

Pengaruh Perlakuan Hot Alkaline Terhadap Karakteristik Kekuatan Komposit Berpenguat Serat Kenaf dan Microcrystalline Cellulose

Sakuri Sakuri, Bambang Sugiantoro, Tris Sugiarto

Jurusan Teknik Mesin STT Wiworotomo Purwokerto
Jalan Semingkir No 1 Purwokerto, Kabupaten Banyumas, Jawa Tengah

*E-mail: sakuridahlan@gmail.com

Abstract

The purpose of this study was to determine the level of effect of hot alkali treatment on kenaf fiber and to add microcrystalline cellulose (MCC) to determine density, tensile strength, flexural strength, and SEM observations. Kenaf fiber soaked with NaOH solution and distilled water as much as 6% by weight. Soaking time for 6 hours with hot alkali treatment at temperatures of 40 °C, 60 °C, and 80 °C. Mixing the unsaturated polyester and microcrystalline cellulose matrix using a magnetic stirrer was mixed at a temperature of 40 oC, a rotational speed of 250 Rpm, for 30 minutes, with an MCC composition of 5%. Composite molding uses an injection molding system with a press using a jack-up capability. The results of the density test showed an increase in density after alkaline treatment. The results of the tensile strength test showed an increase of 27.91%, from the tensile strength before treatment 66.69 MPa to 85.65 MPa. The results of the flexural strength test increased by 31.41%, from 75.25 MPa untreated fiber to 98.89 MPa with 40 oC hot alkali treatment. The modulus of elasticity has a graph that is proportional to the results of tensile strength and flexural strength. The increase in tensile and flexural strength is because the fiber has been cleaned of amorphous due to hot alkali treatment and the mixing of microcrystalline cellulose. SEM observations showed that the fiber was getting cleaner and the fiber was broken and tight bond fractures in the composite increased due to hot alkali treatment.

Keywords: hot alkaline, kenaf fiber, mcc, composite

Abstrak

Tujuan penelitian digunakan untuk mengetahui tingkat pengaruh perlakuan hot alkali pada serat kenaf dan melakukan penambahan microcrystalline cellulose (MCC) untuk mengetahui densitas, kekuatan tarik, kekuatan lentur, dan pengamatan SEM. Serat kenaf direndam dengan larutan NaOH dan aqudes sebanyak 6 % berat. Waktu perendaman selama 6 jam dengan perlakuan hot alkali pada temperatur sebesar 40 °C, 60 °C dan 80 °C. Pencampuran matrik unsaturated polyester dan microcrystalline cellulose menggunakan magnetic stirrer dicampur pada suhu 40 oC, kecepatan putar 250 Rpm, selama waktu 30 menit, dengan komposisi MCC sebesar 5 %. Pencetakan komposit menggunakan sistem injection molding dengan penekan menggunakan kemampuan dongkak. Hasil pengujian densitas menunjukkan adanya peningkatan densitas setelah perlakuan alkali. Hasil pengujian kekuatan tarik menunjukkan adanya peningkatan sebesar 27,91 %, dari kekuatan tarik sebelum perlakuan 66,69 MPa menjadi 85,65 MPa. Hasil pengujian kekuatan lentur meningkat sebesar 31,41 %, dari serat tanpa perlakuan 75,25 MPa menjadi 98,89 MPa dengan perlakuan hot alkali 40 oC. Modulus elastisitas memiliki grafik yang sebanding dengan hasil kekuatan tarik dan kekuatan lentur. Peningkatan kekuatan tarik dan lentur dikarenakan serat telah bersih dari amorphus akibat perlakuan hot alkali dan pencampuran microcrystalline cellulose. Pengamatan SEM menunjukkan serat makin bersih dan patahan fiber broke dan tight bond pada komposit meningkat akibat perawatan hot alkali.

Kata kunci: hot alkali, serat kenaf, mcc, komposit

1. Pendahuluan

Perkembangan bidang komposit mulai mengalami perubahan dari penggunaan material sintesis sebagai penguat komposit menjadi material serat alam. Produksi serat alam sebagai penguat komposit di Indonesia dimulai sejak perkembangan industri otomotif yang memanfaatkan serat kenaf sebagai penguat. PT Toyota di Jepang mulai memproduksi dan memanfaatkan serat kenaf sebagai penguat untuk bahan panel interior pada mobil. Selain serat kenaf, serat abaca, serat rami, serat cantula, juga dimanfaatkan sebagai penguat komposit. Produsen mobil Daimler Bens memanfaatkan serat abaca sebagai bahan dashboard pada produksinya. Serat alam merupakan serat yang mudah didapatkan dari alam dan mudah di daur ulang. Serat alam dibagi berdasarkan pada perolehannya seperti serat yang berasal dari tumbuhan (*vegetable fiber*), yang diperoleh dari tambang (*mineral fiber*), dan serat yang diperoleh dari binatang (*animal fiber*).

Serat alam sebagai penguat pada komposit terus dikembangkan dan diteliti supaya dapat menjadi bahan alternatif pengganti kayu dan logam, mengingat sifat komposit yang ringan, tidak korosif, cukup kuat, densitas rendah, dan terbarukan.(*renewable*). Penggunaan serat alam sebagai pengganti serat sintesis untuk penguat pada komposit terus dikembangkan, mulai dari serat rami, kenaf, abaca, kelapa, pisang, jute, dan lain-lain [1]. Penggunaan serat alam sebagai bahan penguat komposit diambil dari tanaman yang berumur pendek, sehingga mengurangi penggunaan kayu, seperti serat rami, serat kenaf, lidah buaya, serat nanas, serat cantula, dan sebagainya. Penggunaan serat alam pada komposit sebagai upaya adanya regulasi material yang habis pakai pada komponen otomotif di negara-negara maju seperti Jerman, Perancis, Amerika, dan Jepang [2].

Keuntungan utama dari serat alam khususnya serat kenaf yaitu jumlah melimpah, memiliki harga yang murah, mudah didapatkan, memiliki sifat akustik yang baik, massa jenis yang rendah, dapat diperbarui dan didaur ulang serta ramah lingkungan. Selain keuntungan pada serat alam ada beberapa kelemahan seperti sifat adhesi yang buruk terhadap polimer [3], penyerapan air yang tinggi dan stabilitas thermal yang rendah. Berbagai metode dan perlakuan digunakan untuk memperbaiki sifat dan kelemahan serat seperti kenaf antara lain: Perlakuan alkali [4], Silane, permanganat, fumigation [5] dan lain-lain. Tujuan dari perlakuan digunakan untuk mengurangi hemiselulose, lignin, pektin dan pengotor lainnya. Berkurangnya pengotor/*amourphus* pada serat akan meningkatkan interfasial shear strength antara serat dan matriks dan terjadi inter locking yang lebih baik.

Perlakuan hot alkali pada serat alami adalah untuk meningkatkan kandungan selulosa pada serat, serta menghilangkan komponen penyusun serat yang kurang efektif dalam menentukan kekuatan antarmuka yaitu hemiselulose, lignin dan pektin. Berkurangnya hemiselulosa, lignin dan pektin, sehingga wettability (keterbasahan) serat oleh matriks semakin maksimal, dan kekuatan antarmuka akan meningkat. Hasil yang diharapkan adalah didapatkannya komposit berpenguat serat kenaf (*Hibiscus Cannabinus*) yang mempunyai sifat mekanik lebih baik. Upaya mendapatkan sifat mekanik yang baik tersebut, maka diberikan perlakuan hot alkali pada serat kenaf. Perlakuan hot alkali pada serat kenaf divariasikan dengan suhu 40 °C, 60 °C dan 80 °C dengan waktu pemanasan 6 jam terhadap terhadap sifat mekanik komposit. Penambahan mikrokristalin selulosa dimanfaatkan untuk meningkatkan karakteristik mekanik dari komposit yang diperkuat dengan serat kenaf.

2. Material dan Metode Penelitian

2.1 Material

Serat kenaf diperoleh dari PT Agrotek Lamorang Indonesia diproses secara retting untuk mendapatkan seratnya. Microcrystalline cellulose diperoleh dari PT Sigma Aldrich Jakarta dengan kerapatan 1.54 gr/cm³. *Unsaturated polyester* (Matriks) dan katalis *methyl ethyl ketone peroxide* (Mekpo) diperoleh dari PT Justus kimia raya Semarang Indonesia. NaOH atau sodium hidroksida dan aquades diperoleh dari Toko CJ Kimia Purwokerto.

2.2 Metode

Perlakuan hot alkali pada serat kenaf dilakukan dengan mencampur NaOH sebanyak 6 % berat dengan aquades. Serat kenaf direndam dalam wadah yang berisi campuran NaOH dan Aquades. Perendaman dilakukan dalam oven dengan suhu bervariasi antara 40 °C, 60 °C dan 80 °C selama 6 jam. Serat yang telah direndam dibersihkan dengan air kran terus menerus sampai bersih dan menunjukkan air sisa cuci memiliki pH ~7. Serat dikeringkan dalam suhu ruangan selama 4 hari.



Gambar 1. Proses *hot alkali* pada serat dan hasilnya

2.3 Proses Pencetakan Komposit

Pencetakan komposit dilakukan dengan memotong serat yang telah di hot alkali sepanjang 10 mm dan memasang pada cetakan secara acak. Fraksi volume yang digunakan 30 % serat, 65 % matriks unsaturated polyester (UPRs), dan 5 % Microcrystalline cellulose (MCC). Pencampuran matriks dan MCC menggunakan magnetic stirrer dengan kecepatan putar 250 Rpm, suhu 40 oC, selama 30 menit sesuai dengan metode Taguchi hasil penelitian [5], [6]. MCC dan matriks yang telah tercampur dengan sempurna ditambahkan *catalis methyl ethyl ketone peroxide* (Mekpo) untuk mengeraskan. Proses pencetakan komposit menggunakan ukuran 200 x 150 x 3 mm³. Setelah pencetakan selesai komposit dimasukkan dalam oven selama 10 jam pada suhu 60 0C.



Gambar 2. Proses cetakan komposit dan magnetic stirrer

2.4 Pengujian Densitas

Pengujian densitas dilakukan dengan memotong sebagian komposit dan menimbang dalam air dan di dalam udara dengan menggunakan persamaan :

$$\rho = \frac{m_1}{m_0 + m_1} \rho_a \quad (1)$$

Dimana, ρ = densitas komposit (g/cm^3)
 m_1 = massa komposit di udara (g)
 m_0 = massa komposit di air (g)
 ρ_a = massa jenis air dalam ruangan ($0,9978 \text{ g/cm}^3$)

2.5 Pengujian Kekuatan Tarik dan Kekuatan Lentur

Pengujian kekuatan tarik dan kekuatan lentur menggunakan Universal Machine Test yang dilaksanakan di Universitas Sebelas Maret Surakarta. Pengujian kekuatan tarik menggunakan standar ASTM D638-03 dan pengujian kekuatan lentur menggunakan ASTM D790-03. Pengujian dilakukan pada komposit dengan serat tanpa perlakuan, dan perlakuan hot alkali 40 oC, 60 oC, dan 80 oC.

2.6 Pengujian Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pengujian SEM dilakukan di Laboratorium MIPA terpadu Universitas Negeri Malang Jawa Timur. Perlakuan uji SEM menggunakan model instrumen dari JEOL dengan code JSM-610 PLUSS/LV untuk menangkap gambar 2 dimensi permukaan patahan komposit. Patahan komposit dipasang pada rintisan alumunium dengan sputter dilapisi platinum untuk pengamatan 1 menit dengan tekanan 2 bar.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengujian Densitas

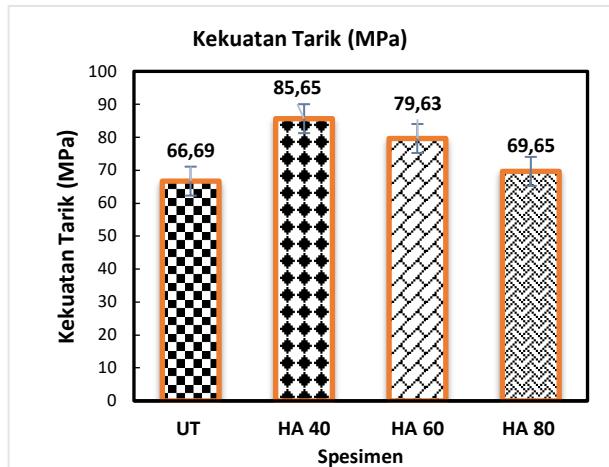
Hasil uji densitas komposit yang diperkuat serat kenaf dengan tambahan *microcrystalline cellulose* bermatrik unsaturated polyester sebagaimana terdapat pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Hasil uji densitas komposit

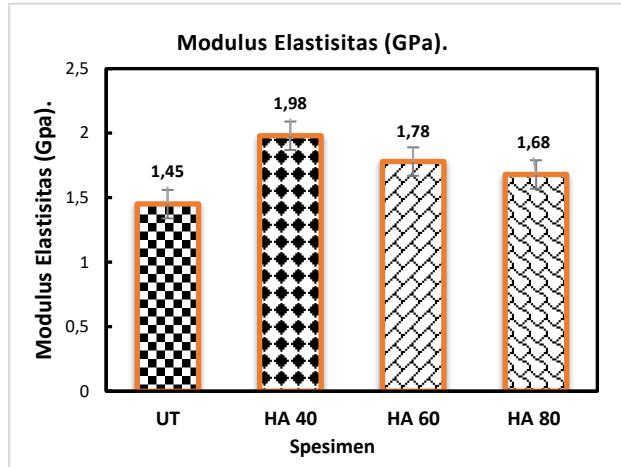
No.	Code	Deskripsi	Densitas (gram/cm3)
1	UT + MCC + UPRs	Serat tanpa perlakuan + MCC + UPRs	$1,19 \pm 0,02$
2	AL 40 + MCC + UPRs	Serat alkali 40 + MCC + UPRs	$1,22 \pm 0,02$
3	AL 60 + MCC + UPRs	Serat alkali 60 + MCC + UPRs	$1,21 \pm 0,03$
4	AL 80 + MCC + UPRs	Serat alkali 80 + MCC + UPRs	$1,21 \pm 0,02$

Hasil pengujian densitas komposit menunjukkan serat yang diberi perlakuan *hot alkaline* mengalami peningkatan densitas dibanding serat tanpa perlakuan. Densitas komposit dengan serat jute dan matrik resin menghasilkan 1,20 gram/cm3. (Pandita et al., 2014). Pengujian densitas pada serat alam regeratif dengan perlakuan alkali 6 % dengan matrik polylactic acid (PLA) menghasilkan densitas 1,32 gram/cm3, dan serat tanpa perlakuan 1,28. Perubahan densitas komposit dipengaruhi oleh perubahan serat akibat perlakuan hot alkali, hal ini disebabkan adanya degradasi pada senyawa amorf seperti hemicellulose, pektin, lihnin, dan lilin. Denditas yang meningkat pada komposit diakibatkan serat mengalami perubahan struktur baru dari komponen selulose II yang lebih stabil dibandingkan komponen selulose I. Peningkatan densitas juga disebabkan penghapusan bahan non cellulosa yang bersifat padat rendah. Hasil pengujian menunjukkan serat dengan perlakuan hot alkali menunjukkan peningkatan densitas. Densitas tertinggi terjadi pada perlakuan hot alkali 40 oC, setelahnya mengalami penurunan densitas.

3.2 Pengujian Kekuatan Tarik



Gambar 3. Hasil uji tarik

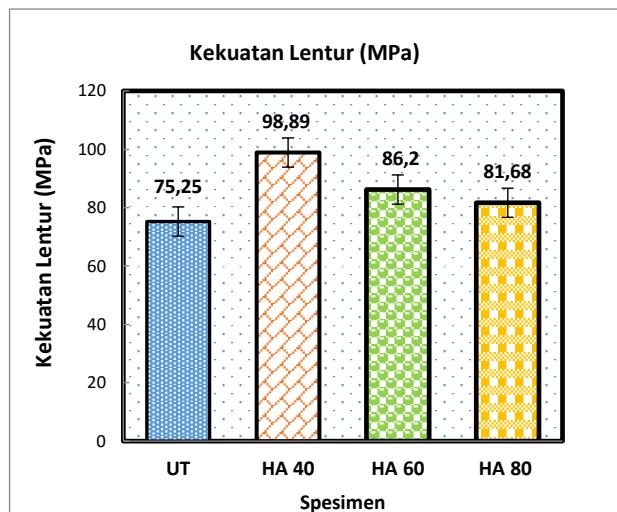


Gambar 4. Modulus elastisitas uji tarik

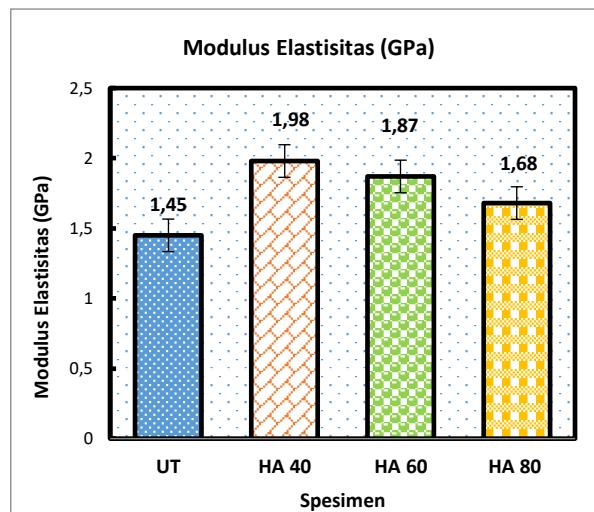
Hasil pengujian kekuatan tarik dari perlakuan hot alkali sebagaimana Gambar 3 menunjukkan adanya peningkatan kekuatan tarik setelah perlakuan hot alkali. Kekuatan tarik meningkat setelah perlakuan alkali pada serat cantula, karena telah hilangnya hemiselulosa, pektin, lilin, dan pengotor lainnya pada serat [4]. Serat purun tikus juga meningkat setelah perlakuan alkali karena serat semakin kasar sehingga terjadi ikatan antar muka yang baik antara matrik dan serat [7]. Kekuatan tarik meningkat terjadi hanya pada perlakuan hot alkali HA 40 atau suhu perendaman 40 oC, dan setelahnya mengalami penurunan. Penurunan terbesar pada perlakuan HA 80, meskipun masih di atas kekuatan tarik serat sebelum perlakuan. Kekuatan tarik setelah hot alkali di atas 40 oC lebih disebabkan karena serat kenaf mengalami defiblilation pada serat akibat pemanasan dan perlakuan alkali. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian [8] serat mengalami kerusahan akibat perlakuan alkali dan pemanasan yang berlebihan. Penambahan MCC juga memberikan peningkatan kekuatan tarik pada komposit, karena nilai selulosa murni akan meningkatkan kekuatan dan MCC mampu menutup seluruh void pada komposit. Penambahan MCC pada komposit dapat mengurangi luas rongga yang seharusnya diisi oleh matrik atau serat sehingga nilai densitas juga makin meningkat [9].

Hasil pengujian modulus elastisitas dari perlakuan *hot alkali* sebagaimana Gambar 4 menunjukkan peningkatan setelah perlakuan hot alkali sebesar 36,55 %. Kenaikan modulus elastisitas memiliki grafik yang sama dengan pengujian tarik. Hal ini sesuai dengan hasil pengujian bahwa modulus elastisitas memiliki grafik yang sebanding dengan pengujian tariknya. [10].

3.3 Kekuatan Lentur



Gambar 5. Hasil uji lentur

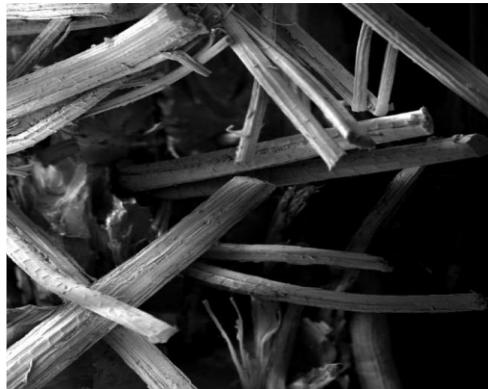


Gambar 6. Modulus elastisitas uji lentur

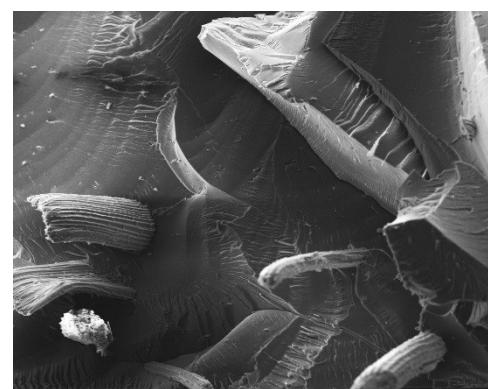
Hasil pengujian lentur pada Gambar 5. menunjukkan adanya peningkatan setelah perlakuan *hot alkali*, hal ini mengingat perlakuan alkali mampu mengurangi *amorphous* (kotoran) pada serat kenaf. Peningkatan tertinggi sebesar 98,89 MPa, sehingga naik 31,41 %. Kenaikan ini disebabkan karena kurangnya kotoran pada serat seperti *hemiselulose*, pektin, dan lignin. Senada dengan perlakuan alkali yang dilakukan [7] pada serat cantula yang mengalami peningkatan pada pengujian lentur. Kekuatan lentur menurun setelah suhu panas perendaman di atas 40 °C. Penambahan MCC mampu memberikan peningkatan pada kekuatan lentur karena mampu mengisi rongga pada komposit dan merupakan selulosa murni [9]. Hasil pengujian modulus elastisitas pada Gambar 6. menunjukkan grafik yang sebanding dengan hasil pengujian kekuatan lentur [10]. Penambahan microcrystalline cellulose pada komposit juga memberikan dampak pada peningkatan kekuatan lentur komposit [11].

3.4 Pengamatan Scanning Electron Microscopy (SEM)

Hasil pengamatan yang dilakukan secara mikroskopik pada komposit berpenguat serat kenaf tanpa perlakuan dan perlakuan hot alkali 40 oC karena memiliki hasil uji terbaik sebagai mana terdapat Gambar 3.8. dan 3.9. Pengamatan mikroskopik dilakukan pada patahan hasil pengujian tarik dengan SEM.



Gambar 7. SEM Komposit serat UT



Gambar 8. SEM Komposit serat Hot Alkali 40 oC

Hasil pengamatan mikroskopik pada patahan komposit yang diperkuat serat kenaf tanpa perlakuan (UT) dan penambahan *microcrystalline cellulose*, terlihat kondisi serat masih halus dan banyak didominasi oleh adanya patahan *fiber pull out* dan *debonding*. Patahan *fiber pull out* pada komposit merupakan kejadian yang mengindikasikan bahwa kekuatan mekanik sebuah komposit lebih rendah dari pada patahan *fiber broke* [12]. *Debonding* dan *interphase* yang banyak pada patahan komposit menunjukkan kondisi serat masih banyak mengandung *hemicellulose*, lignin, pektin, dan zat pengotor lainnya [13]. Patahan *interphase* pada komposit juga menunjukkan sifat hidrofilik pada serat masih ada, hal ini berakibat pada ikatan yang buruk antara serat dan matriks [14].

Pengamatan mikroskopik pada komposit berpenguatan serat kenaf dengan perlakuan hot alkali 40 oC dan tambahan *microcrystalline cellulose* seperti pada Gambar 3.9. Hasil pengamatan menunjukkan patahan *fiber broke* dan *tight bond* memiliki jumlah yang lebih banyak dibandingkan dengan *fiber pull out* dan *interphase*, hal ini menunjukkan kekuatan ikatan antara serat dan matriks lebih baik. Meningkatnya kekuatan ikatan dapat dikarenakan berkurangnya *hemicellulose*, pektin, lignin, dan pengotor lainnya. Perlakuan panas pada serat kenaf membuat permukaan serat semakin bersih dikarenakan hilangnya kotoran seperti lilin. Perlakuan panas pada serat membuat serat semakin bersih dikarenakan hilangnya kotoran seperti lilin dan *hemiselulose*. Tetapi pemanasan yang berlebihan akan berakibat terjadinya *defibrilated* pada serat yang berakibat menurunkan kekuatan pada serat [15].

Hasil pengamatan mikroskopik dengan *Scanning electron microscope* memberikan penguatan pada hasil pengujian densitas yang menunjukkan serat semakin bersih karena hilangnya *amorphous* pada serat kenaf, sehingga densitas makin meningkat. Hilangnya *amorphous* berakibat pada ikatan antara muka antara serat dan matriks semakin meningkat dan berakibat pada peningkatan kekuatan tarik dan lentur komposit. Penambahan *microcrystalline cellulose* yang berukuran mikro akan mampu menutup void pada komposit, sehingga kekuatan komposit meningkat.

4. Kesimpulan

Perlakuan *hot alkali* dan penambahan *microcrystalline cellulose* mampu meningkatkan kekuatan tarik pada komposit 27,91 %. Modulus elastisitas kekuatan tarik meningkat menjadi 1,98 GPa dan mengalami peningkatan sebesar 36,55 %. Peningkatan ini lebih disebabkan karena serat makin bersih dan adanya penambahan *microcrystalline cellulose*. Kekuatan lentur meningkat dengan perlakuan hot alkali pada perlakuan HA 40 menjadi 98,89 MPa dari sebelum perlakuan 75,25 MPa. Modulus elastisitas lentur meningkat sebanding dengan kekuatan lentur pada perlakuan HA 40 meningkat 36,55 %. Pengamatan SEM menunjukkan serat makin bersih dan patahan *fiber broke* dan *tight bond* pada komposit meningkat akibat perawatan *hot alkali*.

Daftar Pustaka

- [1] Salmah, H., Koay, S.C., Hakimah, O., 2013, “*Surface Modification Of Coconut Shell Powder Filled Polylactic Acid Biocomposites*,” Journal of Thermoplastic Composite Materials, 26(6): 809–819.
- [2] Rachmat, H.H., Janssen, D., Verkerke, G.J., Diercks, R.L., Verdonschot, N., 2016, “*In-Situ Mechanical Behavior And Slackness Of The Anterior Cruciate Ligament At Multiple Knee Flexion Angles*,” Medical engineering & physics, 38(3): 209–215.
- [3] Dittenber, D.B., GangaRao, H.V., 2012, “*Critical Review Of Recent Publications On Use Of Natural Composites In Infrastructure*,” Composites Part A: applied science and manufacturing, 43(8): 1419–1429.
- [4] Sakuri, S., Surojo, E., Ariawan, D., Prabowo, A.R., 2020, “*Investigation Of Agave Cantala-Based Composite Fibers As Prosthetic Socket Materials Accounting For A Variety Of Alkali And Microcrystalline Cellulose Treatments*,” Theoretical and Applied Mechanics Letters, 10(6): 405–411.
- [5] Sakuri, S., Surojo, E., Ariawan, D., Prabowo, A.R., 2020, “*Experimental Investigation On Mechanical Characteristics Of Composite Reinforced Cantala Fiber (CF) Subjected To Microcrystalline Cellulose And Fumigation Treatments*,” Composites Communications, 21: 100419.
- [6] Sakuri, S., Surojo, E., Ariawan, D., Prabowo, A.R., 2020, “*Optimization Of Mechanical Properties Of Unsaturated Polyester Composites Reinforced By Microcrystalline Cellulose Various Treatments Using The Taguchi Method*,” In Proceedings of the 6th International Conference and Exhibition on Sustainable Energy and Advanced Materials: 225–231.
- [7] Lokantara, I.P., 2012, “*Analisis Kekuatan Impact Komposit Polyester-Serat Tapis Kelapa Dengan Variasi Panjang Dan Fraksi Volume Serat Yang Diberi Perlakuan Naoh*,” Dinamika Teknik Mesin, 2(1).
- [8] Santos, E.B.C., Moreno, C.G., Barros, J.J.P., Moura, D.A.D., Fim, F.D.C., Ries, A., Silva, L.B.D., 2018, “*Effect Of Alkaline And Hot Water Treatments On The Structure And Morphology Of Piassava Fibers*,” Materials Research: 21.
- [9] Kiziltas, A., Gardner, D.J., Han, Y., Yang, H.S., 2014, “*Mechanical Properties Of Microcrystalline Cellulose (MCC) Filled Engineering Thermoplastic Composites*,” Journal of Polymers and the Environment, 22(3): 365–372.
- [10] Jacob, M., Thomas, S., Varughese, K.T., 2004, “*Mechanical Properties Of Sisal/Oil Palm Hybrid Fiber Reinforced Natural Rubber Composites*,” Composites science and Technology, 64(7–8): 955–965.
- [11] Sakuri, S., Ariawan, D., Surojo, E., 2019, “*Mechanical Properties Of Microcrystalline Cellulose Filled Unsaturated Polyester Blend Composite With Various Treatment*,” In AIP Conference Proceedings, 2097(1): 030065.
- [12] Aydin, E., Planell, J.A., Hasirci, V., 2011, “*Hydroxyapatite Nanorod-Reinforced Biodegradable Poly (L-Lactic Acid) Composites For Bone Plate Applications*,” Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 22(11),: 2413–2427.
- [13] Astika, I.M., Winaya, I.S., Subagia, I.A., Wirawan, I.K.G., 2014, “*Thermal Conductivity And Bending Strength Of Coconut Fiber/Paraffin/Graphite Composite Phase Change Materials*.”
- [15] Kaewkuk, S., Sutapun, W., Jarukumjorn, K., 2013, “*Effects Of Interfacial Modification And Fiber Content On Physical Properties Of Sisal Fiber/Polypropylene Composites*,” Composites Part B: Engineering, 45(1): 544–549.