozitlerinin mukavemet artışında önemli olan bir parametredir [9].

Uzun cam fiberlerle elde edilen mukavemet özellikleri de (örneğin pultrüzyon işleminden elde edilen) kısa fiber takviyeli kompozitlere göre daha yüksek bulunmuştur. Bir polimer matris ile cam fiber gibi inorganik dolgu maddeleri arasındaki arayüzey özellikleri kompozitlerin performansında kritik bir rol oynamaktadır [2]. PMMA'nın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için farklı takviyelerden de faydalanılmaktadır. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplerin takviye olarak kullanıldığı PMMA nanokompozitlerinde mekanik ve elektriksel özelliklerde gelişmeler elde edilmiştir [10]. Threepopnatkul ve ark. [11] yaptıkları çalışmada ise poliüretan ile katkılandırılmış ve alkali ve silan yüzey işlemine tabi tutulmuş sisal fiberle takviyelendirilmiş PMMA matrisli kompozitlerde saf karışıma göre eğme mukavemeti, eğme modülü ve darbe mukavemetinde iyileşmeler tespit etmişlerdir. Polietilen fiberlerin (PEF) cam fiberle birlikte PMMA matrisli kompozitlerde aynı anda kullanıldığı bir çalışma da ayrıca mevcuttur [12].

Jang ve ark. [1] yaptıkları çalışmada PMMA reçine ve cam fiber mat kullanarak fonksiyonel olarak kademelendirilmiş malzeme (fgm) yapısında kompozit üretmişlerdir. Cam fiber takviyeli epoksi kompozitlerde PMMA'nın matris karışımı olarak kullanıldığı bir çalışma da mevcut olup, PMMA'nın molekül ağırlığına göre farklı matris ve ara yüzey yapıları elde edilmiştir [13]. Cousins ve ark. [14] PLA/PMMA polimer karışımlarına cam elyaf ilavesinin malzeme özelliklerini iyileştirdiğini göstermişlerdir. Karışım sistemine cam elyaf ilavesi ile darbe dayanımı %110, çekme modülü ortalama %210, kopma gerilimi %82 ve tokluk %63 artmıştır. Sonuç olarak cam fiber, PMMA matrisli kompozitlerde üstün mekanik özellikler sunmakta olup, aşınma direnci için de ümit vadetmektedir.

Yapılan literatür araştırmasında ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilen PMMA/cam fiber kompozitlerin tribolojik özelliklerinin incelendiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Kullanılan PMMA daha çok reçine formunda olup, bu tür malzeme daha çok diş hekimliğinde protez kaide yapımında kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında ağırlıkça farklı yüzdelerde (%5-10-20-30) cam fiber içeren PMMA matrisli kompozitler, saf PMMA peletlerin ve cam fiberin bir ekstrüder makinesinde

karıştırılmasıyla üretilmiştir. Mekanik ve tribolojik testlerde kullanılacak numunelerin üretilebilmesi için kompozit peletler ilave bir enjeksiyon kalıplama işlemine tabi tutulmuşlardır. 3-nokta eğme, Shore D ve ball-on-disk aşınma testi sonuçları, cam fiber konsantrasyonu ve ayrıca birbirleriyle de mukayese edilerek yorumlanmış, üretilen kompozitlerin kullanımı ile ilgili önerilerde bulunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan poli(metil metakrilat) (PMMA) peletler UltraPolymers'den (Diakon CLG356) temin edilmişlerdir. Yoğunluğu 1.18 g/cm³, kütle akış hızı (MFR) 15 g/10 dak ve çekme gerilmesi 75.0 MPa'dır. Cam fiberler 5 mm boyunda kırpılmıs halde temin edilmistir. Karıstırmadan önce PMMA peletler ve cam fiber etüvde 90 °C'de 24 sa kurutulmuş ve içerdikleri nem yapıdan uzaklaştırılmıştır. PMMA/cam fiber kompozitler ergiyik harmanlama yöntemi ile vidaları aynı yönde dönen (100 dev/dak) çift vidalı bir ekstrüzyon makinesi kullanılarak (Gülnar; Türkiye) üretilmişlerdir. Ekstrüzyon makinesinin vida çapı D=12 mm, vida boyu/vida çapı L/D oranı ise 24'tür. Makinenin kontrol edilebilen 6 adet sıcaklık bölgesi cihaz girişinden kalıp çıkışına doğru 40, 180, 185, 190, 210 ve 215 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Kalıptan çubuk formunda çıkan viskoz kompozit kalıp çıkışına yerleştirilmiş oda sıcaklığındaki bir su banyosundan geçirilerek katılaştırılmış ve ardından freze bıçaklı bir kırpıcıdan geçirilerek tekrar pelet formuna getirilmiştir. Kompozit peletler kalıplamadan önce tekrar etüvde 90 °C'de 24 sa kurutulmuş ve hemen ardından 12 mL masa üstü bir mikro-enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak (Xplore IM 12, Hollanda) standart test numuneleri haline getirilmişlerdir. Enjeksiyon kalıplama makinesinde kullanılan kovan ve kalıp sıcaklıkları sırasıyla 220 °C ve 25 °C'dir. Enjeksiyon için basınç 7 bar'da sabit tutulmuştur. Saf PMMA peletler de kontrol numunesi olarak kullanmak amacıyla aynı islemlerden gecirilerek numune formunda kalıplanmış olup bundan sonra PMO olarak adlandırılacaktır. PMx olarak ifade edilen numune kodlarında kullanılan "x" değeri cam fiber bileşimini (5-10-20-30) göstermektedir (Tablo 1).

Tablo 1.	Çalışmada	kullanılan	numunelerin	bileşimi

Numune Kodu	PMMA (ağ.%)	Cam fiber (ağ.%)
PM0	100	0
PM5	95	5
PM10	90	10
PM20	80	20
PM30	70	30

2.2. Mekanik Testler

Kompozit numunelere mekanik test olarak 3-nokta eğme ve sertlik testleri uygulanmıştır. 3-nokta eğme testleri ASTM 790 standardına uygun olarak 5 kN yükleme kapasiteli bir çekme-basma test cihazında (Devotrans GP/R/DNN/CKS III, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Kullanılan dikdörtgen kesitli numune ölçüleri 12.7 x 125 x 3.2 mm³ olup, mesnetler arası mesafe 55 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Eğme hızı tüm testler için 2.5 mm/dak olarak seçilmiştir. Testler 25 ± 2 °C'lik sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup 3 ölçümün ortalaması alınarak sonuçlar grafik halinde sunulmuştur. Kompozit sertlikleri dijital bir Shore D sertlik ölçüm cihazı (Bareiss HPE II, Almanya) kullanılarak ASTM D2240 standardına uygun şekilde ölçülmüştür. Numunelerin farklı bölgelerinden en az 7 ölçüm alınarak ortalamaları alınmış ve bileşime göre değişimleri grafik halinde ilerleyen bölümlerde paylaşılmıştır.

2.3. Aşınma Testleri

Aşınma testleri özel üretim bir ball-on-disk aşınma test cihazı kullanılarak kuru kayma şartlarında ASTM G99 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi test numunelerinin yüzeyleri yere dik olarak konumlandırılmış ve yükleme ise yere paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde aşınma ürünlerinin aşınma yolu üzerinde kalmaması ve üçüncü eleman olarak abrazif etkide bulunmasının azaltılması amaçlanmıştır. Bu şekilde çalışan benzer aşınma test sistemlerine literatürde rastlamak mümkündür. 30 mm çap ve 8 mm kalınlığa sahip silindir şeklindeki test numuneleri enjeksiyon

kalıplama ile üretilmiştir. Numunelerin aşınma testine tabi tutulacak yüzeyleri R_a≈0.20 µm pürüzlülüğe ulaşılıncaya kadar su zımparasında kademeli olarak parlatılmıştır. Çalışmada yüksek sertlik ve kimyasal kararlılık avantajlarından dolayı ø5 mm silisyum nitrür (Si₃N₄) bilyeler aşındırıcı olarak kullanılmıştır. Bilyeler, Şekil 1'de görüldüğü gibi bir tutucuya bağlanmış ve temas esnasında dönmeleri engellenmiştir. Bu şekilde kayma sürtünmesi elde edilebilmiştir. Tutucuya dik olarak bağlanan bir yük ölçer ile sürtünme kuvvetleri anlık olarak kaydedilmiş ve kararlı hal sürtünme rejimi içerisindeki sürtünme kuvvetlerinin ortalaması alınarak ve bu değer uygulanan dik kuvvete bölünerek her bir numune için sürtünme katsayısı değerleri hesaplanmıştır. Testlerde kullanılan dik yük 5 N ve kompozit disklerin dönüş hızı 1100 dev/dak olarak seçilmiştir. Dönüş hızı kayma yolu içerisinde yaklaşık olarak 0.69 m/s kayma hızına karşılık gelmektedir. Asınma testleri 400 m üzerindeki kayma mesafesinde sonlandırılmış olup bu mesafe her bir numune için 10 dak'lık test süresinde elde edilmiştir. Numunelerin aşınma yolu iz merkezleri dikkate alınarak hesaplanan ortalama aşınma izi çapı yaklaşık olarak 12 mm'dir. Aşınma testleri 25 ± 2 °C'lik sıcaklığa sahip atmosferde ve yaklaşık %25-30 nemli ortamda tamamlanmıştır. Testlerden önce numune ve bilye yüzeyleri alkolle silinmiş ve dikkatlice kurutulmuştur. Aşınma test geometrisi şematik olarak Şekil 2'de görüldüğü gibidir. Burada, $V (\text{mm}^3)$ aşınma hacmi, $K (\text{mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1})$ aşınma oranı olup, formül (1) ve (2)'den hesaplanmaktadır. Formüllerdeki, b ve d sırasıyla aşınma iz genişliği ve çapı (mm), $r Si_3N_4$ bilyenin yarı çapı (mm), F dik kuvvet (N) ve S bilyenin kayma mesafesi (m)'dir. Ortalama aşınma iz genişlikleri "trapezoidal area model" ile hesaplanmış olup detaylarına [15] no'lu referanstan ulaşılabilir. Aşınma testlerinin ardından numune yüzeyleri optik mikroskop ile incelenmiş ve aşınma mekanizmaları bileşime göre yorumlanmıştır.





Şekil 2. Aşınma test geometrisinin şematik gösterimi

$$V = \left[\frac{\pi r^2}{180} \arcsin\left(\frac{b}{2r}\right) - \frac{b}{2}\sqrt{r^2 - \frac{b^2}{4}}\right]\pi d\tag{1}$$

$$K = \frac{V}{FS}$$
(2)

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Mekanik Özellikler

Kompozitlerin eğme gerilmesi-% uzama eğrileri ile 3-nokta eğme test sonuçları özet olarak Şekil 3'te görüldüğü gibidir. Cam fiber içeriği arttıkça maksimum eğme gerilmesi de artmaktadır. Özellikle PM20 ve PM30 için eğme gerilmesi değerleri sırasıyla maksimum değerler olan 117 ve 121 MPa'a ulaşmaktadır. Saf PMMA nispeten sünek yapısından ve yavaş eğme hızından dolayı %4.93'lük uzama değeri göstermiş olup, bu durum maksimum gerilme değerini arttırmış ve PM5 ile PM10'dan yüksek dayanıma çıkmasına neden olmuştur. Polimerler uzama yönünde zincir yönlenmesi göstermekte olup bu durum dayanabilecekleri mukavemetin artmasına sebep olur. 3-nokta eğme testlerinde numunelerin alt ve üst yüzeyleri sırasıyla çekme ve basma gerilmelerine maruz kalmaktadır. Özellikle gevrek yapıdaki polimerler belirli bir tepe noktasına kadar dayanım artışı gösterirler ve geri dönüş yani gerilmede azalma olmaksızın kırılırlar. Bu durum test parametreleri ve özellikle eğme hızından da etkilenmektedir. Düşük hızlarda polimerler daha yüksek gerilmelere dayanabilecek şekilde yukarıda bahsedilen yapı düzenlemesine girerler. PM0 için gerilmenin artışı bu durumla ilişkilendirilebilir. Elastiklik modüllerine bakıldığında cam fiber konsantrasyonu ile birlikte lineer bir artış dikkat çekicidir. Fiberlerin takviye edici etkisi, polimer matristen fiberlere stres transferine ve avni zamanda bir catlak durdurucu olarak hareket eden her bir fiberin davranışına dayanmaktadır [4]. En yüksek elastiklik modülü 7354 MPa ile %30 cam fiber konsantrasyonuna sahip kompozitte elde edilmistir. Uzama değerlerinde ise artan sertlikle de orantılı olarak bir azalma söz konusudur. Jang ve ark. [1] PMMA reçine ve cam fiber mat kullanarak fonksiyonel olarak kademelendirilmiş malzeme (fgm) yapışında ürettikleri kompozit eğme testi sonuçlarında da benzer şekilde cam fiber içeriğinin artmasıyla eğme modülünün arttığını bulmuşlardır. Bununla birlikte maksimum eğme gerilmesine ise hacimce %30 cam fiber içeriğinde ulaşmışlardır. Boşluk oranına bağlansa da bu durum, eğme mukavemeti açısından bir sınır olabileceğini ve bu çalışmada da daha yüksek konsantrasyonlara çıkılsa idi bu sınırın izlenebileceğini göstermektedir.



Şekil 3. Kompozitlerin eğme gerilmesi-% uzama eğrileri ile 3-nokta eğme test sonuçları

Kompozitlerin Shore D sertlik değerlerinin cam fiber konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4'te görüldüğü gibidir. Saf PMMA'nın sertliğinin 81.9 olarak en düşük olduğu görülmektedir. Genel olarak artan cam fiber içeriği ile de kompozitlerin sertlik değerlerinin arttığı görülmektedir. PM20 ve PM30'un diğer konsantrasyonlara göre daha yüksek değerleri verdiği anlaşılmaktadır. Genel olarak sert bir fazın matris yapıya dahil olması kompozit sertliğinde de artış meydana getirmektedir. Sertlik değerlerindeki artışın kompozitlerin aşınma ve mekanik özellikleri üzerinde olumlu sonuçlar oluşturduğu da bilinmektedir. Aşınma sonuçlarında bahsedilecek olan PM20 ve PM30'un aşınma oranlarındaki düşüş ile bu durum ilişkilendirilebilir.

3.2. Aşınma Özellikleri

Kompozitlerin sürtünme kuvveti değerlerinin zamana göre değişimi Şekil 5'te görüldüğü gibidir. 10 dak'lık testler yapıldığı için toplam 600 sn'de (400 m üzerinde) testlerin tamamlandığı grafik üzerinde görülmektedir. Doğruluk payını arttırmak için her bir izin çapı ayrı olarak ölçülmüş ve buna göre aşınma oranları tespit edilmiştir. Grafikte belirli bir süre sonunda sürtünme kuvvetlerinin sabit bir değerde kararlı hale geldiği görülmektedir. Sürtünme katsayılarının hesaplanmasında, kararlı hale geçildikten sonra test bitimine kadar tüm değerlerin ortalaması alınarak tespit edilen sürtünme kuvvetlerinin dik yüke bölünmesiyle sonuca gidilmiştir. μ =F_S/F_N formülü ile ifade edilen sürtünme katsayılarının hesabında F_S sürtünme kuvvetini, F_N (5 N) dik yükü ifade etmektedir.



Şekil 4. Kompozitlerin Shore D sertlik değerlerinin bileşime göre değişimi



Şekil 5. Kompozitlerin sürtünme kuvveti değerlerinin zamana göre değişimi

Şekil 6'da kompozitlerin sürtünme katsayısı (μ) değerlerinin bileşime göre değişimi görülmektedir. Şekil 5 ve Şekil 6'da görüldüğü gibi sürtünme katsayısı değerlerinin saf PMMA'ya göre arttığı görülmektedir. Özellikle %10 cam fiber konsantrasyonuna sahip kompozitte dalgalı bir sürtünme kuvveti değişimi ile yüksek bir sürtünme katsayısı değeri dikkat çekicidir. Bilindiği gibi polimerlerin ve

kompozitlerinin sürtünme ve aşınma davranışları metal ve seramiklere göre farklılıklar gösterebilmektedir. Cam fiber içeriğinin artışı ile Si₃N₄ bilye ile fiberler arasındaki etkileşimin sürtünme katsayısını arttırdığı düşünülmektedir. %10 cam fiber konsantrasyonu burada kritik bir nokta olarak görülmektedir.



Şekil 6. Kompozitlerin sürtünme katsayısı (µ) değerlerinin bileşime göre değişimi

Şekil 7'de verilen kompozitlerin aşınma oranı değerlerinin bileşime göre değişimi grafiğinde de sürtünme katsayısı yüksek olduğu için PM10'un aşınma oranı değerinde de bir artış gözlenmiştir. Bununla birlikte cam fiber içeriğinin artmasıyla genel olarak aşınma direnci özelliğinin iyileştiği görülmektedir. Özellikle %30 cam fiber konsantrasyonuna sahip PM30 kompozitinin aşınma oranında saf polimere göre %78 oranında düşüş gözlenmiştir. Kayma aşınma direnci gerektiren uygulamalarda PMMA'dan üretilen parçaların aşınma direncinin geliştirilmesi için cam fiber kullanımının uygun olduğu bu çalışmadan çıkarılabilecek bir sonuçtur. Burada özellikle %20 konsantrasyondan sonra başarılı sonuçlara ulaşılabileceği görülmektedir. Sürtünme katsayılarının yüksek oluşunun ise uygulama esnasında dikkate alınması gereken bir konu olduğu düşünülmektedir. Düşük sürtünmenin arzu edildiği uygulamalarda cam fiber takviyeli parçalarda problemlerle karşılaşılabilir.



Şekil 7. Kompozitlerin aşınma oranı değerlerinin bileşime göre değişimi



Şekil 8. Kompozitlerin aşınma izi optik mikroskop görüntüleri: (a) PM0, (b) PM5 (aşınma izi dışındaki cam fiberlerin görüntüsü), (c) PM5, (d) PM10, (e) PM20, (f) PM30

Şekil 8'de kompozitlerin aşınma izi optik mikroskop görüntüleri görülmektedir. Polimerler daha önce de bahsedildiği gibi metal ve seramiklerden farklı aşınma karakteristiklerine sahiptirler. Viskoelastik özellikleri ve karşı malzemeye kolayca malzeme transferi yapabilmeleri genel farklılığı oluşturmaktadır [16]. Aşınma yüzeyleri üzerinde bilyenin temas ettiği bölgelerin numunelerin aşınmamış bölgelerine göre daha pürüzlü olduğu görülmektedir. Burada abrazif aşınmadan kaynaklı bilyenin kayma yönünde mikro ve makro çiziklerin oluştuğu dikkat çekicidir. Ayrıca deney düzeneği tanıtılırken açıklanan dikey test konfigürasyonu kullanılmasına rağmen aşınma izi içerisinde aşınma ürünlerinin bulunduğu görülmektedir. Bundan başka, adezif aşınma ve plastik deformasyon belirtilerine de rastlanılmıştır. Cam fiber konsantrasyonuna bağlı olarak farklı yapılar dikkat çekicidir. PM20 ve PM30 kompozitlerinin aşınma izi içerisinde daha fazla cam fiber parçaları görülmektedir. Bu kısımlarda bilyeye karşı koyan fiberlerin aşınma direncini iyileştirdiği düşünülmektedir. Saf PMMA'da adezif aşınma ile birlikte plastik deformasyon

belirtileri görülmüştür. Sertliği nispeten düşük olan PM0, bilyenin basıncı ile sıvama şeklinde malzeme transferi göstermiş ve ilerleyen çevrimlerde bu malzeme dökülerek aşınmayı hızlandırmıştır.

Polimer kompozitlerde adezif ve abrazif aşınma tipleri ile birlikte "yorulma aşınması" veya "yorulma dalgaları" adı verilen diğer bir tip aşınma mekanizması da görülebilmektedir. Bu tip dalgalar genellikle karşı malzeme yani bilyede bulunan bir çıkıntı veya aşınma ürününün aşınma izi içerisinden tekrarlı geçişi esnasında dalgalar meydana getirmesine dayandırılmaktadır. Yorulma aşınmasının aynı zamanda numunedeki gerilme veya kusur konsantrasyonu ile de arttığı bilinmektedir [17]. Kompozitlerin aşınma izi görüntüleri incelendiğinde yorulma aşınmasının PM0, PM5 ve PM10 kompozitlerinde baskın olduğu dikkat çekicidir. Bu durum, bahsedilen konsantrasyonlarda aşınma direncinin neden düşük olduğunu da açıklamaktadır. %20 ve %30 cam fiber konsantrasyonlarında yorulma dalgalarına rastlanılmamış olup, daha çok abrazif aşınma şeklinde makro ve mikro çizikler görülmektedir. PM20 ve PM30'un sert yapısı ile abrazif aşınma mekanizmasına olan yatkınlık artmış olup, sert segmentler bu kompozitlerin aşınma oranını azaltmıştır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, ağırlıkça farklı yüzdelerde (%5-10-20-30) cam fiber içeren poli(metil metakrilat) (PMMA) matrisli kompozitler ergiyik harmanlama yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiş olup, mekanik ve aşınma direnci özellikleri araştırılmıştır. Bulunan sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

- Kompozitlerde cam fiber içeriği arttıkça maksimum eğme gerilmesi ve elastiklik modülü de artmaktadır. Yüzde uzama değerlerinde ise azalma görülmektedir. Özellikle PM20 ve PM30 için eğme gerilmesi değerleri sırasıyla 117 ve 121 MPa gibi yüksek değerlere ulaşmıştır. PMMA nispeten sünek yapısından dolayı %4.93'lük uzama değeri göstermiş olup, bu durum zincir yönlenmesinden dolayı PM0'ın maksimum gerilme değerinin yükselmesine sebep olmuştur.
- Kompozitlerin sertlik değerlerinde cam fiber içeriği ile lineer bir artış olduğu görülmektedir. Rijit bir malzemenin yapıya dahil edilmesi ile sertlik değerlerinde belirli bir konsantrasyona kadar artış beklemek de doğaldır. %30 cam fiber içeriğinden sonra düşüş olabileceği düşünülmektedir.
- 3. Kompozitlerde abrazif, adezif ve yorulma aşınması baskın olup, cam fiber konsantrasyonu arttıkça (özellikle %20 ve %30'da) yorulma aşınmasına karşı direnç iyileşmiştir. Genel olarak sürtünme katsayılarının saf PMMA'ya göre yüksek olması ile birlikte aşınma oranlarında konsantrasyona bağlı ciddi bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. PM30 kompozitinin aşınma oranında saf polimere göre %78 oranında düşüş dikkat çekicidir. Kayma aşınma direnci gerektiren uygulamalarda PMMA'dan üretilen parçaların aşınma direncinin geliştirilmesi için %20 ve üzerinde cam fiber takviyesinin uygun olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, ergiyik harmanlama ile üretilen PMMA/cam fiber kompozitleri özellikle %20-30 konsantrasyonlarında ümit vadetmekte olup, aşınma ve mekanik direnç gerektiren farklı uygulamalarda kullanım potansiyeli sunmaktadırlar.

Kaynaklar

- [1] J. Jang and S. Han, "Mechanical properties of glass-fibre mat/PMMA functionally gradient composite", *Composites: Part A*, 30, pp. 1045–1053, 1999.
- [2] T. Xie and G. Yang, "Interface and mechanical properties of poly(methyl methacrylate)– fiber composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 93, pp. 2478–2483, 2004.
- [3] D. A. Felton and B. R. Lang, "Flexural properties of acrylic resin polymers reinforced with unidirectional and woven glass fibers", *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 81(3), pp. 318–326, 1999.
- [4] R. B. Fonseca, I. N. Favarão, A. V. B. Kasuya, M. Abrão, N. F. M. da Luz and L. Z. Naves, "Influence of glass fiber wt% and silanization on mechanical flexural strength of reinforced acrylics", *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2, pp. 11–15, 2014.
- [5] M. Mathew, K. Shenoy and K. S. Ravishankar, "Flexural Strength of E-glass-reinforced PMMA", *International Journal of Experimental Dental Science*, 3(1), pp. 24–28, 2014.

- [6] S. Garoushi, P. K. Vallittu and L. V. J. Lassila, "Short glass fiber reinforced restorative composite resin with semi-inter penetrating polymer network matrix", *Dental Materials*, 23, pp. 1356–1362, 2007.
- [7] P. K. Valittu and K. Narva, "Impact strength of a modified continuous glass fiber-poly(methyl methacrylate)", *The International Journal of Prosthodontics*, 10(2), pp. 142–148, 1997.
- [8] D. S. Cousins, Y. Suzuki, R. E. Murray, J. R. Samaniuk and A. P. Stebner, "Recycling glass fiber thermoplastic composites from wind turbine blades", *Journal of Cleaner Production*, 209, pp. 1252–1263, 2019.
- [9] S. Huang, Q. Fu, L. Yan and B. Kasal, "Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials – A critical review", *Journal* of Materials Research and Technology, 13, pp. 1441–1484, 2021.
- [10] J. Zeng, B. Saltysiak, W. S. Johnson, D. A. Schiraldi and S. Kumar, "Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiber composites", *Composites: Part B*, 35, pp. 245–249, 2004.
- [11] P. Threepopnatkul and C. Kulsetthanchalee, "Effect of sisal fiber on flexural and impact properties of PMMA-b-PU composites", *Materials Today: Proceedings*, 17, pp. 2002– 2009, 2019.
- [12] N. Saha, A. N. Banerjee and B. C. Mitra, "Flexural behavior of unidirectional polyethylene-glass fiber-PMMA hybrid composites", *Polymers for Advanced Technologies*, 6, pp. 637–642, 1995.
- [13] D. Olmos, K. Bagdi, J. Mózcó, B. Pukánszky and J. González-Benito, "Morphology and interphase formation in epoxy/PMMA/glass fiber composites: Effect of the molecular weight of the PMMA", *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, pp. 289–299, 2011.
- [14] D. S. Cousins, C. Lowe, D. Swan, R. Barsotti, M. Zhang, K. Gleich, D. Berry, D. Snowberg and J. R. Dorgan, "Miscible blends of biobased poly(lactide) with poly(methyl methacrylate): Effects of chopped glass fiber incorporation", *Journal of Applied Polymer Science*, 44868, pp. 1–12, 2017.
- [15] S. Savaş and A. Y. Al-Obaidi, "Influence of PP-g-MA compatibilization on the mechanical and wear properties of polypropylene/thermoplastic polyurethane blends", *Tribology Transactions*, 61(4), pp. 754–764, 2018.
- [16] W. Österle, A. I. Dmitriev, B. Wetzel, G. Zhang, I. Häusler and B. C. Jim, "The role of carbon fibers and silica nanoparticles on friction and wear reduction of an advanced polymer matrix composite", *Materials and Design*, 93, pp. 474–484, 2016.
- [17] N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets and A. V. Kovalev, "Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer", *Tribology International*, 38, pp. 910–921, 2005.



Determination of Principal Axes and Principal Mass Moments of Inertia when no Planes of Symmetry Exist

Teodor Todorov^{1*}

^{1*} University of Architecture, Civil Engineering and Geodesy, tstodorov_fhe@uacg.bg (ORCID: 0000-0003-4459-2995)

(Received date: 28.06.2021 and Accepted date: 18.08.2021)

(DOI: 10.29228/JCHAR.51929)

REFERENCES: Todorov T., Determination of Principal Axes and Principal Mass Moments of Inertia when no Planes of Symmetry Exist. *Journal of Characterization*, (1)3, 114-121, 2021.

Abstract

The purpose of this article is to offer a deeper perspective towards a topic, hastily considered trivial by many engineers. The determination of principal axes and mass moments of inertia is regarded as an eigenvector and eigenvalue problem. Some theoretical background is provided for the case when no axes or planes of symmetry exist. The practical application is emphasized via example. Manual calculation is conducted and a MATLAB code is provided as well.

Keywords: Principal Axes of Inertia, Principal Mass Moments of Inertia, Eigenvectors, Eigenvalues

Simetri Düzlemleri Yokken Asal Eksenlerin ve Asal Kütle Eylemsizlik Momentlerinin Belirlenmesi

Öz

Bu makalenin amacı, birçok mühendis tarafından aceleyle önemsiz kabul edilen bir konuya daha derin bir bakış açısı sunmaktır. Asal eksenlerin ve kütle atalet momentlerinin belirlenmesi, bir özvektör ve özdeğer problemi olarak kabul edilir. Herhangi bir eksen veya simetri düzleminin olmadığı durum için bazı teorik altyapı sağlanmıştır. Pratik uygulama örnek üzerinden vurgulanmıştır. Manuel hesaplama yapılır ve bir MATLAB kodu da sağlanır.

Anahtar Kelimeler: Eylemsizliğin Ana Eksenleri, Eylemsizliğin Temel Kütle Momentleri, Özvektörler, Özdeğerler

1. Introduction

In a variety of engineering problems the need of determining the inertial characteristics emerges [1]. Design of cross sections, assemblance of machine part and optimal usage of material are examples of such problems. They all require the prediction of the behavior of objects or systems. Therefore, moments of

inertia need to be obtained. While this is a simple task when the body we are interested in has planes of material symmetry, the task becomes more complicated when no such planes exist [2]. Examples of such problems include not only geometrically asymmetric bodies, but bodies with unevenly distributed mass as well.

Cases of symmetric 2D bodies (e.g. rods, disks, rings) are covered in every course of mechanics that engineering students are required to take [3], [4]. However, problems involving 3D bodies with no planes or axes of symmetry do not usually get much attention in textbooks. This is easily explained with the fact that most of the elements (used in machines, building structures etc.) are produced as symmetric.

Solutions with experimental determination of inertial characteristics are known [5], but their accuracy depends on the precision with which the experiment is conducted, as well as on the accepted prerequisites. Moreover, nowadays the usage of analytical solutions that can be implemented numerically is preferred in engineering design.

However, a numerical solution cannot be realized without a proper understanding of the basic concepts which govern the calculation. The determination of moments and axes of inertia is not just a substitution in pre-derived formulas. Therefore, here we will show how to determine the principal axes and mass moments of inertia of a 3D body in general.

2. Material and Method

2.1. Theoretical Background

It is known that the problem of determining the principal axes and principal mass moments of inertia can be stated as an eigenvector and eigenvalue problem [2], [6].

Let us consider the definition of angular momentum \vec{K} for a rigid body:

$$\vec{K} = \int_{m} (\vec{r} \times \vec{v}) dm \tag{1}$$

, where \vec{r} is the radius vector (or the position vector) of a particle, \vec{v} is the velocity vector of the particle and *m* is the mass of the particle.

Velocity can traditionally be written as a cross product of the angular velocity vector (denoted as $\vec{\omega}$ in the following equations) and the radius vector [7]. Then the linear algebra relation among cross and dot product of three vectors can be used [8]:

$$\vec{K} = \int_{m} \left(\vec{r} \times (\vec{\omega} \times \vec{r}) \right) dm = \int_{m} \left[(\vec{r}\vec{r})\vec{\omega} - (\vec{r}\vec{\omega})\vec{r} \right] dm$$
(2)

, where for any three vectors a, b and c:

$$a \times (b \times c) = (ac)b - (ab)c \tag{3}$$

After some mathematical transformations one can obtain the result [2]:

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} I_x & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_y & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$
(4)

, where I_x , I_y and I_z are axial mass moments of inertia and $I_{xy} = I_{yx}$, $I_{xz} = I_{zx}$, $I_{zy} = I_{yz}$ are products of inertia with respect to x, y and z axes of a Cartesian coordinate system.

It is also known that the angular momentum vector is collinear with the axis of rotation (I is the mass moment of inertia with respect to that axis), which is represented with the equation:

$$\vec{K} = I\vec{\omega} \tag{5}$$

If the angular momentum is to be described in system of principal axes of inertia, eq. (4) is written as:

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$
(6)

Equation (7) is obtained by equating equations (4) and (6). Such operation is valid for the angular momentum is a vector that can be considered in different coordinate systems. A system of linear equations is derived that has solutions if:

$$det \begin{vmatrix} I_{x} - I & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{y} - I & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{z} - I \end{vmatrix} = 0$$
(7)

By solving the above determinant a cubic equation is given:

$$I^3 - AI^2 + BI - C = 0 (8)$$

, where the coefficients A, B and C are invariant with respect to the coordinate system in which they are considered. These coefficients can be calculated as follows:

$$A = I_x + I_y + I_z \tag{9}$$

$$B = I_{x}I_{y} + I_{y}I_{z} + I_{x}I_{z} - (I_{xz})^{2} - (I_{zy})^{2} - (I_{yx})^{2}$$
(10)

$$C = det \begin{vmatrix} I_{x} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{y} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{z} \end{vmatrix}$$
(11)

Equations (9), (10) and (11) can be used for checking the obtained eigenvalues. It is worth noting that eq.(8) is similar to Cauchy's equation of three-dimensional state of stress and eq. (9), (10), (11) are similar to the stress invariants [9]. The solutions of eq. (8) are the principal mass moments of inertia of the rigid body. The direction cosines λ , μ and ν of the principal axes of inertia can be determined from the system:

$$\lambda(I_x - I_i) + \mu(-I_{xy}) + \nu(-I_{xz}) = 0$$

$$\lambda(-I_{yx}) + \mu(I_y - I_i) + \nu(-I_{yz}) = 0$$

$$\lambda(-I_{zx}) + \mu(-I_{zy}) + \nu(I_z - I_i) = 0$$

$$\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 = 1$$
(12)

System (12) is solved with 3 of its 4 equations as the last one (sum of the squares of the direction cosines equals 1) is mandatory to use. This is done three times – once per eigenvalue I_i .

In essence, this is a problem of determining eigenvalues (principle mass moments of inertia) and eigenvectors (principal axes of inertia) of a matrix (tensor of inertia). The matrix (13) is used to describe the rigid body:

$$\begin{pmatrix} I_{x} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{y} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{z} \end{pmatrix}$$
(13)

3. Results and Discussion

3.1. Example

The example given below is of a body for which a plane of symmetry exists, for it is easier to comprehend the steps involved in the solution of the problem and verify the results. The same procedure holds true if we are considering a 3D body in general. The problem itself is stated with a Cartesian coordinate system as shown at fig. 1.



Figure 1. Geometry of a rigid body and orientation of the selected coordinate system

The body itself lies in plane Oxy, it is composed of three rods and three point masses at the ends of those rods. Length of rods is L = 2 m. Mass per unit length is $m_l = 2 kg/m'$, while the point masses are m = 3 kg. Using the well-known formulas for mass moments of inertia with respect to rotated axes one can obtain matrix (tensor) of inertia (13) in Cartesian coordinate system as shown at fig. 1 [10].

$$I_x = I_y = \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot 2) \cdot 2^2 + 3 \cdot 2^2 + 3 \cdot 1,414^2 + \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot 2) \cdot 2^2 \cdot 0,7071^2 = 26 \, kgm^2 \tag{14}$$

$$I_z = 3 \cdot 2^2 \cdot 3 + \frac{1}{3} \cdot 3 \cdot 4 \cdot 2^2 = 52 \, kgm^2 \tag{15}$$

$$I_{xy} = I_{yx} = m \cdot (-l \cdot \sin 45^\circ) \cdot (-l \cdot \cos 45^\circ) + \int_m^m x \cdot \sin 45^\circ \cdot x \cdot \cos 45^\circ dm =$$

$$= 3 \cdot (-1,414) \cdot (-1,414) + \frac{m}{l} \cdot 0,7071^2 \cdot \int_0^l x^2 dl = 6 + \frac{4}{2} \cdot 0,5 \cdot \frac{2^3 - 0^3}{3} = 8,666 \ kgm^2$$
(16)

$$[I] = \begin{pmatrix} I_x & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_y & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 26 & -8,666 & 0 \\ -8,666 & 26 & 0 \\ 0 & 0 & 52 \end{pmatrix}$$
(17)

Invariants A, B, C are calculated using (9), (10) and (11):

$$A = I_x + I_y + I_z = 26 + 26 + 52 = 104 \, kgm^2 \tag{18}$$

$$B = I_x I_y + I_y I_z + I_x I_z - (I_{xz})^2 - (I_{zy})^2 - (I_{yx})^2 =$$

= 26 \cdot 26 + 26 \cdot 52 + 26 \cdot 52 - 0 - 0 - (-8,666)^2 = 3304,9 kgm² (19)

$$C = det \begin{vmatrix} I_x & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_y & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_z \end{vmatrix} = 26 \cdot 26 \cdot 52 - 52 \cdot 8,666 \cdot 8,666 = 31246,83 \, kgm^2$$
(20)

Equation (8) is composed and solved:

$$I^{3} - 104I^{2} + 3304,9I - 31246,83 = 0$$

$$I_{1} = 17,333 \ kgm^{2}; I_{2} = 34,666 \ kgm^{2}; I_{3} = 52 \ kgm^{2}$$
(21)

The invariants are verified, noting that the products of inertia for principal axes of inertia are 0:

$$A = I_1 + I_2 + I_3 = 17,333 + 34,666 + 52 = 104 \, kgm^2$$
⁽²²⁾

$$B = I_1 I_2 + I_2 I_3 + I_1 I_3 - (I_{xz})^2 - (I_{zy})^2 - (I_{yx})^2 =$$

= 600,86 + 1802,63 + 901,32 - 0 - 0 - 0 = 3304,8 kgm² (23)

$$C = det \begin{vmatrix} I_1 & -I_{12} & -I_{13} \\ -I_{21} & I_2 & -I_{23} \\ -I_{31} & -I_{32} & I_3 \end{vmatrix} = det \begin{vmatrix} 17,333 & 0 & 0 \\ 0 & 34,666 & 0 \\ 0 & 0 & 52 \end{vmatrix} = 31245,02 \, kgm^2$$
(24)

 I_1 , I_2 and I_3 (eigenvalues) are the principal mass moments of inertia for the body in fig.1. It is also required to determine the principal axes of inertia. This is done with the directional cosines using (12).

$$\lambda(26 - I) + \mu(-8,666) + \nu(0) = 0$$

$$\lambda(-8,666) + \mu(26 - I) + \nu(0) = 0$$

$$\lambda(0) + \mu(0) + \nu(52 - I) = 0$$

$$\lambda^{2} + \mu^{2} + \nu^{2} = 1$$
(25)

For $I = I_1 = 17,333 \ kgm^2$ (25) has solutions $\lambda = \pm 0,7071$; $\mu = \pm 0,7071$; $\nu = 0$. Then the unit vector for the axis for which $I_1 = 17,333 \ kgm^2$ is $e_1(0,7071; 0,7071; 0)$.

For $I = I_2 = 34,666 \ kgm^2$ (25) has solutions $\lambda = \pm 0,7071$; $\mu = \pm 0,7071$; $\nu = 0$. Then the unit vector for the axis for which $I_1 = 34,666 \ kgm^2$ is $e_2(-0,7071; 0,7071; 0)$.

For $I = I_3 = 52 kgm^2$ (25) has solutions $\lambda = 0$; $\mu = 0$; $\nu = \pm 1$. Then the unit vector for the axis for which $I_3 = 52 kgm^2$ is $e_3(0; 0; 1)$.

NB: Here we choose to work with the first sign of the projections of the unit vectors. Eigenvectors are not unique.

The principal axes of inertia are perpendicular to one another and the unit vectors have length of 1, a mathematical verification can be performed:

$$\vec{e}_{i}\vec{e}_{j} = \begin{cases} 0, if \ i \neq j \\ 1, if \ i = j \end{cases}$$
(26)

The final result for the principal axes of inertia is shown at fig.2:



Figure 2. Principal axes of inertia for the body

3.2. Steps of Analytical Solution:

Appropriate choice of Cartesian coordinate system.

Calculation of the mass moments and products of inertia in that coordinate system - matrix (13).

Determining the eigenvalues and eigenvectors of matrix (13).

The real difficulty actually is the determination of matrix (13). It is pedagogically justified to consider the example given above as an analytical solution. However, it is often times the case that bodies have significantly more complex geometry. Therefore, a numerical solution is to be implemented in practical applications.

3.3. Numerical Implementation

An elegant solution of the considered problem can be obtained using MATLAB. There is a built-in function in it that allows the determination of eigenvalues and eigenvectors of a matrix. The matrix itself is the matrix of the inertial characteristics of the body we are interested in (13). The calculation of the elements of the matrix is based on the geometry of the model. Of course, the model is the one used above, for a comparison of results to be possible. The mass moments of inertia with respect to x, y or z axes are defined using the length of the rods, mass per unit length and point-masses. Comments are added in the MATLAB code for clarity. The code is shown at fig.3. The result of the implementation of the code is shown at fig.4

	Editor	r - C:\Users\user4\Desktop\doct\mlab\mass_moments_of_inertia.m	Θ×
	cour	rseyoutube.m 🗙 chapter_7.m 🛪 mass_moments_of_inertia.m 🗙 🕂	
1		%% Program for determining principal mass moments of inertia	
2	. –	clear, clc	
3		m=3;% Point mass [kg]	
4	-	1=2;% Length of rod [m]	
5	i —	ml=2;% Mass per unit length [kg/m]	
6	i —	Ix=(1/3)*(1*ml)*(1^2)+m*(1^2)+m*(1*0.7071)^2+(1/3)*(1*ml)*(1^2)*(0.7071)^2;	
7	(<u>-</u>	Iy=Ix;% Definition of mass moments of inertia with respect to axes x and y	
8		<pre>Iz=3*(m*l*l)+(1/3)*3*ml*l*(1^2);% Moment of inertia with respect to z</pre>	
9	, —	<pre>Ixy=ml*0.7071*0.7071*(1^3)/3+m*(1*0.7071)^2; % Product of inertia Ixy</pre>	
10		Iyx=Ixy;	
11	-	Iyz=0;Izy=Iyz;Izx=Izy;Ixz=Izx;% Products of inertia when one coordinate is 0.	
12		A=[Ix -Ixy -Ixz;	-
13	1	-Iyx Iy -Iyz;	
14	1	-Izx -Izy Iz]% Matrix of inertial characteristics	
15	i —	<pre>[ei,Ii] =eig(A)% Determination of eigenvectors and eigenvalues</pre>	-

Figure 3. MATLAB code of the eigenvalue problem

Command Window			
			*
A =			
25.9998	-8.6665	0	
-8.6665	25.9998	0	
0	0	52.0000	
ei =			
0 7071	0 2024		
-0.7071	-0.7071	0	=
-0.7071	0.7071	0	
0	0	1.0000	
Ti =			
17.3333	0	0	
0	34.6663	0	
0	0	52.0000	
$f_{\star} >>$			-

Figure 4. MATLAB Solution of the Problem

As seen from fig.4 and the manual calculation, there is no difference between the two. This is to be expected, as the program code implements the same mathematical ideas. Of course, the rounding of the results is a matter of convention. It is also worth noting that the MATLAB solution takes considerably less time to perform which is an advantage of an engineering point of view. A matrix is formed, that contains the results for the eigenvectors. Its columns are the right eigenvectors, so that $A \cdot e_i = e_i \cdot I_i$ [11]. The diagonal of matrix I_i gives the eigenvalues (principal mass moments of inertia).

4. Conclusions and Recommendations

The problem of determining the principal axes and principal mass moments of inertia is actually an eigenvector and eigenvalue problem. A mathematical apparatus exists that is implemented in various methodologies and programs. The real difficulty occurs when matrix (13) is to be calculated. Of course, most of the shapes applied in engineering practice are well studied. However, sometimes it is required to obtain the numerical values of inertial properties of bodies that are not widely used. In such a case, the process described here can be of some use.

Software products such as Mathcad, MATLAB and Maple etc. provide the means to solve most complex mathematical problems that may arise from any field of science or engineering. What these

products cannot do, however, is to define a problem as such and to describe the physical reality with an appropriate mathematical model. This is done by the scientist or the engineer. And that is why it is expected from the scientist or the engineer to have a deep understanding for the considered physical phenomena.

References

- [1] J. Vandiver, and D. Gossard. 2.003SC Engineering Dynamics. Fall 2011. Massachusetts Institute of Technology: MIT OpenCourseWare, Available: <u>https://ocw.mit.edu</u>. License: <u>Creative Commons BY-NC-SA</u>. [Accessed June 1, 2021]
- [2] S. Widnall, J. Deyst, and E. Greitzer. 16.07 Dynamics. Fall 2009. Massachusetts Institute of Technology: MIT OpenCourseWare, Available: <u>https://ocw.mit.edu</u>. License: <u>Creative Commons BY-NC-SA</u>.[Accessed June 1, 2021]
- [3] S. Targ, Theoretical Mechanics A Short Course. Moscow: Mir, 1988.
- [4] П. Павлов, Д. Киндова-Петрова, Сборник курсови работи по Теоретична механика II част Динамика, София: УАСГ, 2015.(P. Pavlov, D. Kindova-Petrova, *Collection of Course Works in Theoretical Mechanics Part II Dynamics*, Sofia: UACEG, 2015.)
- [5] M. Miller, "Technical Note № 351: An Accurate Method of Measuring the Moments of Inertia of Airplanes", Washington: National Advisory Committee for Aeronautics, 1930.
- [6] L. Hand, and J. Finch, Analytical Mechanics. New York: Cambridge University Press, 1998
- [7] W. Lewin, and W. Goldstein, For the Love of Physics: From the End of the Rainbow to the Edge of Time A Journey Through the Wonders of Physics, Simon and Schuster, 2011.
- [8] S. Axler, Linear Algebra Done Right. New York: Springer (3rd ed.), 2015.
- [9] F. Irgens, Continuum Mechanics. New York: Springer, 2008.
- [10] Д. Лолов, Св. Лилкова-Маркова, Съпротивление на материалите Теория и задачи, София: Дизайн имидж, 2021 (D. Lolov, S. Lilkova-Markova, Strength of Materials Theory and Problems, Sofia: Design Image, 2021.)
- [11] H. Moore, MATLAB for Engineers, USA: Pearson Education, 2013.



Karbon Fiber ve Elvaloy ile Takviyelendirilmiş Polipropilen/Poli(laktik asit) Karışımlarının Temas Açısı ve Islanabilirlik Özelliklerinin Araştırılması

Lemiye Atabek Savaş^{1,*}

^{1*} Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, 38039, Türkiye (ORCID: 0000-0002-6504-5846) <u>atabekl@erciyes.edu.tr</u>

(İlk Geliş Tarihi 27.08.2021 ve Kabul Tarihi 07.09.2021)

(DOI: 10.29228/JCHAR.52480)

ATIF: Atabek L.Ş., Karbon Fiber ve Elvaloy ile Takviyelendirilmiş Polipropilen/Poli(laktik asit) Karışımlarının Temas Açısı ve Islanabilirlik Özelliklerinin Araştırılması. *Journal of Characterization*, (1)3, 122-130, 2021.

Öz

Bu çalışmanın amacı, polipropilen (PP)/poli(laktik asit) (PLA) karışımlarının temas açısı ve yüzey enerjisi özellikleri üzerine karbon fiber ve etilen-bütil akrilat ilavesinin etkilerinin incelenmesidir. PP'ye PLA ilave edildiğinde mekanik özelliklerde iyileşmeler beklemek mümkündür ve farklı uygulamalar için potansiyel kullanım alanı oluşmaktadır. Benzer sıcaklıklarda işlenmeleri ergiyik harmanlama ile üretimlerini de mümkün kılmaktadır. PP nonpolar, PLA ise polar yapıya sahip olduğundan üretimde uyumlaştırıcı kullanımı karışımın özelliklerini iyileştirmek için tercih edilmektedir. Karbon fiber ilavesi ile mekanik özelliklerde artış beklemek de doğaldır. Kompozitler ergiyik harmanlama yöntemi ile çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak üretilmiştir. PP/PLA karışımları ağırlıkça %75-25 ve %25-75 olacak şekilde ayarlanmıştır. Karbon fiber ağırlıkça %5-10-20 ve 30 oranlarında karışımlara katılmıştır. Elvaloy ise uyumlaştırıcı olarak tüm bileşimler için 5 phr oranında kompozitlere ilave edilmiştir. Saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı 88,12° ile saf PP'de, en düşük temas açısı ise 58,96° ile saf PLA'da elde edilmiştir. Uyumlaştırıcı içermeyen P75-L25 karışımı ile de diğer karışımlara oranla tüm sıvılar için en yüksek temas açısı açısına ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, poli(laktik asit), Elvaloy, karbon fiber, temas açısı.

Investigation of Contact Angle and Wettability Properties of Polypropylene/Poly(lactic acid) Blends Reinforced with Carbon Fiber and Elvaloy

Abstract

The aim of this study is to examine the effects of carbon fiber and ethylene-butyl acrylate addition on the contact angle and surface energy properties of polypropylene (PP)/poly(lactic acid) (PLA) blends. When

PLA is added to PP, it is possible to expect improvements in mechanical properties and potential uses for different applications. Processing at similar temperatures also enables their production by melt blending. Since PP has a nonpolar structure and PLA has a polar structure, the use of compatibilizers in production is preferred to improve the properties of the blends. It is also natural to expect an increase in mechanical properties with the addition of carbon fiber. Composites were produced by melt blending method using a twin-screw extruder. PP/PLA blends were adjusted to be 75-25% and 25-75% by weight. Carbon fiber was added to the blends at 5-10-20 and 30% by weight. Elvaloy was added to the composites as a compatibilizer at a concentration of 5 phr for all compositions. In the measurements made with pure water, the highest contact angle was obtained for pure PP with 88,12°, and the lowest contact angle was obtained for pure PLA with 58,96°. With the P75-L25 mixture, which does not contain compatibilizer, the highest contact angle was achieved for all liquids compared to other mixtures.

Keywords: Polypropylene, poly(lactic acid), Elvaloy, carbon fiber, contact angle.

1. Giriş

Islanabilirlik, bir sıvının katı bir yüzey üzerinde yayılma eğilimi olarak tanımlanabilir [1]. Bir yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik özellikleri, bir su damlası ile bir yüzey arasında yapılan temas açısı ile karakterize edilir. Temas açısı değeri 90°'den küçükse yüzey hidrofilik, temas açısı değeri 90°'den büyükse yüzey hidrofobiktir. Temas açısı 150° ile 180° arasında olan yüzeylere süperhidrofobik denir. Temas açısı, yüzey enerjisi, yüzeylerin ıslanabilirliği, sıvının viskozitesi, pürüzlülük, yüzey hazırlama şekli ve yüzey temizliği gibi çeşitli faktörlere bağlıdır ve farklı uygulamalar için önem arz etmektedir [2].

Poli(laktik asit) (PLA) bir çeşit lineer alifatik polyesterdir ve mısır ve şeker pancarı gibi bitkilerden elde edilebilir [3-4]. Bundan dolayı PLA, anti-mikrobiyal ve biyo-çözünürlük gibi avantajlı özelliklere sahip olup ambalaj ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulabilmektedir [5]. Bununla birlikte oda sıcaklığında birçok termoplastiğe göre kırılgan olması ve hidrolize olabilmesi ise dezavantajlarıdır [6,7]. Polipropilen (PP) ise bir poliolefin olup, kimyasal kararlılık, yüksek ergime noktası, işlenme kolaylığı ve düşük maliyet gibi avantajlarından dolayı plastik ve kompozit sanayisinin birçok alanında kullanım alanı bulan bir polimerdir [8]. PP, PLA gibi biyo-uyumlu veya biyo-çözünür değildir, bununla birlikte tokluk ve abrazif aşınma direnci gibi üstün yönleri mevcuttur [3,5]. Bu özellikler dikkate alındığında PP ile PLA'dan oluşacak karışımların, saf PP'den daha yüksek çekme mukavemeti ve saf PLA'dan daha yüksek tokluk, abrazif aşınma direnci ve kimyasal kararlılık gibi avantajlar sunacağı açıktır. Ayrıca farklı uygulamalarda kullanımak amacı ile saf PP'nin biyo-uyumluluk veya biyo-çözünürlük gibi özelliklerinin iyileştirilmesi için de PLA ile alaşımla yapılabilir [9]. PP'nin PLA ile benzer sıcaklık aralığında işlenmesi ergime ile yapılacak alaşımlama yöntemlerine uygunluklarını da arttırmaktadır [10]. Sonuç olarak, uygun kompozisyonlarda yapılacak PP/PLA karışımları ile farklı alanlarda kullanılabilme potansiyeli olan plastik malzemelerin sentezlenmesi mümkündür.

PP nonpolar, PLA ise polar yapıya sahip olduğundan karıştırılmaları esnasında verimi düşük ara yüzey bağlantıları oluşabilmektedir [11]. Bu amaçla kullanılan uyumlaştırıcı kimyasallar ile daha iyi bir dağılım ve ara yüzey bağına ulaşılabilmektedir [12]. Bugüne kadar birçok uyumlaştırıcı PP/PLA sistemi için denenmiş olup başarılı sonuçlara ulaşılmıştır. Bunlar içerisinde etilen-akrilat kopolimerleri ısıl kararlılık ve işleme verimi anlamında faydalı sonuçlar göstermektedir. Yüksek polariteye sahip olmalarından ötürü de PP ve polietilen (PE) gibi poliolefinlerle birlikte birçok mühendislik plastiği ile kullanıma uygundurlar. Bu çalışmada kullanılan etilen-bütil akrilat, polar ve nonpolar yüzeylere yapışarak birleşme verimini arttıran bir uyumlaştırıcı olarak kullanılabilmektedir. Böylece karışım ve kompozitlerin tokluk ve gerilme altında çatlak direnci de iyileşmektedir. Literatürde etilen-bütil akrilat ile yapılan uyumlaştırma işlemlerinde faydalı sonuçlara ulaşılmıştır. Elvaloy, yüksek polaritesinden dolayı katkı ilave verimini de arttırmaktadır. Bu çalışmada kullanılan karbon fiberler ile kullanılan uyumlaştırıcının benzer bir etki ile karışıma verimini iyileştirdiği de düşünülmektedir.

Literatür incelendiğinde, ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilen PP/PLA/karbon fiber/Elvaloy kompozitlerinin temas açısı ve ıslanma özelliklerinin incelendiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada ağırlıkça farklı yüzdelerde (%5-10-20-30) karbon fiber ve 5 phr Elvaloy içeren PP/PLA karışımları ve kompozitleri, saf peletlerin ve ilave takviyelerin çift vidalı bir ekstrüderde karıştırılmasıyla

ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Ardından enjeksiyon makinesinde kalıplama yapılarak temas açısı ölçümleri için gerekli numuneler hazırlanmıştır. Gonyometre cihazı yardımıyla temas açıları ölçülmüş, ardından yüzey enerjileri ilerleyen bölümlerde anlatılan prosedüre uygun şekilde hesaplanmış ve konsantrasyona bağlı yorumlar yapılmıştır. Çalışmayla birlikte, farklı polimer karışımlarının temas açısı ve karışma verimi üzerinde takviye fazı ve uyumlaştırıcı kullanımının önemi vurgulanmaya çalışılmıştır. Literatürde Elvaloy ile yapılan sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Çalışmayla, uyumlaştırıcının PP/PLA/karbon fiber kompozitlerinin yüzey özellikleri üzerine etkisi ilk kez vurgulanmış olmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmada kullanılan PP (Petoplen MH 418) Petkim A.Ş. (İzmir, Türkiye)'den temin edilmiştir. PP, 4.5 g/10 dak ergiyik akış indeksi, 0.905 g/cm³ yoğunluk ve 163 °C ergime sıcaklığına sahiptir. PLA (Ingeo 6202D) NatureWorks LLC (Amerika)'dan temin edilmiştir. Yoğunluğu 1.24 g/cm³, 15-30 g/10 dak ergime indeksi, 55-60 °C camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Karbon fiberler Dowaksa (Yalova, Türkiye)'den 6 mm uzunlukta kırpılmış ve üzerleri poliüretan reçine kaplı formda alınmıştır. Karbon fiberlerin çekme mukavemeti 4200 MPa, yoğunluğu ise 1.76 g/cm³'tür. Etilen-bütil akrilat kopolimeri (EAC) DuPont şirketinden (Amerika) pelet formada temin edilmiştir. Ticari ismi Elvaloy 3427AC olan uyumlaştırıcı 0.926 g/cm³ yoğunluğa, 4 g/10 dak ergime akış indeksine ve %27 bütil akrilat içeriğine sahiptir.

2.2 Karışımların ve Kompozitlerin Üretimi

Karısımlar ve kompozitler cift vidalı bir ekstrüder (Gülnar, Türkiye) kullanılarak ergiyik harmanlama yöntemi ile üretilmiştir. Ekstrüderin vidaları aynı yönde dönerek gerekli kesme gerilmesini üretmekte ve karışım verimini arttırmaktadır. Ekstrüderin vida çapı 16 mm ve vida uzunluğu/vida çapı oranı ise 40'tır. PP/PLA karışımları ağırlıkça %75-25 ve %25-75 olacak şekilde ayarlanmıştır. Karbon fiber ağırlıkça %5-10-20 ve 30 oranlarında karışımlara katılmıştır. Elvaloy ise uyumlaştırıcı olarak tüm bileşimler için 5 phr oranında kompozitlere ilave edilmiştir. Karıştırmadan önce PP, PLA, karbon fiber ve EAC 24 sa boyunca 80 °C'lik etüvde tutulmuşlar ve içerdikleri nem uzaklaştırılmıştır. Ekstrüderin sıcaklık bölgeleri kalıp çıkışında 210 °C'ye ulaşacak sekilde kademeli olarak arttırılmıştır. Kalıptan çıkan karışım oda sıcaklığındaki bir su banyosundan gecirilerek katılastırılmıs ve ardından bir pelet makinesinde freze bıcağı ile kırpılarak tekrar pelet formuna getirilmiştir. Kalıplamadan önce peletler 80 °C'lik etüvde 12 sa boyunca kurutulmuşlardır. Ardından masa üstü bir mikro enjeksiyon makinesi (Xplore IM 12, Hollanda) kullanılarak temas açısı testlerinde kullanılacak numune formunda kalıplanmışlardır. Örnek numune kırık kesit SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmektedir. Enjeksiyon makinesinde kalıp sıcaklığı 25 °C, kovan sıcaklığı ise 210 °C olarak seçilmiştir. Kalıplama basıncı 7 bar'da sabitlenmiştir. Kontrol amaçlı olarak saf PLA ve PP de aynı aşamalardan geçirilerek kalıplanmıştır. Numuneler 30 mm çapında ve 8 mm yüksekliğinde silindirik şekilli olacak şekilde kalıplanmıştır. Temas açısı ölçülecek yüzeyleri kalıplamanın ardından kademeli olarak 2500 kum su zımparasına kadar parlatılmış ve yüzey pürüzlülüğünün etkisi minimize edilmiştir. Numune bileşimleri özet olarak Tablo 1'de verilmektedir.



Şekil 1. %30 karbon fiber içeren (a) %75 PP-%25 PLA, (b) %25 PP-%75 PLA numunelerinin kırık kesit SEM fotoğrafları ve karbon fiberlerin görüntüsü

Karışım ve kompozitlerin tanımı	Numune kodu	Bileşim
PP-PLA-KF-EAC	Р75-L25-К5-Е	75/25/5/5
PP/PLA-KF-EAC	Р75-L25-К10-Е	75/25/10/5
PP/PLA-KF-EAC	Р75-L25-К20-Е	75/25/20/5
PP/PLA-KF-EAC	Р75-L25-К30-Е	75/25/30/5
PP/PLA-KF-EAC	Р25-L75-К5-Е	25/75/5/5
PP/PLA-KF-EAC	Р25-L75-К10-Е	25/75/10/5
PP/PLA-KF-EAC	Р25-L75-К20-Е	25/75/20/5
PP/PLA-KF-EAC	Р25-L75-К30-Е	25/75/30/5
PP-PLA-EAC	Р75-L25-Е	75/25/5
PP-PLA-EAC	Р50-L50-Е	50/50/5
PP-PLA-EAC	Р25-L75-Е	25/75/5
PP-PLA	P75-L25	75/25
PP-PLA	P50-L50	50/50
PP-PLA	P25-L75	25/75
Saf PP	PP100	100
Saf PLA	PLA100	100

Tablo 1. Çalışmada kullanılan numunelerin bileşimi

2.3 Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması

Temas açısı ölçümü, katıların yüzey enerjileri hakkında bilgi edinmek için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Temas açısı değerlendirmesi ile katı yüzey enerjilerinin hesaplanması için kullanılan temel denklem Young formülüdür [16]:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \tag{1}$$

Denklem, bir katı, bir sıvı ve bir gaz fazının temas noktasında oluşan yüzey gerilimlerinin dengesinden türetilmiştir. Burada; γ_S , γ_L ve γ_{SL} (mJ/m²) sırasıyla katı, sıvı ve katı-sıvı arasındaki yüzey enerjileri, θ (°) ise sıvı ve katı yüzeyleri arasındaki temas açısıdır. Bu denklemde, γ_L ve θ ölçülebilir parametrelerdir, ancak γ_S ve γ_{SL} 'yi elde etmek için farklı yöntemlere ihtiyaç duyulur. Owens ve Wendt [17]'e göre bir katı veya bir sıvının yüzey enerjisinin polar ve dispersif kısımlardan oluştuğu varsayılır ve şu şekilde ifade edilebilir:

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P \text{ ve } \gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P \tag{2}$$

Burada; γ_L^D ve γ_L^P sırasıyla, dispersif ve polar kısımların yüzey enerjileridir. γ_{SL} şu şekilde yazılabilir:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} - 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}$$
(3)

 W_A ; katı ve sıvı fazlar arasındaki "adezyon işi" (veya ara yüzey adezyon enerjisi) olarak tanımlanabilir ve şu şekilde formüle edilebilir:

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \tag{4}$$

Denklem (3) ve (4)'ten bağıntı şu şekilde yazılabilir:

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}$$
(5)

KF: Karbon fiber, EAC: Elvaloy AC

Katı yüzey enerjileri (γ_s^D ve γ_s^P) katı ve farklı sıvılar arasındaki temas açısı değerleri ile ölçülebilir. İki bilinmeyen parametre bulunduğundan, eşitliği çözmek için polar ve dispersif bileşenleri bilinen en az iki sıvıya ihtiyaç duyulur. Genelde, saf su, glikol ve formamid polar sıvılar, diiyodometan ise dispersif olarak kullanılabilir [18]. Farklı sıvıların γ_L^D ve γ_L^P değerleri literatürden bilinmektedir. Zisman metodunda [19] ise, serbest yüzey enerjisinden farklı olan ve dispersif veya polar kısımlara ayrılmayan kritik bir yüzey ıslatma gerilimi (γ_c) tanımlanmaktadır. Zisman'a göre, cos θ 'nın değişimi, bilinen bir sıvının yüzey gerilimine karşı çizdirilir. Cos $\theta=1$ ($\theta=0^\circ$) olarak tahmin edilen yüzey gerilimi değeri γ_c olarak adlandırılır.

Bu çalışmada, temas açısı ölçümleri, 22 °C'de ve atmosferik nem koşullarında optik bir gonyometre (Attension, Theta Lite 100, İsveç) üzerinde saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Temas açıları, 30 saniye boyunca (saniyede ~ 12 ölçüm) gonyometre üzerindeki dijital kamera kullanılarak dinamik sesil damla metodu ile ölçülmüş ve toplanan verilerin ortalaması alınmıştır. Yukarıda bahsedilen Zisman ve Owens-Wendt (OWK) metotlarına [17,19] göre serbest yüzey enerjilerinin hesaplanabilmesi için temas açısı ölçümleri üç farklı sıvı; etilen glikol ($C_2H_6O_2$), formamid (CH_3NO) ve diiyodometan (CH_2I_2) kullanılarak tekrarlanmıştır. Her bir numune için numune pozisyonu değiştirilerek en az beş ölçüm alınmış ve standart sapmalar hesaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan test sıvılarının yüzey enerjileri Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Kullanılan test sıvılarının yüzey enerjileri

Sivi	γ_L^D (mJ/m ²)	γ_L^P (mJ/m ²)	γ (mJ/m ²)
Saf su [20]	21.80	51.00	72.80
Etilen glikol [20]	18.91	29.29	48.20
Formamid [18]	39.00	19.00	58.00
Diiyodometan [18]	50.80	0	50.80

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Temas Açıları ve Serbest Yüzey Enerjileri

Karışımların ve kompozitlerin dinamik sesil damla metodu ile elde edilen temas açıları Tablo 3'te verilmektedir. Deneyde farklı sıvılar kullanılarak elde edilen damla görüntüleri ise örnek numuneler için Şekil 2'de görülmektedir. Saf su ve diğer sıvılar ile yapılan ölçümlerde temas açılarının 90°'den küçük yani amfifilik karakterde olduğu görülmektedir. Saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı 88,12° ile saf PP'ye aittir. En düşük temas açıları ise 58,96° ile saf PLA'da elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan hiçbir bileşimde hidrofobik karakter (θ >90°) taşıyan bir yüzey özelliğine rastlanılmamıştır. Bununla birlikte hidrofobik karaktere en yakın temas açıları saf PP ve %75 PP-%25 PLA ve karbon fiber içeren numunelerde gözlenmiştir. Karbon fiber yüzeylerinin nonpolar yapısının da burada etkili olduğu düşünülmektedir [21].

Karışımların ve kompozitlerin ortalama temas açılarının alaşım bileşimlerine ve farklı test sıvılarına ve göre değişimi Şekil 3'te görülmektedir. Bileşimde daha fazla bulunan polimerin yüzey özellikleri karışım numunesinin özelliklerine de etki etmekte ve temas açısını karışım oranında değiştirmektedir. Buna göre bileşimde daha fazla PP (%75) içeren kompozitlerin, daha az PP içeren (%25) kompozitlere göre daha yüksek temas açısı verdiği görülmektedir. Saf su dikkate alındığında karbon fiber içeren P75-L25 numunelerinin temas açısı değerlerinin, saf PP hariç diğer tüm numunelerden daha yüksek temas açısı değerleri verdiği de Şekil 2 ve Şekil 3'te görülmektedir. Uyumlaştırıcı içermeyen P75-L25 karışımı ile de diğer karışımlara oranla tüm sıvılar için en yüksek temas açısına ulaşılmıştır. Şekil 3'ten de görülebileceği gibi, karışımlar içerisinde en düşük temas açısı ise tüm sıvılar için yine uyumlaştırıcı içermeyen P25-L75 karışımına aittir. Kompozitler içerisinde ise saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı değerine P75-L25-K20-E numunesinde ulaşılmıştır. Karbon fiber konsantrasyonuna bağlı çok belirgin bir değişime rastlanılmamıştır. Sıvı özellikleri ve bilhassa yüzeylerde mekanik parlatma işleminden kaynaklanan mikro çizikler gibi geometrik faktörler bu tür dalgalanmalara sebep olabilmektedir. Özellikle gözle görülemeyen bu yüzey pürüzlülükleri, sıvı ile katı numune yüzeyi arasında hava boşlukları oluşmasına ve sıvı damlasının katı ile birlikte gaz üzerine oturmasına sebep olabilmekte ve sonuçları değiştirebilmektedir.

	Farklı sıvılarla elde edilen temas açıları (°)				Yüzey enerjisi parametreleri (mJ/m ²)			
Numune kodu	Saf su	Diiyodo- E metan g	Etilen glikol	Formamid	Zisman metodu	OWK metodu		
					γ _c	γ_S^D	γ_S^P	γ_S^{tot}
Р75-L25-К5-Е	$85{,}26\pm2{,}4$	$46,\!88\pm4,\!1$	$66{,}55\pm0{,}9$	$71,\!98 \pm 4,\!4$	23,276	32,421	1,672	34,093
Р75-L25-К10-Е	$81,\!44\pm6,\!1$	$49{,}04\pm2{,}0$	$65{,}92\pm2{,}4$	$65{,}64\pm2{,}6$	19,024	31,359	2,962	34,322
Р75-L25-К20-Е	$86{,}18\pm4{,}3$	$47{,}50\pm2{,}6$	$68{,}97 \pm 2{,}7$	$73{,}28 \pm 4{,}7$	21,770	31,588	1,407	32,995
Р75-L25-К30-Е	$79{,}67 \pm 2{,}7$	$46,\!14\pm2,\!3$	$65{,}90 \pm 3{,}3$	$69,75\pm2,1$	16,615	31,203	3,157	34,360
Р25-L75-К5-Е	$76{,}36\pm7{,}2$	$40{,}29\pm2{,}0$	$60{,}54\pm3{,}8$	$69,\!37\pm4,\!2$	22,784	33,472	3,251	36,723
Р25-L75-К10-Е	$80{,}21\pm5{,}5$	$42{,}84\pm1{,}5$	$59{,}37 \pm 2{,}5$	$68{,}25\pm2{,}4$	27,179	33,710	2,593	36,303
Р25-L75-К20-Е	$70{,}96 \pm 2{,}5$	$44{,}83\pm0{,}8$	$56{,}33 \pm 1{,}7$	$60{,}74\pm4{,}7$	18,272	32,480	5,885	38,365
Р25-L75-К30-Е	$74{,}95 \pm 5{,}0$	$40{,}80\pm2{,}6$	$58,\!17\pm2,\!1$	$65{,}77\pm2{,}9$	22,644	33,578	4,176	37,754
Р75-L25-Е	$72,\!87\pm4,\!2$	$49{,}55\pm2{,}6$	$63{,}51\pm4{,}1$	$68{,}81\pm 6{,}3$	-1,100	28,516	5,811	34,327
Р50-L50-Е	$75{,}52\pm5{,}4$	$43{,}42\pm1{,}6$	$60{,}49 \pm 3{,}0$	$68{,}62\pm2{,}8$	20,012	32,347	4,038	36,385
Р25-L75-Е	$75{,}48 \pm 5{,}9$	$37{,}74\pm2{,}1$	$59{,}83 \pm 4{,}4$	$63{,}76\pm4{,}4$	26,168	35,706	3,353	39,059
P75-L25	$77,\!88\pm3,\!3$	$47{,}39 \pm 1{,}4$	$68{,}64\pm2{,}8$	$73,\!78\pm2,\!2$	5,751	29,367	3,406	32,772
P50-L50	$76{,}88 \pm 6{,}0$	$39{,}26 \pm 1{,}8$	$64,\!16\pm4,\!4$	$68,\!46\pm3,\!9$	19,671	33,741	3,000	36,741
P25-L75	$71{,}21\pm3{,}6$	$37{,}67 \pm 2{,}0$	$49{,}25\pm2{,}2$	$63{,}32\pm4{,}6$	30,675	35,532	4,911	40,443
PP100	$88,\!12\pm4,\!7$	$49{,}03\pm1{,}1$	$71{,}64 \pm 4{,}9$	$73{,}80 \pm 3{,}9$	19,190	30,684	1,260	31,944
PLA100	$58{,}96 \pm 4{,}6$	$37,51 \pm 2,8$	$48,\!45\pm2,\!5$	$52{,}76\pm3{,}9$	15,567	34,642	9,695	44,338

Tablo 3. PP-PLA-KF-EAC karışım ve kompozitlerinin temas açıları, kritik yüzey gerilimleri ve yüzey enerjileri



Şekil 2. Farklı test sıvılarıyla elde edilen damlaların %5 ve %20 karbon fiber içeren numuneler üzerindeki kamera görüntüleri ve temas açıları

Karbon fiber içeren kompozitlerin ve karbon fiber içermeyen karışımların ayrıca saf polimerlerin ortalama temas açılarının konsantrasyona ve farklı test sıvılarına ve göre değişimi Şekil 4'te görülmektedir. Şekil 4'ten de anlaşılacağı gibi genel olarak temas açılarının her bir numune için, diiyodometan, etilen glikol, formamid ve saf su sıralaması ile arttığı görülmektedir. Saf PLA ile elde edilen temas açısı değerinin bu çalışma kapsamında üretilen tüm numunelerden daha düşük bir değere sahip olduğu görülmektedir. Kullanılan test sıvısının türüne bağlı olarak da bu durum değişmemiştir.



Şekil 3. Karışımların ve kompozitlerin ortalama temas açılarının alaşım bileşimlerine ve farklı test sıvılarına ve göre değişimi: (a) saf su, (b) diiyodometan, (c) etilen glikol ve (d) formamid.



Şekil 4. (a) Karbon fiber içeren kompozitlerin, (b) karbon fiber içermeyen karışımların ve saf polimerlerin ortalama temas açılarının konsantrasyona ve farklı test sıvılarına göre değişimi

PP yapı olarak nonpolar, PLA ise polar karakter gösteren polimerlerdir ve uyumlaştırıcı kullanımı bu yüzden gereklidir. Uyumlaştırıcılar her iki tür polimer yüzeyine de yapışarak ara yüzey bağ direncini arttırır ve karışımlarda arzu edilen mekanik ve yapısal özelliklerin kazanılmasına yardımcı olurlar. PP nonpolar

yapısından dolayı, PLA'ya göre daha düşük polar serbest yüzey enerjisi bileşeni, γ_L^P verecektir. Ayrıca %75 PP-%25 PLA-karışımlarının %25 PP-%75 PLA karışımlarından, içerdiği yüksek PP miktarından dolayı daha düşük polar bileşene sahip olduğu görülmektedir. PLA, 9,695 mJ/m² ile en yüksek polar bileşen ve en yüksek yüzey enerjisi değerini göstermiştir. Tüm bileşimler içerisinde en yüksek yüzey enerjisi ise P25-L75 karışımında (γ_S^{tot} =40,443 mJ/m²) bulunmuştur.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, ağırlıkça farklı yüzdelerde karbon fiber ve EAC içeren PP/PLA karışım ve kompozitleri ergiyik harmanlama yöntemi ile başarıyla üretilmiş, temas açısı ve yüzey enerjisi ölçümleri yapılarak bileşime göre çıkarımlarda bulunulmuştur. Tüm test sıvıları ile yapılan ölçümlerde temas açılarının 90°'den küçük yani amfifilik karakterde olduğu bulunmuştur. Bu durum, çalışmada kullanılan tüm kompozit ve karışım bileşimleri için üretilecek malzemelerin hidrofobik uygulamalarda kullanılamayacağının kanıtıdır. Genel olarak temas açılarının her bir numune için, diiyodometan, etilen glikol, formamid ve saf su sıralaması ile arttığı bulunmuştur. Saf su ile yapılan ölçümlerde en yüksek temas açısı 88,12° ile saf PP'ye, en düşük temas açısı ise 58,96° ile saf PLA'ya aittir. Bu durum karışım bileşimlerine de yansımış olup, PP'nin yapı olarak nonpolar, PLA'nın ise polar karakter göstermesinden kaynaklanmaktadır. OWK metodu ile elde edilen polar bileşen değerleri ile de bu durum kanıtlanmaktadır. Uyumlaştırıcı içermeyen P75-L25 karışımı ile de diğer karışımlara oranla tüm sıvılar için en yüksek temas açısına ulaşılmıştır. Kompozitler içerisinde ise en yüksek temas açısı değerine saf su ile P75-L25-K20-E numunesinde ulaşılmıştır. Karbon fiber konsantrasyonuna bağlı çok belirgin bir değişime rastlanılmamış olup, bu durumun yüzeylerde mekanik parlatma işleminden kaynaklanan mikro çizikler gibi geometrik faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. PP/PLA karışımları önemli avantajlar sunduğundan, farklı takviye ve uyumlaştırıcılarla yapılacak temas açısı ölçümleri ile yüzey özelliklerinin daha iyi anlaşılabileceği umulmaktadır.

Kaynaklar

- [1] K. J. Kubiak, M. C. T. Wilson, T. G. Mathia and Ph. Carval, "Wettability versus roughness of engineering surfaces", *Wear*, 271, pp. 523-528, 2011.
- [2] Y. C. Jung and B. Bhushan, "Contact angle, adhesion and friction properties of microand nanopatterned polymers for superhydrophobicity", *Nanotechnology*, 17, pp. 4970-4980, 2006.
- [3] H. Kang, X. Lu and Y. Xu, "Properties of immiscible and ethylene-butyl acrylateglycidyl methacrylate terpolymer compatibilized poly (lactic acid) and polypropylene blends", *Polym. Test.*, 43, pp. 173-181, 2015.
- [4] H. S. Lee and J. D. Kim, "Effect of a hybrid compatibilizer on the mechanical properties and interfacial tension of a ternary blend with polypropylene, poly(lactic acid), and a toughening modifier", *Polym. Composite*, 33(7), pp. 1154-1161, 2012.
- [5] S. A. Arvidson, K. C. Wong, R. E. Gorga and S. A. Khan, "Structure, molecular orientation, and resultant mechanical properties in core/sheath poly(lactic acid)/polypropylene composites", *Polymer*, 53, pp. 791-800, 2012.
- [6] S. Pivsa-Art, J. Kord-Sa-Ard, W. Pivsa-Art, R. Wongpajan, N. O-Charoen, S. Pavasupree and H. Hamada, "Effect of compatibilizer on PLA/PP blend for injection molding", *Energy Procedia*, 89, pp. 353-360, 2016.
- [7] A. K. Abay, M. B. Gebeyehu, H. K. Lin, P. C. Lin, J-Y. Lee, C-M. Wu, R-I. Murakami, and T-C. Chiang, "Preparation and characterization of poly(lactic acid)/recycled polypropylene blends with and without the coupling agent, n-(6-aminohexyl)aminomethyltriethoxy-silane", *J. Polym. Res.*, 23(198), pp. 1-12, 2016.
- [8] Z. Bai and Q. Dou, "Rheology, morphology, crystallization behaviors, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polypropylene/maleic anhydride-grafted polypropylene blends", *J. Polym. Environ.*, 26, pp. 959-969, 2018.

- [9] H. Ebadi-Dehaghani, M. Barikani, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, U. Wagenknecht and G. Heinrich, "On O₂ gas permeability of PP/PLA/clay nanocomposites: A molecular dynamic simulation approach", *Polym. Test.*, 45, pp. 139-151, 2015.
- [10] T-W. Lee and YG. Jeong, "Enhanced electrical conductivity, mechanical modulus, and thermal stability of immiscible polylactide/polypropylene blends by the selective localization of multi-walled carbon nanotubes", *Compos. Sci. Technol.*, 103, pp. 78-84, 2014.
- [11] H. Ebadi-Dehaghani, HA. Khonakdar, M. Barikani, SH. Jafari, U. Wagenknecht and G. Heinrich, "An investigation on compatibilization threshold in the interface of polypropylene/polylactic acid blends using rheological studies", J. Vinyl. Addit. Techn., 22(1), pp. 19-28, 2016.
- [12] Q-W. Lu and CW. Macosko, "Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane (TPU)", *Polymer*, 45, pp. 1981-1991, 2004.
- [13] S. Wacharawichanant, P. Hoysang and S. Ratchawong, "Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/ethylene-butyl acrylate copolymer nanocomposites", *Iop Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 223, pp. 1-10, 2017.
- [14] DJ. Daniel and K. Panneerselvam, "Abrasive wear of polypropylene/Cloisite 30B/Elvaloy AC 3427 nanocomposites", *J. Compos. Mater.*, 0(0), pp. 1-11, 2017.
- [15] DJ. Daniel and K. Panneerselvam, "Mechanical and thermal behaviour of polypropylene/Cloisite 30B/Elvaloy AC 3427 nanocomposites processed by melt intercalation method", *Trans. Indian Inst. Met.*, 70(4), pp. 1131-1138, 2017.
- [16] T. Young, "An Essay on the cohesion of fluids", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 95, pp. 65-87, 1805.
- [17] F. M. Fowkes, "Calculation of work of adhesion by pair potential suummation", J. *Colloid Interface Sci.*, 28, pp. 493-505, 1968.
- [18] Z. Yao, J. Y. Y. Heng, S. Lanceros-Méndez, A. Pegoretti, X. Ji, E. Hadjittofis, M. Xia, W. Wu and J. Tang, "Study on the surface properties of colored talc filler (CTF) and mechanical performance of CTF/acrylonitrile-butadiene-styrene composite", *J. Alloy Compd.*, 676, pp. 513-520, 2016.
- [19] W. A. Zisman, "Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution", *Advances in Chemistry*, 43, pp. 1-51, 1964.
- [20] S. C. Roh, E. Y. Choi, Y. S. Choi and C. K. Kim, "Characterization of the surface energies of functionalized multi-walled carbon nanotubes and their interfacial adhesion energies with various polymers", *Polymer*, 55, pp. 1527-1536, 2014.
- [21] S. Lee, K. Ko, J. Youk, D. Lim and W. Jeong, "Preparation and properties of carbon fiber/carbon nanotube wet-laid composite", *Polymers*, 11, 1597, pp. 1-11, 2019.



Surface Modification of PC and PMMA sheet for Enhanced Scratch Resistance

Şenay Iskender^{1*}, Serkan Işmar¹, Atilla Evcin²

^{1*} Research & Development Center, Işık Plastic Co. Gebze, Kocaeli, Turkey
² Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Afyon Kocatepe, Afyonkarahisar, Turkey

(Received date: 03.10.2021 and Accepted date: 23.10.2021)

(DOI: 10.29228/JCHAR.52837)

REFERENCES: Iskender Ş., Işmar S., Evcin A., Surface Modification of PC and PMMA sheet for Enhanced Scratch Resistance, *Journal of Characterization*, (1)3, 131-136, 2021.

Abstract

POLICAM PMMA (polymethylmethacrylate) and polycarbonates (PC) sheet used in many sectors such as furniture, decoration, building materials, lighting have optical properties. They are thermoplastic polymer sheets with a maximum usage temperature of 80 ° C. Thermoplastic polymer with amorphous structure is quite transparent and has the closest permeability to glass. Its density is half the density of glass and it is light. Fabrication applications are very easy. It is preferred instead of glass. Surface scratches are seen in areas of use in the environments where it is exposed. Surface improvement applications can be made with functional coatings. Sol-gel method is one of the most widely used methods because it is easy and useful in functional coating of ceramic, glass and plastic surfaces. In this study, the sol gel method was preferred for coating PMMA and PC plate surfaces. The prepared functional coating is applied to PC and PMMA sheet surface in certain thicknesses by means of an applicator. The improvements seen on the plate surface after the coating has cured have been controlled. Surface scanning with SEM, anti-scratching of the surface with pencil hardness test, and permanent properties on the surface were determined by artificial aging.

Keywords: Polycarbonate, Polymethylmethacrylate, Coating, Sol-gel, Silane.

Gelişmiş Çizilme Direnci için PC ve PMMA levhaların Yüzey Modifikasyonu

Öz

Mobilya, dekorasyon, yapı malzemeleri, aydınlatma gibi birçok sektörde kullanılan POLİCAM PMMA (polimetilmetakrilat) ve polikarbonat (PC) levhalar optik özelliklere sahiptir. Maksimum kullanım sıcaklığı 80°C olan termoplastik polimer levhadır. Amorf yapıya sahip termoplastik polimer oldukça şeffaf ve cama en yakın geçirgenliğe sahiptir. Yoğunluğu camın yoğunluğunun yarısıdır ve hafiftir. Fabrikasyon uygulamaları çok kolaydır. Cam yerine tercih edilir. Maruz kaldığı ortamlarda kullanım alanlarında yüzey çizikleri görülür. Fonksiyonel kaplamaları ile yüzey iyileştirme uygulamaları yapılabilmektedir. Sol-jel yöntemi seramik, cam ve plastik yüzeylerin fonksiyonel kaplanmasında kolay ve kullanışlı olması

nedeniyle en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu çalışmada, PMMA ve PC plaka yüzeylerinin kaplanması için sol jel yöntemi tercih edilmiştir. Hazırlanan fonksiyonel kaplama, bir aplikatör vasıtasıyla PMMA sac yüzeyine belirli kalınlıklarda uygulanır. Kaplama kürlendikten sonra plaka yüzeyinde görülen iyileştirmeler kontrol edilmiştir. SEM ile yüzey taraması, kalem sertlik testi ile yüzeyin çizilmemesi ve yüzeyde kalıcı özellikler suni yaşlandırma ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Polikarbonat, Polimetilmetakrilat, Kaplama, Sol-jel, Silan..

1. Introduction

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) and Polycarbonates (PC) are high performance amorphous engineering thermoplastics with extremely superior impact strength, optical properties, heat resistance and dimensional stability [1-5]. It is used in many areas, especially in the automotive, aerospace and aviation sectors, due to its high impact resistance and moisture / UV rays resistance [6]. However, it also has different applications such as golf ball, tennis racket, CD packaging, automotive headlights, lenses, helmets, vinyl coatings [7]. Although PC and PMMA have superior optical properties, they are generally used in various cleaning materials as well as scratching and abrasion caused by dust in the atmospheric environment. They are also adversely affected by the chemicals and abrasives they contain and may lose their unique optical properties over time. By using the UV-curable sol-gel coating method, the surface of such materials can be minimally affected by external factors [8].

2. Material and Method

3 different solutions were prepared in this study. Solution-1 was prepared with 3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane, GLYMO (C9H2OO5Si, 99.8%, Sigma Aldrich), purity water, Isopropyl alcohol, IPA (C3H6OH, purity 99.7%, Supelco) and Diisopropyl ether, IPE (C6H14O, 99.7%, Sigma Aldrich). Solution-2 was prepared with 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate, TMSPM (C10H2OO5Si, 98%, Sigma Aldrich), purity water, Isopropyl alcohol, IPA (C3H6OH, purity 99.7%, Supelco) and Diisopropyl ether, IPE (C6H14O, 99.7%, Supelco) and Diisopropyl ether, IPE (C6H14O, 99.7%, Sigma Aldrich). Solution-3 prepared with Titanium(IV) butoxide, Ti(OB)4 (C16H36O4Ti, 97%, Sigma Aldrich) and Methyl methacrylate, MMA (C5H8O2, 99%, Sigma Aldrich) Solution-3 was divided into two and added slowly to solutions 1 and 2. It was stirred for 24 hours and left to age for 15 days.

The characterization of PC and PMMA surfaces were obtained by using KSV Attension Theta Lite TL 101 Optical Tensiometer, Leo 1430 VP model scanning electron microscope (SEM) BYK-Gardner haze gard dual Light Transmittance / Haze Meter, and Konica Minolta Multi Gloss 268 Gloss Pencil hardness test was made to determine the hardness of coated samples. The cross-cut test was performed to determine the resistance of coatings to separation from PC and PMMA substrates by utilizing a tool to cut a right angle. Chemical resistance test was used to determine PC and PMMA surface's resistance to chemical attack, which can include, acid, alkali, hydrocarbons. Artificial Ageing test method covers the monitoring of the time-dependent performance of environmentally. Coatings were characterized by Perken Elmer FT-IR Spectrometer Spectrum Two. Digital photos of PC and PMMA subsrates were taken with Inskam-315 (7 Inch IPS High Definition Screen Industrial Digital Microscope). Taber Abrasion Test was made to determine the relative strength of materials against a mechanical abrasive effect such as friction, rubbing or erosion.

3. Results and Discussion

As a result of the characterization tests, the data in Table 1 were obtained. As can be seen from Table 1, a slight decrease was observed when compared to uncoated PC and PMMA sheets. No significant effect of coating thickness on light transmittance was observed. The Haze value is expected to be less than 1. This

was achieved in the coatings in our study. Gloss value showed a significant increase with coating. These values for PC and PMMA are 144-144 and 160-158, respectively.

		Uncoated PMMA	PMN	IA surface	Uncoated PC	SOLID P	LID PC surface	
No	Tests & Analysis		Coating 7	Thickness		Coating Thickness		
			25 mic	50 mic		25 mic	50 mic	
1	Light transmittance (%)	92±2	91,6	91,6	89±2	87,9	87,9	
2	HAZE (%)	<1	0,52	0,92	<1	0,86	0,84	
3	Gloss (20-60-85°)	86	144	144	85	160	158	
4	Pencil Hardness	2B	2B	В	3B	В	В	
5	Cross-cut	-	OB	OB	-	OB	OB	
6	Chemical Resistance							
7	ethanol	1	1	1	1	1	1	
8	acetone	1	1	1	1	1	1	
9	0,1M HCl	5	5	5	5	5	5	
10	cologne	1	1	1	1	1	1	
11	Cyclo hexane	5	5	5	5	5	5	
12	Artificial Ageing test(200h)	0,9	1,03	0,82	6,6	5,6	5,66	
13	Coating Thickness (dry film)	-	24 µm	49 µm	-	23 µm	50 µm	
14	Contact Angle	60,87°	74,38°	73,27°	84,15°	67,65°	83,40°	
15	Taber50 cycle	35 mg	5,7 mg	12 mg	32 mg	15 mg	20 mg	

Table 1. Test results

In the pencil hardness test, the uncoated surface with 2B and 3B (PC and PMMA) hardness was measured as 2D-B (PMMA) and B-B (PC) for 25 and 50 μ m thicknesses, respectively. In the cross-cut experiment, OB values were obtained for 25 and 50 μ m on PMMA and PC sheets. In the chemical resistance table, it was observed that it was resistant to other solvents (ethanol, acetone, cologne) except 0.1 M HCl and Cyclo hexane. The artificial aging test results were 0.9 and 6.6 for uncoated sheets, 1.03 and 0.82 for coated 25 and 50 μ m PMMA sheets, and 5.6 and 5.66 for PC sheets, respectively.

Coating thicknesses from the section measured with a digital microscope are 24 and 49 (PMMA) and 23 and 50 μ m (PC) for 25 and 50 μ m film thickness.

When the contact angle of the coatings was measured, it was observed that the coating increased the contact angle for PMMA and decreased for PC. Hydrophilic surfaces were obtained for all coatings.

In the chemical resistance table, it was observed that it was resistant to other solvents (ethanol, acetone, cologne) except 0.1 M HCl and Cyclo hexane. The artificial aging test results were 0.9 and 6.6 for uncoated sheets, 1.03 and 0.82 for coated 25 and 50 μ m PMMA sheets, and 5.6 and 5.66 for PC sheets, respectively. Coating thicknesses from the section measured with a digital microscope are 24 and 49 (PMMA) and 23 and 50 (PC) μ m for 25 and 50 μ m film thickness. When the contact angle of the coatings was measured, it was observed that the coating increased the contact angle for PMMA and decreased for PC. Hydrophilic surfaces were obtained for all coatings. In the taber abrasion test, the weight loss of uncoated sheets is 35 mg (PMMA) and 32 mg (PC), while the weight loss of 25 and 50 μ m thick films is 5.7 mg and 12 mg for PMMA and 15 mg and 20 mg for PC.



25 µm PC

50 µm PC



25 µm PMMA

 $50 \, \mu m \, PMMA$

Figue 1. Cross section of PC and PMMA sheets.



Figure 3. Contact angle of PC and PMMA sheets.



Figure 4. FTIR analysis of PC and PMMA sheets.

The strong band appearing at 1680 cm-1 in the spectrum (see Figure 4) of the PC and PMMA samples can be attributed to the carbonyl (C=O) group [9]. It shows C–O stretch absorption at 1195 cm-1. The peak at 3226 and 1300 cm-1 corresponds to hydroxyl groups (OH) [10].

For PMMA, the band around 2744 cm-1 (symmetric) is assigned to C–H stretching vibrations. The bending vibration band of the methyl (–CH3) group appeared at 1474 cm-1 in the FTIR spectra, the sharp and intense band at 753 cm-1 are attributed to the stretching and out-of-plane-bending vibrations of the carbonyl (C=O) group [11].

4. Conclusions

In the study, the surfaces of PC and PMMA sheets were coated with a film applicator to form different film thicknesses. In order to improve the properties of the surface, silane-based coating solutions have been successfully applied to the surface.

The light transmittance, haze and brightness values were within acceptable limits. It was observed that the coating thicknesses (25 and 50 micrometers) did not have much effect on the gloss. Likewise, it was noted that the resistance to chemicals was not related to the coating thickness. In the Taber abrasion test, it was observed that the coating had a significant effect on the scratch-proof property of the surface, and the increase in the coating thickness negatively affected the improvement in the scratch-resistance property.

References

[1] Samarah V. Harb, Andressa Trentin, Mayara C. Uvida, Marina Magnani, Sandra H. Pulcinelli, Celso V. Santilli, Peter Hammer, A comparative study on PMMA-TiO2 and PMMA-ZrO2 protective coatings, Progress in Organic Coatings, Volume 140, 2020, 105477, <u>https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105477</u>.

[2] Muhammad Aleem Zahid, Hyeongsik Park, Young Hyun Cho, Junsin Yi, Plasma etched PMMA/CaF2 anti-reflection coating for light weight PV module, Optical Materials, Volume 112, 2021, 110813, <u>https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110813</u>.

[3] U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, Plasma surface modification of PMMA for optical applications, J. Adhes. Sci. Technol. 24 (2010) 1283–1289. DOI: 10.1163/016942409X12561252292026

[4] Muhammad Aleem Zahid, Young Hyun Cho, Junsin Yi, Improvement in optical and electrical performance of hydrophobic and antireflective silica nanoparticles coating on PMMA for lightweight PV module, Optical Materials, Volume 119, 2021, 111371, <u>https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111371</u>.

[5] Ziyang Zheng, Yuping Liu, Li Wang, Li Yu, Yuan Cen, Tingting Zhu, Danmei Yu, Changguo Chen, A novel organic-inorganic zwitterionic acrylate polymer for high-performance anti-fog coating, Progress in Organic Coatings, Volume 142, 2020, 105578, <u>https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105578</u>.

[6] Yang Xu, Jingxian Qin, Jiabin Shen, Shaoyun Guo, Khalid Lamnawar, Scratch behavior and mechanical properties of alternating multi-layered PMMA/PC materials, Wear, Volumes 486–487, 2021, 204069, https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204069.

[7] Lee, Hyeon & Wang, Jaeyoon & Park, Seon-Mi & Hong, Seokmoo & Kim, Naksoo. (2012). Analysis of excessive deformation behavior of a PMMA-touch screen panel laminated material in a high temperature condition. Korea-Australia Rheology Journal. 23. 10.1007/s13367-011-0024-4

[8]. Chrysochoos, Andre. (2012). Thermomechanical Analysis of the Cyclic Behavior of Materials. Procedia IUTAM. 4. 15-26. 10.1016/j.piutam.2012.05.003.

[9] Joshi, Santosh & Kapil, Jagdish & Rai, AK & Zaidi, M.G.H. (2003). Quantitative examination of polymethyl methacrylate graft polybisphenol-A-carbonate copolymer by photoacoustic spectroscopy. physica status solidi (a). 199. 321 - 328. 10.1002/pssa.200306640.

[10] Kee SY, Munusamy Y, Ong KS, Lai KC. Effect of Preparation Methods on the Tensile, Morphology and Solar Energy Conversion Efficiency of RGO/PMMA Nanocomposites. Polymers. 2017; 9(6):230. https://doi.org/10.3390/polym9060230

[11] Reyes-Acosta MA, Torres-Huerta AM, Domínguez-Crespo MA, Flores-Vela AI, Dorantes-Rosales HJ, Andraca-Adame JA. Thermal, Mechanical and UV-Shielding Properties of Poly(Methyl Methacrylate)/Cerium Dioxide Hybrid Systems Obtained by Melt Compounding. Polymers. 2015; 7(9):1638-1659. https://doi.org/10.3390/polym7091474



SARS-CoV-2 and other coronaviruses: innovative approaches of advanced characterization based on large machines of physics

Dr. Massimo ROGANTE¹, Prof. Vasily T. LEBEDEV² Dr. Lorenzo ROGANTE³, Prof. Giulia BRUNELLO⁴, Prof. Franco RUSTICHELLI⁵, Prof. Barbara ZAVAN⁶

^{1*} Rogante Engineering Office, 62012 Civitanova Marche, Italy, (ORCID: 0000-0002-6846-0826), main@roganteengineering.it - Corresponding author, phone +390733775248

² Petersburg Nuclear Physics Institute, NRC Kurchatov Institute, Gatchina, Russian Federation, (ORCID: 0000-0003-4894-0862), lebedev vt@pnpi.nrcki.ru

³ Rogante Design, 62012 Civitanova Marche, Italy, (ORCID: 0000-0001-8283-8269), rogante.design@gmail.com

⁴ Department of Neurosciences, Dentistry Section, University of Padova, 35128 Padova, Italy, (ORCID: 0000-0003-1436-0085), giulia-bru@libero.it

⁵ Biostructures and Biosystems National Institute, 00136 Rome, Italy, (ORCID: 0000-0002-7254-3069), frustichelli@yahoo.it

⁶ Department of Medical Sciences, University of Ferrara, 44121 Ferrara, Italy, (ORCID: 0000-0002-4779-4456), zvnbbr@unife.it

(Received date: 28.09.2021 and Accepted date: 23.10.2021)

(DOI: 10.29228/JCHAR.52780)

REFERENCES: ROGANTE M., LEBEDEV V.T., ROGANTE L., BRUNELLO G., RUSTICHELLI F., ZAVAN B., SARS-CoV-2 and other coronaviruses: innovative approaches of advanced characterization based on large machines of physics, *Journal of Characterization*, (1)3, 137-147, 2021.

Abstract

The novel coronavirus SARS-CoV-2, the pathogen responsible for the rapidly growing outbreak of coronavirus disease (COVID-19), is causing widespread concerns and fear, due to its extremely high contagiousness and the potential risk of developing pneumonia. Global research efforts have been devoted to investigating the molecular mechanism of virus pathogenesis, in order to develop effective drugs or vaccines to tackle the on-going pandemic. Several experiments related to SARS-CoV-2 proteins or for testing potential drugs for the treatment of viral infections are currently being carried out. In the present review, innovative approaches for advanced characterization based on large machines of physics, making use of Synchrotron radiation and Neutron beams, are discussed.

Keywords: SARS-CoV-2; COVID-19; Synchrotron radiation; Neutron techniques

SARS-CoV-2 ve diğer koronavirüsler: büyük fizik makinelerine dayalı gelişmiş karakterizasyonun yenilikçi yaklaşımları

Öz

Hızla büyüyen koronavirüs hastalığı (COVID-19) salgınından sorumlu patojen olan yeni koronavirüs SARS-CoV-2, son derece yüksek bulaşıcılığı ve potansiyel pnömoni geliştirme riski nedeniyle yaygın endişelere ve korkuya neden oluyor. Küresel araştırma çabaları, devam eden pandemi ile mücadele etmek için etkili ilaçlar veya aşılar geliştirmek için virüs patogenezinin moleküler mekanizmasını araştırmaya adanmıştır. SARS-CoV-2 proteinleriyle ilgili veya viral enfeksiyonların tedavisi için potansiyel ilaçların test edilmesiyle ilgili çeşitli deneyler şu anda yürütülmektedir. Bu derlemede, Synchrotron radyasyonu ve Nötron ışınlarını kullanan büyük fizik makinelerine dayalı ileri karakterizasyon için yenilikçi yaklaşımlar tartısılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: SARS-CoV-2; COVID-19; Synchrotron radyasyonu; Nötron teknikleri.

1. Introduction

Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2), the coronavirus causing the coronavirus disease 2019 (COVID-19), was decoded closely after its detection and its complete genome sequence was made available online. Such sequence, are at the origin of the kits employed to test for COVID-19. The sequencing correspondingly allowed expression of several of the proteins that make up the virus.

The spherical envelope of COVID-12 contains positive-sense single-stranded RNA. Its associated nucleoprotein is within a capsid composed of matrix protein. The envelope is studded with club-shaped glycoprotein projections, as shown in Figure 1.



Figure 1. Generic Coronavirus Model

After the discovery of SARS-CoV-2, the 3D structural information of these proteins was made available to accelerate pharmaceutical research, with the main aim to find appropriate inhibitors to block vital functions of the virus, thus impeding its reproduction.

In recent decades, scientific progress has provided unprecedented information on the molecular bases of diseases and enabled new targets for drug discovery to be identified. In the majority of cases, this knowledge has not been transformed into new therapies, due to the limitations of drug research and development. This represents a costly, time-consuming and inefficient process that takes up to 15 years to transfer a new drug to the market, with an average cost of USD 2.5 billion and a high risk of failure. Only 10% of compounds entering Phase 1 clinical development reach the next stage and the failure rate in Phases 2 and 3 is around 50%, unchanged for over two decades. Half of the failures are due to lack of efficacy, an expression of the difficulty in selecting the right target for the disease under study.

There is an urgent need to screen selected molecules in short time in order to reduce the timing on drug discovery. Modern analytical tools, such as synchrotron X-ray radiation and neutron techniques, are essential for key insights into virus morphology and function..

2. Advanced Characterization

2.1. Synchrotron radiation technique

A synchrotron is a large circular accelerator of charged particles, usually electrons, that produces light with extraordinary properties. It is based on a circular accelerator of charged particles, generally electrons, that move at a speed close to that of light (300,000 km/s) and with so much energy that they reach the order of GeV (1 GeV = 1,000,000,000 eV). These machines are capable of producing high-intensity, polarized, pulsed electromagnetic radiation with wavelengths ranging from X-rays to infrared light. It is well established that every charged particle that is accelerated produces electromagnetic radiation and it is an extensively studied and quite applied phenomenon in today's society. Everyday examples of this are the antennas, which produce radio frequency waves thanks to the accelerated movement of electrons in a conductive wire. Or the magnetron from the microwaves used to heat our food. Synchrotron light is produced when centripetal acceleration is applied to an electron beam (Figure 2a). When a metal is heated, the electrons inside are excited enough to escape from the surface in a process known as thermionic emission. Once the electrons are released, they are directed by the linear accelerator or LINAC. This fits into the Booster ring, which uses magnetic fields to force the electrons to travel in a circle. Here microwaves are used to add even more energy to the electrons. However, it is in the Booster ring that the radiation is actually produced. This ring is not completely circular, it is more like a multi-sided shape (similar an octagon). A charged particle in motion subjected to a magnetic field perpendicular to its trajectory experiences a force. If the field is constant, the particle describes a circular motion (Figure 2b). A series of electromagnetic devices (dipole and wave) are placed around the storage ring, causing the beam to curve or wave in a winding path, and this is where the key effect takes place: every time the beam passes through a corner with these magnets, the electrons lose energy, which is released in the form of light. These magnets are adjustable. If the intensity of the magnetic field increases, the forces in the electron stream increase, creating tighter curves along its path. This change in the curve produces a modification in the wavelength of the emitted radiation. A tight curve produces short wavelength radiation, like X-rays. While smooth curves produce longer wavelength radiation, such as infrared [2].

Synchrotron light offers also the advantage of covering a wide range of frequencies through the electromagnetic spectrum from the infrared, through the ultraviolet, to the X-ray region, allowing also time-resolved experiments in the sub-nanosecond range [1,2].

Synchrotron is an exceptionally powerful source of hard X-rays, which are created by high energy electrons as they are forced to accelerate around the synchrotron curved trajectories. These X-rays are electromagnetic waves as visible light, situated at the high energy/short wavelength end of the electromagnetic spectrum, between ultraviolet light and Y-rays. Their wavelengths of 0.10 to 0.01 nanometres are comparable to interatomic distances, thus they are suitable for the study of atoms and bonds. Advanced imaging technologies based on Synchrotron Radiation (also known as "Magnetobremsstrahlung Radiation") are available in different European Facilities - e.g., the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (Grenoble, France). They posses exceptional properties that make them very interesting for studies of all kinds of chemical, biological and archaeological structures, as well as for medical and industrial applications. Here follow some example of chemical application for the analysis of chemical elements, proteins and their structures, as well as organic and inorganic chemical processes, in medicine for the development of less invasive and more precise imaging and diagnostic techniques, allowing for a lower net exposure to traditional X-ray radiation. It can also be applied in the development of therapies, such as the MRT (microbeam synchrotron therapy), that can be used for the treatment of tumours that are currently inoperable. Furthermore, these technologies can be employed in biology, in the field of microscopy, since synchrotron light provides high-resolution images of cells in more detailed conditions than those offered by conventional techniques. This has allowed us to understand mysteries of the human body and the mechanisms of life that were previously impossible to observe.

In this view, several structural biology experiments were performed at the ESRF in the last 17 years. A first experiment (awarded with Nobel Prize) to be mentioned is the determination of the structure, at atomic level, of the "large subunit" of ribosome (one of the most complex mechanisms of the cell) from Aloarcula Marismortui and of the "small subunit" from Thermus Thermophilus [3]. The race to produce new antibiotics to fight bacteria, which become progressively resistant, is well known. Researchers from various pharmaceutical companies use knowledge of the ribosome structure to understand the action mechanisms of antibiotics and develop new drugs. The diffraction of X-rays generated by Synchrotron has allowed, for instance, the investigation of antibiotic molecules binding to the small subunit of a bacterium's ribosome.



Figure 2. Synchrotron radiation technique: (a) schematic representation of a synchrotron; (b) a charged particle in motion subjected to a magnetic field perpendicular to its trajectory experiences a force. If the field is constant, the particle describes a circular motion. Modified from Fundamentos de la radiación de sincrotrón y algunas de sus aplicaciones. Available online: https://soloesciencia.com/2019/09/19/fundamentos-de-la-radiacion-de-sincrotron-y-algunas-de-sus-aplicaciones/ (accessed on 28 September 2021).

Membrane proteins play a fundamental role in every living thing. Synchrotron radiation (e.g., at ESRF) helps the scientific community to progressively solve an ever increasing number of structures of membrane proteins (more difficult to be elucidated than other types of proteins), composed of a hydrophobic part and a hydrophilic one. The expression, purification and crystallization of these proteins are fundamental research objectives. Many of the already investigated proteins come from the Escherichia Coli bacterium and carry molecules into the cells, but in a number of pathologies this transport is altered. Cystic fibrosis, indeed is caused by a malfunction of membrane proteins, which are expected to transport chlorine into certain gland cells, including those that secrete mucus. Similarly, Crohn's disease, which is still incurable, is caused by a defective transport of the important nutrient carnitine inside the cells. Synchrotron has allowed the structure determination of the carnitine membrane transport protein, CaiT, which forms trimmers in the membrane, consisting of identical monomers [4].

Other experiments can be mentioned, including the elucidation of the structure of G-protein-coupled receptors [5]; structural and mechanistic studies of ion channels in cell membranes [6]; experiments related to the area of neurodegenerative diseases and their therapies based on the use of stem cells [7].

The knowledge of the ribosome's structure is exploited to understand the action mechanisms of the antibiotics and to develop new drugs: a molecule of antibiotic, indeed, is connected to the small ribosome subunit of a bacterium [1].

A remarkable progress is currently being made by synchrotron X-ray facilities to map and solve the SARS-CoV-2 structure, as a first step towards the development of drugs and vaccines.

The first target is to know the atomic structure of this virus. The 3D architecture offers concrete starting points for developing active substances or inhibitors. These drugs could specifically dock to target points of the macromolecule and impede its function [8].

A 3D visualisation of the building blocks of such structure at an atomic level would allow to understand the SARS-CoV-2 functions, and the molecular machines that let the virus to replicate, the enzymes, which are crucial to this development. A drug that binds to the active site of the enzyme would throw a chemical spanner in the works, impeding the virus' aptitude to reproduce and reducing the spread of the disease [9].

The X-ray structures of the unliganded SARS-CoV-2 main protease (namely the enzyme which constitutes a possible target of antiviral drugs, because it is essential for processing the polyproteins that are translated from the viral RNA) and its complex with an α -ketoamide inhibitor have been just reported [10,11] (Figure 3). This derives from a formerly designed inhibitor, with the P3-P2 amide bond incorporated into a pyridone ring in order to enhance the half-life of the compound in plasma. The lead compound has

been developed, consequently, into a strong inhibitor of the considered virus, whose pharmacokinetic characterization has revealed a definite lung tropism and suitability for inhalation route of administration. The X-ray diffraction data sets were collected using synchrotron radiation of wavelength 0.9184 Å at the beamline BL14.2 of BESSY (Berlin, Germany) [11], at the Synchrotrons of PSI (Villigen, Switzerland) and at the Synchrotron DESY (Hamburg, Germany).



Figure 3. Three-dimensional structure of SARS-CoV-2 main protease (Mpro) in two different views. Figure from Zhang et al. [11].

The same technique of X-Ray diffraction was used [12] at the advanced Photon Source of the Argonne National Laboratory (Chicago, USA) to understand the first steps of infection mechanism of SARS-CoV-2 receptor-binding domain in complex with the human cell receptor, namely angiotensin-converting enzyme 2 (ACE2).

These results allowed the elucidation of the structural and biochemical mechanism of the virus's receptor recognition mechanism, which constitutes a fundamental target for antiviral strategies including vaccination.

A similar experiment [13] was performed at the Shanghai Synchrotron Research Facility (China).

Hilgenfeld, R. et al on their review [14] published in 2013 analysed 10 years of research on highly pathogenic human coronaviruses, including structures and functions of individual proteins and their complexes, together with coronavirus drug discovery and development [15].

2.2. Neutron techniques

Neutron methods constitute an essential and unique part of the science tool kit for exploiting information about the properties and behaviour of matter at the atomic and molecular level, which is indispensable to design novel drugs, materials, devices, and solve complex problems. Neutrons, as subatomic particles each made of a quark up and two quarks down (Figure 4), with no net electric charge and a mass marginally greater than that of a proton, can probe structure and dynamics of matter from mesoscale to nanoscale and from seconds to nanoseconds [16]. Intense neutron beams are produced in nuclear reactors or accelerator based neutron sources. Neutrons can provide significant insights into the behaviour of the SARS-CoV-2 and other coronaviruses, contributing to the search for effective diagnostics and therapies. In particular, the expertise in neutron structural biology, biophysics, chemistry, and nanoscale materials science and engineering can be helpful in developing both physico-chemical and environmental controls to virus infection, replication and transmission, and new diagnostics and therapeutics of disease.



Figure 4. Atom structure (a) and the neutron (b) showing its quark content - 1 up quark, 2 down quarks.

Efforts are currently being deployed to obtain crystals for neutron crystallography studies, which can provide essential information, e.g., concerning proteases or virus spike proteins, responsible for mediating the attachment and entry into human cells that it affects. Such information is of huge relevance for developing therapeutic defence strategies against the virus. Neutron crystallography can provide unique information on the precise coupling mechanism of the virus and the receptor proteins of the cell membrane.

The adoptable techniques, in this case, include Small Angle Neutron Scattering (SANS) and Neutron Reflectometry (NR), but also neutron imaging, neutron macromolecular crystallography and neutron spectroscopy.

SANS allows to characterise materials at the micro- and nano- levels, providing statistical information, averaged over a macroscopic volume. Parameters such as diameter, concentration, volume fraction and area of interface can be monitored by measuring the scattering of the neutrons from the samples in angles smaller than 5 degrees. In general, the low angle part of the SANS scattering curves (qR<1) contains information about the overall sizes of the scattering objects; the medium angle region characterizes the particle shape, and at larger scattering vectors interface features can be deduced. The scattering particle. The scattering intensity curves are modelled by mathematical functions, involving parameters that reflect the structural features of nanoscale inhomogeneities. For theoretical base of the SANS technique please refer to [16-19].

Application of large-scale neutron facilities to promote the problems of creating vaccines against COVID-19 should be based on the methods of fine determination of subtle mechanisms of virus interactions with cells and their organelles (membranes, nuclei etc.). The transport of viruses inside various human cells has not been studied in detail so far, since the variety of peptides on their surface is extremely high and it depends on the functions of the cells in organisms. In the study of the function of large biological complexes, such as assembled viruses, SANS becomes an important analytical tool. Its capacity to distinguish specific regions (RNA, proteins and lipids) of the virus, thanks to advanced deuteration methods, allows to map out the arrangement of the various components, thereby contributing to structural studies. While cryo-electron microscopy and nuclear magnetic resonance assess the atomic-resolution structure of small biological assemblies, neutron scattering supplies a larger picture of full molecular complexes at lower resolution. The goals of SANS and NR applications are:

• the use of undamaged living cells by soft neutron radiation during the experiment, whose duration may be long to provide the observation of slow processes of virus reproduction at nano/microscales, that could serve as a modelling of virus attack development on living organism;

• to cast light on the processes of incubation, active reproduction and virus spread dependent on the conditions by using drugs or other medical factors (procedures).

These real-time experiments cannot be carried out by other methods. Neutron large scale facilities allow to perform the in-beam tests on new medicines in the conditions close to physiological ones, to get

information on their behaviours dependent on concentration and presence of various biological molecules (DNA, enzymes, etc.) in the solutions. These fine experiments could promote the development of new drugs and make shorter their preparation for medical tests and transfer to final pharmaceutical technologies.

Neutron scattering methods should be applied together with complementary physical and chemical methods especially to design nano-carriers for new drugs. This is a way to enhance their efficiency and decrease the necessary doses. This is also related to the use of new nanoscale carbon structures in medicine (fullerenes and derivatives, nanodiamonds and graphene), which must be characterized by neutron scattering methods in solutions by modelling conditions. Such analysis could concern blood vessels with gradients of flow velocities, may be probable and change substantially blood's hydrodynamics. SANS experiments, therefore, seem to be important for new drug design and certification. Several tasks to be solved by SANS, consequently, include:

1. Preliminary characterization of drug behaviours in solutions, (aggregation, hydrodynamics at nano/microscales).

2. Studies of nano-sized carriers of drugs: to analyse the structure of active layers covering the particles, and the interaction of pristine and occluded particles; as well as to understand their hydrodynamic behaviour.

3. Examination of the interactions of the aforesaid objects with viruses (model objects) in solutions in systems with cells, to simulate living organisms' medium.

The advantages of SANS are enhanced by the method of contrast variation changing the proportion of light and heavy water in the solvent. This allows to find the structural parameters of single particles, such as drug-carriers, and to build their model (e.g. globular core with surrounding shell of active antiviral substance). These studies will enable to determine the optimal conditions for the formation of nanoparticles complexes with the drug molecules, chemical structure, composition, solubility at different temperatures and pH-factors. Knowledge of these characteristics is necessary to regulate the interactions of such composite particles with viruses. Note, these particles having core-shell structure are considered as objects which tend to be linked to the surface of the virus, blocking its activity. Therefore, it is fundamental to analyse how intensively these particles interact with the viral surface, to predict the amount of particles attached and to estimate the thickness of the formed layer. Such subtle structural details can be obtained from the SANS data for the systems specially prepared to search the efficiency of drugs against viruses.

Modern SANS techniques, using cold neutrons produced by middle or high flux reactors, provide very precise measurements of structural parameters of the systems with nano/microparticles. Their size, gyration radius Rg, can be calculated with a high accuracy ~ 0.01 nm by the Guinier-approximation for scattering data:

$$I = Ioexp[-(qRg)2/3],$$

(1)

where Io = I(q \rightarrow 0) is the forward scattering intensity computed in the limit of low scattering vectors. In addition, the amount of adsorbed molecules on their surfaces is detected using the measured forward scattering intensities:

Io ~
$$(\Delta K)$$
2NVdry2,

(2)

where ΔK is the contrast factor for a particle having dry volume Vdry and the parameter N is the number of particles in the sample. Here, we assume a fine variation of the contrast factor to observe separately globular cores or the shells around them. The dry volume of the core or shell, therefore, can be found unambiguously. It should be noted, in a chosen diapason of scattering vectors qmin≤q≤qmax, that it is possible to detect the particles of desirable size R~2 π /q between Rmin~2 π /qmin and Rmax~2 π /qmax. The scattering experiments at low and ultra-low angles (SANS and USANS, respectively), thus, deliver the structural information in a wide spatial scale, R~1-1000 nm, which gives the possibility to describe different structural levels in the samples (drug molecules, particles-nanocarriers, pristine viruses and viruses covered with these molecules/nanoparticles). Such information will be obtained in conditions close to the physiological ones (isotonic solutions). These comments are only simplified illustrations of the experimental abilities of SANS for microbiology. Much more expended procedures of data treatment using computer modelling in reciprocal and direct space are developed to search in detail the spatial correlations at molecular and supramolecular levels in microbiological systems.

In connection with the problems above discussed, some kinds of semiconducting nanoparticles (TiO2, ZnO) may serve as photocatalysts for cleaning air and water from contaminations (toxic substances, viruses, bacteria). The activation of catalytic particles by UV radiation induces a formation of electron-hole pairs in their volumes and at the surfaces that promotes chemical reactions of decontamination of toxins at the surface of these catalysts. The other effective mechanism for the destruction (oxidation) of molecular and microbiological contaminants is based on pumping the sensitizers by laser, followed by the generation of chemically active singlet oxygen in the surrounding medium. Such sensitizers are various porphyrines, diphthalocyanines, fullerenes and in medical practice also chlorine derivatives of porphyrins (Photoditasine, Radachlorine) serving for photodynamic therapy. A relevant task, presently, is the synthesis of complexes of these molecular catalysts with nanoparticles being chemically neutral and forming stable aqueous dispersions. Our preliminary experiments, recently, have shown real opportunities to use nanodiamonds as advanced carriers for photocatalysts (unpublished data). The SANS experiments and optical spectroscopy data have confirmed a formation of stable complexes by sorption of catalysts on the surface of nanodiamonds.

3. Perspectives and conclusions

Each protein, nucleic, and glycan component of the SARS-CoV-2 could be targeted for discovery of small molecules that modulate their interaction with human biomolecules. This 'human-virus biomolecular interactome' is likely to be massive and challenging to decipher. However, curating the interactome might yield the discovery of novel agents that alter key pathways for infection. From the drug discovery perspective, the dynamic features for i.e. of ACE2 and the knowledge accumulated throughout the years support the possibility that ACE2 conformation and function could be modulated by allosteric drugs. Allostery is a central widespread mechanism in all life forms, once defined as "the second secret of life". ACE2 appears as a highly dynamic protein, for which allostery has been demonstrated to different degrees between the active site (site 1), the hinge region (site 2), the claw-like/spike protein binding site (site 3), and the Cl- biding site. Given that ACE2 appears as a highly dynamic protein of compounds interacting at one site should ideally be tested for their effects on the different distant sites [19-43].

Advanced characterization based on large machines of physics could be useful in research against COVID-19 thanks to the possibility to analyse the atomic structure of this virus, to identify molecules effective against COVID-19 providing to a rational design of novel molecules to be used as potential drugs by applying structural biology tools to validate virtual models, to develop and consolidate an effective tool to counter future viral epidemics, to fine define the subtle mechanisms of viruses' through the interactions with cells and their organelles.

4. Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the contribution of the COST Action CA16122.

References

- [1].Rustichelli, F. The Huge Machines of Physics: the bet of the Multidisciplinary Research Teams in Regenerative Medicine, In Advanced High-Resolution Tomography in Regenerative Medicine. Fundamental Biomedical Technologies; Giuliani, A., Cedola, A., Eds.; Springer Cham, Switzerland, 2018; pp. 1-17. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00368-5 1
- [2].Protein crystallography at BESSY II: a tool for decoding the building blocks of life. Available online: https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/unsereforschung/photonenforschung/proteinkristallographie-an-bessy-ii/index_en.html (accessed on 28 September 2021).

- [3].Ramakrishnan, V. Ribosome Structure and the Mechanism of Translation. Cell 2002, 108, 557-572. https://doi.org/10.1016/S0092-8674(02)00619-0
- [4].Schulze, S.; Koster, S.; Geldmacher, U.; Terwisscha van Scheltinga, A.C.; Kuhlbrandt, W. Structural basis of Na(+)-independent and cooperative substrate/product anti port in CaiT. Nature 2010, 467, 233-236. https://doi.org/10.1038/nature09310
- [5].Kobilka, B. G protein coupled receptor structure and activation. Biochim. Biophys. Acta 2007, 1768, 794-807. https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2006.10.021
- [6].MacKinnon, R. Potassium channels. FEBS Letters 2003, 555, 62-65. https://doi.org/10.1016/S0014-5793(03)01104-9
- [7].Fratini, M.; Bukreeva, I.; Campi, G.; Brun, F.; Tromba, G.; Modregger, P.; Bucci, D.; Battaglia, G.; Spanò, R.; Mastrogiacomo, M.; Requardt, H.; Giove, F.; Bravin, A.; Cedola, A. Simultaneous submicrometric 3D imaging of the micro-vascular network and the neuronal system in a mouse spinal cord. Sci. Rep. 2015, 5, 8514. https://doi.org/10.1038/srep08514
- [8].Coronavirus SARS-CoV2: BESSY II data accelerate drug development. Available online: http://www.sciencedaily.com/releases/2020/03/200320101631.htm (accessed on 28 September 2021).
- [9].Synchrotrons on the coronavirus frontline (2020). Available online: https://cerncourier.com/a/synchrotrons-on-the-coronavirus-frontline (accessed on 28 September 2021).
- [10]. Zhang, L.; Lin, D.; Kusov, Y.; et al. α-ketoamides as broad-spectrum inhibitors of coronavirus and enterovirus replication: structure-based design, synthesis, and activity assessment. J. Med. Chem. 2020, 63, 4562-4578. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.9b01828.
- [11]. Zhang, L.; Lin, D.; Sun, X.; Curth, U.; Drosten, C.; Sauerhering, L.; Becker, S.; Rox, K.; Hilgenfeld, R. Crystal structure of SARS-CoV-2 main protease provides a basis for design of improved αketoamide inhibitors. Science 2020, eabb3405. https://doi.org/10.1126/science.abb3405
- [12]. Shang. J.; Ye, G.; Shi, K.; Wan, Y.; Luo, C.; Aihara, H.; Geng, Q.; Auerbach, A.; Li, F. Structural basis of receptor recognition by SARS-CoV-2. Nature 2020, 581, 221-224. https://doi.org/10.1038/s41586-020-2179-y
- [13]. Lan, J.; Ge, J.; Yu, J.; Shan, S.; Zhou, H.; Fan, S.; Zhang, Q.; Shi, X.; Wang, Q.; Zhang, L.; Wang, X. Structure of the SARS-CoV-2 spike receptor-binding domain bound to the ACE2 receptor. Nature 2020, 581, 215-220. https://doi.org/10.1038/s41586-020-2180-5.
- [14]. Hilgenfeld, R.; Peiris, J.S.M. From SARS to MERS: 10 years of research on highly pathogenic human coronaviruses. Antiviral Res 2013, 100, 286-295. https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2013.08.015
- [15]. Lightsource research on SARS-CoV-2. Available online: https://lightsources.org/2020/04/14/lightsource-research-and-sars-cov-2 (accessed on 28 September 2021).
- [16]. Rogante, M. Applicazioni Industriali delle Tecniche Neutroniche. In Proceedings of the 1st Italian Workshop for Industry "Industrial Applications of Neutron Techniques", Civitanova Marche, Italy, 12-14 June 2008; Rogante Engineering, Ed.; 2008; pp. 40-120.
- [17]. Feigin, L.A.; Svergun, D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering; Springer: USA, 1987; p. 335. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6624-0
- [18]. Glatter, O.; Kratky, O. Small Angle X-ray Scattering; Academic Press: New York, USA, 1982; p. 515.

- [19]. Williams, C.; May, R.P.; Guinier, A. Characterisation of Materials. In Materials Science and Technology; Lifshin, E., Ed.; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, Germany, 1994; Volume 2B, pp 611-656.
- [20]. Virtual Burley SK Boot Camp: COVID-19 evolution and structural biology, Biochem Mol Biol Educ. 2020.
- [21]. Baker E.N. Visualizing an unseen enemy; mobilizing structural biology to counter COVID-19. Acta Crystallogr F Struct Biol Commun. 2020.
- [22]. Baker E.N. Visualizing an unseen enemy; mobilizing structural biology to counter COVID-19. IUCrJ. 2020. PMID: 32431818
- [23]. Liu P., Liu H., Sun Q., Liang H., Li C., Deng X., Liu Y., Lai L. Potent inhibitors of SARS-CoV-2 3Clike protease derived from N-substituted isatin compounds. Eur J Med Chem. 2020 Aug 1;206:112702. doi: 10.1016/j.ejmech.2020.112702.
- [24]. Worby C.J., Chang H.H. Face mask use in the general population and optimal resource allocation during the COVID-19 pandemic. Nat Commun. 2020 Aug 13; 11(1):4049. doi: 10.1038/s41467-020-17922-x.
- [25]. Chen J., Malone B., Llewellyn E., Grasso M., Shelton P.M.M., Olinares P.D.B., Maruthi K., Eng E.T., Vatandaslar H., Chait B.T., Kapoor T.M., Darst S.A., Campbell E.A. Structural Basis for Helicase-Polymerase Coupling in the SARS-CoV-2 Replication-Transcription Complex..Cell. 2020 Jul 28:S0092-8674(20)30941-7. doi: 10.1016/j.cell.2020.07.033.
- [26]. Omotuyi I.O., Nash O., Ajiboye O.B., Iwegbulam C.G., Oyinloye E.B., Oyedeji O.A., Kashim Z.A., Okaiyeto K. Atomistic simulation reveals structural mechanisms underlying D614G spike glycoprotein-enhanced fitness in SARS-COV-2. J Comput Chem. 2020 Sep 15;41(24):2158-2161. doi: 10.1002/jcc.26383.
- [27]. Srivastava S., Verma S., Kamthania M., Kaur R., Badyal R.K., Saxena A.K., Shin H.J., Kolbe M., Pandey K.C. Structural Basis for Designing Multiepitope Vaccines Against COVID-19 Infection: In Silico Vaccine Design and Validation. JMIR Bioinform Biotech. 2020 Jun 19; 1(1):e19371. doi: 10.2196/19371. eCollection 2020 Jan-Dec.
- [28]. Mohammad A., Marafie S.K., Alshawaf E., Abu-Farha M., Abubaker J., Al-Mulla F. Structural analysis of ACE2 variant N720D demonstrates a higher binding affinity to TMPRSS2. Life Sci. 2020 Aug 5:118219. doi: 10.1016/j.lfs.2020.118219. Online ahead of print.
- [29]. Bates T.A., Weinstein J.B., Farley S.E., Leier H.C., Messer W.B., Tafesse F.G. Cross-reactivity of SARS-CoV structural protein antibodies against SARS-CoV-2. bioRxiv. 2020 Jul 30:2020.07.30.229377. doi: 10.1101/2020.07.30.229377.
- [30]. Khan S., Tombuloglu H., Hassanein S.E., Rehman S., Bozkurt A., Cevik E., Abdel-Ghany S., Nabi G., Ali A., Sabit H. Coronavirus diseases 2019: Current biological situation and potential therapeutic perspective. Eur J Pharmacol., Vol. 886, 5 November 2020, 173447 https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2020.173447
- [31]. Adhikari P., Li N., Shin M., Steinmetz N.F., Twarock R., Podgornik R., Ching W.Y. Intra- and intermolecular atomic-scale interactions in the receptor binding domain of SARS-CoV-2 spike protein: implication for ACE2 receptor binding. Phys Chem Chem Phys. 2020 Aug 5. doi: 10.1039/d0cp03145c.
- [32]. Khan M.T., Zeb M.T., Ahsan H., Ahmed A., Ali A., Akhtar K., Malik S.I., Cui Z., Ali S., Khan A.S., Ahmad M., Wei D.Q., Irfan M. SARS-CoV-2 nucleocapsid and Nsp3 binding: an in silico study. Arch

Microbiol. 203, pp. 59–66 (2021) https://dx.doi.org/10.1007%2Fs00203-020-01998-6 PMID: 32749662

- [33]. Zhou T., Teng I.T., Olia A.S., Cerutti G., Gorman J., Nazzari A., Shi W., Tsybovsky Y., Wang L., Wang S., Zhang B., Zhang Y., Katsamba P.S., Petrova Y., Banach B.B., Fahad A.S., Liu L., Lopez Acevedo S.N., Madan B., Olivera de Souza M., Pan X., Wang P., Wolfe J.R., Yin M., Ho D.D., Phung E., Di Piazza A., Chang L., Abiona O., Corbett K.S., DeKosky B.J., Graham B.S., Mascola J.R., Misasi J., Ruckwardt T., Sullivan N.J., Shapiro L. Structure-Based Design with Tag-Based Purification and In-Process Biotinylation Enable Streamlined Development of SARS-CoV-2 Spike Molecular Probes, October Volume Issue 4. 27 2020, 108322 Cell Report, 33, https://doi.org/10.1016/j.celrep.2020.108322
- [34]. Zhou D., Duyvesteyn H.M.E., Chen C.P., Huang C.G., Chen T.H., Shih S.R., Lin Y.C., Cheng C.Y., Cheng S.H., Huang Y.C., Lin T.Y., Ma C., Huo J., Carrique L., Malinauskas T., Ruza R.R., Shah P.N.M., Tan T.K., Rijal P., Donat R.F., Godwin K., Buttigieg K.R., Tree J.A., Radecke J., Paterson N.G., Supasa P., Mongkolsapaya J., Screaton G.R., Carroll M.W., Gilbert-Jaramillo J., Knight M.L., James W., Owens R.J., Naismith J.H., Townsend A.R., Fry E.E., Zhao Y., Ren J., Stuart D.I., Huang K.A. Structural basis for the neutralization of SARS-CoV-2 by an antibody from a convalescent patient..Nat Struct Mol Biol. 2020 Jul 31. doi: 10.1038/s41594-020-0480-y.
- [35]. Payandeh Z., Rahbar M.R., Jahangiri A., Hashemi Z.S., Zakeri A., Jafarisani M., Rasaee M.J., Khalili S.J. Design of an engineered ACE2 as a novel therapeutics against COVID-19. Theor Biol. 2020 Jul 29; 505:110425. doi: 10.1016/j.jtbi.2020.110425.
- [36]. Viswanathan T., Arya S., Chan S.H., Qi S., Dai N., Misra A., Park J.G., Oladunni F., Kovalskyy D., Hromas R.A., Martinez-Sobrido L., Gupta Y.K. Structural basis of RNA cap modification by SARS-CoV-2. Nat Commun. 2020 Jul 24; 11(1):3718. doi: 10.1038/s41467-020-17496-8. PMID: 32709886
- [37]. Ghosh A.K., Brindisi M., Shahabi D., Chapman M.E., Mesecar A.D. Drug Development and Medicinal Chemistry Efforts toward SARS-Coronavirus and Covid-19 Therapeutics. ChemMedChem. 2020 Jun 4; 15(11):907-932.
- [38]. Cai Y., Zhang J., Xiao T., Peng H., Sterling S.M., Walsh R.M. Jr, Rawson S., Rits-Volloch S., Chen B. Distinct conformational states of SARS-CoV-2 spike protein. Science. 2020 Jul 21:eabd4251. doi: 10.1126/science.abd4251.
- [39]. Ke Z., Oton J., Qu K., Cortese M., Zila V., McKeane L., Nakane T., Zivanov J., Neufeldt C.J., Cerikan B., Lu J.M., Peukes J., Xiong X., Kräusslich H.G., Scheres S.HW., Bartenschlager R., Briggs J.A.G. Structures and distributions of SARS-CoV-2 spike proteins on intact virions. Nature. 2020 Aug 17. doi: 10.1038/s41586-020-2665-2.
- [40]. Gross L.Z.F., Sacerdoti M., Piiper A., Zeuzem S., Leroux A.E., Biondi R.M. ACE2, the Receptor that Enables Infection by SARS-CoV-2: Biochemistry, Structure, Allostery and Evaluation of the Potential Development of ACE2 Modulators. ChemMedChem. 2020 Jul 14:10.1002/cmdc.202000368. doi: 10.1002/cmdc.202000368.
- [41]. Tiwari V., Beer J.C., Sankaranarayanan N.V., Swanson-Mungerson M., Desai U.R. Discovering smallmolecule therapeutics against SARS-CoV-2. .Drug Discov Today. 2020 Jun 20;25(8):1535-44. doi: 10.1016/j.drudis.2020.06.017.
- [42]. Huang J., Song W., Huang H., Sun Q.J. Pharmacological Therapeutics Targeting RNA-Dependent RNA Polymerase, Proteinase and Spike Protein: From Mechanistic Studies to Clinical Trials for COVID-19. Clin Med. 2020 Apr 15; 9(4):1131. doi: 10.3390/jcm9041131.
- [43]. Chen Y., Liu Q., Guo D. Emerging coronaviruses: Genome structure, replication, and pathogenesis. J Med Virol. 2020 Apr; 92(4):418-423. doi: 10.1002/jmv.25681.